

Univerzita Palackého

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Příprava nanočástic mědi a palladia a jejich kompozitů
s částicemi oxidů vybraných kovů pro konverzi oxidu
uhličitého**

Diplomová práce

Autor: Bc. Žaneta Gajdová

Studijní program: Chemie N1407

Studijní obor: Materiálová chemie

Forma studia: Prezenční

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

Olomouc 2021

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem zadanou diplomovou práci na téma příprava nanočástic mědi a paladia a jejich kompozitů s částicemi oxidů vybraných kovů pro konverzi oxidu uhličitého vypracovala samostatně pod vedením Doc. RNDr. Roberta Prucka, Ph.D. V seznamu literatury jsou uvedeny veškeré použité literární zdroje.

V Olomouci dne

Podpis

Poděkování:

Ráda bych poděkovala Doc. RNDr. Robertovi Pruckovi, Ph.D. za vedení, rady, trpělivost při konzultacích i v laboratoři. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Martine Kubikové za měření připravených kompozitů na mikroreaktoru a rady při konzultacích, dále Mgr. Janě Stráské a Mgr. Alexandře Rancové za snímky z transmisní elektronové mikroskopie, paní Karle Slavičkové za pomoc v laboratořích a katedře fyzikální chemie za umožnění vypracování této diplomkové práce.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Žaneta Gajdová
Název práce:	Příprava nanočástic mědi a palladia a jejich kompozitů s částicemi oxidu kovů pro konverzi oxidu uhličitého
Typ práce:	Diplomová práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Doc .RNDr. Robert Pucek, Ph.D
Rok obhajoby práce:	2021
Abstrakt:	<p>Cílem této diplomové práce byla příprava nanočástic mědi a palladia a jejich kompozitů s částicemi oxidu titaničitého, hlinitého a oxidu železitého pro konverzi oxidu uhličitého. Mimo nanočástice mědi a palladia byly také připravovány nanočástice stříbra. Byly připraveny kompozity nanočástic mědi s oxidem hlinitým, oxidem titaničitým a oxidem železitým, kompozity nanočástic stříbra s oxidem titaničitým, kdy byly použity modifikace oxidu titaničitého; anatas a rutil, dále byly připraveny kompozity nanočástic palladia s oxidem železitým. Konverze oxidu uhličitého probíhala za použití vybraných připravených kompozitů na oxid uhelnatý, methan, ethan, propan a methanol.</p>
Klíčová slova:	konverze CO ₂ , měď, palladium, stříbro, nanočástice, kompozit, oxid titaničitý, oxid hlinitý, oxid železitý
Počet stran:	61
Přílohy:	-
Jazyk:	Čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Žaneta Gajdová

Title: Preparation of copper and palladium nanoparticles and their composites with metal oxide particles for carbon dioxide conversion

Type of thesis: Master

Department: Department of physical chemistry

Supervisor: Doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

The year of presentation: 2021

Abstract: The aim of thesis was to prepare copper and palladium nanoparticles and their composites with particles of titanium dioxide, alumina and iron oxide for carbon dioxide conversion. In addition to copper and palladium nanoparticles, silver nanoparticles were also prepared. Composites of copper nanoparticles were prepared with alumina, titanium dioxide and iron oxide, composites of silver nanoparticles with titanium dioxide in different modifications of titanium dioxide; anatase, rutile. Furthermore, palladium nanoparticles on iron oxide were prepared. These composites were used to convert carbon dioxide to carbon monoxide, methane, ethane, propane and methanol.

Keywords: carbon dioxide conversion, copper, palladium, silver, nanoparticles, composite, titanium dioxide, alumina, iron oxide

Number of page: 61

Number of appendices: -

Language: Czech

Obsah

1.	Úvod.....	1
2.	Teoretická část	2
2.1	Nanočástice	2
2.2	Nanočástice mědi	2
2.3	Příprava nanočástic mědi	3
2.4	Využití mědi v kompozitech	5
2.5	Nanočástice palladia.....	6
2.6	Příprava nanočástic palladia.....	7
2.7	Nanočástice stříbra	8
2.8	Příprava nanočástic stříbra	9
2.9	Kompozitní materiály.....	10
2.9.1	Cu@TiO ₂	11
2.9.2	Cu@Al ₂ O ₃	12
2.9.3	Cu@Fe ₂ O ₃	13
2.9.4	Cu@(γ-Fe ₂ O ₃)	14
2.9.5	Ag@Al ₂ O ₃	14
2.9.6	Ag@TiO ₂	15
2.10	Katalýza	16
2.10.1	Heterogenní katalýza	17
2.11	Konverze oxidu uhličitého	19
3.	Experimentální část.....	21
3.1	Chemikálie	21
3.2	Přístroje	21
3.3	Pracovní postupy	21
3.3.1	Příprava Cu@TiO ₂	21
3.3.2	Příprava Cu@Al ₂ O ₃	22

3.3.3	Příprava Ag@TiO ₂	23
3.3.4	Příprava Fe ₃ O ₄ a Fe ₂ O ₃	24
3.3.5	Příprava Cu@Fe ₂ O ₃ a Cu@Fe ₃ O ₄	24
3.3.6	Příprava Pd@Fe ₂ O ₃	25
4.	Výsledky a diskuse	26
4.1	Cu@TiO ₂	26
4.2	Cu@Al ₂ O ₃	30
4.3	Cu@Fe ₂ O ₃ , Cu@Fe ₃ O ₄	32
4.4	Cu@Fe ₂ O ₃	35
4.5	Ag@TiO ₂	41
4.6	Pd@Fe ₂ O ₃	45
5.	Závěr	47
6.	Summary	49
7.	Reference	51

1. Úvod

Globální oteplování způsobené emitovaným oxidem uhličitým je problémem po celém světě. Vzhledem k neustálému zvyšování koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře jsou zaváděny různé chemické fixační a recyklační technologie, které by měly sloužit jako opatření proti dalšímu zvyšování jeho koncentrace. Mezi tyto technologie patří selektivní a efektivní konverze oxidu uhličitého na jiné látky.¹ Příkladem může být syntéza uhlovodíků hydrogenací oxidu uhličitého pomocí vodíku.²

V procesu hydrogenace oxidu uhličitého je hlavní reakcí tvorba methanolu. Tvorba methanolu je exotermická reakce, tedy dochází k uvolnění energie do okolí. Vzhledem k inertní povaze oxidu uhličitého, zvýšení reakční teploty usnadňuje aktivaci oxidu uhličitého a následně tvorbu methanolu. Výroba methanolu z oxidu uhličitého vyžaduje vysoce selektivní katalyzátory, aby se zamezilo vzniku vedlejších produktů, jako mohou být vyšší uhlovodíky nebo alkoholy. Klíčem k syntéze methanolu jsou tedy vysoce účinné katalyzátory. Do teď není použití katalyzátorů pro průmyslové aplikace úplně uspokojivé, a to kvůli nedostatku potřebných znalostí při navrhování katalyzátorů pro řízení příslušných katalytických vlastností.^{3,4,5}

Cílem této diplomové práce je příprava substrátů na bázi mědi a palladia a jejich kompozitů s částicemi oxidů kovů pro konverzi oxidu uhličitého. Byly připravovány kompozity mědi s oxidem hlinitým, kompozity mědi s oxidem titaničitým, kompozity mědi s komerčně dostupným oxidem železitým a kompozity mědi s laboratorně připravovaným oxidem železitým, oxidem železnato-železitým s různým obsahem kovu v kompozitu, dále pak kompozity palladia s oxidem hlinitým s 20% obsahem palladia. Mimo měď a palladium bylo jako substrát také použito stříbro v kompozitu s oxidem titaničitým. Následně bylo sledováno, který z připravovaných katalyzátorů je účinnější pro přeměnu oxidu uhličitého na methanol. V některých případech byly připravované katalyzátory charakterizovány transmisní elektronovou mikroskopií a obsah kovu v daném kompozitu byl stanoven atomovou absorpční spektroskopií.

2. Teoretická část

2.1 Nanočástice

Nanočástice jsou látky, ve kterých se velikost částic musí pohybovat v rozmezí od 1 do 100 nanometrů. Nanočástice ušlechtilých kovů (Pd, Cu, Ag a další) se vyznačují unikátními optickými, magnetickými, elektrickými a chemickými vlastnostmi. Kontrolou velikosti a tvaru, mikrostrukturou a složením lze ovlivňovat chemické i fyzikální vlastnosti nanočástic. Jako příklad dobře slouží zlaté nanostruktury, kdy se sférické nanočástice zlata vyznačují intenzivním píkem u povrchové plazmové rezonance. Jedná se tedy o absorpci ve viditelné světelné oblasti. Kdežto nanokuličky zlata se vyznačují absorpcí světla v blízké infračervené oblasti.⁶

Kovové nanočástice jsou také používány z důvodu jejich velmi dobré katalytické aktivity. Je dokázáno, že nanočástice platiny, které mají vysoké indexy krystalografických rovin nebo složitější morfologii, jsou v porovnání s komerčními katalyzátory lepší při oxidaci malých molekul díky vyšší elektrokatalytické aktivitě.⁷

Některé typy nanoklastrů kovů se skládají až ze stovek atomů, a pokud mají velikost srovnatelnou s Fermiho vlnovou délkou elektronů, mohou mít vlastnosti obdobné molekulám a vykazovat fluorescenční emisi. Díky kontrole těchto parametrů je možnost zvětšit aplikační potenciál v katalytické oblasti, fotonice, elektronice a medicíně.⁸

2.2 Nanočástice mědi

Měď je 3d přechodný kov, který má zajímavé fyzikální i chemické vlastnosti. Jedná se o ušlechtilý kovový prvek načervenalé barvy. Měď je používána člověkem již od pravěku. Je velmi důležitá pro elektrotechniku a vyskytuje se jako součást mnoha slitin. Na vzduchu dochází k oxidaci mědi a k barevnému přechodu z načervenalé barvy do tmavší rezavohnědé. později vlivem vlhkosti a oxidu uhličitého obsaženého v atmosféře dochází k přeměně vrchní vrstvy na hydroxid-uhličitan měďnatý (měděnka), který je typický svou zelenomodrou barvou.⁸ Ve větším množství má měď toxické účinky. Vlivem toxicity dochází u bakterií ke zničení buněčné membrány, tudíž toxicita způsobuje antibakteriální účinnost CuNPs.⁹ Antibakteriální vlastnosti jsou přičítány malé velikosti částic, tudíž velkému specifickému povrchu, přilnavosti nanočástic k bakteriím, což je způsobeno jejich

opačným elektrickým nábojem. U nanočástic mědi byly také pozorovány magnetické vlastnosti, a to u nanočástic s velikostí 4 nm za pokojové teploty.^{10,11}

Materiály na bázi mědi se mohou účastnit mnoha reakcí vzhledem k velkému rozsahu oxidačních stavů mědi (Cu^0 , Cu^I , Cu^{II} , Cu^{III}), které umožňují reaktivitu prostřednictvím jedno nebo dvou elektronových drah. Materiály na bázi mědi vynikají v mnoha oblastech, jako jsou elektrické či optické vlastnosti. Výhodou je také nízká pořizovací cena vůči jiným kovům, jako jsou například palladium nebo stříbro. Díky vysoké teplotě bodu varu je měď vhodná pro vysokoteplotní a tlakové chemické reakce. Nanočástice mědi jsou studovány hlavně kvůli jejich velkému potenciálnímu využití jako maziv nebo katalyzátorů.

Nanokatalyzátory našly mnoho uplatnění v nanotechnologiích zahrnujících například katalytickou organickou transformaci, dále v oblastech fotokatalýzy a elektrokatalýzy. Ve vývoji katalytických nanočástic je důležité vyvinout materiály, které jsou selektivní, vysoce aktivní, stabilní a ekonomicky výhodné. Jedním ze způsobů, jak vytvořit materiály na bázi mědi, je ukotvit nanočástice mědi na dalších materiálech. Může se jednat o oxidy železa, hliníku, křemíku, o materiály na bázi uhlíku či polymery.

Navzdory skvělým vlastnostem je použití nanočástic mědi omezeno nestabilitou mědi za atmosférických podmínek, neboť měď je náchylná k oxidaci. Jsou zde ale snahy vyvinout metody a podpůrné materiály, které by zvyšovaly stabilitu nanočástic mědi změnou jejich citlivosti ke kyslíku a vodě.¹²

2.3 Příprava nanočástic mědi

Nanočástice mědi lze připravit o různé velikosti, stabilitě, tvaru a struktuře. Vše záleží na laboratorních podmínkách. Tyto vlastnosti ovlivňuje teplota, tlak, pH a použité chemikálie jako jsou stabilizátory, redukční činidla a další.¹¹ Nanočástice mědi mohou být syntetizovány „bottom up“ nebo „top-down“ metodami. Každý z přístupů má své výhody a nevýhody, nicméně z hlediska kontroly velikosti, tvaru a podobně se jeví lépe přístup „bottom up“.¹³

Syntéza nanočástic mědi nebo nanočástic oxidu mědi se pohybuje kolem čtyř hlavních reakcí. Patří mezi ně redukce, hydrolýza, kondenzace a oxidace. Pro vytvoření nanočástic mědi je většinou vyžadována redukce mědi, na rozdíl od přípravy nanočástic oxidu mědi, kdy je pro změnu aplikovaná hydrolýza prekurzorů následovaná dehydrogenačními procesy, které vedou k finálnímu produktu. Nanočástice mědi je také

možno připravit oxidačními procesy. Metody syntéz nanomateriálů na bázi mědi, lze rozdělit do pěti hlavních kategorií: chemická příprava, fotochemické techniky, termální metody, sonochemické metody a elektrochemické syntézy. Nejčastěji se používají chemické metody, neboť u těchto metod je možné zajistit požadovanou velikost a tvar nanočástic, které chceme připravit. Metody chemické přípravy lze rozdělit do několika dalších kategorií. Jedná se o tzv. „wet“ chemii, reverzní micelu, metody s využitím mikrovlnného záření a o biosyntézu.¹⁴

V případě „wet“ chemických technik je jako prekurzor nanočástic volena měďnatá sůl. Může jít například o síran, chlorid, dusičnan. Jako redukční činidlo může být použit tetrahydridoboritan sodný, glukóza, askorbová kyselina či hydrazin. U těchto metod bývají používány také různá stabilizační činidla.¹⁴

Alternativním přístupem je metoda reverzní micely, kdy dochází k tvorbě mikroemulze (typ olej ve vodě) přidáním povrchově aktivní látky do nádoby obsahující nemísitelná polární a nepolární rozpouštědla. Jako povrchově aktivní látka může být použit roztok dodecylsulfátu sodného.¹⁴

Syntéza pomocí mikrovlnného záření je další možností přípravy nanočástic. Mikrovlnné záření se pohybuje ve frekvenčním rozsahu od 300 MHz po 300 GHz. Tato metoda využívá mikrovlny jako alternativní zdroj energie pro reakci. Reakční směs je ozařována mikrovlnami, jejichž elektromagnetická energie je převedena na teplo, což urychluje syntézu nanočástic.^[14] Touto metodou byly například připraveny nanočástice mědi o velikosti 10 nm podle Zhu et al, kdy jako prekurzor byl použit síran měďnatý, který byl redukován fosforanem sodným v ethylenglykolu za využití mikrovlnného záření.¹⁵

Mezi metody termální syntézy patří termální dekompozice. U této metody probíhá chemická reakce v nádobě, kde je tlak a teplota kontrolována v autoklávu. V těchto nádobách pak rozpouštědlo dosáhne teploty bodu varu.

Sonochemická metoda používá k redukcí měďnatých iontů ultrazvuk, což je mechanické vlnění s kmitočty od 16 kHz. Vlivem ultrazvuku dochází ke vzniku, růstu a ke kavitačnímu kolapsu bublin. Tato místa mají teplotu přibližně 5000 °C. Rázové vlny způsobují srážky mezi částicemi v disperzích s kapalinou a s pevnou látkou. Tato metoda umožňuje přípravu nanomateriálů v podmínkách bez nutnosti vysokých tlaků, vysoké teploty nebo prodloužení reakce. Nanočástice mědi lze získat například sonochemickou redukcí karboxylátu měďnatého hydrazinem, kdy k redukcí dochází v atmosféře argonu

po dobu 2-3 hodin. Mimo nanočástice mědi lze tímto způsobem získat i částice oxidu měďného.¹⁶

Elektrochemická syntéza využívá toku stabilního proudu v elektrochemické cele obsahující vodný roztok měďnaté soli. Elektrochemická cela se skládá ze dvou elektrod, které jsou odděleny elektrolytem. Vlivem proudu dochází k přenosu elektronu z anody na katodu, kde jsou ionty mědi redukovány na atomy mědi, které poté aglomerují za vzniku nanočástic mědi. Syntéza tedy probíhá na rozhraní elektroda/elektrolyt.

Nanočástice mědi mohou být připravovány samostatně nebo mohou být ukotveny na nějaký další materiál. Může se jednat o uhlíkové materiály, oxidy kovů, polymerní nebo křemíkové materiály a také může být použit zeolit. V případě nanočástic na bázi mědi ukotvených na oxidech kovů, závisí volba kovu především na vlastnostech, které propůjčuje nanomateriálům. Jako nosiče nanočástic mědi se používají oxid ceričitý, hlinitý, zinečnatý, hořečnatý, titaničitý a další. Oxid hlinitý využili jako nosič Erwin Lam *et al*, kteří připravili nanočástice o velikosti v intervalu 2-4 nm. Nanočástice na bázi mědi byly připraveny v přítomnosti [Cu(mesityl)] v roztoku toluenu s přidáním polymerů na povrch Al₂O₃ dehydroxylovaného při 500 °C a následnou redukcí pomocí vodíku při teplotě 500 °C.¹⁷

2.4 Využití mědi v kompozitech

Měď je známá díky své antibakteriální, antivirotické a protiplísňové aktivitě. V kompozitu s oxidem zinečnatým a oxidem grafenu dochází ke zvýšení antibakteriální aktivity.^[18] Z hlediska manipulace jsou tyto kompozity výhodnější ve formě tenkých filmů než ve formě práškových materiálů.¹⁹ Dle studie Asim Jilani *et al* mohou být tyto kompozity ve formě filmů uplatněny v budoucnu také jako dezinfekční materiál.²⁰

Měďnaté ionty nanesené na polyethylenimin funkcionalizované magnetické částice lze použít jako heterogenní katalyzátor pro Henryho reakci. Jedná se o reakci mezi m-nitromethylbenzaldehydem a nitromethanem, kdy dochází ke vzniku nitroaldolových aduktů, a to až s 80% výtěžkem v přítomnosti ethanolu za pokojové teploty.²¹

V oblasti nanotechnologií se vývoj zabývá materiály, které nabízejí chemoterapeutická řešení pro zastavení proliferace nádorových buněk. Nanočástice mědi stejně jako nanočástice oxidu zinečnatého mohou vytvářet reaktivní formy kyslíku, které jsou schopné bránit množení nádorových buněk mechanismem apoptózy, tedy buněčné smrti.²²

Oxid titaničitý s obsahem mědi, ale stejně tak oxid titaničitý s obsahem lanthanu vykazují dobré dielektrické vlastnosti nezávislé na teplotě. Tyto kompozity lze použít jako kondenzátory a pružné dielektrické materiály pro elektrické a elektronické aplikace.²³

Oxid zinečnatý ve formě nanotrubic je slibným fotokatalyzátorem pro degradaci pesticidů a barviv. Jeho účinnost se zvyšuje přidáním mědi, kdy dochází téměř k 99% konverzi během 80 minut. V případě samotného oxidu zinečnatého je konverze 95 % během 3 hodin.²⁴

Kompozity s obsahem mědi jsou používány taky jako brzdové destičky pro vlaky s vysokou rychlostí. V kompozitu s mědí může být oxid křemičitý, hlinitý, karbid křemíku, železo nebo ferrochromová slitina a další, které jsou tepelně stabilní při vysoké teplotě.²⁵

Nanočástice mědi a oxidu měďného spolu s nanodrátky tvořenými uhlíkovým materiálem jsou vhodnými materiály pro elektrody, které jsou součástí biosenzorů. Jsou vhodné pro detekci kyseliny močové, která je velmi důležitým parametrem lidského metabolismu. Uhlík v kombinaci s nanočásticemi mědi ke všemu urychluje přenos elektronů, což vede ke zvýšení citlivosti biosenzorů.²⁶

2.5 Nanočástice palladia

Palladium bylo v minulosti známé především jako drahý ušlechtilý kov. Počátkem 21. století studie elektronové struktury atomu paladia, nanoklastrů a nanočástic přispěly k porozumění selektivní katalytické aktivity tohoto kovu. Plné používání paladia omezuje však jeho vysoká pořizovací cena. Palladium tvoří univerzální katalyzátory, urychluje krakování dlouhých uhlovodíkových řetězců. Když dojde k jeho rozptýlení na vodivých materiálech, stává se výborným elektrokatalyzátorem pro oxidaci primárních alkoholů v alkalickém médiu. Své uplatnění nachází také v elektronice, biomedicině a inženýrství.²⁷

Nanočástice palladia se vyznačují neocenitelnými optickými a mechanickými vlastnostmi, které tak mohou nabídnout příležitost pro jejich uplatnění v řadě průmyslových aplikací. Dokonale monodisperzní kovové nanočástice jsou také ideální jako katalyzátory, a to díky velkému povrchu. Nevýhodou těchto nanočástic je náchylnost k agregaci, a tím dochází ke snížení katalytické aktivity. Z těchto důvodů jsou nanočástice palladia připravovány tak, aby se zamezilo jejich samovolnému shlukování.²⁸

Nicméně, jejich katalytický potenciál, který se vztahuje ke schopnosti disociovat molekulární vodík do atomárního stavu, je naplno využíván. Byl použit při tvorbě vazby

uhlík – uhlík. Jedná se o spřažené kopulační reakce nazývané Suzuki-Miyaura reakce a Heckova reakce. U organických kopulačních reakcí nanočástice palladia nahradily dříve používanou komplexní sloučeninu paladia s fosfinovým ligandem. Podstatným faktorem je velikost používaných nanočástic. Reaktivita roste se zmenšující se velikostí částic, ale nezávisí pouze na velikosti částic, nýbrž i na tvaru částic.^{28,29}

Dále je využíváno u oxidace alkoholů a hydrogenace nenasycených olefinů. Katalytická aktivita nanočástic palladia byla využita k regulaci emisí výfukových plynů pocházejících z automobilů, k výrobě meziproductů léčiv a ke zpracování látek znečišťující životní prostředí. Nanomateriály se také používají v elektrokatalýze a nanočástice palladia nejsou výjimkou. Své uplatnění nacházejí při skladování vodíku, díky jejich schopnosti vodík adsorbovat. Dále pak při elektrochemických reakcích v palivových článcích, jedná se například o ethanolové palivové články. Nanočástice palladia se uplatňují v řadě dalších odvětví, a to ve složení elektrických zařízení nebo také ve složení senzorů pro detekci různých analytů, kdy například nanočástice palladia dopované chitosan-grafenem byly uplatněny jako biosenzory pro detekci glukózy. Byly také zkoumány v medicíně, i když zatím nebyly uplatněny v praxi, kde by mohly být využity jako protinádorové nebo antimikrobiální látky.³⁰

2.6 Příprava nanočástic palladia

Nanočástice palladia je možno syntetizovat různými způsoby. Nejznámější jsou chemické a fyzikální metody, kdy byly nanočástice syntetizovány redukcí Na_2PdCl_4 použitím ethylenglykolu jako redukčního činidla a polyvinylpyrolidinu jako stabilizátoru.³¹ Podobně Bonet *et al* použitím stejných látek syntetizovali monodisperzní nanočástice palladia, kde tvar a velikost částic byl kontrolován počáteční koncentrací kovového prekursoru, teplotou a množstvím stabilizujícího ligandu.³²

Někdy nanočástice palladia bývají připraveny zelenou syntézou za přítomnosti mikrobů jako je anaerobní, gram negativní bakterie *Geobacter Sulfurreducens*³³ nebo mutagení kmeny *Esterichia Coli MC410*, *IC009* a další, které byly používány k redukcí Pd^{II} soli na Pd^0 . U většině případů je požadováno velké množství vodíku, což způsobuje, že proces je méně ekonomicky výhodný.³⁴ Dalším způsobem přípravy nanočástic palladia je použití rostlinného extraktu. V takovém procesu biogenní syntézy lze velikost a tvar kovových nanočástic řídit stechiometrií kovu, rostlinným extraktem, pH a teplotou.

Nanočástice tak mohou být vyprodukovány ve velkém měřítku pomocí surových rostlinných extraktů nebo jejich purifikovaných metabolitů.³⁵

2.7 Nanočástice stříbra

Nanočástice stříbra nacházejí v současné době velmi širokého uplatnění, a to díky skvělým optickým, biologickým a katalytickým vlastnostem. Využívají se jak v laboratořích, tak i v běžném lidském životě.³⁶

Nanočástice stříbra mohou být součástí i biosenzorů díky citlivosti pásu povrchové plasmové rezonance, kdy tato citlivost je závislá na tvaru a velikosti částice. Stříbro se také vyznačuje antimikrobiálními účinky, což je známo již od antického Řecka, kdy se stříbrné nádoby využívali k uchovávání nezávadnosti pitné vody. Dnes, tedy v 21. století jsou antimikrobiální účinky nanočástic používány v mikrobiologii a lékařství, například při léčení popálenin, dále jako součást kardiovaskulárních, ortopedických implantátů, obvazů a zubních kompozitů. Nacházejí uplatnění i v tiskárenském průmyslu jako pigmenty v inkoustových tiskárnách, v textilním průmyslu, kdy jsou použity do ložních povlečení nebo ponožek, nebo i v elektrotechnickém průmyslu.^{20,36,37}

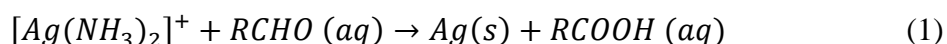
I přes všechny kladné vlastnosti se nanočástice stříbra vyznačují i toxickými vlastnostmi. Samotné stříbro způsobuje otravu zvanou argyrie, a to při jeho požití. Nanočástice se nejčastěji dostávají do těla přes dýchací ústrojí, pokožku nebo gastrointestinální ústrojí. Dle studie bylo zjištěno, že u krys při intravenózním podání nanočástic stříbra s velikostí částic od 20 nm do 100 nm s opakujícími se dávkami po dobu 28 dní, způsobí potlačení imunitního systému. Dle dalších studií může docházet k dřívějšímu vývoji rybích embryí, chromosomální aberaci, poškození DNA a cytotoxicitě různých buněčných typů, kdy cytotoxicitu ovlivňuje oxidativní stres. U lidí mohou stříbrné nanočástice působit teratogenními účinky.³⁸

2.8 Příprava nanočástic stříbra

Existují čtyři hlavní způsoby syntézy nanočástic stříbra: chemická syntéza, fyzikální syntéza, fotochemická a biologická syntéza. Každá z metod má své výhody a nevýhody, nicméně společným problémem bývá cena, stabilita, tvar a velikost částic. Z těchto čtyř způsobů syntéz bývá nejčastěji používána chemická syntéza.³⁹

Mezi metody chemických syntéz řadíme chemickou redukci, kdy vznikají nanočástice stříbra jako stabilní koloidní disperze, a to v organickém rozpouštědle, nebo častěji ve vodě. Pro redukci jsou velmi často používána redukční činidla, jako je tetrahydridoboritan sodný, kyselina askorbová, kyselina citronová či elementární vodík. Redukcí stříbrných iontů ve vodných roztocích je většinou produkováno koloidní stříbro, jehož částice mají velikost od jednotek po stovky nanometrů. Bylo zjištěno, že čím je silnější redukční činidlo, tím mají částice menší velikost.⁴⁰ Mezi silná redukční činidla se řadí i tetrahydridoboritan sodný, který k syntéze nanočástic stříbra použili Creighton, Blatchford a Albrecht. Experiment vycházel z intenzivního chlazení a míchání vodného roztoku redukčního činidla, kdy byl následně k roztoku přidán 1 ml dusičnanu stříbrného.¹¹ U těchto metod je také velmi důležité použití stabilizačního činidla. Tato chránící činidla mohou být navázána nebo naadsorbována na povrchu nanočástic, čímž zabraňují aglomeraci. Používá se polyethylenglykon, polyvinylpyrrolidon a další.³⁵ Mezi jiné faktory ovlivňující redukci stříbra patří teplota, míchání a přítomnost surfaktantů, karboxylových solí nebo hydrogenuhličitanu sodného.¹¹

Nanočástice stříbra mohou být připraveny i jinými metodami. Jedná se například o syntézu uvnitř mikroemulze, fotochemickou redukci, dále pak i metodami zelené chemie nebo také známou Tollensovou syntézou. Při této syntéze nanočástic je možné ovlivňovat velikost vznikajících částic použitým roztokem redukčního činidla nebo koncentrací roztoku amoniaku. Tollensova základní reakce se skládá z redukce stabilního komplexu $[Ag(NH_3)_2]^+$ aldehydem, respektive Tollensovým činidlem.



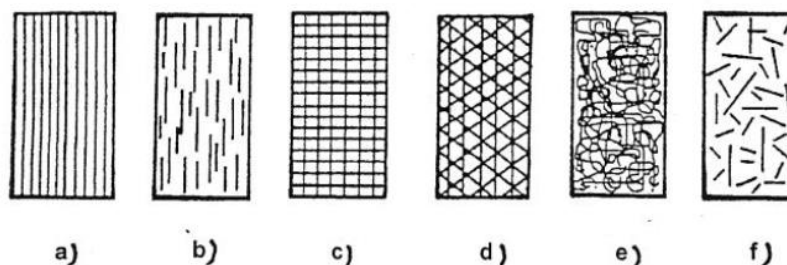
Stříbrné ionty, jak je patrné z rovnice, jsou redukovány roztokem sacharidů v přítomnosti amoniaku. Touto reakcí dochází k tvorbě stříbrných filmů s částicemi o velikostech v rozmezí 50-200 nm a stříbrných hydrosolů s velikostí částic 20-50 nm. Vzhledem k tomu,

že se při Tollensově syntéze nevyužívají toxická redukční činidla, ale vodné roztoky sacharidů, jedná se o metodu šetrnou k životnímu prostředí.¹¹

2.9 Kompozitní materiály

Pod kompozitními materiály si můžeme představit heterogenní materiály, které obsahují jedno nebo více fázových rozhraní. Jednotlivé fáze se liší chemickými, mechanickými i fyzikálními vlastnostmi. Fáze kompozitu jsou rozděleny na matici a výztuž, přičemž matrice je spojitá fáze, kdežto výztuž je fáze nespojitá. Charakteristickou vlastností kompozitních materiálů je synergismus, což znamená, že kompozit má lepší vlastnosti, než by byl součet vlastností jednotlivých složek. Příkladem takového kompozitu může být keramická matrice oxidu hlinitého, která je vyztužena keramickými vlákny karbidu křemíku. Výsledný kompozit je odolný proti náhlému porušení i přesto, že samostatné látky jsou velmi křehké.⁴¹

Podle geometrického tvaru výztuže jsou kompozity děleny na částicové a vláknové s krátkými vlákny, vláknové s vlákny dlouhými. Dle obrázku 1 mohou být vláknové kompozity dále dělena na a) jednosměrná dlouhá vlákna; b) jednosměrná krátká vlákna; c) dvousměrné vyztužení; d) vícesměrné vyztužení; e) náhodná orientace vláken; f) náhodná orientace krátkých vláken.⁴² Částicové a vláknové kompozity se liší svými rozměry. U částicových, respektive částic jsou všechny rozměry přibližně stejné. U vláknových mají vlákna v jednom směru větší rozměry než v ostatních směrech.⁴¹ Dále mohou být kompozity děleny podle materiálu výztuže na kovové a nekovové, kdy u nekovových výztuží mohou vystupovat anorganické i organické materiály.⁴²



Obr. 1: Druhy vláknových kompozitů⁴²

Dělení kompozitů podle matrice je následující: kompozity s kovovou matricí, keramickou nebo polymerní matricí. U kompozitů s kovovou matricí je kladen velký význam na houževnatost a tvárnost. Může se jednat o slitiny mědi, hořčíku, titanu a další. Keramickou matrici může tvořit oxid hlinitý, oxid křemičitý, karbid titanu nebo křemíku. Polymerní matrice může obsahovat fenolické pryskyřice, epoxidy, polyestery, vinylestery, polyamidy a další.⁴²

Materiál matrice a výztuže je možné kombinovat různými způsoby. Pro kombinování je důležitá dobrá mezifázová adheze a deformačně-napěťové vlastnosti. Na základě těchto vlastností jsou možné kombinace dvou kovů, dvou polymerů, dvou keramických materiálů, keramického materiálu a kovu a v neposlední řadě keramického a polymerního materiálu.⁴²

2.9.1 Cu@TiO₂

Oxid titaničitý je velmi používaným materiálem, díky své netoxičnosti, stabilitě, fotoaktivitě a nízkým pořizovacím nákladům. Často se používá v kombinaci s dalšími kovy, jako je například platina, měď, stříbro. V tomto případě oxid titaničitý vystupuje jako inertní nosič aktivní složky. Katalytické vlastnosti kovů závisí tedy nejen na přípravě a aktivaci katalyzátoru, ale také na použitém nosiči. Respektive, vzorky stejného chemického složení mohou mít velmi odlišné vlastnosti v závislosti na přípravě a na tepelné i chemické předpřípravě.⁴³

Oxid titaničitý se vyskytuje v několika modifikacích. Jedná se o anatas, rutil a brookit. Komerčně dostupný oxid titaničitý P25 má velký měrný povrch, kdy se jedná o směs anatasu a rutilu. Nejlepší fotokatalytické vlastnosti však i přesto má forma zvaná anatas, která se používá například i při degradaci barviv.

Cu@TiO₂ se vyznačuje fotokatalytickou aktivitou. Dle Yamashita *et al* měď na prášku oxidu titaničitého poskytuje při fotoindukované redukci oxidu uhličitého vodou především methanol. Samotný oxid titaničitý, respektive anatas, produkuje především methan. Účinnost fotoreakce závisí na druhu fotokatalyzátoru a poměru oxidu uhličitého a vody.⁴⁴ Takový katalyzátor může být například připraven hydrotermální metodou. Ve fotokatalytické reakci při ozáření oxidu titaničitého ultrafialovým zářením dojde k tvorbě děr ve valenčním pásu. Fotogenerované elektrony mohou redukovat barviva nebo reagovat s akceptory jako je kyslík adsorbovaný na povrchu Ti (III). Fotogenerované díry oxidují organické molekuly za tvorby kationtů nebo reagují s hydroxylovým aniontem za vzniku hydroxylového radikálu.⁴⁵

V dnešní době jsou také zkoumány možnosti náhrady Pt@TiO₂ za Cu@TiO₂ například u výroby vodíku, a to z důvodu nižší pořizovací ceny mědi, ale také vzhledem k vysoké aktivitě mědi. Bylo zjištěno, že na míru produkce vodíku má vliv velikost připravovaných nanočástic mědi nanesených na oxidu titaničitým a také obsah mědi. Dle studie D. Ni se nejlépe jeví Cu@TiO₂ s 2% obsahem mědi a velikostí částic 2 až 4 nm.⁴⁶

Nanočástice mědi na oxidu titaničitým lze použít také k léčbě rakoviny děložního čípku. Působí cytotoxickým účinkem na buňky HeLa.⁴⁷ Jedná se o buněčnou linii epiteliálních buněk pocházejících z člověka. Buňky byly izolovány roku 1951 z nádoru na děložním hrdle Hendriety Lacksové a od té doby se kultivují v laboratořích.

2.9.2 Cu@Al₂O₃

Dle studie Z. Boukha *et al* jsou nanočástice mědi na oxidu hlinitém ve formě filmů účinnější pro katalytické aplikace než v případě použití těch stejných nanočástic v podobě prášku, a to i v případě, že mají stejný procentuální obsah mědi. Autoři pozorovali katalytické chování Cu@Al₂O₃ filmů nanesených na mikrosítě z nerezové oceli umístěné v mikrostrukturovaných reaktorech. Selektivní oxidační reakce oxidu uhelnatého probíhala v atmosféře tvořené směsí plynů s vysokým obsahem vodíku, kdy vodík tvořil 60 % obsahu směsi plynů.⁴⁸

Cu@Al₂O₃ se používá i pro katalýzu syntézy methylaminu z oxidu uhličitého, vodíku a amoniaku, kdy mohou vznikat mono-, di- i trimethylaminy. Konverzi lze také zvýšit nahrazením oxidu uhličitého methanolem. Reakce probíhá při teplotách v rozsahu od 473 K do 573 K a při tlaku 0,6 MPa. V závislosti na reakční teplotě a poměru obsahu amoniaku a oxidu uhličitého vznikají jednotlivé methylaminy.⁴⁹

Z hlediska životního prostředí nachází Cu@Al₂O₃ uplatnění také v hydrogenaci oxidu uhličitého. E. Lam *et al* pro tyto účely připravili Cu@Al₂O₃, kdy Cu@Al₂O₃ se pro hydrogenaci oxidu uhličitého jeví jako lepší katalyzátor než Cu@SiO₂. Při hydrogenaci oxidu uhličitého vzniká methanol, dimethylether a oxid uhelnatý.⁵⁰

Měď na oxidu hlinitém je také vhodná jako katalyzátor na hydrogenolýzu furfurylalkoholu z biomasy na 1,2-pentadiol a 1,5-pentadiol. Katalyzátor Cu@Al₂O₃ s 10 hmotnostními procenty mědi se vyznačoval největší účinností. Testovány byly i další oxidy, například oxid křemičitý, zirkoničitý, hořečnatý, zinečnatý a další. Cu@Al₂O₃ katalyzátor byl připraven ko-precipitací. Testováním bylo také zjištěno, že je možné

používat jej opakovaně, aniž by došlo k poklesu produktivity.⁵¹ Katalyzátor je také možné využít k výrobě derivátů cyklopentanonu z 5-hydroxymethylfurfuralu. Cu@Al₂O₃ je vysoce selektivním katalyzátorem k produkci 3-hydroxymethylcyklopentanonu a 3-hydroxymethylcyklopentanolu, kromě něj je také vhodný Co@Al₂O₃, který v tomto případě vykazuje stejnou selektivitu v produktivitě jako Cu@Al₂O₃.⁵²

2.9.3 Cu@Fe₂O₃

Hematit (α -Fe₂O₃) je termicky stabilní krystalografická fáze oxidu železa. Jedná se o důležitý polovodič typu N s mezerou zakázaného pásu okolo 2,2 eV. Vykazuje antiferomagnetické vlastnosti při Neelově teplotě 950 K.⁵³ Hematit je využíván například pro senzory.⁵⁴ Jedná se o důležitý materiál vzhledem k jeho katalytické aktivitě, nízké pořizovací ceně, biokompatibilitě a netoxicitě.⁵⁵ Hematit je možné nalézt v přírodě, a to v půdách, vodních systémech, či sedimentech.⁵⁶

Nanočástice mědi na oxidu železitém se syntetizují v jednom kroku hydrotermální metodou. Jejich katalytické vlastnosti je možné využít při výrobě aminoindolizinu a pyrrolo[1,2-a]chinolinů mechanismem A3 spřažených reakcí. Výhodou katalyzátoru je separace vnějším magnetickým polem. Může být použit až šestkrát, aniž by došlo ke ztrátě jeho účinnosti.⁵⁷ Separace magnetickým polem je v dnešní době populární, protože tak nedochází k tvorbě zbytečného odpadu.⁵⁸ Další způsob syntézy Cu@Fe₂O₃ je možnost využití srážecích reakcí. Tuto metodu využili Lassoued *et al* k přípravě oxidu železitého dopovaného 8 % mědi. Hlavní výhodou této metody je dobrá produktivita a relativně nízká požadovaná teplota.⁵⁹

Cu@Fe₂O₃ je možné využít k čištění vody. Měď na oxidu železitém má lepší schopnost adsorbovat kovy ze znečištěných vod než jiné dvojmocné kovy (Zn, Ni), což je způsobeno nižším koeficientem krystalinity, díky němuž dochází k zvýšení specifického povrchu a adsorpčních míst kovů.⁶⁰

2.9.4 Cu@(γ -Fe₂O₃)

Maghemit (γ -Fe₂O₃) je polymorfem oxidu železa, který se vyskytuje stejně jako hematit v přírodě. Krystalografickou strukturu maghemitu tvoří inverzní spinel s kubickou elementární buňkou.⁶¹ Je termodynamicky nestabilní, při vyšších teplotách je transformován na hematit.⁶² Nanočástice maghemitu mohou být připraveny pyrolýzou, a to s požadovanou velikostí a morfologií. Takto připravené částice mohou být použity k odstranění těžkých kovů z vody.⁶³ Maghemit má také potenciál jako plynový senzor.⁶⁴ K přípravě Cu@(γ -Fe₂O₃) je možné využít sonochemickou metodu, přičemž maghemit s mědí mají vyšší krystalinitu než samotné částice maghemitu.⁶⁵ Další možnost přípravy je chemickým napařováním.⁶⁶

2.9.5 Ag@Al₂O₃

Nanočástice stříbra na oxidu hlinitém je možné využít ke katalytické redukci primárních a sekundárních aminů. Vykazují totiž vysokou aktivitu a chemoselektivitu. Díky jejich katalytické aktivitě je možné syntetizovat sekundární aminy z primárních aminů v tandemové reakci (oxidace-iminace-redukce) za přítomnosti oxidačního činidla vzduchu a redukčního činidla vodíku. K reakci dochází za mírných reakčních podmínek. Vzhledem k vysoké konverzi a selektivitě, lze tento způsob považovat za alternativu k syntéze N-alkylaminu, která je šetrnější k životnímu prostředí.⁶⁷

Nanočástice na porózním oxidu hlinitém vykazují zvýšenou luminiscenci. Reakcí docházelo ke vzniku nanočástic stříbra o velikostech v intervalu od 15 do 25 nm s kubickou plošně centrovanou krystalickou strukturou bez defektů. Jako prekurzor k syntéze se používal roztok komplexních iontů Ag(NH₃)₂⁺. Oxid hlinitý je pak ponořen do prekurzorového roztoku v přítomnosti škrobu. Roztok glukózy byl použit jako redukční činidlo.⁶⁸

Další možností přípravy nanočástic stříbra na oxidu hlinitém je použití sprejové pyrolýzy. Jako prekurzor slouží stříbrná sůl rozpuštěná v methanolu a kyselině octové v poměru 1:1. Kyselinu octovou je možné nahradit xylenem. Nicméně částice připravené v přítomnosti kyseliny octové vykazují lepší stabilitu, než částice připraveny pomocí xylenu. Takto připravené částice na oxidu hlinitém lze využít k oxidaci methanu.⁶⁹

Ag@Al₂O₃ může mít také potenciál jako antimikrobiální materiál. Částice vykazující tuto aktivitu byly připraveny chemickou syntézou. Práškový oxid hlinitý je míchán spolu s kyselinou olejovou a methanolem. Po vysušení se přidává prekurzor stříbra a jako redukční

čínidlo se používá tetrahydridoboritan sodný. Jejich antimikrobiální aktivita byla testována jak proti gramnegativním, tak grampozitivním bakteriím.⁷⁰

V další studii byla zjišťována katalytická inaktivace bakterie *Escherichia Coli*, kdy se ukázalo, že $\text{Ag@Al}_2\text{O}_3$ je účinným katalyzátorem za pokojové teploty ve vodě. Stříbro silně zvyšuje baktericidní aktivitu katalyzátoru. Pro tuto aktivitu katalyzátoru jsou také velmi důležité reaktivní formy kyslíku ROS, které vznikají při katalýze z rozpuštěného kyslíku. ROS způsobují rozklad buněčné stěny, únik intracelulárních složek a následnou destrukci celé buňky. Na baktericidní účinek má pozitivní vliv také vyšší hodnota pH a teplota. Ze studií vyplývá, že katalyzátor je možné využít k dezinfekci vody.⁷¹

Nanoporózní oxid hlinitý s nanočásticemi stříbra připravený magnetickým naprašováním, je také vhodný jako substrát pro povrchem zesílenou ramanovou spektroskopií (SERS). Touto metodou je možné zajistit, aby se průměr částic pohyboval v jistém rozmezí. M. Pisarek *et al* sledovali vliv tohoto kompozitu na jeho aktivitu v oblasti SERS. Jako modelový analyt jim sloužil roztok pyridinu, kde zjistili, že póry oxidu hlinitého o průměru větším než 86 nm vytvářejí mnohem reaktivnější komplexy, než když je použit oxid hlinitý s menšími póry.⁷²

2.9.6 Ag@TiO_2

Kompozit Ag@TiO_2 je významný především pro svou fotokatalytickou aktivitu. Fotokatalytická účinnost závisí na rychlosti rekombinace fotoexcitovaných elektronů a děr. K excitaci valenčních elektronů dochází absorpcí UV záření, čímž elektrony přecházejí do vodivého pásma. Výsledkem je vznik děr ve valenčním pásu.⁷³

Stříbro může být zabudováno do oxidu titaničitého ozařováním reakční směsi během přípravy k redukci nebo také přímo kalcinací materiálu. Druhá metoda je z pohledu fotokatalytické aktivity účinnější díky homogenně rozptýlenému stříbru.⁷³

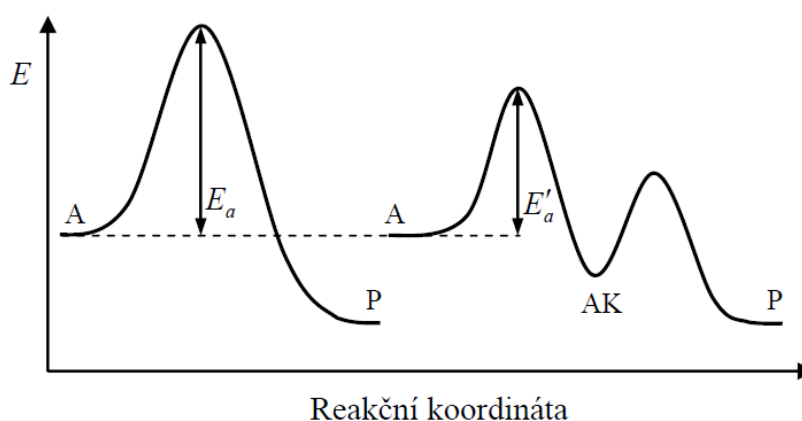
Oktaedrické anatasové částice a dekaedrické anatasové částice se stříbrem byly použity pro deaktivaci *E. Coli*. Oba vzorky při ozáření viditelným světlem vykazovaly vysokou baktericidní aktivitu, nicméně lepší baktericidní aktivitu mají dekaedrické anatasové částice.⁷⁴

Ag@TiO_2 je také zkoumán z biologického hlediska. Například studium vazby Ag@TiO_2 s lysozomem poskytuje důležité informace v oblasti dodávky léků, biologického mapování a značení.⁷⁵ Ag@TiO_2 také vykazuje antibakteriální aktivitu vůči *S. aureus*.

Stříbro uvolněné z nanočástic stříbra může reagovat s enzymy v buněčné membráně bakterií a tím narušit jejich funkčnost. Může také proniknout do buňky bakterie a poškodit DNA.⁷⁶

2.10 Katalýza

Katalýza je technologie, věda, která ovlivňuje rychlost chemických reakcí. Využívá k tomu katalyzátory, tedy látky, jenž tvoří s výchozími látkami meziprodukty. Reakce je tak rozdělena do několika dílčích kroků, přičemž každý z těchto kroků má nižší aktivační energii, než by byla aktivační energie nekatalyzované reakce. Katalyzátory tedy umožňují i jiný sled reakcí. Energetický záznam nekatalyzované i katalyzované reakce je vidět na obrázku 2.⁷⁷



Obr. 2: Energetický záznam reakce vlevo nekatalyzované reakce a vpravo reakce katalyzované. A: reaktant, AK: meziprodukt, P: produkt, E_a : aktivační energie, E'_a : aktivační energie katalyzované reakce⁷⁷

Katalyzátory mohou být homogenní a heterogenní. Homogenní katalyzátory mají stejnou fázi, jako je fáze, ve které probíhá chemická reakce. Většinou se jedná o kapalnou fázi, v plynné fázi jsou homogenní katalyzátory uplatňovány jen ve výjimečných situacích. Nevýhodou použití těchto katalyzátorů je jejich špatná separace od produktů po ukončení reakce a také nemožnost recyklace katalyzátoru. Heterogenní katalyzátor je oproti tomu možno používat i opakovaně, aniž by došlo ke ztrátě účinnosti.⁷⁷

V biologických systémech jsou katalyzátory označovány jako enzymy. Ve většině případů se jedná o proteiny, ale může jít i o molekuly RNA; ribozomy. Tyto katalyzátory,

enzymy, vážou reaktanty do aktivního místa, které se vyskytuje v jejich molekule, čímž umožňují látce projít řadou mezistavů, až k výslednému produktu.⁷⁸

Účinnost katalyzátorů je ovlivňována inhibicí, kterou způsobují látky zvané inhibitory neboli katalytické jedy. Inhibice může být jak vratná, tak nevratná. U vratné inhibice je aktivita katalyzátoru obnovena po odstranění inhibitoru, u nevratné inhibice nelze aktivitu katalyzátoru obnovit.⁶⁷

2.10.1 Heterogenní katalýza

Heterogenní katalýza je katalýza, kdy se reagující látka a katalyzátor vyskytují v odlišných fázích a k reakci dochází na ploše fázového rozhraní. Významnou roli hraje vnitřní a vnější plocha katalyzátoru, textura zrna, porozita, vnitřní a vnější difuze.⁷⁹ Existují dva mechanismy pro objasnění heterogenní katalýzy: Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus a Eleyův-Ridealův mechanismus. První z nich je založen na představě takové, že k přeměně látek dochází na povrchu katalyzátoru, na kterém jsou částice adsorbovány. U Eleyův-Ridealův mechanismu je představa odlišná. Podle tohoto mechanismu probíhá reakce mezi adsorbovanými částicemi s částicemi, které atakují adsorbovanou vrstvu z plynné fáze.⁷⁷

Průběh heterogenní katalýzy je možné rozdělit do pěti hlavních kroků. Nejdříve dochází k transportu reagujících látek (iontů, molekul) na povrch tuhé fáze prostřednictvím jevu difuze. Další krok je charakteristický adsorpcí reaktantů na povrchu, následuje reakce reaktantů na povrchu a desorpce produktů reakce. Posledním krokem je transport produktů od povrchu.⁷⁹

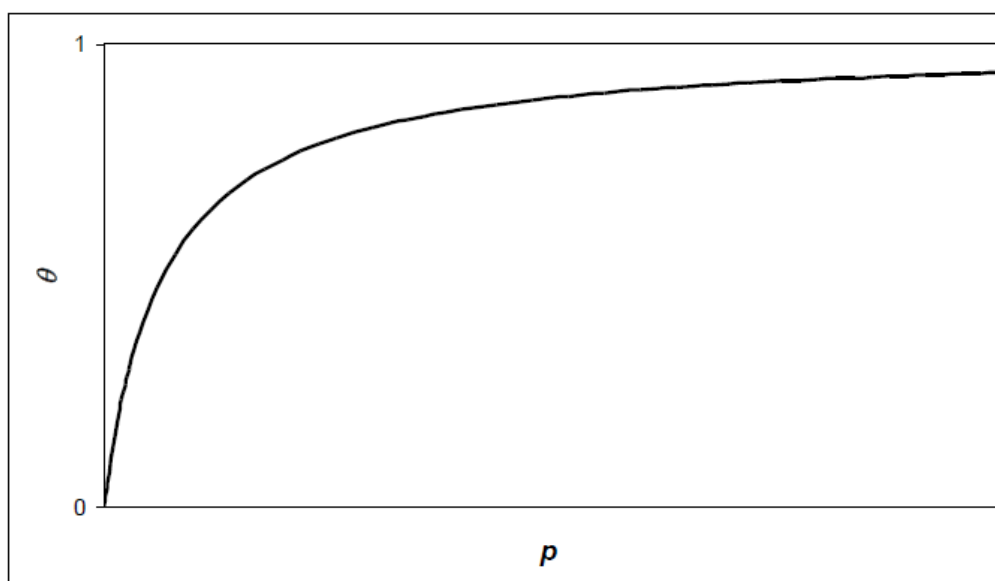
Podle povahy působících vazebních sil při adsorpci se rozlišuje chemická a fyzikální adsorpce. Při fyzikální adsorpci se uplatňují především van der Waalovy síly, které jsou slabé, ale mají dlouhý dosah. Při chemisorpci se molekuly váží k povrchu kovalentní vazbou. U chemisorpce může být také molekula někdy disociována na dvě části.

Dynamická rovnováha ustavující se mezi adsorbovaným plynem a plynnou fází je vyjádřena adsorpční izotermou. Vyjadřuje závislost podílu obsazeného povrchu na tlaku za konstantní teploty. Pokud je součet rychlostí adsorpce a desorpce nulový, jedná se o Langmuirovu izotermu, která může být vyjádřena následující rovnicí,

$$\theta = \frac{K_p}{1+K_p} \quad (2)$$

Kde θ je podíl obsazeného povrchu, K_p je konstanta daná poměrem rychlostních konstant adsorpce a desorpce.^{77,79}

Graficky je Langmuirova izoterma vyjádřena na obrázku 3:



Obr. 3: Grafické znázornění Langmuirovy izotermy, kde na ose y vystupuje θ podíl obsazeného povrchu a na ose x p tlak

Existují tři typy heterogenní katalýzy. Běžným typem je povrchová heterogenní katalýza, kde reakce probíhá na dvou-dimenzionálním povrchu pevného katalyzátoru, kdy reakční rychlost je úměrná ploše povrchu.^{80, 81} Katalýza druhého typu probíhá v systémech kapalina-pevná látka a plyn-pevná látka.⁸² Molekuly reaktantu jsou adsorbovány v interpolyanionovém prostoru iontového krystalu a produkty jsou následně z pevné fáze desorbovány. V tomto případě reakce probíhá na tří-dimenzionálním povrchu katalyzátoru.^[83] Třetí typ katalýzy se vyskytuje u oxidačních reakcí. Příkladem může být oxidační dehydrogenace a oxidace vodíku za vysokých teplot.⁸⁴

Výhody heterogenní katalýzy jsou snadná separace katalyzátoru od produktu, možnost dalšího použití katalyzátoru bez ztráty účinnosti, tedy velmi dobrá možnost

recyklace katalyzátoru, a další.⁸⁵ Katalýza se využívá v chemickém průmyslu například při výrobě vodíku, amoniaku, kyseliny sírové nebo dusičné.⁸⁶

Průmyslově je heterogenní katalýza uplatňována u parního reformování při výrobě vodíku a amoniaku, hydrogenace potravinářských tuků, u selektivní hydrogenace olefinů, oxychlorace, amonoxidace, polymerace kumenu nebo také u organických syntéz jako jsou Friedl-Crafts reakce.⁸⁷

2.11 Konverze oxidu uhličitého

Oxid uhličitý je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu. Jedná se o lineární molekulu s dvojnou vazbou mezi atomy uhlíku a kyslíku. Vyskytuje se v přírodě a slouží jako zdroj uhlíku pro fotosyntézu.⁸⁸ Nicméně, v dnešní době je koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře velmi vysoká a podílí se na klimatických změnách, respektive na globálním oteplování. Spadá do skupiny skleníkových plynů. Jeho koncentrace stále narůstá vzhledem ke spalování fosilních paliv.⁸⁹ Jelikož oxid uhličitý je netoxický a je možné jej využít u některých chemických reakcí, lze tímto způsobem snížit jeho koncentraci. Oxid uhličitý je také velmi termodynamicky stabilní sloučenina, tudíž k jeho redukci jsou potřeba vysokoenergetické látky nebo také elektroredukční procesy. V průmyslu již existuje pár syntéz využívající oxid uhličitý. Jedná se například o syntézu močoviny a derivátů močoviny, výroba organických uhličitánů, kde oxid uhličitý nahradil fosgen. Dále je možné jej použít v elektrochemickém procesu Kolbe-Schmitt k produkci kyseliny salicylové.⁸⁹

Oxid uhličitý má potenciál jak pro homogenní, tak i pro heterogenní katalýzu. Přes homogenní katalýzu mohou být například syntetizovány uhličitany, laktony, kyselina mravenčí a další. Heterogenní katalýza má oproti homogenní katalýze několik výhod. Jedná se o vyšší stabilitu, separaci, lehčí manipulaci a možnost opětovného použití katalyzátoru.⁹⁰

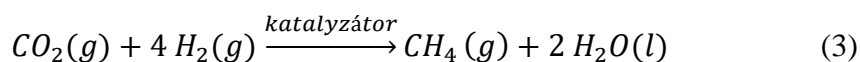
Vodík a methan jsou vysoce energetické materiály, které mohou být použity pro transformaci oxidu uhličitého. Jedná se o látky s vyšší Gibbsovou energií, tudíž se přeměna oxidu uhličitého stává termodynamicky jednodušší.⁹¹ Procesy, ve kterých vystupuje vodík poskytují přímo paliva a potřebné chemikálie, kdežto u procesů používajících methan dochází nejdříve ke vzniku meziproductů a až dalšími reakcemi k produkci požadovaných látek.⁹²

Hydrogenací atmosférického oxidu uhličitého se získává methanol. Reakce oxidu uhličitého s vodíkem se považuje za ekologickou cestu vedoucí ke snížení skleníkového

efektu.⁹⁰ Methanol je používán jako rozpouštědlo, palivo a meziprodukt pro výrobu chemikálií.⁹³ Může z něj být syntetizován formaldehyd, kyselina octová, dimethylether, olefiny, benzín a mnoho dalších látek.⁹⁴ V procesu hydrogenace oxidu uhličitého je hlavní reakcí tvorba methanolu. Jedná se o exotermickou reakci. Jedním z vedlejších produktů této reakce je voda, která inhibuje katalyzátor. Navíc s tvorbou methanolu jsou spojeny i jiné produkty; vyšší alkoholy a uhlovodíky, proto hydrogenace CO₂ na methanol vyžaduje velmi selektivní katalyzátory.^{95,96} Hlavní katalyzátory pro tuto reakci jsou založeny na bázi mědi a zinku, mohou obsahovat i další modifikátory, jako je například nikl, titan, vanad, zirkonium, křemík, cerium.⁹⁷ V případě katalyzátorů založených na ušlechtilých kovech se velmi dobře jeví palladium na nosiči, které je velmi selektivní pro hydrogenaci oxidu uhličitého na methanol a nosič má zároveň silný vliv na výkon katalyzátoru.⁹¹ K hydrogenaci lze také použít katalyzátory obsahující bimetalické částice. Tyto katalyzátory využili ve své práci Jing *et al*, kteří zvolili Pd-Cu bimetalické částice nanosené na oxidu křemičitém. Tyto částice vykazovali velmi silný podpůrný účinek pro syntézu methanolu hydrogenací oxidu uhličitého.⁹⁸

Hydrogenací oxidu uhličitého mohou také vznikat uhlovodíky. K tomu jsou vhodné katalyzátory obsahující železo nebo kobalt. Nicméně při použití katalyzátorů s kobaltem může docházet k tvorbě oxidu uhelnatého jakožto meziproduktu, kdežto při použití katalyzátorů železa se získávají přímo požadované vyšší uhlovodíky.⁹⁹ Selektivitu k vyšším uhlovodíkům pozitivně ovlivňují některé prvky; měď, draslík, mangan.¹⁰⁰

Jedna z vedlejších ale důležitých reakcí hydrogenace je methanace, někdy také nazývaná jako Sabatierova reakce, probíhající dle následujícího schématu.



Methanace oxidu uhličitého se provádí v přítomnosti různých katalyzátorů, jako je například nikl, mangan či zirkonium na různých oxidech kovů. Mezi nejčastěji uplatňovaný katalyzátor patří nikl, jelikož má nízké pořizovací náklady a je velmi citlivý.

Zamani *et al* připravovali trimetalový katalyzátor M*/Mn-Al₂O₃, kde M* představuje buď palladium, rhutenium nebo rhodium) impregnační metodou, přičemž nejvyšší aktivitu pro konverzi oxidu uhličitého měl Ru/Mn-Al₂O₃ katalyzátor, kdy methanace probíhala za teploty 220 °C.¹⁰¹

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Oxid titaničitý (p. a., Lachema, a. s.), modifikace oxidu titaničitého; anatas, rutil a forma oxidu titaničitého P25, kdy se jedná o směs anatasu a rutilu (dodány z fyzikálního ústavu Heyrovského AV ČR, oddělení centrum pro inovace v oboru nanomateriálu a v nanotechnologiích), oxid hlinitý (p. a., PENTA), dusičnan stříbrný (p. a., PENTA), oxid hlinitý (20% disperze ve vodě, velikost částic: 30-60 nm, sigma aldrich), chlorid palladnatý (Merck Schuchard), oxid železitý (hydratovaný, sigma aldrich), chlorid měďnatý (dihydrát, p.a., Lach-Ner, < 99%), oxid hlinitý (58 A pore size, sigma aldrich), tetrahydridoboritan sodný (sigma aldrich), chlorid železa (III) hexahydrát (extra pure, Scharlau), tetrahydrát chloridu železnatého (Sigma-Aldrich, 99%), síran železitoamonný (p. a., Chemopol), hydroxid sodný (perly G.R.,Lach:Ner)

3.2 Přístroje

Kompozity oxidů byly připraveny pomocí sonikace za použití 30 procentní intenzity a za maximální hodnoty výkonu sonikátoru (700 W) (Qsonica Sonicators Q700, USA). Celková doba sonikace byla 10 minut s 2 sekundovými pulzy. Efektivita připravených katalyzátorů byla po centrifugaci a vysušení testována v mikroreaktoru Microactivity Effi od firmy PID Eng&Tech. Obsah kovu v některých připravených kompozitech byl zjišťován pomocí atomového absorpčního spektrofotometru (Analytik Jena AG contrAA 300, Německo).

3.3 Pracovní postupy

3.3.1 Příprava Cu@TiO₂

Nanočástice mědi na oxidu titaničitém byly připraveny smícháním 500 mg oxidu titaničitého s 350 ml destilované vody a s 27 mg chloridu měďnatého, který byl rozpuštěn ve 100 ml destilované vody. Jako redukční činidlo byl použit vodný roztok tetrahydridoboritanu sodného s finální koncentrací $5,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Celkový objem disperze činil 500 ml. Disperze kompozitu byla připravována jak chemickou redukcí, tak sonochemickou metodou.

U sonochemické metody byla nastavena 30% intenzita sonikátoru. Během sonikace bylo k disperzi, jejíž objem byl 450 ml, po kapkách přidáváno 50 ml vodného roztoku NaBH_4 o koncentraci $2,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a to v případě kompozitu, kdy finální hmotnostní koncentrace mědi byla 2 procenta. Finální koncentrace chloridu měďnatého v disperzi byla $3,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a finální koncentrace oxidu titaničitého činila $1,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Sonikace probíhala 10 minut s dvouminutovými pulzy. Po sonikaci byla disperze kompozitu centrifugována a následně třikrát pročištěna destilovanou vodou, a to následujícím postupem. Po centrifugaci byla voda odlita, disperze byla pročištěna destilovanou vodou, kdy se disperze s destilovanou vodou protřepala a následně znovu centrifugovala. Tímto postupem se pokračovalo ještě dvakrát. Takto pročištěná disperze byla převedena do Petriho misky a sušena v sušárně při $60 \text{ }^\circ\text{C}$ přes noc do dalšího dne.

V případě kompozitu oxidu titaničitého s nanočásticemi mědi, který obsahoval 10 hmotnostních procent mědi připraveným sonochemickou metodou se postupovalo stejným způsobem. Finální objem disperze byl také 500 ml, finální koncentrace chloridu měďnatého činila $1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, finální koncentrace oxidu titaničitého byla $1,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a finální koncentrace NaBH_4 byla $2,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

U chemické redukce byl jako redukční činidlo také použit vodný roztok NaBH_4 . Disperze kompozitu, která obsahovalo 500 mg oxidu titaničitého a 27 mg chloridu měďnatého v objemu 450 ml, byla míchána po dobu 15 minut a redukční činidlo NaBH_4 o objemu 50 ml a koncentraci $2,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bylo přidáváno po kapkách. Disperze byla centrifugována a pročištěna stejně jako tomu bylo v předchozím případě. Chemickou redukcí byly připraveny stejné kompozity jako sonochemickou metodou, tudíž finální koncentrace pro oba kompozity jsou stejné jako v předchozím případě.

3.3.2 Příprava $\text{Cu@Al}_2\text{O}_3$

Nanočástice mědi na oxidu hlinitém byly připraveny smícháním 500 mg oxidu hlinitého s 350 ml destilované vody a 26,82 mg chloridu měďnatého rozpuštěného v 100 ml destilované vody, tak aby hmotnostní koncentrace mědi v kompozitu byla 2 %. K redukcí se používal vodný roztok tetrahydridoboritanu sodného. Celkový objem disperze kompozitu činil 500 ml. Disperze kompozitu $\text{Cu@Al}_2\text{O}_3$ byla připravovaná sonochemickou metodou a chemickou redukcí.

U sonochemické metody byla intenzita sonikátoru nastavena na 30 %. Během sonikace bylo k disperzi o objemu 450 ml oxidu hlinitého a mědi po kapkách přidáváno

50 ml NaBH_4 o koncentraci $3,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Sonikace probíhala po dobu 10 minut s dvousekundovými pulzy. Následně byla disperze centrifugována, pročištěna a vysušena jako v předchozích případech. Finální koncentrace chloridu měďnatého v případě kompozitu, který obsahuje 2 hmotnostní procenta mědi, činila $3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, finální koncentrace oxidu hlinitého byla $9,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ a finální koncentrace NaBH_4 byla $3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Kompozit oxidu hlinitého s nanočásticemi mědi obsahující 10 hmotnostních procent mědi byl připraven sonochemickou metodou stejným způsobem. Finální koncentrace chloridu měďnatého byla $1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, finální koncentrace oxidu hlinitého byla $9,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ a finální koncentrace NaBH_4 činila $1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

Stejně kompozity o stejné finální koncentraci byly připravovány chemickou redukcí stejným způsobem jako v předchozím případě.

3.3.3 Příprava Ag@TiO_2

Kompozit Ag@TiO_2 byl připraven smícháním 500 mg oxidu titaničitého s dusičnanem stříbrným, tak aby obsah stříbra v kompozitu byl 2 hmotnostní procenta. Byly použity tři formy TiO_2 ; rutil, anatas a P25. Jako redukční činidlo byl použit vodný roztok tetrahydridoboritanu sodného. Kompozit Ag@TiO_2 byl připravován chemickou redukcí i sonochemickou metodou za použití vodného roztoku amoniaku a bez použití vodného roztoku amoniaku. Finální koncentrace NaBH_4 činila $1,798 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Celkový objem disperze kompozitu byl 500 ml. U sonochemické metody byla sonikace nastavena na 30% intenzitu, sonikace probíhala 10 minut s pětiminutovými pulsy. Během sonikace byl po kapkách přidáván vodný roztok redukčního činidla.

V případě chemické redukce byla disperze kompozitu míchána po dobu 15 minut, kdy v prvních minutách byl po kapkách přidáván vodný roztok NaBH_4 . V obou případech byla disperze kompozitu centrifugována a třikrát pročištěna, následně převedena do Petriho misek a vysušena v sušičce při $60 \text{ }^\circ\text{C}$ do dalšího dne. Vzorky byly zaslány k fotokatalýze.

Dále byl připraven kompozit Ag@TiO_2 s hmotnostní koncentrací stříbra 2 a 10 % totožným postupem na oxidu titaničitém pro účely katalýzy, respektive pro konverzi oxidu uhličitého. V případě kompozitu s 2% hmotnostní koncentrací stříbra byla finální koncentrace dusičnanu stříbrného $1,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, oxidu titaničitého $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, a NaBH_4 $9,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. U kompozitu s 10% hmotnostní koncentrací stříbra byla finální

koncentrace dusičnanu stříbrného $9,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, oxidu titaničitého $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a NaBH_4 $4,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

3.3.4 Příprava Fe_3O_4 a Fe_2O_3

Ve 100 ml destilované vody bylo rozpuštěno 462 mg tetrahydrátu chloridu železnatého a 1,884 mg hexahydrátu chloridu železitého nebo 1,884 mg síranu železito amonného. Za intenzivního míchání byl ke směsí solí přidán roztok hydroxidu sodného o koncentraci $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Směs byla míchána po dobu 30 minut. Následně byla pevná fáze odseparovaná a několikrát promytá destilovanou vodou.

Fe_2O_3 byl připraven rozpuštěním 2 g hexahydrátu chloridu železitého ve 100 ml destilované vody. Za intenzivního míchání byl přidán vodný roztok hydroxidu sodného o koncentraci $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Disperze byla míchána po dobu 30 minut. Pevná fáze byla odseparována pomocí vnějšího magnetického pole magnetu a následně několikrát promytá destilovanou vodou.

3.3.5 Příprava $\text{Cu}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{Cu}@\text{Fe}_3\text{O}_4$

V případě laboratorně připraveného oxidu železitého a oxidu železnato-železitého byly tyto připravené oxidy smíchány s chloridem měďnatým, tak aby hmotnostní koncentrace mědi byla 10 %. Chlorid měďnatý byl připraven do 50 ml odměrné baňky, navážka chloridu měďnatého činila 132, 20 mg. Tato navážka byla převedena do odměrné baňky a doplněna po rysku destilovanou vodou. Takto připravený roztok byl smíchán s připravenými oxidy železa, ke kterým bylo přidáno 350 ml destilované vody. Kompozity byly připravovány sonochemickou metodou, kdy intenzita sonikátoru byla nastavena na 30 %. Sonikace probíhala 10 minut s dvousekundovými pulzy. Během sonikace bylo přidáváno k disperzi 50 ml redukčního činidla NaBH_4 po kapkách o koncentraci $9,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Finální koncentrace chloridu měďnatého byla $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a finální koncentrace oxidu činila $6,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v celkovém objemu 500 ml. Připravená disperze byla centrifugována, pročištěna a sušena jako v předchozích případech.

Kromě připravovaných oxidů železa byl také použit komerčně dostupný oxid železa, který byl připravován 5%, 10% a 20% hmotnostním obsahem mědi. Finální koncentrace redukčního činidla v případě 5% hmotnostní koncentrace mědi činila $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ finální koncentrace chloridu měďnatého byla $7,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a koncentrace oxidu železa byla

$6,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, u 10% hmotnostní koncentrace mědi byla finální koncentrace NaBH_4 $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, chloridu měďnatého $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a oxidu železitého $6,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a při 20% hmotnostní koncentraci mědi byla finální koncentrace NaBH_4 $3,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, chloridu měďnatého $3,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a oxidu železitého $6,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

3.3.6 Příprava Pd@Fe₂O₃

Nanočástice palladia na oxidu hlinitém byly připraveny smícháním 500 mg oxidu železitého s 350 ml destilované vody. Za míchání byl přidán roztok chloridu palladnatého, který byl připraven do 100ml odměrné baňky. Navážka chloridu palladnatého byla 91,67 mg. Navážka byla převedena do odměrné baňky, která byla částečně doplněna destilovanou vodou. Do roztoku byly přidány 2 ml koncentrované kyseliny dusičné z důvodu špatné rozpustnosti chloridu palladnatého ve vodě. Po rozpuštění byla odměrná baňka doplněna po rysku. Roztok byl postupně přidávám k disperzi oxidu železitého. Kompozit nanočástic palladia a oxidu železitého byl připraven pouze sonochemickou metodou. Jako redukční činidlo se používal NaBH_4 . Intenzita ultrazvuku byla jako v předchozích případech nastavena na 30 %. Během sonikace bylo k disperzi oxidu železitého a palladia přidáváno 50 ml NaBH_4 po kapkách o koncentraci $8,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Sonikace probíhala 10 minut s dvousekundovými pulzy. Po sonikaci byla disperze opět centrifugována, pročištěna a vysušena jako v předchozích případech. Finální koncentrace NaBH_4 byla $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, oxidu železitého $6,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a chloridu palladnatého $1,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v celkovém objemu 500 ml.

4. Výsledky a diskuse

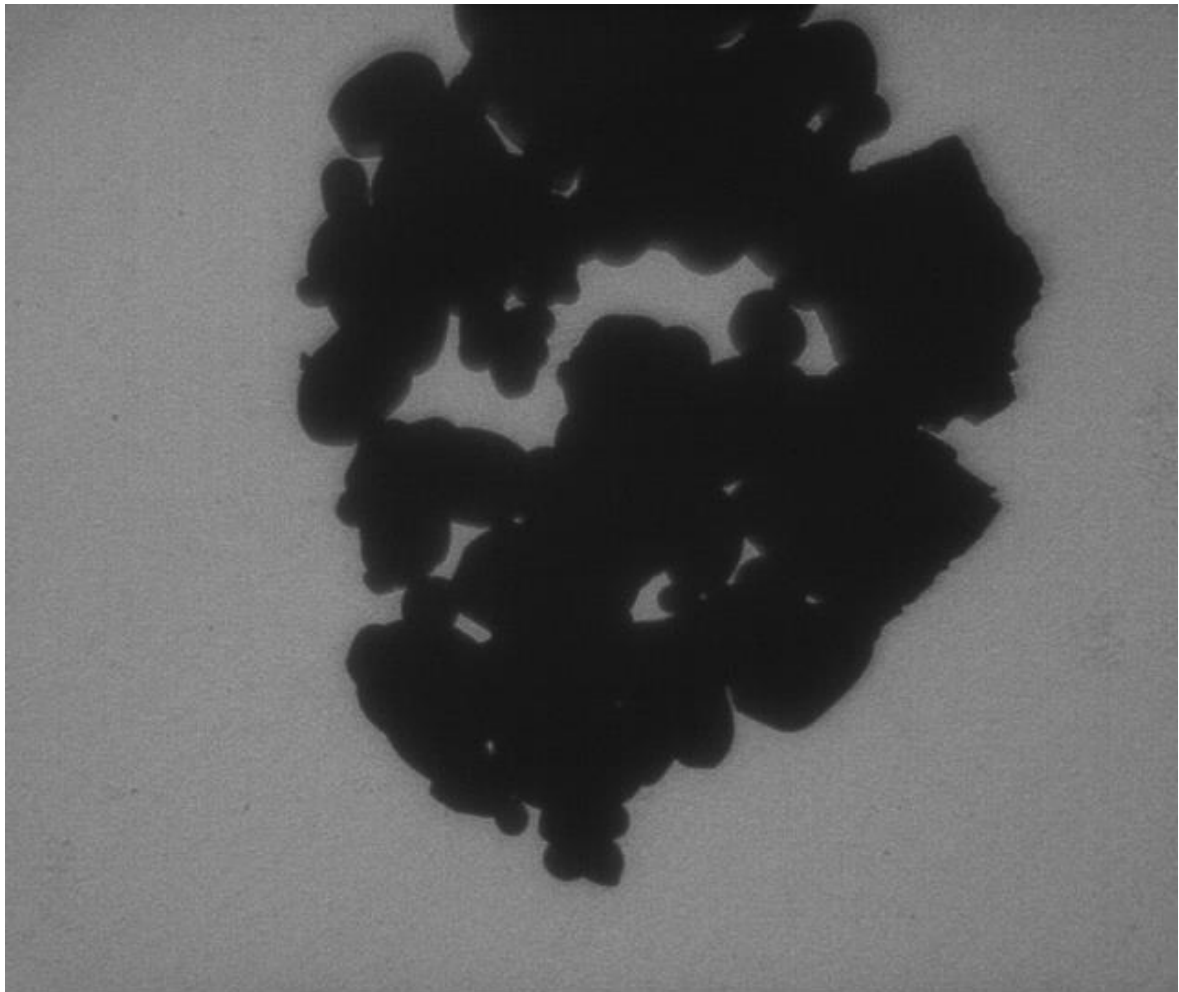
4.1 Cu@TiO₂

Byla připravena disperze kompozitu Cu@TiO₂ s 2% a 10% obsahem mědi za použití redukčního činidla NaBH₄ chemickou redukcí a sonochemickou metodou. Kompozit s 10% obsahem mědi, který byl připraven sonochemickou metodou, byl použit jako katalyzátor pro konverzi CO₂. U všech připravených kompozitů byl stanoven procentuální obsah mědi v kompozitu metodou AAS.

Tabulka 1: Stanovený procentuální obsah mědi v připravených kompozitech metodou AAS

	2 %	10 %
Cu@TiO₂ (chemická redukce)	0,48	2,78
Cu@TiO₂ (sonochemická metoda)	0,52	-

Metodou AAS bylo zjištěno, že dochází jen k malému záchytu kovu v kompozitu, a to nezávisle na způsobu přípravy. Teoreticky stanovený procentuální obsah kovu byl 2 % a 10 %. V případě kompozitu Cu@TiO₂ s 2% obsahem mědi se skutečný obsah mědi v kompozitu pohyboval okolo 0,5 %, v případě kompozitu Cu@TiO₂ s 10% obsahem mědi byl obsah kovu okolo 3%.

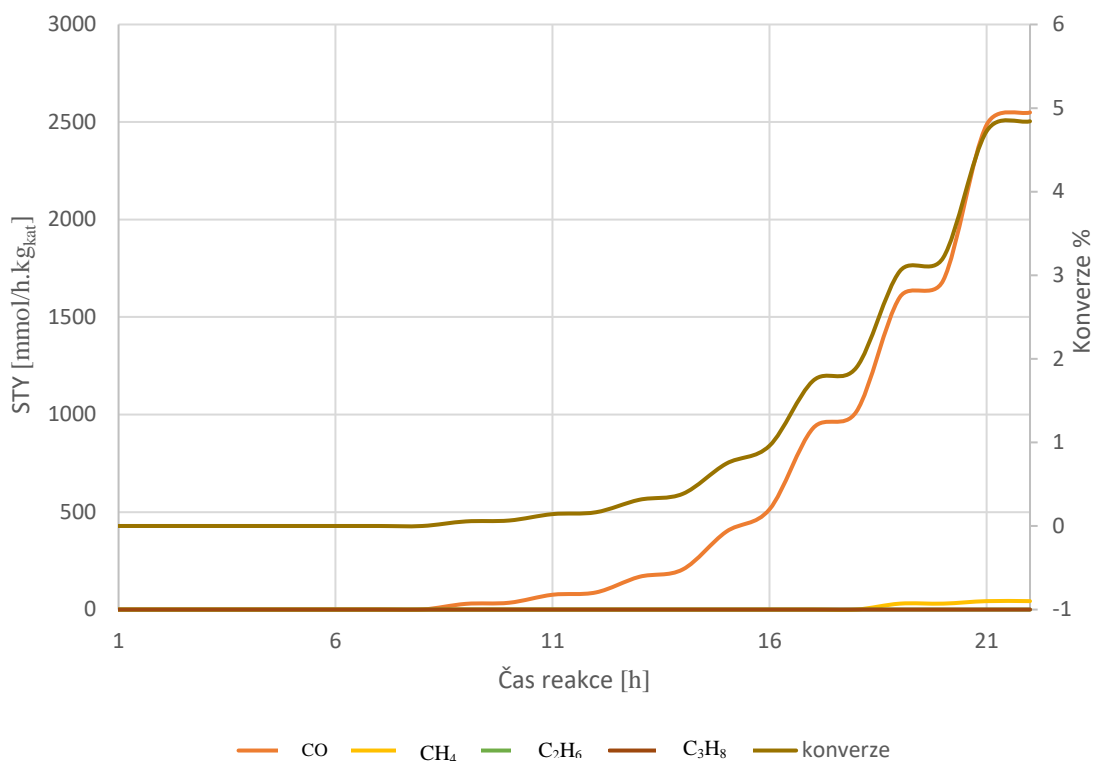


└── 200 nm

FOV 2705 nm

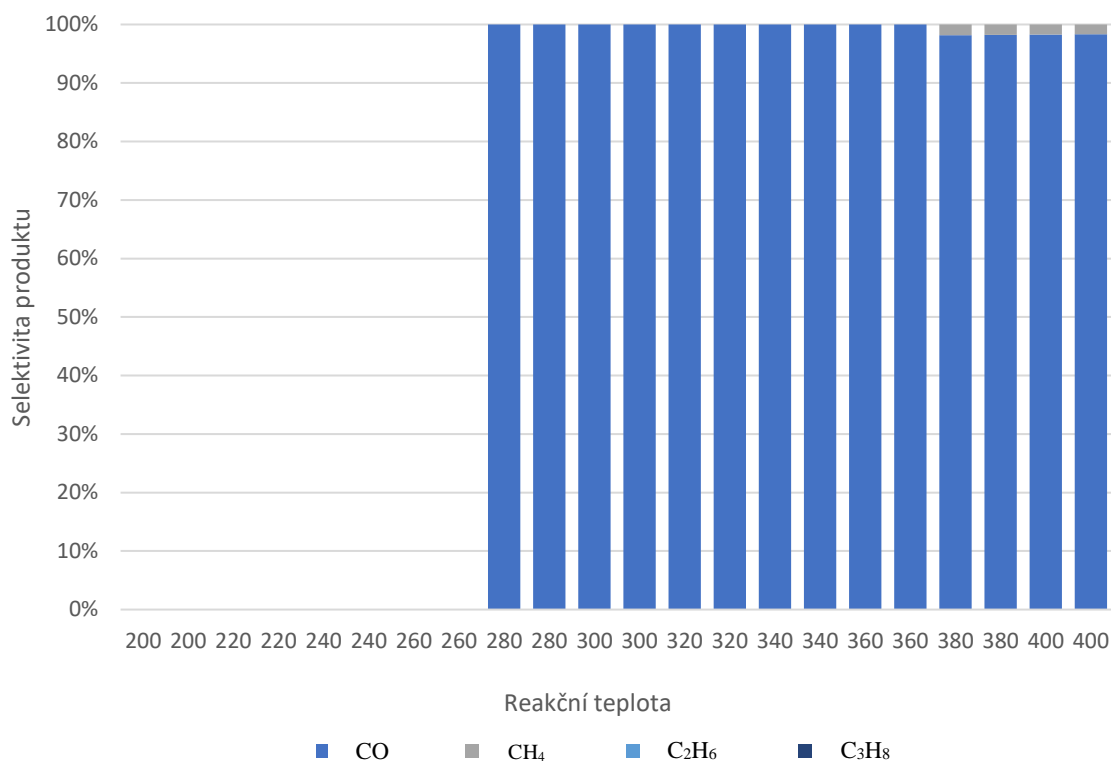
LVEM5D

Obr. 4: Nanočástice mědi na oxidu titaničitém pořízené elektronovou transmisí mikroskopií



Obr. 5: Grafické vyjádření množství produktu (STY) a konverze v závislosti na čase reakce pro kompozit Cu@TiO₂ s 10% obsahem mědi připravený sonochemickou metodou redukčním činidlem NaBH₄

Konverze probíhala v reaktoru po dobu 23 hodin s 300 mg připraveného kompozitu Cu@TiO₂ s 10% obsahem mědi. Teplota byla, co dvě hodiny zvyšována o 20 °C stupňů, pohybovala se tady v rozsahu od 200 do 400 °C. Jak je patrné z obrázku 5, konverze vzhledem k množství oxidu uhličitého nebyla moc vysoká, kdy konverze byla pod 5 %. Docházelo k přeměně oxidu uhličitého na oxid uhelnatý, a to až od deváté hodiny reakce.



Obr. 6: Závislost selektivity produktů na reakční teplotě pro kompozit Cu@TiO₂ s 10% obsahem mědi

Z obrázku 6 je možné vyčíst závislost selektivity produktu Cu@TiO₂ na reakční teplotě probíhající reakce. Je zřejmé, že připravený kompozit Cu@TiO₂ s 10% obsahem mědi je selektivním katalyzátorem pro oxid uhelnatý, kdy jeho selektivita, jakožto produktu byla od 280 °C téměř vždy 100 %. Při vyšších teplotách (380 a 400 °C) začal vznikat v minimálním množství i methan, kdy se jeho selektivita pohybovala okolo 2 %.

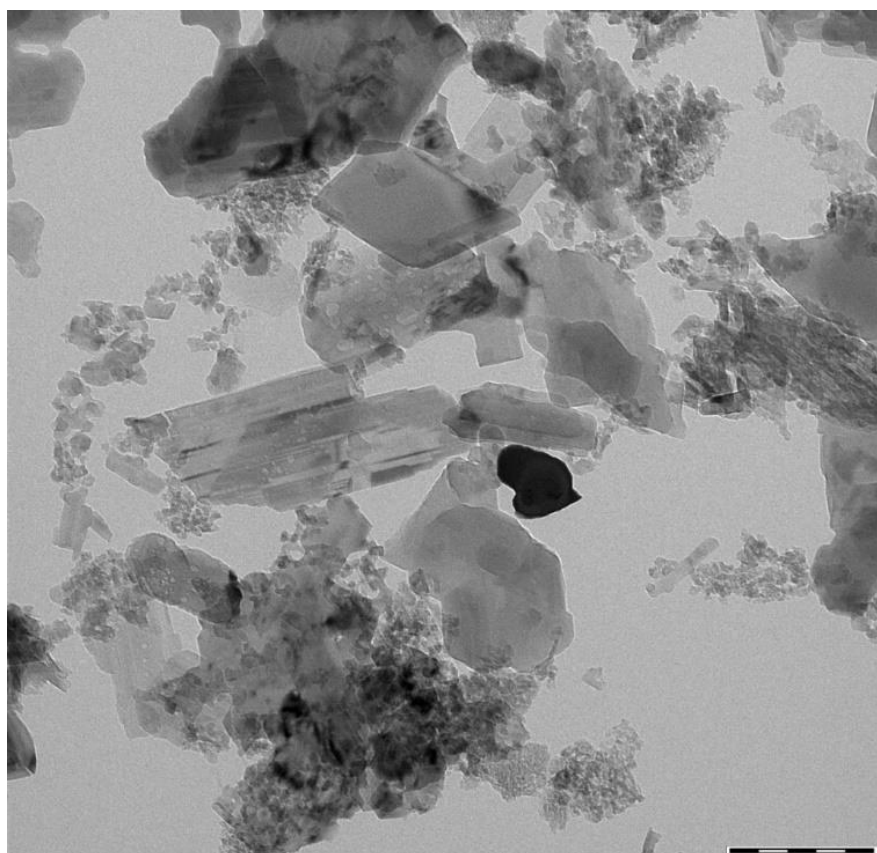
4.2 Cu@Al₂O₃

Byla připravena disperze kompozitu Cu@Al₂O₃ s 2% a 10% obsahem mědi za použití vodného roztoku NaBH₄ jako redukčního činidla. Kompozit byl připravován sonochemickou metodou. Jeden ze vzorků byl pro porovnání záchytu připravován chemickou redukcí.

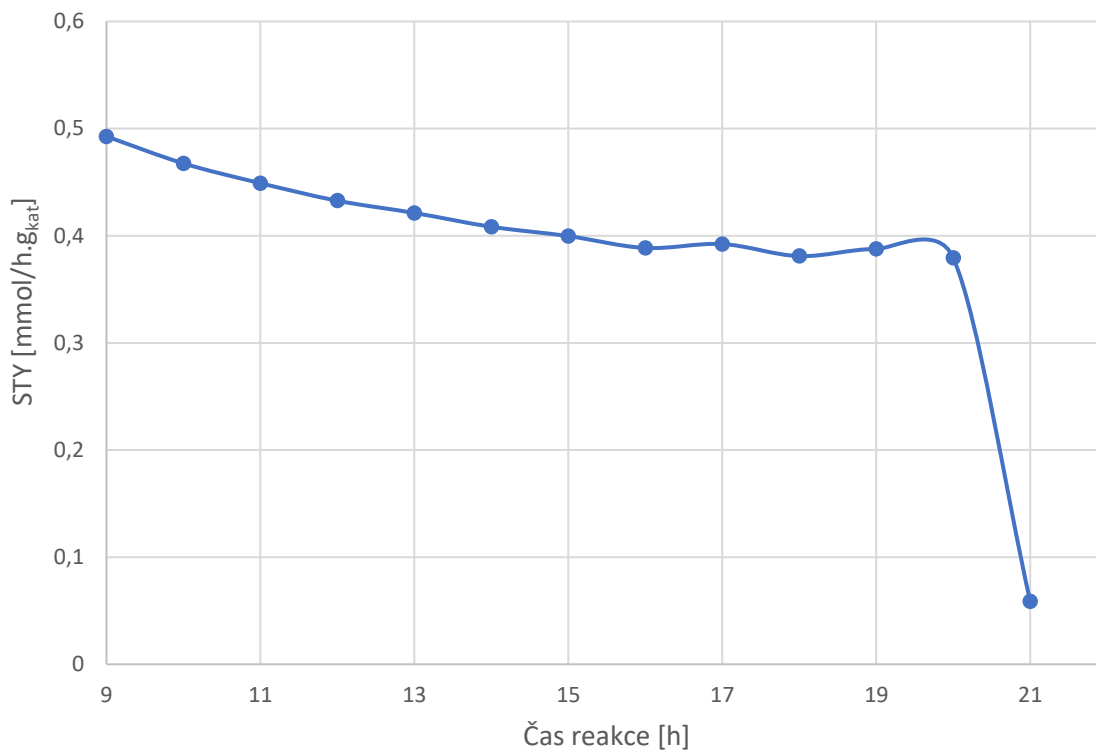
Připravené kompozity byly charakterizovány metodou AAS pro určení skutečného procentuálního obsahu mědi v připravovaných kompozitech.

Tabulka 2: Stanovený procentuální obsah mědi v připravených kompozitech metodou AAS

Kompozit	Záchyt v %
CuAl ₂ O ₃ (nano) 10 %	7,19
CuAl ₂ O ₃ (nano) 2 %	1,80
CuAl ₂ O ₃ (mikro) 2 %	0,28



Obr. 7: Nanočástice mědi na oxidu hlinitém připravovány chemickou redukcí pořízen transmissní elektronovou mikroskopií



Obr. 8: Graf závislosti množství produktu (STY) na času reakce pro oxid uhelnatý při použití kompozitu Cu@Al₂O₃

Jak je patrné z obrázku 8, při použití kompozitu Cu@Al₂O₃ neprobíhala téměř žádná konverze, a to ani na oxid uhelnatý. Pro konverzi bylo použito 300 mg katalyzátoru. Konverze probíhala 22 hodin, od osmé hodiny byla data zaznamenávána plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem. Teplota byla téměř po celou dobu reakce stanovena na 300 °C. Jako plyn byla použita směs helia, vodíku a oxidu uhličitého v poměru 12:6:2 ml/min.

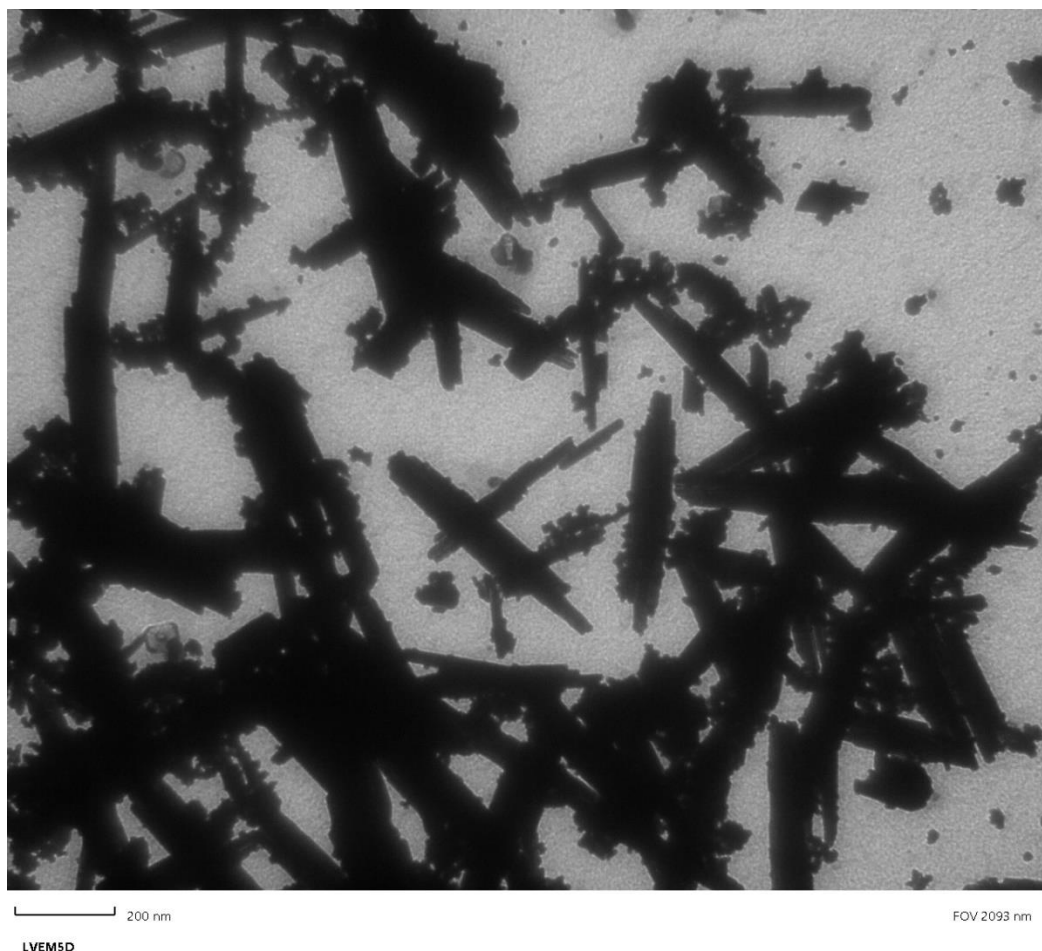
4.3 Cu@Fe₂O₃, Cu@Fe₃O₄

Byly připraveny disperze kompozitů Cu@Fe₂O₃, Cu@Fe₃O₄ s 10% obsahem mědi sonochemickou metodou na laboratorně připravených oxidech železa, dle postupů uvedených v postupech. Zachycený obsah mědi v kompozitu Cu@Fe₂O₃ byl stanoven metodou AAS.

Tabulka 3: Stanovený procentuální obsah mědi v připravených kompozitech metodou AAS

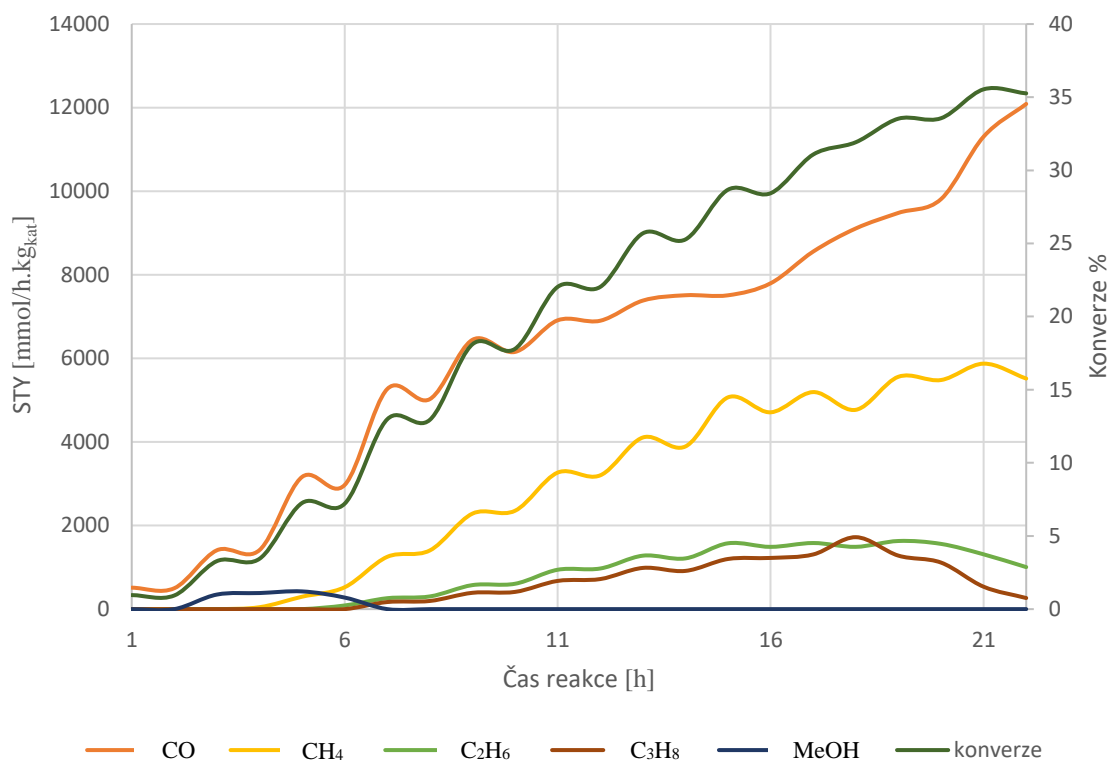
Kompozit	10 %
Cu@Fe ₃ O ₄	10,26

Vyšší obsah kovu v kompozitu byl zřejmě způsoben experimentální chybou.



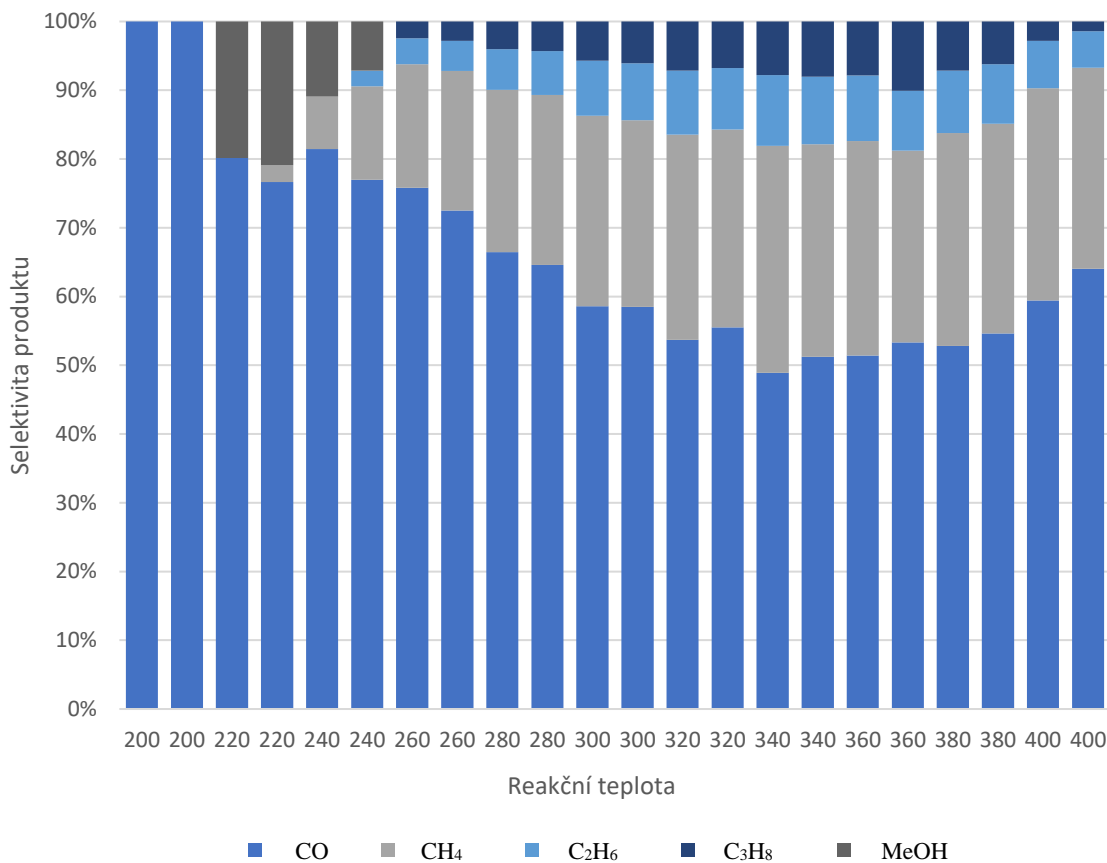
Obr. 9: Nanočástice mědi na laboratorně připravovaném oxidu železitém s 10% obsahem mědi pořízené transmisí elektronovou mikroskopií

Pro konverzi byl zvolen kompozit Cu@Fe₂O₃



Obr. 10: Grafické znázornění množství produktů (STY) a konverze na čase reakce pro kompozit Cu@Fe₂O₃ s 10% obsahem mědi

Konverze probíhala v reaktoru po dobu 23 hodin s 300 mg připraveného kompozitu Cu@Fe₂O₃ s 10% obsahem mědi. Oxid železitý byl laboratorně připraven. Jak je patrné z obrázku 10, docházelo k přeměně oxidu uhličitého na methan, oxid uhelnatý, ethan a propan. Konverze byla okolo 35 procent.

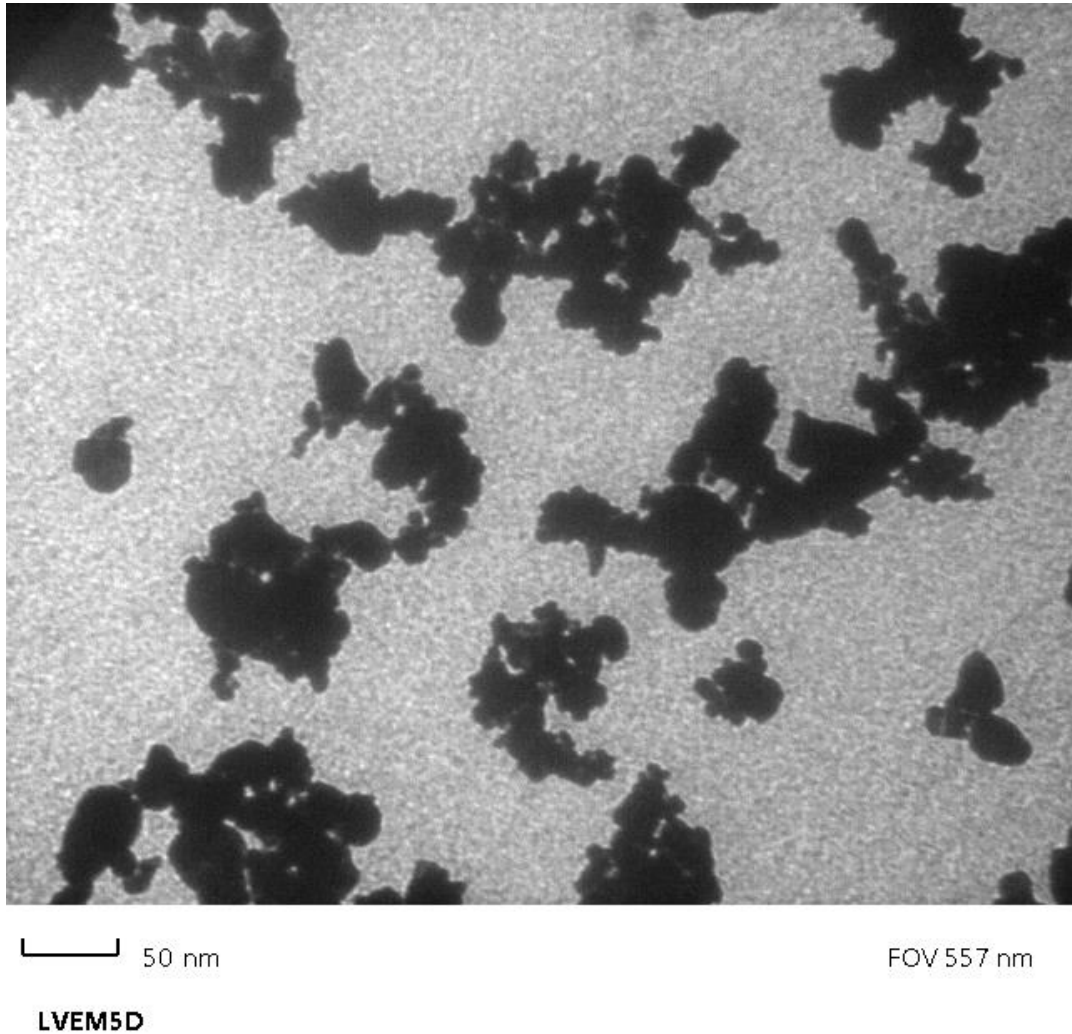


Obr. 11: Závislost selektivity produktů na reakční teplotě pro kompozit Cu@Fe₂O₃ s 10% obsahem mědi

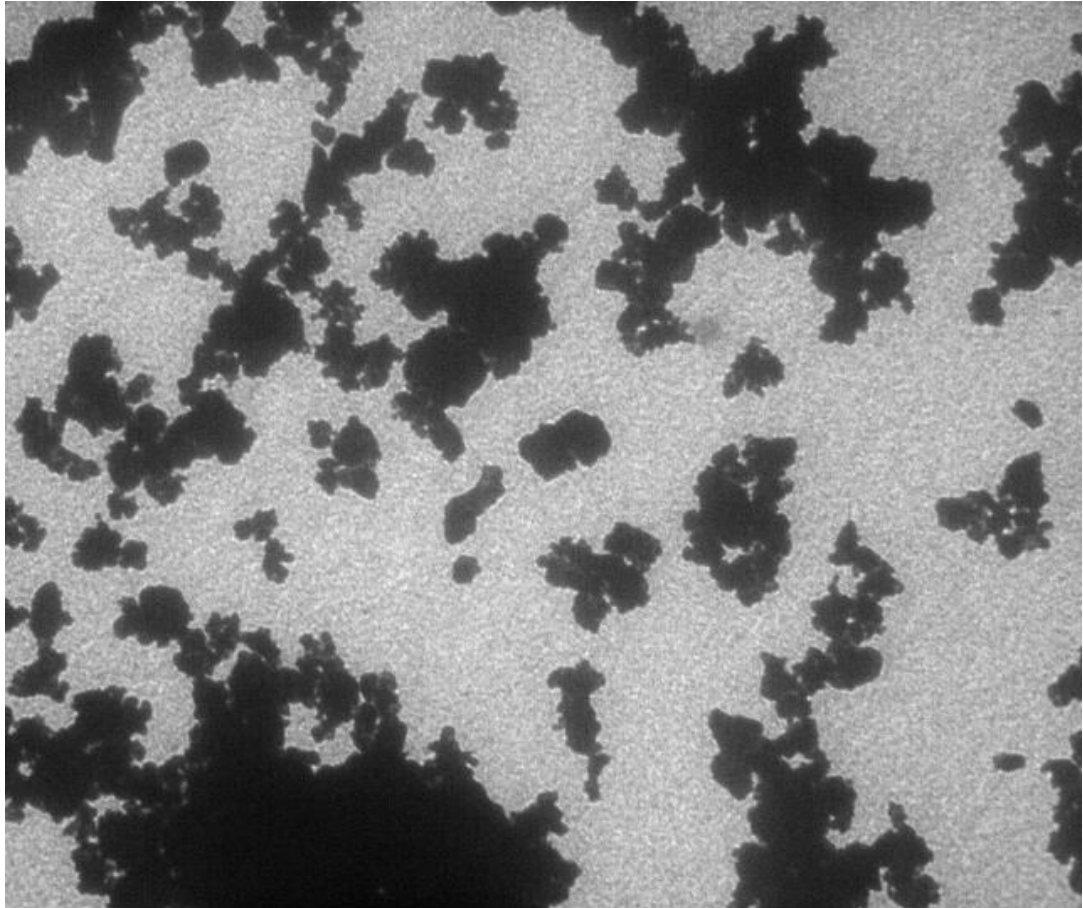
Teplota reakce se pohybovala v rozmezí 200 až 400 °C, přičemž teplota byla co dvě hodiny zvyšována o 20 °C. Z obrázku 11 je patrné, že při nižších teplotách docházelo také ke konverzi oxidu uhličitého na methanol. Při teplotě 220 °C se selektivita produktu methanolu pohybovala okolo 20 % vůči všem vzniklým produktům, při teplotě 240 °C byla již jen v rozmezí 5-10%. Při vyšších teplotách než 240 °C ke vzniku methanolu již nedocházelo. Od teploty 240 °C docházelo k tvorbě methanu, jehož množství se po teplotu 300 °C zvyšovalo. Při vyšších teplotách bylo jeho množství přibližně stejné. Od teploty 260 °C se vytvářel také ethan a propan. Nejlepší selektivita pro ethan a propan byla při teplotách 340 a 360 °C. Při teplotě 340 °C pak byla nejnižší selektivita k oxidu uhelnatému a vznikalo nejvíce jiných produktů (methan, ethan, propan).

4.4 Cu@Fe₂O₃

Byla připravena disperze kompozitu Cu@Fe₂O₃ s komerčně dostupným Fe₂O₃ s 5%, 10% a 20% obsahem mědi. Kompozit byl připravován sonochemickou metodou za použití NaBH₄ jakožto redukčního činidla.



Obr. 12: Nanočástice mědi na oxidu železitém s 10% obsahem mědi pořízené transmisní elektronovou mikroskopií

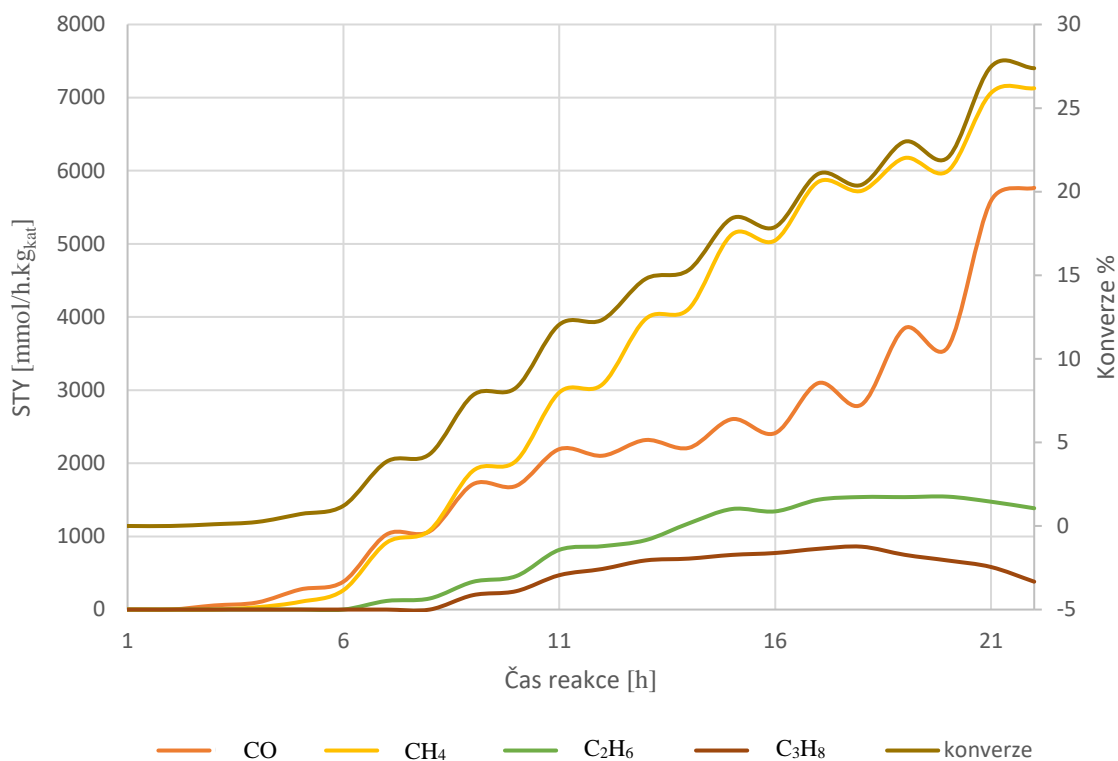


└── 50 nm

FOV 644 nm

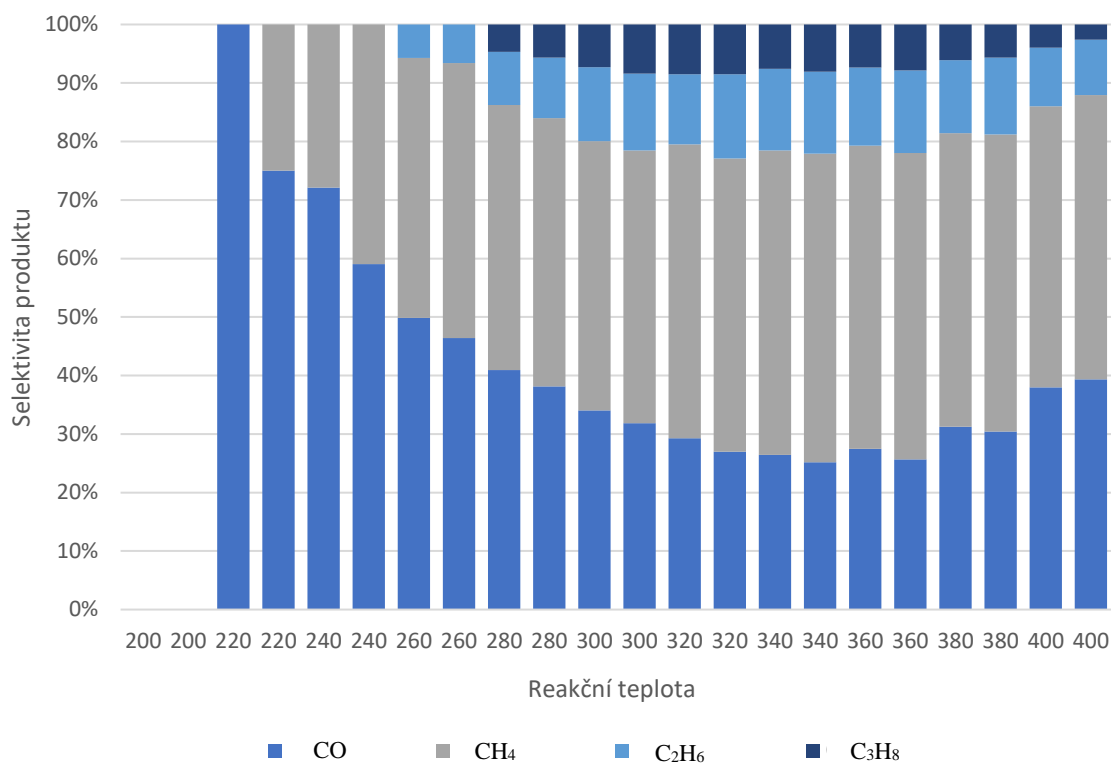
LVEM5D

Obr. 13: Nanočástice mědi na oxidu železitém s 20% obsahem mědi pořízené transmisí elektronovou mikroskopií



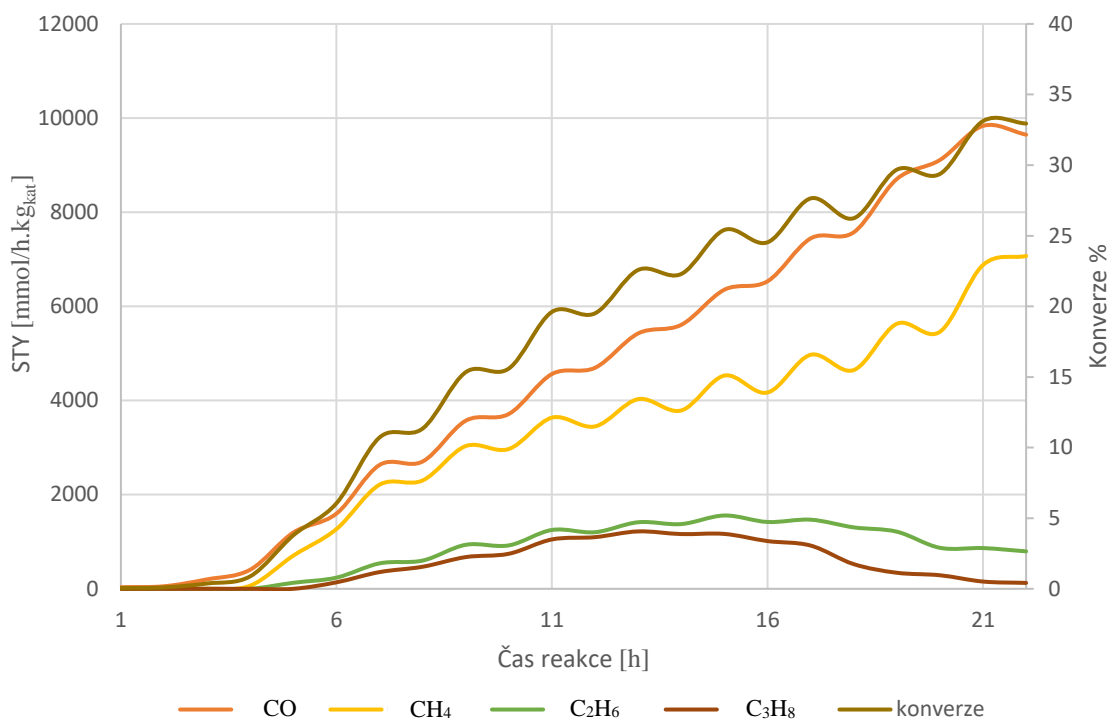
Obr. 14: Grafická závislost množství produktů (STY) a konverze na čase reakce pro kompozit Cu@Fe₂O₃ s 20% obsahem mědi

Konverze probíhala v mikroreaktoru po dobu 23 hodin s 300 mg připraveného kompozitu Cu@Fe₂O₃ s 20% obsahem mědi. Jak je patrné z obrázku 14, docházelo k přeměně oxidu uhličitého na methan, oxid uhelnatý, ethan a propan. Konverze byla okolo 20 procent.



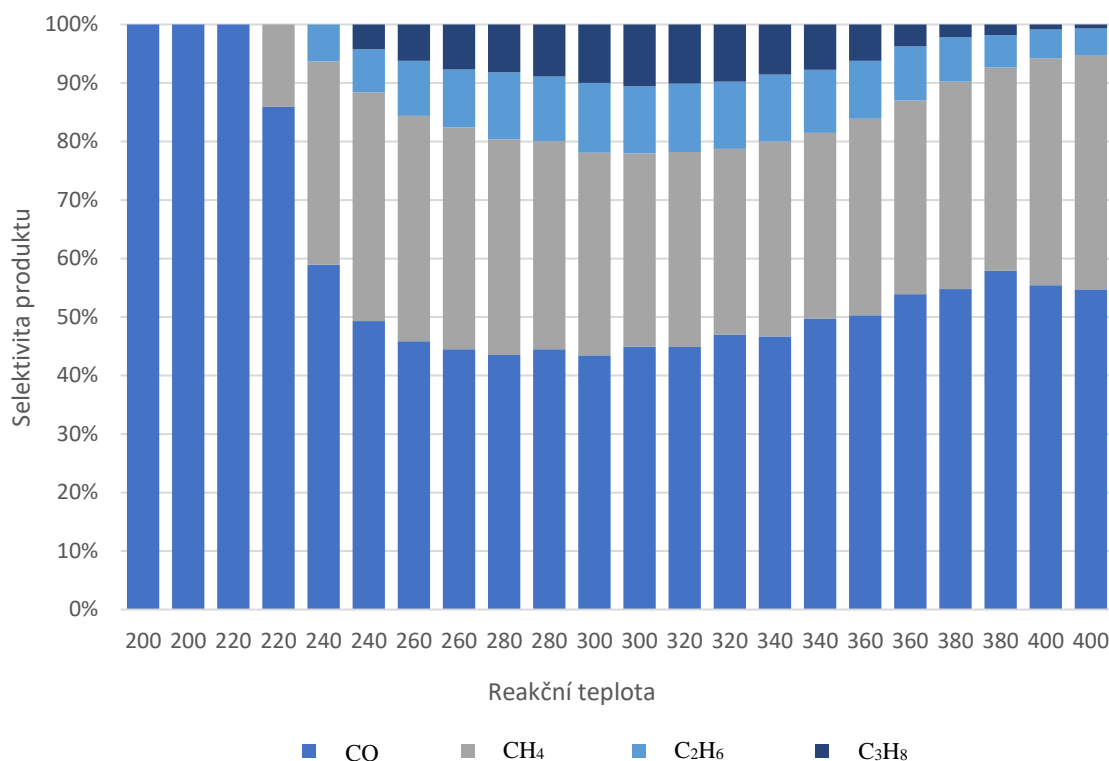
Obr. 15: Závislost selektivity produktů na reakční teplotě pro kompozit Cu@Fe₂O₃

V případě kompozitu Cu@Fe₂O₃ s 20% obsahem mědi a s použitým komerčně dostupným Fe₂O₃ nedocházelo při nižších teplotách na rozdíl při použití Cu@Fe₂O₃ (laboratorně připravovaný Fe₂O₃) s 10% obsahem mědi, ke vzniku methanolu. Methan byl ve větší míře než v případě Fe₂O₃ s 10% obsahem mědi, tvořen již od teploty 220 °C, kdy byla jeho selektivita okolo 20 %. Při vyšších teplotách byla konverze na methan více méně stejná. K přeměně na ethan a propan docházelo od teploty 280 °C, přičemž nejlepší selektivita ethanu a propanu byla za teploty 340 a 360 °C. Co se týče přeměny na ethan a propan, jeví se Cu@Fe₂O₃ s 20% obsahem mědi jako nejlepší katalyzátor.



Obr. 16: Grafická závislost množství produktů (STY) a konverze na čase reakce pro kompozit Cu@Fe₂O₃ s 10% obsahem mědi

Konverze probíhala za stejných podmínek jako v předchozím případě. Jak je vidět z obrázku 16, docházelo také k přeměně na oxid uhelnatý, methan, ethan a propan. Konverze na oxid uhelnatý byla okolo 30 %, tedy o něco vyšší, než tomu bylo v případě použití kompozitu Cu@Fe₂O₃ s 20% obsahem mědi. V případě methanu je však konverze horší, než tomu bylo v případě druhého kompozitu. U kompozitu Cu@Fe₂O₃ s 10% obsahem mědi se konverze pohybuje okolo 20 %, v případě kompozitu Cu@Fe₂O₃ s 20% obsahem mědi je konverze na methan přes 25 %.



Obr. 17: Závislost reakční teploty na selektivě produktu pro oxid uhelnatý, methan, ethan a propan pro kompozit Cu@Fe₂O₃ s 10% obsahem Cu

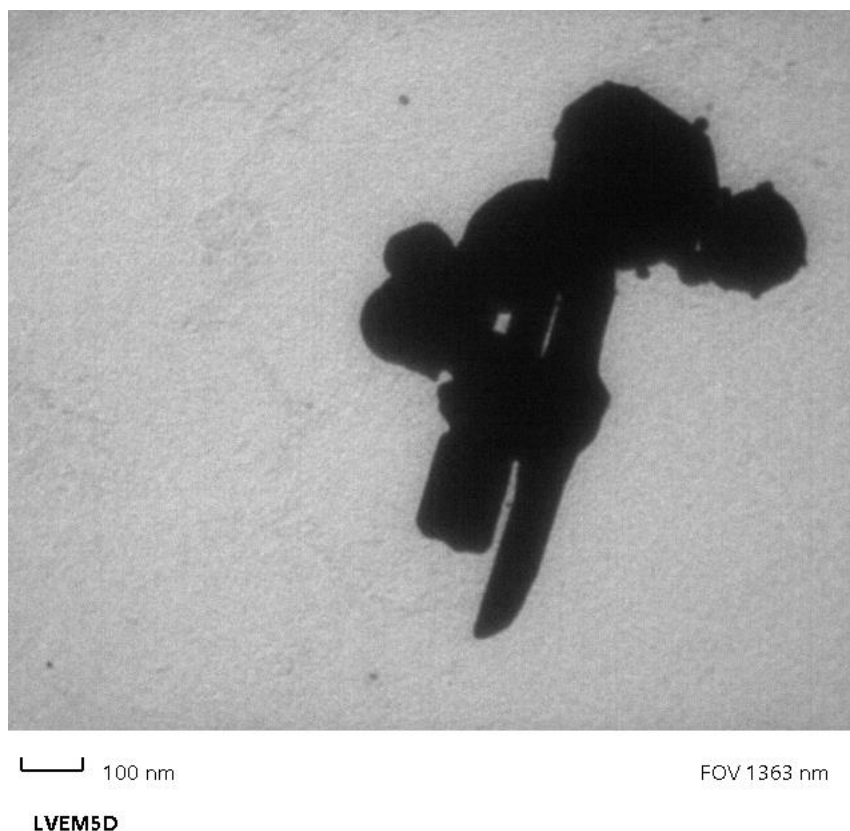
V případě kompozitu Cu@Fe₂O₃ s 10% obsahem mědi, jak je vidět na obrázku 17, nedocházelo při nižších teplotách ke vzniku methanolu, jako tomu bylo u kompozitu Cu@Fe₂O₃, kdy byl Fe₂O₃ laboratorně připravován. Ke vzniku methanu docházelo od teploty 220-240 °C, respektive od třetí hodiny probíhající reakce. Jeho selektivita jakožto produktu se pohybovala od přibližně 13 do 40 procent. Selektivita pro produktu ethan a propan téměř odpovídá selektivě při použití kompozitu Cu@Fe₂O₃, který byla laboratorně připravován. V tomto případě mají ethan a propan nejlepší selektivitu v rozmezí teplot 320 a 340 °C. Co se týče celkové přeměny oxidu uhličitého na produkty, nejlepším katalyzátorem je kompozit Cu@Fe₂O₃ s 20% obsahem mědi.

4.5 Ag@TiO₂

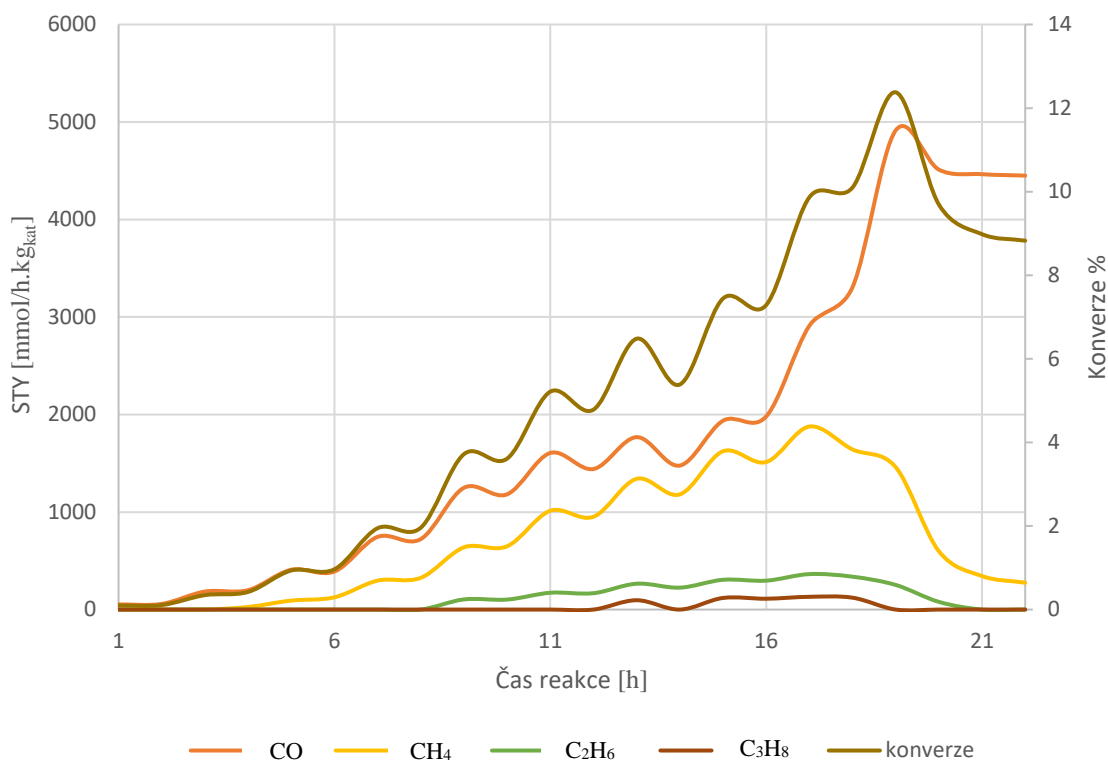
Dále byly připravovány kompozity na komerčně dostupném oxidu titaničitém s 2% a 10% obsahem stříbra sonochemickou metodou a chemickou redukcí za použití redukčního činidla NaBH₄. Pro konverzi CO₂ byl použit kompozit Ag@TiO₂ s 10% obsahem stříbra, který byl připraven sonochemickou metodou.

Tabulka 4: Stanovený procentuální obsah stříbra v připravených kompozitech oxidu titanu metodou AAS

TiO ₂	2 %	10 %
Ag@TiO ₂ (sonochemická metoda)	0,47	8,08
Ag@TiO ₂ (chemická redukce)	0,49	8,19

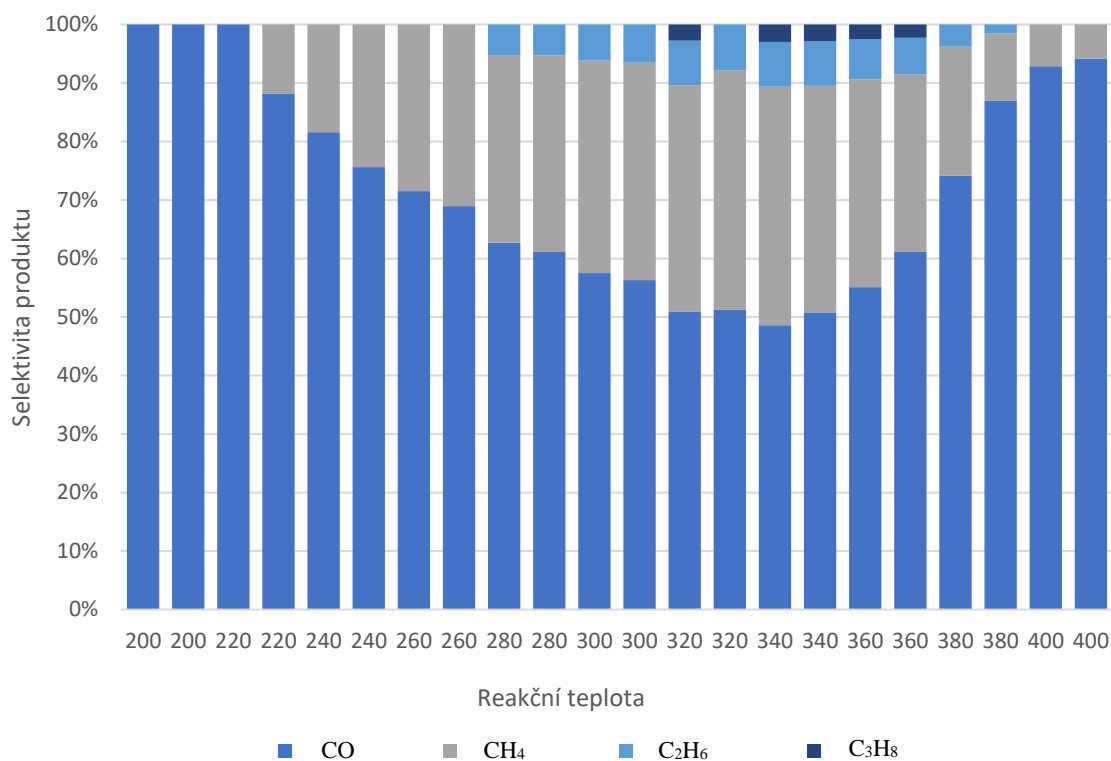


Obr. 18: Nanočástice stříbra na oxidu titaničitém pořízené transmisí elektronovou mikroskopií



Obř. 19: Grafická závislost množství produktů (STY) a konverze na čase reakce pro kompozit Ag@TiO₂ s 10% obsahem mědi

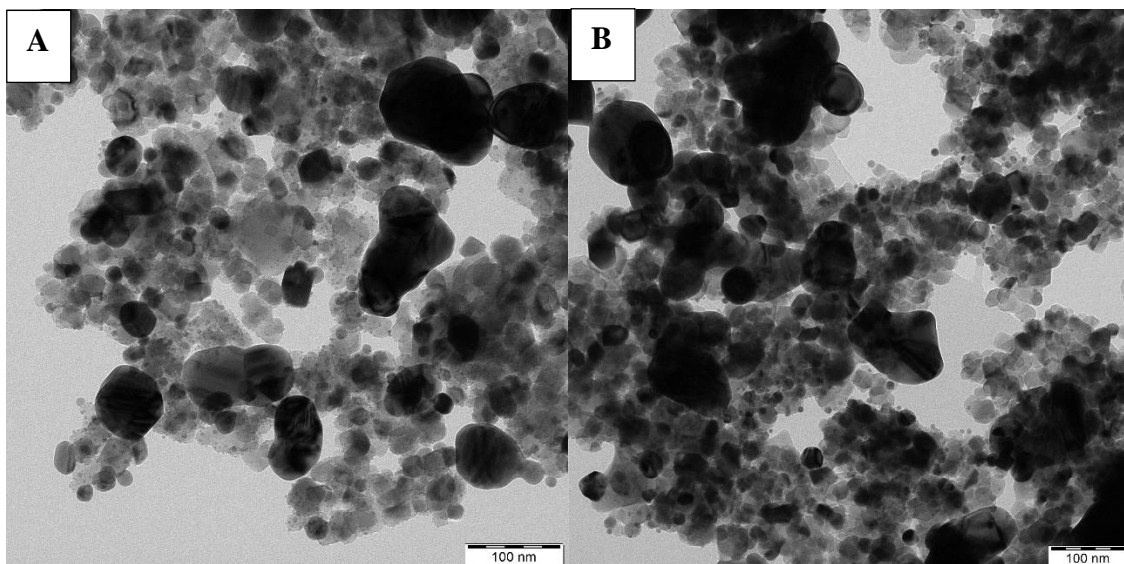
Konverze probíhala v mikroreaktoru po dobu 23 hodin s 300 mg připraveného kompozitu Ag@TiO₂ s 10% obsahem stříbra. Jak je patrné z obrázku 19, docházelo k přeměně oxidu uhličitého na metan, oxid uhelnatý, ethan a propan. Konverze se pohybovala okolo 8 procent.



Obr. 20: Závislost selektivity produktů na reakční teplotě pro kompozit Ag@TiO₂ s 10% obsahem stříbra připravený sonochemickou metodou

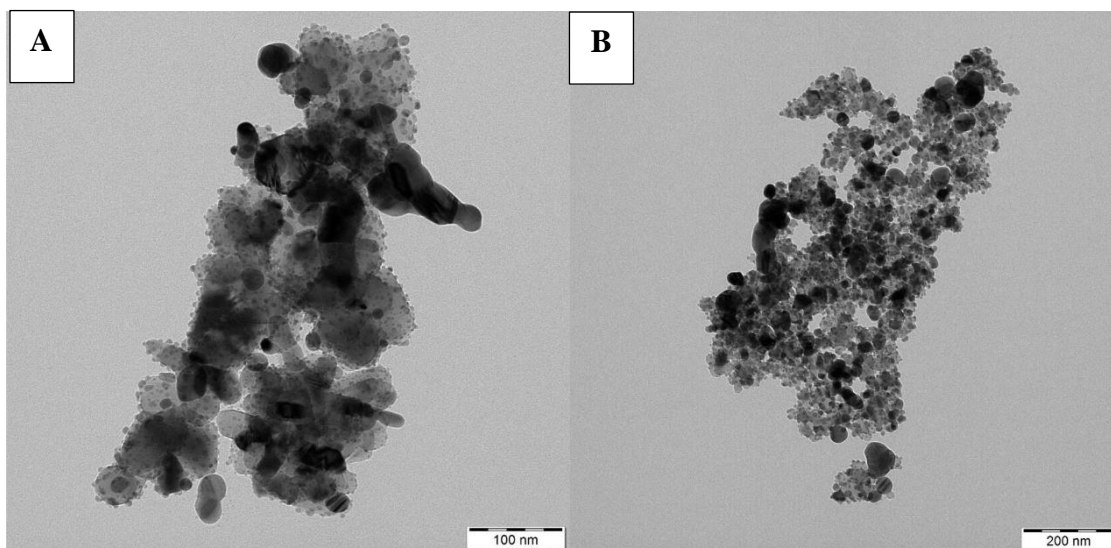
Z obrázku 20 je patrné, že selektivita kompozitu je nejvyšší k oxidu uhelnatému a následně methanu. Ke vzniku methanu docházelo od čtvrté hodiny reakce při teplotě 220 °C a vznikal až do konce probíhající reakce. Jeho selektivita byla u většiny teplot okolo 35 procent. Od teploty 280 °C po teplotu 400 °C můžeme vidět, že docházelo ke vzniku ethanu, kdy se jeho selektivita pohybovala okolo 5-10 procent. K jeho vzniku tedy docházelo od deváté hodiny reakce. Ke vzniku propanu došlo od třinácté hodiny reakce, od teploty 320 °C. Jeho selektivita se během většiny zbývajících teplot pohybovala okolo tří procent.

Dále byla připravena disperze kompozitu Ag@TiO_2 s 2% a 10% obsahem stříbra. Byly použity modifikace TiO_2 , anatas a rutil, a dále forma oxidu titaničitého P25. Disperze kompozitů byly připravovány s použitím a bez použití vodného roztoku amoniaku. Připravené kompozity byly charakterizovány transmisí elektronovou mikroskopií a absorpční atomovou spektroskopií.



Obr. 21: A: Ag@TiO_2 (anatas) za použití amoniaku

B: Ag@TiO_2 (anatas) bez použití amoniaku



Obr. 22: A: Ag@TiO_2 (rutil) za použití amoniaku

B: Ag@TiO_2 (rutil) bez amoniaku

Tabulka 5: Stanovený procentuální obsah stříbra v připravených kompozitech oxidu titanu metodou AAS

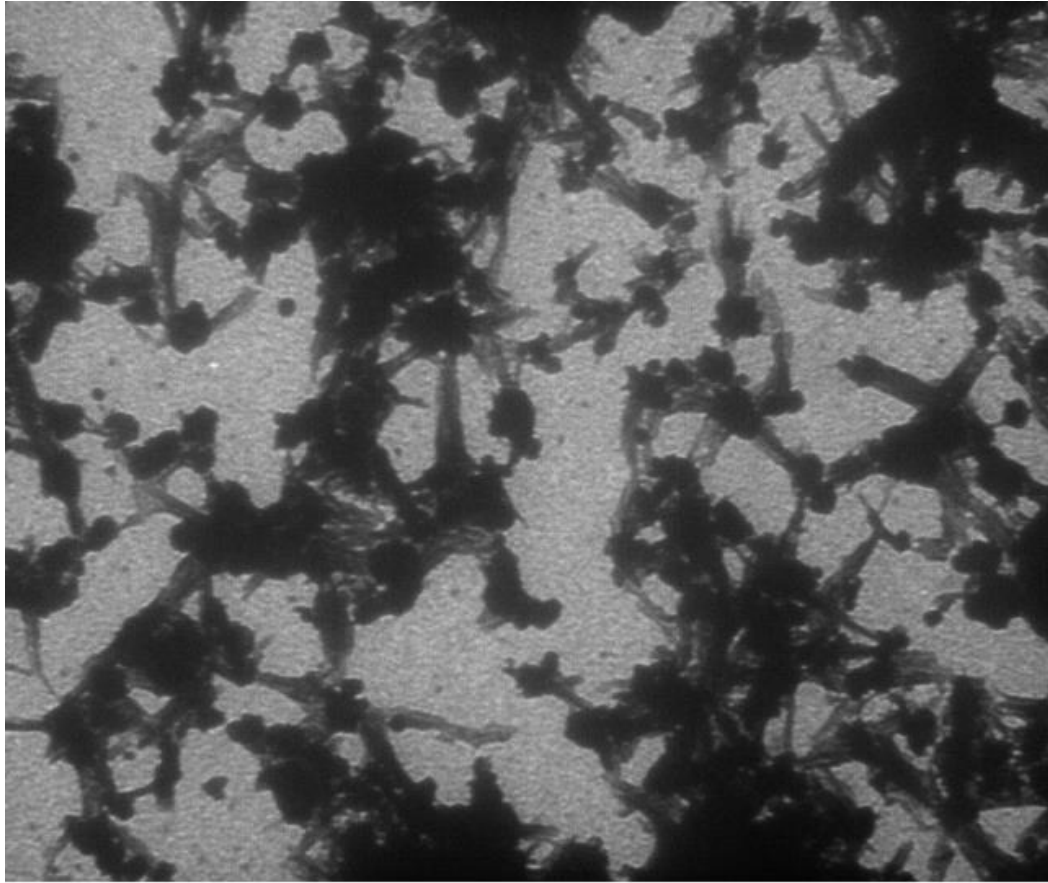
TiO₂	2 %	10 %
Anatas	0,97	6,30
Rutil	-	7,80
P25	1,60	3,46

4.6 Pd@Fe₂O₃

Byla připravována disperze kompozitu Pd@Fe₂O₃ s 10% obsahem palladia. Kompozit byl připravován sonochemickou metodou za použití redukčního činidla NaBH₄. Pro přípravu byl použit komerčně dostupný oxid železitý. Připravený kompozit byl dále charakterizován transmisí elektronovou mikroskopií a absorpční atomovou spektroskopií.

Tabulka 6: Stanovený procentuální obsah palladia v připraveném kompozitu Pd@Fe₂O₃ metodou AAS.

	10 %
Pd@Fe₂O₃	5,25



└── 50 nm

FOV 718 nm

LVEM5D

Obr. 22: Nanočástice palladia na oxidu železitém pořízené transmisní elektronovou mikroskopií

5. Závěr

Cílem práce byla příprava nanočástic mědi a palladia a jejich kompozitů s částicemi oxidů kovů pro konverzi oxidu uhličitého. Byly připraveny kompozity nanočástic mědi s oxidem titaničitým, oxidem hlinitým a oxidem železitým, kdy byl použit oxid železitý komerčně dostupný a oxid železitý laboratorně připravovaný. Dále byly připraveny kompozity nanočástic stříbra s oxidem titaničitým pro konverzi oxidu uhličitého a kompozity nanočástic stříbra s oxidem titaničitým, kdy byly použity dvě modifikace oxidu titaničitého anatas a rutil a forma oxidu titaničitého P25, kdy se jednalo o směs anatasu a rutilu. Tyto kompozity byly připravovány pro fotokatalýzu a v současné době jsou ještě v procesu na AV ČR. Dále byl připraven kompozit nanočástic palladia s oxidem železitým, který je komerčně dostupný.

Konverze u kompozitu nanočástic mědi s oxidem hlinitým nebyla dobrá. Docházelo pouze k přeměně oxidu uhličitého na oxid uhelnatý ve velmi malém množství. O něco lépe konverze probíhala u kompozitu nanočástic mědi s oxidem titaničitým, kdy vznikal oxid uhelnatý ve větším množství a v minimálním množství se za těch nejvyšších teplot vyskytoval i methan. V případě kompozitu nanočástic stříbra na oxidu titaničitém, dopadla konverze lépe, než tomu bylo u kompozitu s nanočásticemi mědi na oxidu titaničitém. Mimo již zmíněné produkty oxid uhelnatý a methan, se objevovali také jiné uhlovodíky, a to ethan a propan.

Nejlépe konverze dopadla u kompozitu nanočástic mědi s oxidem železitým (komerčně dostupný), který obsahoval 20 % kovu v kompozitu. U tohoto katalyzátoru byla nejnižší selektivita k oxidu uhelnatému a vznikalo tedy větší množství jiných produktů, jako byl methan, ethan a propan. V případě stejného kompozitu s 10% obsahem mědi v kompozitu byla selektivita k oxidu uhelnatému větší, nicméně i tak docházelo ke konverzi oxidu uhličitého na methan, ethan a propan. U kompozitu s nanočásticemi mědi a oxidem železitým (laboratorně připravovaný) s 10% obsahem mědi v kompozitu docházelo navíc při nižších teplotách k tvorbě methanolu, kdy selektivita produktu methanolu se pohybovala okolo 20 % při teplotě 220 °C a okolo 5-10 % při teplotě zvýšené o 20 °C. Mimo jiné docházelo také ke vzniku dalších produktů jako při použití kompozitu nanočástic mědi s oxidem železitým (komerčně dostupný) s 20 a 10% obsahem mědi. Z pohledu tvorby methanolu je lepším katalyzátorem kompozit nanočástic mědi s oxidem železitým, který byl připraven laboratorně, na druhou stranu z pohledu konverze oxidu uhličitého na jiné

produkty je lepším katalyzátorem kompozit nanočástic mědi s oxidem železitým, který byl zakoupen, kdy je selektivita produktů vůči oxidu uhelnatému nejnižší a vůči ostatním produktům nejvyšší.

6. Summary

The aim of this thesis was preparation of copper and palladia nanoparticles and their composites with selected metal oxide for carbon dioxide conversion. Composites of copper nanoparticles with titanium dioxide, alumina and iron oxide were prepared, using commercially available iron oxide and synthesised iron oxide. Composites of silver nanoparticles with titanium dioxide were prepared for the conversion of carbon dioxide. Furthermore, composites of silver nanoparticles with titanium dioxide were prepared, using two modifications of titanium dioxide anatase and rutile, and a form of titanium dioxide P25, which is a mixture of anatase and rutile. These composites are meant for photocatalysis experiments that are currently performed at the AV ČR. Furthermore, a composite of palladium nanoparticles with commercially available iron oxide, was prepared.

The conversion of the composite of copper nanoparticles with alumina was not good. Only a very small amount of carbon dioxide was transformed to carbon monoxide. The conversion was slightly better for the composite of copper nanoparticles with titanium dioxide, where carbon monoxide was formed in larger amounts and minimal amounts of methane were also present at the highest temperatures. In the case of the composite of silver nanoparticles on titanium dioxide, the conversion was better than in the case of the composite with copper nanoparticles on titanium dioxide. Besides the already mentioned products (carbon monoxide and methane), other hydrocarbons appeared, namely ethane and propane.

The conversion was best with the composite of copper nanoparticles with iron oxide (commercially available), which contained 20% of the metal in the composite. This catalyst had the lowest selectivity for carbon monoxide, thus produced other products as well such are methane, ethane, and propane. In the case of the same composite with additional 10% copper content, the selectivity to carbon monoxide was greater, however, carbon dioxide was converted to methane, ethane, and propane. In addition, the composite with copper nanoparticles and iron oxide (laboratory prepared) with 10% copper content in the composite formed methanol at lower temperatures, where the selectivity of the methanol product was around 20% at 220 °C and about 5-10% at temperatures increased by 20 °C. Besides these products, other have also been formed, as was the case for the composite of copper nanoparticles with iron oxide (commercially available) with 20 and 10% copper content. Concerning methanol formation, the better catalyst is a composite of copper nanoparticles

with synthesized iron oxide. On the other hand, from the point of view of acquiring other conversion products, the better catalyst is a composite of copper nanoparticles with commercial iron oxide, as its product selectivity towards coal is the lowest and towards other products the highest.

7. Reference

1. ARAKAWA, H., J.-L. DUBOIS a K. SAYAMA. Selective conversion of CO₂ to methanol by catalytic hydrogenation over promoted copper catalyst. *Energy Conversion and Management*. 1992, **33**(5-8), 521-528, ISSN 01968904. DOI: 10.1016/0196-8904(92)90051-W
2. JIANG, X., KOIZUMI N., GUO X. a SONG C.. Bimetallic Pd–Cu catalysts for selective CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, **170-171**, 173-185, ISSN 09263373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.01.010
3. CHINCHEN G.C., DENNY P.J., PARKER D.G., et al. Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants. *Applied Catalysis*. 1987, **30**(2), 333-338. ISSN 01669834. DOI:10.1016/S0166-9834(00)84123-8
4. BOWKER M., et al. The mechanism of methanol synthesis on copper/zinc oxide/alumina catalysts. *Journal of Catalysis*. 1988, **109**(2), 263-273 ISSN 00219517. DOI: 10.1016/0021-9517(88)90209-6
5. WEIGEL J., KOEPEL R.A., BAIKER A. et al. Surface Species in CO and CO₂ Hydrogenation over Copper/Zirconia: On the Methanol Synthesis Mechanism. *Langmuir*. 1996, **12**(22), 5319-5329. ISSN 0743-7463. DOI:10.1021/la9506990
6. SIEGEL J., STAZSEK, M., V. Š. (2014). Nanočástice ušlechtilých kovů připravené v kapalinách. *Chemické Listy*, 1112, 1102–1112.
7. MAZUMDER V., LEE Y. at al. Recent Development of Active Nanoparticle Catalysts for Fuel Cell Reactions. *Advanced Functional Materials*. 2010, **20**(8), 1224-1231, ISSN 1616301X. DOI:10.1002/adfm.200902293
8. Měď. In: *Wikipedia: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/M%C4%9B%C4%8F>
9. CHEN Z. et al. Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo. *Toxicology letters*, 2006, 163.2: 109-120. ISSN 03784274. DOI: 10.1016/j.toxlet.2005.10.003
10. GARITAONANDIA J., INSAUSTI M, GOIKOLEA E., et al. Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the

- Magnetism by Element Selective Techniques. *Nano Letters*. 2008, **8**(2), 661-667, ISSN 1530-6984. DOI:10.1021/nl073129g
11. PRUCEK R., KILIANOVÁ M.. *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2013. ISBN 978-80-244-3752-1.
 12. ZHANG J., LIU J., PENG Q., WANG X., LI Y. Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors. *Chem. Mater.* 2006, **18**, 867–871
 13. GAWANDE Manoj B., GOSWAMI A., FELPIN F., et al. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical Reviews*. 2016, **116**(6), 3722-3811. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00482
 14. GAWANDE, MANOJ B., GOSWAMI A., FELPIN F-X., et al. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical Reviews* . 2016, **116**(6), 3722-3811 . ISSN 0009-2665. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00482
 15. ZHU H., ZHANG C., YIN Y.. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*. 2004, **270**(3-4), 722-728. ISSN 00220248. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2004.07.008
 16. DHAS N. A., RAJ C. P., GEDANKEN A. Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 1998, **10**(5), 1446-1452, ISSN 0897-4756. DOI: 10.1021/cm9708269
 17. LAM E., CORRAL-PÉREZ J., LARMIER K., et al, CO₂ Hydrogenation on Cu/Al₂O₃: Role of the Metal/Support Interface in Driving Activity and Selectivity of a Bifunctional Catalyst. *Angewandte Chemie*. 2019, **131**(39), 14127-14134. ISSN 0044-8249. DOI: 10.1002/ange.201908060
 18. VINCENT M., DUVAL R.E., ARTEMANN P. et al. Contact killing and antimicrobial properties of copper. *Journal of Applied Microbiology*. 2018, **124**(5), 1032-1046. ISSN 1364-5072. DOI:10.1111/jam.13681
 19. NIKITENKOV N. et al. *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*. InTech, 2017. ISBN 978-953-51-3003-1. DOI:10.5772/63326
 20. JILANI A., OTHMAN M. H. D., ANSARI M. O., et al. Structural and optical characteristics, and bacterial decolonization studies on non-reactive RF sputtered Cu–ZnO@graphene based nanoparticles thin films. *Journal of Materials Science*. 2019, **54**(8), 6515-6529. ISSN 0022-2461. DOI:10.1007/s10853-019-03343-9

21. RATHOD P. B., CHAPPA S, KUMAR K. S. A., et al. Poly(ethylenimine) functionalized magnetic nanoparticles for sorption of Pb, Cu, and Ni: potential application in catalysis. *Separation Science and Technology*. 2019, **54**(10), 1588-1598. ISSN 0149-6395. DOI:10.1080/01496395.2018.1520731
22. ELEMIKE E. E., ONWUDIWE D. C. a SINGH M. Eco-friendly Synthesis of Copper Oxide, Zinc Oxide and Copper Oxide–Zinc Oxide Nanocomposites, and Their Anticancer Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020, **30**(2), 400-409. ISSN 1574-1443. DOI:10.1007/s10904-019-01198-w
23. NAYAK S., SAHOO B. a KHASTGIR D. Flexible Nanocomposites Comprised of Poly(dimethylsiloxane) and High-Permittivity TiO₂ Nanoparticles Doped with La³⁺/Cu⁺ for Dielectric Applications. *ACS Applied Nano Materials* . 2019, **2**(7), 4211-4221. ISSN 2574-0970. DOI:10.1021/acsanm.9b00668
24. AULAKH M. K., KAUR S., PAL B. et al. Morphological influence of ZnO nanostructures and their Cu loaded composites for effective photodegradation of methyl parathion. *Solid State Sciences* . 2020, **99**. ISSN 12932558. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2019.106045
25. PENG T., YAN Q., et al. The Influence of Cu/Fe Ratio on the Tribological Behavior of Brake Friction Materials. *Tribology Letters*. 2018, **66**(1). ISSN 1023-8883. DOI:10.1007/s11249-017-0961-2
26. LUO J., CUI J., WANG Y., et al. Metal-organic framework-derived porous Cu₂O/Cu@C core-shell nanowires and their application in uric acid biosensor. *Applied Surface Science*. 2020, **506**. ISSN 01694332. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.144662
27. LESO V., IAVICOLI I., Palladium Nanoparticles: Toxicological Effects and Potential Implications for Occupational Risk Assessment. *International Journal of Molecular Sciences*. 2018, **19**(2). ISSN 1422-0067. DOI: 10.3390/ijms19020503
28. DEMEL J., ČEJKA J., ŠTĚPNIČKA P., Palladiové nanočástice v katalýze spojovacích reakcí. *Chemické listy* .2009, **2009**(Vol 103 No 2 (2009)), 145-153.
29. XIONG Y., XIA Y., Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium. *Advanced Materials*. 2007, **19**(20), 3385-3391. ISSN 09359648. DOI: 10.1002/adma.200701301

30. ZHANG H., JIN M., XIONG Y. et al. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. *Accounts of Chemical Research* 2013, **46**(8), 1783-1794.. ISSN 0001-4842. DOI: 10.1021/ar300209w
31. QAZI F., HUSSAIN Z., TAHIR M. N., Advances in biogenic synthesis of palladium nanoparticles. *RSC Advances*. 2016, **6**(65), 60277-60286.. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/C6RA11695G
32. BONET F, DELMAS V., GRUGEON S., et al. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol. *Nanostructured Materials*. 1999, **11**(8), 1277-1284, ISSN 09659773. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00419-5.
33. YATES M. D., CUSICK R. D., LOGAN B.E., Extracellular Palladium Nanoparticle Production using *Geobacter sulfurreducens*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2013, **1**(9), 1165-1171 ISSN 2168-0485. . DOI: 10.1021/sc4000785.
34. DEPLANCHE K., CALDELARI I., MIKHEENKO I. P., et al. Involvement of hydrogenases in the formation of highly catalytic Pd(0) nanoparticles by bioreduction of Pd(II) using *Escherichia coli* mutant strains. *Microbiology*. 2010, **156**(9), 2630-2640. ISSN 1350-0872. DOI: 10.1099/mic.0.036681-0
35. QAZI F., HUSSAIN Z., TAHIR M. N. Advances in biogenic synthesis of palladium nanoparticles. *RSC Advances*. 2016, **6**(65), 60277-60286. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/C6RA11695G
36. KVÍTEK L., Nanočástice stříbra v laboratoři i v životě obyčejného člověka. Dostupné z: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/14/kvitek.pdf>
37. MURPHY M. et al, Current Development of Silver Nanoparticle Preparation, Investigation, and Application in the Field of Medicine. *Journal of Nanomaterials*, **2015**, 1-12
38. ZHANG G. et al, Synthesis of silver nanoparticles and antibacterial property of silk fabrics treated by silver nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*, **2014**, 9, 216
39. QUANG H., NGUYEN V. O., LE A-T., et al: Silver nanoparticles *Nanosci. Nanotechnol* . 4 033001). *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* . 2018, **9**(4). ISSN 2043-6262. DOI:10.1088/2043-6254/aad12b
40. K. ABOU EL-NOUR et al, *Synthesis and applications of silver nanoparticles*. *Arabian Journal of Chemistry*, **2010**, **3**(3), 135-140
41. VOJTĚCH D. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-600-1. (str 152-168)

42. *Mechanika kompozitních materiálů 2.*, přepřac. vyd. V Plzni: Západočeská univerzita, 2008 . ISBN 978-80-7043-689-9.
43. BOCCUZZI, F., A. CHIORINO, G. MARTRA, M. GARGANO, N. RAVASIO a B. CARROZZINI. Preparation, Characterization, and Activity of Cu/TiO₂ Catalysts. I. Influence of the Preparation Method on the Dispersion of Copper in Cu/TiO₂. *Journal of Catalysis*. 1997, **165**(2), 129-139 . ISSN 00219517. DOI:10.1006/jcat.1997.1475
44. YAMASHITA, H., H. NISHIGUCHI, N. KAMADA, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts. *Research on Chemical Intermediates*. 1994, **20**(8), 815-823. ISSN 0922-6168. DOI:10.1163/156856794X00568
45. KONSTANTINOOU, Ioannis K a Triantafyllos A ALBANIS. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, **49**(1), 1-14 . ISSN 09263373. DOI:10.1016/j.apcatb.2003.11.010
46. NI, Dawei, Haiyan SHEN, Huiqiao LI, Ying MA a Tianyou ZHAI. Synthesis of high efficient Cu/TiO₂ photocatalysts by grinding and their size-dependent photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*. 2017, **409**, 241-249. ISSN 01694332. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.03.046
47. GONZÁLEZ-GARCÍA, Samuel, Aída HAMDAN-PARTIDA, Emma Elisa ORTIZ ISLAS et al. Cytotoxic Activity of Cu/TiO₂ Nanoparticles on Uterine-Cervical Cancer Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* . 2020, **20**(12), 7289-7298. ISSN 1533-4880. DOI:10.1166/jnn.2020.18740
48. BOUKHA Z., AYASTUY J. L., IGLESIAS-GONZÁLEZ A., PEREDA-AYO B. et al. New copper species generated on Cu/Al₂O₃-based microreactors for COPROX activity enhancement. *International Journal of Hydrogen Energy* . 2015, **40**(23), 7318-7328. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.054
49. GREDIG S. V., KOEPEL R., BAIKER A.. Comparative study of synthesis of methylamines from carbon oxides and ammonia over Cu/Al₂O₃. *Catalysis Today* . 1996, **29**(1-4), 339-342. ISSN 09205861. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00301-0
50. LAM E., CORRAL-PÉREZ J. J., LARMIER K., et al. CO₂ Hydrogenation on Cu/Al₂O₃: Role of the Metal/Support Interface in Driving Activity and Selectivity

- of a Bifunctional Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*. 2019, **58**(39), 13989-13996. ISSN 1433-7851. DOI:10.1002/anie.201908060
51. LIU H., HUANG Z., KANG H., et al. Selective hydrogenolysis of biomass-derived furfuryl alcohol into 1,2- and 1,5-pentanediol over highly dispersed Cu-Al₂O₃ catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 2016, **37**(5), 700-710. ISSN 18722067. DOI:10.1016/S1872-2067(15)61080-4
52. RAMOS R., GRIGOROPOULOS A., PERRET N., et al. Selective conversion of 5-hydroxymethylfurfural to cyclopentanone derivatives over Cu-Al₂O₃ and Co-Al₂O₃ catalysts in water. *Green Chemistry*. 2017, **19**(7), 1701-1713. ISSN 1463-9262. DOI:10.1039/C7GC00315C
53. SIMKIN D.J., BERNHEIM R.A., Mossbauer study of the magnetic field dependence of the spin flop in α -Fe₂O₃ near the Morin transition, *Physical Review*. 1967, **153**(2), 621-623. ISSN 0031-899X. DOI:10.1103/PhysRev.153.621
54. GARCIA D., PICASSO G., HIDALGO P., et al, Sensors based on Ag-loaded hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for methyl mercaptan detection at room temperature, *Analytical Chemistry Research*. 2017, **12**, 74-81. ISSN 22141812. DOI:10.1016/j.ancr.2016.12.001
55. SAKURAI S., NAMAI A. HASHIMOTO K. et al, First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases (g/ ϵ /b/a-phase), *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 18299e18303
56. TEJA A.S., KOH P.Y., Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2009, **55**(1-2), 22-45. ISSN 09608974. DOI:10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003
57. RAJESH U., CHINNA V., PAVAN S., et al. Copper NPs supported on hematite as magnetically recoverable nanocatalysts for a one-pot synthesis of aminoindolizines and pyrrolo[1,2-a]quinolines. *RSC Advances*. 2016, **6**(4), 2935-2943. ISSN 2046-2069. DOI:10.1039/C5RA20718E
58. FILICE M., a PALOMO J. M., Cascade Reactions Catalyzed by Bionanostructures. *ACS Catalysis*. 2014, **4**(5), 1588-1598. ISSN 2155-5435. DOI:10.1021/cs401005y
59. LASSOUED A., LASSOUED M.S., DKHIL B., et al. Structural, optical and morphological characterization of Cu-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized through co-precipitation technique. *Journal of Molecular Structure*. 2017, **1148**, 276-281. ISSN 00222860. DOI:10.1016/j.molstruc.2017.07.051

60. MISHAL M., ALONIZAN N.H., HJIRI M., et al. *Preparation of iron oxide nanoparticles doped with divalent metal: Application for heavy metal removal from waste water*. In: 2019, s. 030009-. DOI:10.1063/1.5117040
61. Syvinski, W.; McCarthy, G. North Dakota State University, Fargo, ND, ICDD Grant-in-Aid, 1990
62. Cornel, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions and Uses*; VCH: Weinheim, 1996
63. RAJPUT S., SINGH L.P., PITTMAN C. U., et al. Lead (Pb^{2+}) and copper (Cu^{2+}) remediation from water using superparamagnetic maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP). *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017, **492**, 176-190. ISSN 00219797. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.095
64. Nakatani, Y.; Matsuoka, M. Effects of Sulfate Ion on Gas Sensitive Properties of $\alpha-Fe_2O_3$ Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1982, **21**(Part 2, 12), L758-L760. ISSN 0021-4922. DOI: 10.1143/JJAP.21.L758
65. MOHANRAJ K., SIVAKUMAR G. Synthesis of $\gamma-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 and Copper Doped Fe_3O_4 Nanoparticles by Sonochemical Method. *Sains Malaysiana*. 2017, **46**(10), 1935-1942. ISSN 01266039. DOI: 10.17576/jsm-2017-4610-32
66. ZHOU S. M., LOU S.Y., WANG Y.Q., Preparation of Cu-doped $\gamma-Fe_2O_3$ nanowires with high coercivity by chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*. 2011, **26**(13), 1634-1638. ISSN 0884-2914. DOI:10.1557/jmr.2011.129
67. POREDDY R., GARCÍA-SUÁREZ E.J., RIISAGER A., Silver nanoparticles supported on alumina—a highly efficient and selective nanocatalyst for imine reduction. *Dalton Trans*. 2014, **43**(11), 4255-4259. ISSN 1477-9226. DOI:10.1039/C3DT52499J
68. YE S., HOU Y., ZHU R. et al. *Synthesis and Photoluminescence Enhancement of Silver Nanoparticles Decorated Porous Anodic Alumina*. 2011, **27**(2), 165-169. ISSN 10050302. DOI:10.1016/S1005-0302(11)60043-1
69. HANNEMANN S., GRUNWALDT J.D., LIENEMANN P., et al. Combination of flame synthesis and high-throughput experimentation: The preparation of alumina-supported noble metal particles and their application in the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*. 2007, **316**(2), 226-239. ISSN 0926860X. DOI:10.1016/j.apcata.2006.09.034

70. BALA T., ARMSTRONG G., LAFFIR F. et al. Titania–silver and alumina–silver composite nanoparticles: Novel, versatile synthesis, reaction mechanism and potential antimicrobial application. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011, **356**(2), 395-403. ISSN 00219797. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.01.044
71. CHANG Q., HE H. a MA Z., Efficient disinfection of Escherichia coli in water by silver loaded alumina. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2008, **102**(9), 1736-1742 ISSN 01620134. DOI:10.1016/j.jinorgbio.2008.05.003
72. PISAREK, M., NOWAKOWSKI R., KUDELSKI A., et al., Surface modification of nanoporous alumina layers by deposition of Ag nanoparticles. Effect of alumina pore diameter on the morphology of silver deposit and its influence on SERS activity. *Applied Surface Science*. 2015, **357**, 1736-1742. ISSN 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.10.011
73. SEERY M. K., GEORGE R., FLORIS P., et al., Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007, **189**(2-3), 258-263. ISSN 10106030. DOI:10.1016/j.jphotochem.2007.02.010
74. ENDO M., JANCZAREK M., WEI Z., et al., Bactericidal Properties of Plasmonic Photocatalysts Composed of Noble Metal Nanoparticles on Faceted Anatase Titania. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019, **19**(1), 442-452. ISSN 1533-4880. DOI:10.1166/jnn.2019.15780
75. REVATHI, R., A. RAMESHKUMAR a T. SIVASUDHA. Spectroscopic investigations on the interactions of AgTiO₂ nanoparticles with lysozyme and its influence on the binding of lysozyme with drug molecule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* . 2016, **152**, 192-198. ISSN 13861425. DOI:10.1016/j.saa.2015.07.066
76. ZAWADZKA K., KISIELEWSKA A., PIWOŃSKI I. et al., Mechanisms of antibacterial activity and stability of silver nanoparticles grown on magnetron sputtered TiO₂ coatings. *Bulletin of Materials Science*. 2016, **39**(1), 57-68 ISSN 0250-4707. DOI:10.1007/s12034-015-1137-z
77. *Atkins' physical chemistry*. 9th ed. Oxford: Oxford University Press, c2010, s. 851. ISBN 978-0-19-954337-3.

78. KODÍČEK M., VALENTOVÁ O., HYNEK R., *Biochemie: chemický pohled na biologický svět*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015; str. 86-96. ISBN 978-80-7080-927-3
79. KULIČ J.. *Heterogenní katalýza*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1982
80. MISONO M., KONISHI Y. FURUTA M. et al., SURFACE PROPERTIES OF 12-MOLYBDOPHOSPHORIC ACID CATALYST. *Chemistry Letters*. 1978, **7**(7), 709-712. ISSN 0366-7022. DOI: 10.1246/cl.1978.709
81. MIZUNO N., MISONO M., Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* . 1998, **98**(1), 199-218. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/cr960401
82. NISHIMURA T., OKUHARA T. a MISONO M. High Catalytic Activities of Pseudoliquid Phase of Dodecatungstophosphoric Acid for Reactions of Polar Molecules. *Chemistry Letters*. 1991, **20**(10), 1695-1698. ISSN 0366-7022. DOI:10.1246/cl.1991.1695
83. MISONO M., Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten. *Catalysis Reviews*. 1987, **29**(2-3), 269-321. ISSN 0161-4940. DOI:10.1080/01614948708078072
84. KOMAYA T. a MISONO M., Activity patterns of H₃PMo₁₂O₄₀ and its alkali salts for oxidation reactions. *Chemistry Letters*. 1983, **12**(8), 1177-1180. ISSN 0366-7022. DOI:10.1246/cl.1983.1177
85. SHERRINGTON D.C. Polymer-supported metal complex alkene epoxidation catalysts. *Catalysis Today*. 2000, **57**(1-2), 87-104. ISSN 09205861. DOI:10.1016/S0920-5861(99)00311-9
86. HEITBAUM M., GLORIUS F. ESCHER I. Asymmetric Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* . 2006, **45**(29), 4732-4762. ISSN 1433-7851. DOI:10.1002/anie.200504212
87. *Katalýza*. Dostupné z: https://www.upce.cz/sites/default/binary_www_old/fcht/uocht/spektrum/ktol-katalyza.pdf
88. KEELING C.D., WHORF T.P., Atmospheric CO₂ records from sites in the SiO air sampling network, in: Trends: A Compendium of Data on GlobalChange. Carbon

Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U. S. Department of Energy, Oak Ridge, TN, USA, 2005.

89. PIERANTOZZI R., fourth ed., Carbon Dioxide. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 5, John Wiley and Sons, New York, 1993, pp. 35–53.
90. MA J., SUN N., ZHANG X. et al., A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catalysis Today*. 2009, **148**(3-4), 221-231. ISSN 09205861. DOI:10.1016/j.cattod.2009.08.015
91. SONG C., Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*. 2006, **115**(1-4), 2-32. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.029. ISSN 09205861.
92. KONDRATENKO E.V., MUL G., BALTRUSAITIS J., Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. *Energy & Environmental Science*. 2013, **6**(11). ISSN 1754-5692. DOI:10.1039/c3ee41272e
93. CENTI G., PERATHONER S., Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*. 2009, **148**(3-4), 191-205 DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.075. ISSN 09205861.
94. CHOI E.J., LEE Y.H., LEE D-W. et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd–Cu/CeO₂ catalysts. *Molecular Catalysis*. 2017, **434**, 146-153. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.02.005. ISSN 24688231.
95. FUJIMOTO K., YU Y. Spillover effect on the stabilization of Cu-Zn catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis - For Development of Highly Active Catalysts, Proceedings of the Third International Conference on Spillover*. Elsevier, 1993, 1993, s. 393-396. Studies in Surface Science and Catalysis. ISBN 9780444899644. DOI:10.1016/S0167-2991(08)63219-X
96. INU T., TAKEGUCHI T. Effective conversion of carbon dioxide and hydrogen to hydrocarbons. *Catalysis Today*. 1991, **10**(1), 95-106. ISSN 09205861. DOI:10.1016/0920-5861(91)80077-M
97. LIAW B.J, CHEN Y. Z., Liquid-phase synthesis of methanol from CO₂/H₂ over ultrafine CuB catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2001, **206**(2), 245-256 . ISSN 0926860X. DOI:10.1016/S0926-860X(00)00601-3

98. JIANG X., WANG X., NIE X., et al. CO₂ hydrogenation to methanol on Pd-Cu bimetallic catalysts: H₂/CO₂ ratio dependence and surface species. *Catalysis Today*. 2018, **316**, 62-70. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.02.055. ISSN 09205861.
99. ZHANG Y., JACOBS G., SPARKS D. E. et al, CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Today*. 2002, **71** (3-4), 411-418. ISSN 09205861. DOI:10.1016/S0920-5861(01)00468-0
100. HERRANZ T., ROJAS S., PÉREZ-ALONSO F. J., et al. Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by the microemulsion methodology. *Applied Catalysis A: General*. 2006, **311**, 66-75. ISSN 0926860X. DOI:10.1016/j.apcata.2006.06.007
101. ZAMANI, A.H., R. ALI a W.A.W. ABU BAKAR. Optimization of CO₂ methanation reaction over M*/Mn/Cu–Al₂O₃ (M*: Pd, Rh and Ru) catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015, **29**, 238-248. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.02.028. ISSN 1226086X.