

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Studium katalytické aktivity nanočástic ušlechtilých
kovů**

Bakalářská práce

Autor práce: Tomáš Stryšovský

Studijní obor: Nanomateriálová chemie

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2019

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Tomáš Stryšovský
Název práce:	Studium katalytické aktivity nanočástic ušlechtilých kovů
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2019
Abstrakt:	Bakalářská práce se zabývá metodami přípravy nanočástic platinových kovů o velmi malé velikosti a následné experimentální studium katalytické aktivity připravených nanočástic na modelových reakcích. Získaná data jsou použita k porovnání katalytické aktivity nanočástic jednotlivých kovů a následnému vyhodnocení vhodnosti kovu jako katalyzátoru.
Klíčová slova:	nanočástice, platinové kovy, heterogenní katalýza, katalytická aktivita
Počet stran:	49
Počet příloh:	1 CD
Jazyk:	Čeština

Bibliographical identification

Author`s first name and surname:	Tomáš Stryšovský
Title:	The study of catalytic activity of noble metal nanoparticles
Type of paper:	Bachelor
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	Doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
The year of presentation:	2019
Abstract:	The bachelor paper is focused on methods of preparation of noble metal nanoparticles of very small size and subsequent experimental study of catalytic activity of the prepared nanoparticles on model reactions. Obtained data are used to compare the catalytic activity of nanoparticles of each metal and then to evaluate the suitability of the metal as a catalyst.
Keywords:	nanoparticles, noble metals, heterogeneous catalysis, catalytic activity
Number of pages:	49
Number of appendices:	1 CD
Language:	Czech

Prohlašuji, že jsem uvedenou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. s použitím odborné literatury a odborných článků uvedených v seznamu literatury a s využitím laboratorního vybavení přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....
Tomáš Stryšovský

Poděkování:

V první řadě bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a rovněž za jeho čas a ochotu. V neposlední řadě bych rovněž rád poděkoval laborantce katedry Karle Slavičkové za pomoc s laboratorními aspekty mé práce.

Obsah

1. ÚVOD -----	7
2. TEORETICKÁ ČÁST -----	8
2.1. Nanotechnologie a nanomateriály -----	8
2.2. Koloidní soustava -----	9
2.2.1. Kinetické vlastnosti-----	9
2.2.2. Optické vlastnosti-----	10
2.2.3. Elektrické vlastnosti-----	12
2.3. Katalýza a katalyzátor -----	13
2.3.1. Principy a koncepty heterogenní katalýzy-----	13
2.4. Chemická kinetika -----	16
2.4.1. Izolovaná reakce-----	17
2.4.2. Heterogenně katalyzovaná reakce-----	18
2.4.3. Mechanismy heterogenní katalýzy-----	19
2.5. Metody přípravy nanočástic -----	22
2.5.1. Způsoby přípravy nanočástic platinových kovů-----	22
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST -----	30
3.1. Použité chemikálie -----	30
3.2. Přístrojové vybavení -----	30
3.3. Příprava a charakterizace nanočástic -----	32
3.4. Kinetický experiment -----	36
3.5. Katalyzovaná redukce 4-nitrofenolu -----	37
3.6. Diskuze -----	42
3.6.1. Příprava nanočástic platinových kovů-----	42
3.6.2. Katalýza-----	43
4. ZÁVĚR -----	45
5. SUMMARY -----	46
6. POUŽITÁ LITERATURA -----	47

1. Úvod

Současný rozvoj vývoje a aplikace nových materiálů má značný význam v různých odvětvích vědy a průmyslu a dává nový život technologiím, které jsou využívány už po staletí, ale jejichž podstata byla objasněna až nedávno. Nanočástice tvořené slitinou zlata a stříbra používali k barvení skla už staří Římané, i když stále není objasněno jakou technologií výroby k tomu použili. Renesanční keramika z italské Umbrie, která byla pro své nádherné barvy velice ceněna po celé Evropě, rovněž obsahuje ve své glazuře nanočástice kovů. [1]

Nanočástice v současnosti přitahují takovou pozornost hlavně díky vlastnostem pramenícím z jejich malých rozměrů jakou jsou: velká plocha povrchu, vysoká mobilita ve volném stavu, optické a magnetické vlastnosti závislé na tvaru a velikosti nebo hlavně v případě stříbra pozorované antibakteriální účinky. Tyto vlastnosti se u makroskopických materiálů buď vůbec nevyskytují, nebo jsou rozdílné. Díky těmto vlastnostem našly nanočástice široké spektrum uplatnění v elektronice (aktivní elektronické prvky, baterie, superkondenzátory), dále jako nosiče léků, kontrastní látky, katalyzátory, uplatňují se při vývoji nových materiálů (nanokeramika, polymerní kompozity) apod. Díky tomu jsou často součástí našeho každodenního života. [1, 2]

Nanočástice disponují díky své obrovské ploše povrchu mnohem vyšší katalytickou aktivitou než makroskopické útvary a proto vývoj nových katalyzátorů pro průmyslové aplikace směřuje i do oblasti nanomateriálů. Tato bakalářská práce se věnuje problematice přípravy nanočástic platinových kovů a studia jejich katalytické aktivity. Cílem je porovnání katalytické aktivity pro redoxní reakce u nanočástic platinových kovů, připravených stejným způsobem. Většina studií zaměřených na tuto problematiku se věnuje jen jednomu nebo dvěma kovům z této skupiny (nejčastěji Pd a Pt) a existuje jen velmi malé množství studií, které porovnávají katalytickou aktivitu větší skupiny těchto kovů. Provedená studie tak může napomoci při primárním výběru kovu pro konkrétní typ katalytické reakce.

2. Teoretická část

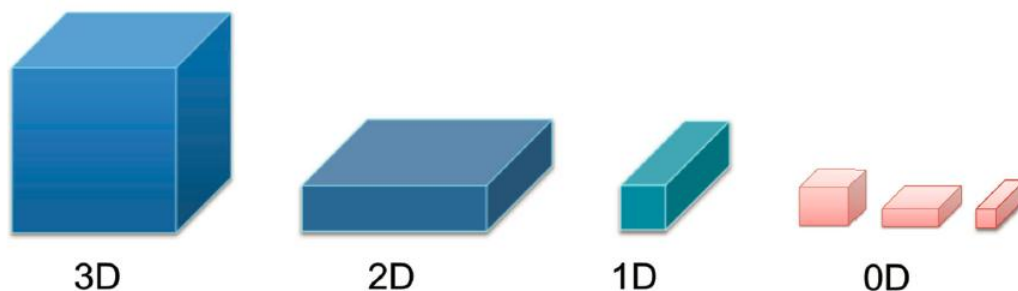
2.1. Nanotechnologie a nanomateriály

Nanotechnologie patří k relativně novým oblastem výzkumu, ale jako takové nové nejsou. Nanočástice jsou už od starověku využívány k barvení skel nebo výrobě glazur na keramiku, i když jejich tehdejší uživatelé nepoužívali předponu nano, ani neznali jejich podstatu. První komplexní studie se začínají objevovat až během 19. století. Skutečný rozvoj nanotechnologií nastává až během druhé poloviny 20. století. [1]

Za průkopníka nanotechnologií je považován americký fyzik Richard Philips Feynman a to díky svým vizím, které nastínil v roce 1959 při příležitosti zasedání Americké fyzikální společnosti ve své přednášce "There's Plenty of Room at the Bottom". Feynman v této přednášce poukazoval na reálnou možnost sestavovat materiály atom po atomu a předpovídal takové sci-fi úspěchy jako zapsání všech 24 svazků Encyklopedie Britanniky na plochu jedné špendlíkové hlavičky nebo sepsání všech vědomostí lidstva na plochu odpovídající 35 stranám této encyklopedie. [3, 4]

Nanočástice jsou obecně částice, které mají alespoň jeden rozměr v oblasti nano, tedy v rozmezí 1-100 nm. Pojmy nanotechnologie a nanočástice, ale nejsou jednoznačně definovány a je možné narazit i na rozmezí 1-1000 nm a zaměňování pojmů nanočástice a koloidní částice. Od makroskopických materiálů se nanomateriály odlišují vysokou mobilitou ve volném stavu, velkou plochou povrchu (velké množství atomů na povrchu) a kvantovými jevy. Podle dimenzionality je možné nanomateriály rozdělit na:

- 1) 0-dimenzionální (0D) - kvantové tečky
- 2) 1-dimenzionální (1D) - nanodráty, nanovlákná
- 3) 2-dimenzionální (2D) - nanodestičky
- 4) 3-dimenzionální (3D) - objemové materiály [2, 3]



Obrázek 1: Rozdělení nanomateriálů podle dimenzionality [5]

Nanomateriály se ve svých disperzích v mnoha ohledech chovají jako koloidní disperze, základní principy je tedy možné popsat pomocí této teorie.

2.2. Koloidní soustava

Pokud je soustava tvořena dvěma fázemi, jedna z nich tvoří disperzní fázi a druhá disperzní prostředí. Takovým soustavám se říká heterogenní v případě, že existuje hranice mezi oběma fázemi, která tvoří fázové rozhraní. Systémům, které obsahují dvě složky ale jen jednu fázi, se říká homogenní. V tomto případě je složka tvořící disperzní fázi rozptýlena v disperzním prostředí tak jemně, že se o fázovém rozhraní nedá uvažovat. Koloidní soustava je jedna ze tří typů disperzních soustav, zbylé dvě jsou analytická disperze (homogenní systém) a hrubá disperze (makroskopické rozptýlení disperzní fáze).

Koloidní soustavy je možné dělit podle velkého množství kritérií, jako třeba velikost a tvar dispergovaných částic nebo skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí. Podle skupenství se koloidy dělí například na soly, aerosoly, emulze a pěny. Velikost částic je udávána stupněm disperzity, což je převrácená hodnota lineárního rozměru částic. Vyšší stupeň disperzity tedy značí menší částice.

U monodisperzních soustav jsou všechny částice stejně velké, u polydisperzních soustav je tomu naopak. Stejně je to v případě tvaru částic u homodisperzních a heterodisperzních soustav. Podle afinity k rozpouštědлу je dále možné částice dělit na lyofilní a lyofóbní. [6, 7]

2.2.1. Kinetické vlastnosti

Mezi kinetické vlastnosti koloidních soustav se řadí Brownův pohyb, difúze, osmóza a sedimentace. Brownův pohyb je přímým důsledkem tepelného pohybu molekul disperzního prostředí. Molekuly disperzního prostředí narážejí do částic disperzního podílu, což má za následek jejich pohyb. Intenzita tohoto pohybu roste s klesající velikostí částic a s rostoucí teplotou. V případě větších částic se v důsledku velkého množství nárazů jejich působení vyruší. Brownův pohyb se projevuje v difúzi, ovlivňuje sedimentaci a má značný vliv na stabilitu částic.

Difúze je pronikání částic z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí s nižší koncentrací. Probíhá tedy vždy ve směru koncentračního gradientu, který je její hlavní hnací silou. Postup částic ve směru difúze popisuje první Fickův zákon:

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

kde D je difúzní koeficient, S plocha kolmá na směr difúze, dc/dx koncentrační gradient a dn/dt látkové množství difundujících částic za čas t .

Osmóza je děj opačný difúzi. Probíhá tedy proti směru koncentračního gradientu, ale na rozdíl od difúze se týká molekul rozpouštědla pronikajících přes polopropustnou membránu. Hnací silou je osmotický tlak, který se vyjadřuje van't Hoffovou rovnicí:

$$\pi = cRT \quad (2)$$

kde c je koncentrace, R univerzální plynová konstanta a T teplota. Lze jej změřit jako protitlak potřebný k zabránění osmóze a výrazně závisí na velikosti částic.

Sedimentace je pohyb částic ve směru působení gravitační nebo odstředivé síly. Pohyb částic závisí na jejich hmotnosti, tvaru, hustotě a dále na vlastnostech prostředí. Hodnotu rovnovážné rychlosti sedimentace v gravitačním poli vyjadřuje rovnice:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (3)$$

Kde ρ je hustota částic, ρ_0 hustota prostředí η viskozita prostředí a g gravitační zrychlení. V případě odstředivé síly v centrifuze se g nahradí součinem úhlové rychlosti a vzdálenosti od osy otáčení. Kinetická stálost částic závisí na poměru rychlosti difúze a sedimentace. Částice s rozměry pod 100 nm jsou vlivem Brownova pohybu kineticky stálé, a tudíž v kapalně disperzi prakticky nesedimentují. [7]

2.2.2. Optické vlastnosti

Elektromagnetické záření dopadající na koloidní soustavu je současně absorbováno a rozptylováno, který z těchto jevů převládá pak závisí na charakteru soustavy. Prává absorpce je pohlcení kvanta elektromagnetického záření a následná změna energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Popisuje ji Lambert-Beerův zákon:

$$A = \epsilon cd \quad (4)$$

kde ε je molární absorpční koeficient a d tloušťka vrstvy. U koloidních soustav a hlavně u nanočástic kovů je ale Lambert-Beerův zákon komplikován závislostí absorpce na velikosti částic.

Při rozptylu světla dochází po pohlcení kvanta energie k jeho následnému vyzáření všemi směry. Jedná se o poměrně složitý jev zahrnující podle okolností odraz, ohyb, lom a interferenci světla. Principiálně se jedná o indukcii elektromagnetického dipólu vlivem dopadajícího záření, který následně emituje záření o stejné vlnové délce jako mělo dopadající záření. Teoretický popis poskytl v roce 1871 Rayleigh:

$$\frac{I}{I_0} = R_{\Theta} \frac{c}{r^2} = \frac{1}{r^2} \frac{16\pi^4 R^6}{2\lambda^4} \left(\frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (5)$$

kde I je intenzita prošlého záření, I_0 intenzita dopadajícího záření, R_{Θ} Rayleighův poměr, r vzdálenost od detektoru, R poloměr částice, λ vlnová délka a n_{rel} je relativní index lomu. Tento popis je ale omezen pouze na malé, dostatečně vzdálené kulovité částice nevykazující absorpci. Rozptyl světla roste s klesající vlnovou délkou záření a s rostoucí velikostí částic, což s jeho pomocí umožňuje získat informace o koncentraci a velikosti částic. Slouží-li jako zdroj záření laser, dochází v určitých směrech interferenci záření a tím pádem k zesílení či zeslabení jeho intenzity. Tento efekt je výrazně ovlivňován difúzním pohybem částic a nazývá se dynamický rozptyl světla. [7]

Dynamický rozptyl světla se pomocí stejnojmenné metody hojně využívá k měření velikosti částic. Principem této metody je měření fluktuací intenzity rozptýleného světla okolo průměrné hodnoty, což úzce souvisí s interferenčním zesilováním a zeslabováním světla na částicích, které podléhají Brownovu pohybu. Okamžitou hodnotu fluktuace pro monodisperzní systém v čase t popisuje autokorelační funkce:

$$g(x) = \exp\left(-\frac{t}{t_c}\right) \quad (6)$$

kde t_c je relaxační čas. Relaxační čas je v úzkém vztahu s difúzním koeficientem D , ze kterého je možné na základě Stokesovy-Einsteinovy rovnice určit hodnotu hydrodynamického poloměru:

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta} Q^2 t_c \quad (7)$$

kde Q vlnový vektor a k_B Boltzmanova konstanta. Pro polydisperzní systémy je tvar autokorelační funkce podstatně složitější. [8]

Jako povrchový plazmon se označují kolektivní oscilace volných elektronů na povrchu kovu. Tento koncept vychází z teorie elektronového plynu v kovech. Povrchové plazmony mohou být excitovány elektrony nebo fotony. S excitací povrchového plazmonu fotony je spojeno zesílení intenzity elektrického pole na povrchu, které může být velmi výrazné. Toto zesílení je ve vztahu s výrazným zeslabením intenzity odraženého světla. Obecně existují dva typy povrchového plazmonu. Prvním typem je šířící se povrchový plazmon, který je přítomný převážně na rovném povrchu kovu a druhým typem je lokalizovaný povrchový plazmon, který je přítomný na nerovném povrchu kovu (nanostrukturovaném povrchu) nebo na nanočásticích. [9, 10]

2.2.3. Elektrické vlastnosti

Existence elektrického náboje na fázovém rozhraní a uspořádání opačných nábojů v blízkosti tohoto rozhraní vede ke vzniku elektrické dvojvrstvy. Tuto dvojvrstvu popisují různé modely, přičemž nejlepší popis poskytuje Sternův model. Podle tohoto modelu vytváří ionty vázané na povrchu a k povrchu těsně přiléhající vrstva protiiontů (Sternova vrstva) vnitřní vrstvu, která se pohybuje společně s částicí. Další ionty nacházející se ve větší vzdálenosti tvoří difúzní vrstvu. Rozhraní, které se nachází mezi těmito vrstvami se nazývá pohybové rozhraní a právě potenciál, který na tomto rozhraní existuje je zodpovědný za interakci částice s vnějším elektrickým polem. Tento potenciál se nazývá ζ -potenciál a jeho velikost má značný vliv na stabilitu částice. O jeho velikosti rozhodují adsorbované ionty a iontová síla roztoku. S rostoucí koncentrací elektrolytu se jeho hodnota snižuje a částice tak ztrácí stabilitu.

Nanočástice se z důvodu nadbytku povrchové energie nacházejí v metastabilním stavu a mají snahu agregovat za účelem snížení této energie. K agregaci nanočástic je třeba dodat určitou energii (aktivační energii) k překonání energetické bariéry, ta je ale mnohdy tak nízká, že je dostatečná kinetická energie částic z Brownova pohybu. Příčinou přitažlivých sil mezi nanočásticemi jsou Van der Waalsovy interakce, které klesají se šestou mocninou vzdálenosti. Nanočástice je tedy nutno stabilizovat. Odpudivé síly dané elektrickým nábojem klesají s druhou

mocninou vzdálenosti a jsou tak ke stabilizaci nanočástic dostatečné. Způsoby stabilizace nanočástic budou podrobněji rozebrány později. [7]

2.3. Katalýza a katalyzátor

Katalyzátor je látka, která tvoří s výchozí látkou reaktivní meziprodukt a snižuje tak aktivační energii reakce. Po přeměně výchozí látky na produkt se katalyzátor zase uvolní a je tak reaktantem i produktem. Pokud se katalyzátor během reakce spotřebovává, je vhodnější použít výraz aktivátor. Dva základní typy katalýzy jsou homogenní katalýza (reaktanty i katalyzátor ve stejné fázi) a heterogenní katalýza (reaktanty v jiné fázi než katalyzátor). Méně běžné jsou autokatalýza (katalyzátorem je jeden z produktů) a intramolekulární katalýza (katalyzátorem je část reagující molekuly). Aktivita katalyzátoru v případě heterogenní katalýzy do značné míry závisí na síle vazby při sorpci. Aby byl katalyzátor aktivní, měl by být co nejvíce pokryt adsorbátem. Příliš silná vazba ale vadí, jelikož imobilizuje adsorbované molekuly na povrchu a brání tak reakci s dalšími molekulami. [6, 11]

2.3.1. Principy a koncepty heterogenní katalýzy

Sabatierův princip

Sabatierův princip předpokládá existenci intermediátu, který je dostatečně stabilní, aby ho mohlo vzniknout dostatečné množství, ale jeho nestabilita umožňovala vznik produktů. Tento princip společně s lineárními vztahy pro volnou energii (jako je Brønstedův vztah) umožňuje vznik takzvaných sopkových grafů (volcano plots), ze kterých je možné odvodit závislost rychlosti reakce pro jednotlivé katalyzátory na teplotě. [12]

Princip aktivních míst

Sabatierův princip vyžaduje chemickou vazbu reaktantů k povrchu katalyzátoru, což vedlo k návrhu principu aktivních míst. Na základě tohoto principu vytvořil Langmuir svůj model chemisorpce na povrchu kovu. Tento model předpokládá, že jsou všechna aktivní místa identická, což je ale jen aproximace. Aktivní místa ve skutečnosti nejsou vůbec identická a jejich aktivitu určují různé faktory (koordinační čísla povrchových atomů, členitost povrchu, katalyzovaná reakce atd.). [12]

Povrchová koordinační chemie

Povrchové komplexy tvořené atomy a molekulami svou strukturou připomínají molekulové koordinační komplexy. Z toho důvodu může být celá řada důležitých povrchových jevů na povrchu pevného katalyzátoru popsána v rámci povrchové koordinační chemie nebo povrchové organometalické chemie. [12]

Modifikátory

Účinnost v průmyslu používaných katalyzátorů je často upravována pomocí modifikátoru. Pokud přidaná látka účinnost zvyšuje, nazývá se promotor, pokud snižuje, tak se nazývá katalytický jed. Promotor je obvykle katalyticky neaktivní látka jejíž přídavek ke katalyzátoru zvyšuje jeho účinnost (aktivitu, dobu účinku, selektivitu atd.). Katalytický jed svou sorpcí na povrch katalyzátorů blokuje aktivní místa a zhoršuje tak vlastnosti katalyzátoru. Otrava katalyzátoru jedem může být v některých případech žádoucí, jelikož umožňuje zastavit některé vícestupňové reakce na jinak nezískatelných meziproduktech. [12, 13]

Podpůrné interakce

U katalyzátorů na nosičích dochází k podpůrným interakcím mezi nosičem a katalyzátorem. Tyto interakce jsou způsobeny volnou povrchovou energií nosiče a katalyzátoru a dále volnou mezifázovou energií. Tyto interakce mohou mít poměrně značný vliv na morfologii a fyzikální vlastnosti částic, což je obzvláště patrné u malých částic. Změny vlastností, ke kterým dochází u nosiče při vysokých teplotách, mohou mít díky těmto interakcím takový vliv, že mohou výrazně snížit katalytickou aktivitu nebo katalyzátor prakticky znehodnotit. [12]

Fenomén přelévání

U vícefázových pevných katalyzátorů může dojít k takzvanému přelévání. Podstatou tohoto jevu je přesun aktivní částice z donoru, kde vzniká, na akceptor, který jinak za stejných podmínek není schopen tyto aktivní částice tvořit. Velmi známým příkladem tohoto fenoménu je přelévání vodíku z platiny na WO_3 za vzniku wolframového bronzu. [12]

Fázová kooperace a koncept izolace aktivních míst

Oba tyto koncepty se objevují u oxidace. Koncept fázové kooperace předpokládá dvě fáze, které spolu spolupracují. Jedna fáze provádí příslušnou katalytickou akci a druhá provádí její zpětnou reoxidaci.

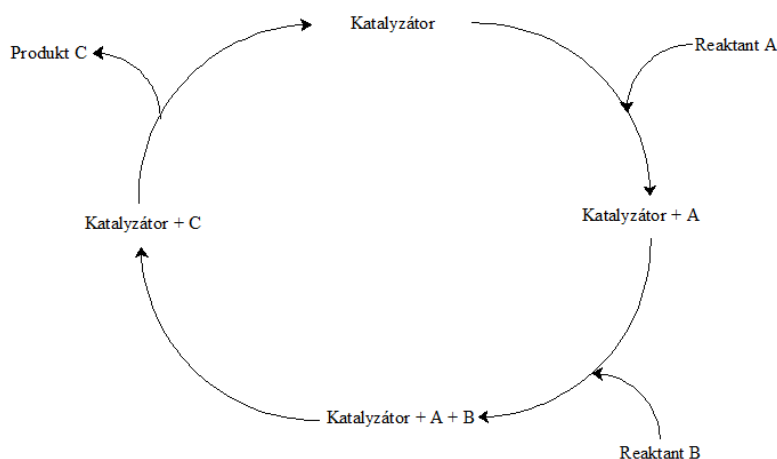
Koncept izolace aktivních míst předpokládá vznik separovaných aktivních míst a malých ostrůvků aktivních míst. Počet atomů, které se na tato místa mohou adsorbovat pak ovlivňuje, který z možných produktů vzniká. [12]

Koncept tvarové selektivity

Tento koncept se týká katalyzátorů imobilizovaných v pravidelných pórech některých krystalických materiálů. Velikost těchto pórů pak určuje, které výchozí látky se mohou účastnit reakce a jaké produkty mohou vznikat. [12]

Princip katalytického cyklu

Nezákladnější katalytický princip. Přeměna reaktantů na produkty podle něj probíhá přes nepřerušovaný a opakovaný cyklus elementárních kroků, na jehož konci je katalyzátor ve své původní podobě. Katalytický cyklus má v nejběžnější podobě 4 kroky: čistý katalyzátor, katalyzátor s jedním naadsorbovaným reaktantem, katalyzátor s oběma naadsorbovanými reaktanty a katalyzátor s naadsorbovaným produktem. Aktivita katalyzátoru je tak definována jako počet těchto cyklů za jednotku času. [12]



Obrázek 2: Katalytický cyklus

2.4. Chemická kinetika

Chemická kinetika je část fyzikální chemie, která zabývá studiem chemických reakcí. Na rozdíl od termodynamiky, která studuje změnu energie mezi počátečním a konečným stavem, se kinetika zabývá rychlostí chemických reakcí (a závislostí rychlosti na vnějších podmínkách) a reakčními mechanismy.

Pokud v soustavě probíhá jen jedna reakce, nazývá se tato reakce izolovaná. Častěji ale probíhá několik reakcí současně. Tyto reakce označujeme jako simultánní, pokud se vzájemně ovlivňují a můžeme je dělit na zvrtné (současně probíhá i zpětná reakce), bočné (z jednoho reaktantu vzniká více produktů) a následné (produkty reakce dále reagují za vzniků dalších produktů). Zvláštní případ pak tvoří reakce autokatalytická.

Poločas reakce je doba, za kterou se polovina výchozí látky přemění na produkty. Poločas reakce může být užitečným vodítkem při určení řádu reakce, jelikož specifickým způsobem závisí na počáteční koncentraci reaktantů (bude ukázáno dále).

Rychlost jednoduché chemické reakce $A + B \rightarrow C$ je možné zapsat jako:

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} \quad (8)$$

ve které n_X označují látková množství, V objem systému a t čas. U reakcí probíhajících za konstantního objemu je možné vztah zjednodušit na:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad (9)$$

kde c_X označuje koncentrace.

Kinetická (rychlostní) rovnice popisuje závislost reakční rychlosti na podmínkách reakce (obvykle se jedná o funkce koncentrací a času). Může nabývat tvaru:

$$r = \frac{1}{\nu_X} \frac{dc_X}{dt} = k c_A^\alpha c_B^\beta \dots \dots \dots \quad (10)$$

kde ν_X značí stechiometrické koeficienty, α , β dílčí řády reakce a k rychlostní konstantu. [14]

2.4.1. Izolovaná reakce

Izolované reakce lze rozdělit podle jejich řádu na reakce nultého, první, druhého, pseudoprvního a n-tého řádu.

Reakce prvního řádu

Protože v této práci bude kinetika studovaných reakcí pro zjednodušení popisována modelem reakce prvního řádu (respektive pseudoprvního řádu), bude tento model probrán podrobněji. Reakce prvního řádu probíhají podle schématu $A \rightarrow$ produkty. Rychlost reakce je v tomto případě přímo úměrná koncentraci výchozí látky.

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (11)$$

kde c_A je koncentrace výchozí látky a k je rychlostní konstanta. Integrací přechází rovnice na tvar:

$$-\ln c_A + \ln c_{A0} = kt \quad (12)$$

kde c_{A0} značí počáteční koncentraci a c_A okamžitou koncentraci látky A. Poločas této reakce je :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (13)$$

Ze vztahu vyplývá, že poločas reakce není závislý na počáteční koncentraci, ale pouze na hodnotě rychlostní konstanty. [14, 15]

Reakce pseudoprvního řádu

Typ reakce, ve kterém je jeden z reaktantů v takovém nadbytku, že se jeho koncentrace v průběhu reakce prakticky nemění. Rychlostní rovnice má v případě, že je reaktant B v nadbytku tvar:

$$\frac{dc_A}{dt} = k'c_A \quad \text{kde } k' = kc_B \quad (14)$$

kde k je rychlostní konstanta druhého řádu. Formálně se jedná o stejný vztah jako v případě reakce prvního řádu. [14]

Reakce vyšších řádů

Jedná se o reakce, které probíhají podle jednoho z obecných schémat:

2A → produkty, A + B → produkty, 3A → produkty, 2A + B → produkty, A + B + C → produkty atd. Rychlostní rovnice má v případě nA → produkty tvar:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n \quad (15)$$

Po zintegrování pro $n \neq 1$ dostaneme výraz:

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} = \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} + (n-1)kt \quad (16)$$

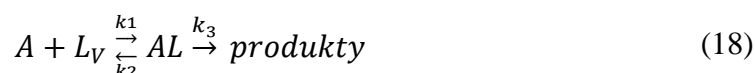
V případě $n = 1$ dostaneme totožný výraz jako v případě reakce prvního řádu (rovnice 12). Poločas reakce je dán výrazem:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n} \quad (17)$$

Poločas reakce vyššího řádu než jedna tedy závisí na počáteční koncentraci výchozí látky a to recipročně v mocnině o jednu nižší než je dílčí reakční řád pro tuto složku. [14, 15]

2.4.2. Heterogenně katalyzovaná reakce

Základní mechanismus katalyzované reakce spočívá v adsorpci reaktantu v aktivním místě katalyzátoru a následné přeměně adsorbovaných reaktantů na produkty, což lze zapsat následující rovnicí:



A značí reaktant, L_V volné aktivní místo a AL katalyzátor s adsorbovaným reaktantem. Rovnovážná konstanta adsorpce má tvar:

$$K_{ads} = \frac{c_{AL}}{c_A c_{L_V}} \quad (19)$$

c_{AL} je celková koncentrace adsorbovaného reaktantu, c_A je koncentrace volného reaktantu a c_{L_V} je koncentrace volných aktivních míst. Koncentraci adsorbovaného reaktantu je pak možné vypočítat ze vztahu:

$$c_{AL} = \frac{K_{ads} c_A c_{L0}}{1 + K_{ads} c_A} \quad (20)$$

kde c_{L0} značí celkovou koncentraci aktivních míst. Stupeň pokrytí povrchu pak symbolizuje vztah:

$$\Theta = \frac{K_{ads}c_A}{1 + K_{ads}c_A} \quad (21)$$

Samotná kinetická rovnice má tvar:

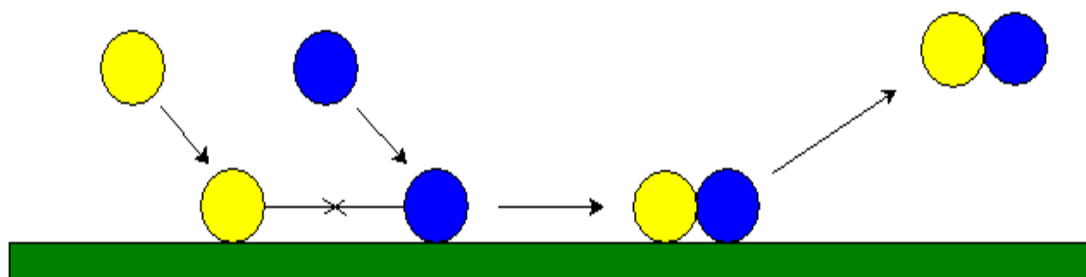
$$-\frac{dc_A}{dt} = k_3\theta c_{L0} = \frac{k_3K_{ads}c_{L0}c_A}{1 + K_{ads}c_A} \quad (22)$$

[14]

2.4.3. Mechanismy heterogenní katalýzy

V literatuře jsou popsány dva hlavní mechanismy heterogenní katalýzy, které představují mezní případy. Tyto dva mechanismy se nazývají Eleyův-Ridealův (ER) a Langmuirův-Hinshelwoodův (LH). U většiny povrchově katalyzovaných reakcí se předpokládá, že probíhají LH mechanismem. ER mechanismus byl identifikován jen u několika málo reakcí. Například reakci $H(g)$ a $D(ads)$ za vzniku $HD(g)$. [6]

Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus



Obrázek 3: Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus

Tento mechanismus je založen na předpokladu, že reaktanty jsou nejprve adsorbovány na povrch katalyzátoru a následuje reakce mezi nimi za vzniku produktu, který je v posledním kroku desorbován. Lze tedy očekávat rychlostní rovnici druhého řádu ve tvaru:

$$r = k\theta_A\theta_B \quad (23)$$

Dosazením za θ_A a θ_B z Langmuirovy adsorpční izotermy dostaneme vztahy pro stupeň pokrytí povrchu:

$$\Theta_A = \frac{K_{ads_A} p_A}{1 + K_{ads_A} p_A + K_{ads_B} p_B} \quad (24)$$

a

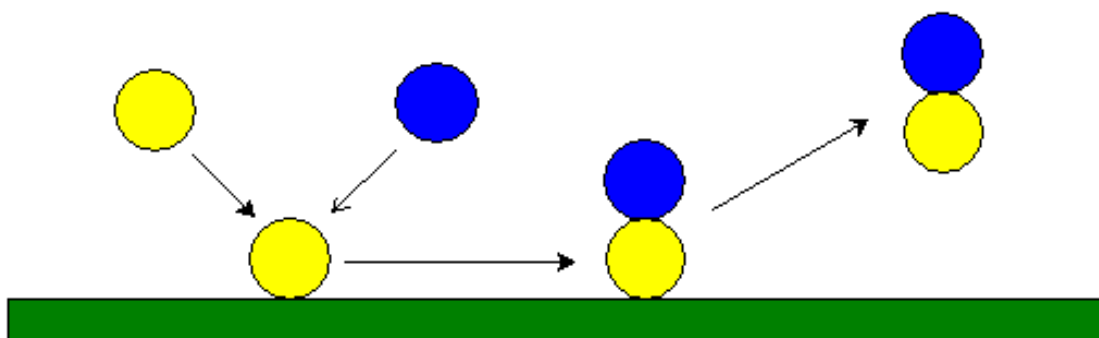
$$\Theta_B = \frac{K_{ads_B} p_B}{1 + K_{ads_A} p_A + K_{ads_B} p_B} \quad (25)$$

Rychlostní rovnice pak přejde na tvar:

$$r = \frac{k K_{ads_A} K_{ads_B} p_A p_B}{(1 + K_{ads_A} p_A + K_{ads_B} p_B)^2} \quad (26)$$

Všechny konstanty v rychlostní rovnici jsou závislé na teplotě. Rychlostní konstanta s rostoucí teplotou roste, ale hodnoty adsorpční konstanty mohou s rostoucí teplotou růst i klesat. Závislost rychlostní konstanty na teplotě proto nelze vyjádřit jednoduchým tvarem Arrheniovy rovnice. Při výrazném nadbytku jednoho z reaktantů se rovnice zjednoduší na rovnici pro kinetiku prvního řádu. [6, 16]

Eleyův-Ridealův mechanismus



Obrázek 4: Eleyův-Ridealův mechanismus

V tomto mechanismu je na povrchu katalyzátoru adsorbován pouze jeden z reaktantů. Druhý reaktant pak do reakce přichází přímo z plynné fáze za vzniku produktu, který je nakonec desorbován z povrchu. Předpokládá se, že rychlost tvorby je úměrná stupni pokrytí povrchu Θ_A a parciálnímu tlaku p_B . Rychlost tvorby produktu je tedy možné zapsat ve tvaru:

$$r = k \Theta_A p_B \quad (27)$$

Rychlostní rovnici je možné vyjádřit pomocí parciálního tlaku p_A (pokud známe adsorpční izotermu pro reaktant A). Pokud je adsorpce A popsána Langmuirovou adsorpční izotermou, pak bude mít rychlostní rovnice tvar:

$$r = \frac{kK_{ads}p_A p_B}{1 + K_{ads}p_A} \quad (28)$$

Je-li parciální tlak A vysoký, je pokrytí povrchu katalyzátoru téměř úplné a rychlost reakce je tedy rovna kp_B . Rychlost určujícím krokem jsou v tomto případě nárazy molekul reaktantu B na adsorbované molekuly reaktantu A. V případě, že je parciální tlak A nízký je rychlost reakce rovna $kp_A p_B$. Důležitým faktorem pro určení rychlosti reakce je v tomto případě stupeň pokrytí povrchu Θ_A . [6]

2.5. Metody přípravy nanočástic

K přípravě koloidů (disperzí nanočástic) se používají dva hlavní druhy metod: dispergační a kondenzační metody.

Principem dispergačních metod, nebo také Top-Down metod, je rozptylování velkých částic na menší částice. Jedná se převážně o fyzikální metody, jako drcení vodním proudem, mletí v kulovém mlýnku, laserová ablace nebo dispergace v elektrickém oblouku. Z důvodu obtížného kontrolování velikosti vzniklých nanočástic se tyto metody používají k tomuto účelu jen zřídka, přičemž praktický význam mají pouze poslední dvě jmenované. [7, 17]

Kondenzační metody, nebo též Bottom-Up metody, jsou k přípravě nanočástic využívány podstatně častěji. Jejich podstatou je spojování jednotlivých atomů nebo molekul do větších celků a podle jejich principu je lze rozdělit na metody chemické a fyzikální. Fyzikální metody jsou založené například na kondenzaci par kovů. V případě chemických metod je k dispozici velké množství reakcí, které poskytují nerozpustný produkt. V případě kovů se jedná hlavně o redukce jejich iontových sloučenin organickými a anorganickými redukčními činidly. Použitelné jsou ale i ultrazvukem, světlem nebo radioaktivním zářením generované radikály. Velký význam má rovněž elektrolytická redukce, jelikož poskytuje velmi čisté nanočástice kovů s přesně definovanými vlastnostmi. [7, 17]

2.5.1. Způsoby přípravy nanočástic platinových kovů

Redukce tetrahydridoboritanem sodným

Podstatou postupů přípravy nanočástic tímto způsobem je redukce solí daných kovů silným redukčním činidlem, tetrahydridoboritanem sodným. Díky své relativní jednoduchosti je tato metoda poměrně často používána a má velké množství různých variant. Jako příklad 'klasických' metod přípravy, se dá uvést redukce alkalického, metanolo-vodného roztoku Na_2PdCl_4 obsahujícího 1-(2'-aminoethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborát, který slouží jako stabilizátor vzniklých nanočástic palladia s průměrem 1,8 nm. [18]

Dalším příkladem je redukce roztoku K_2PtCl_4 obsahujícího jeden z kationických surfaktantů C_{10}TABr , C_{12}TABr , C_{14}TABr nebo C_{16}TABr (cetyltrimethylamonium bromid) pomocí studeného roztoku NaBH_4 . Tento postup patří k časově náročnějším, jelikož reakce probíhá po dobu 24 hodin. Délka řetězce

použitého surfaktantu ovlivňuje velikost vzniklých nanočástic platiny, jejichž velikost je tak škálovatelná v rozsahu 8-26 nm. [19]

Dalším, ale již poměrně netradičním způsobem přípravy je redukce za účasti akustické levitace. V tomto postupu je vodný roztok HPtCl_4 a polyvinylalkoholu levitován pomocí akustického levitačního zařízení a následně redukován pomocí roztoku NaBH_4 vpraveného injekční stříkačkou. Velikost vzniklých nanočástic lze škálovat pomocí změny koncentrace soli. [20]

V některých případech, pokud to charakter kovového prekursoru dovolí, lze provádět redukci i v pevné fázi. Příkladem je $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, který je společně s NaBH_4 pět minut drcen v achátovém hmoždíři, následně promyt ethanolem a odstředěn. Usazenina se oddělí a celý proces se opakuje, dokud není produkt černý. Vzniklé nanočástice mají průměrnou velikost 11,4 nm. [21]

Polyolová redukce

Jednoduchá metoda přípravy nanočástic založená na redukci kovových prekursorů pomocí alkoholů, které se za vyšších teplot oxidují na příslušné aldehydy a ketony, čímž umožňují redukci kovového kationtu. Jako příklad se dá uvést redukce ethylenglykolem, diethylenglykolem nebo n-propanolem.

Typickým příkladem použití ethylenglykolu jako redukčního činidla je redukce alkalického roztoku PtCl_4 , RuCl_3 nebo $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v ethylenglykolu. Reakce probíhá za intenzivního míchání a teplotě 160°C tři hodiny. Reakční čas se dá zkrátit na tři minuty použitím mikrovlnného reaktoru. Ethylenglykol slouží zároveň jako stabilizátor nanočástic. Velikost vzniklých nanočástic je škálovatelná pomocí koncentrace NaOH v rozmezí 1-5,5 nm pro platinu a 1,7-4 nm pro ruthenium. [22, 23]

Při použití diethylenglykolu jako redukčního činidla reakce probíhá i při nižší teplotě, ale je potřeba používat stabilizátor, nejčastěji poly-(vinylpyrrolidon). Při použití Na_2PdCl_4 jako kovového prekursoru je velikost nanočástic škálovatelná v rozmezí 12-20 nm, v závislosti na reakčním čase. Tento parametr může být velmi snadno kontrolován, pokud reakce probíhá v průtokovém zařízení. [24, 25]

Redukce n-propanolem může probíhat za mnohem nižších teplot, stačí 30°C , ale běží mnohem delší dobu, a stejně jako v případě diethylenglykolu, je třeba použít stabilizátor. Na druhou stranu, díky nižší teplotě potřebné k proběhnutí reakce je možné s teplotou více manipulovat, což společně s úpravou hodnoty pH umožňuje

připravit nanočástice o velkém rozsahu možných velikostí. V případě ruthenia se jedná o interval 2,6 nm až 51,5 nm. [26]

Redukce glukózou

Další z možných metod přípravy nanočástic spočívá v redukcí kovového prekurzoru pomocí redukujícího cukru, glukózy. Glukóza, poly-(vinylpyrrolidon) a kovový prekurzor (H_2PtCl_6 , NaPdCl_4 nebo RhCl_3) se rozpustí ve vodě a vaří 60 minut pro Pd, 120 minut pro Rh a 240 minut pro Pt. Produktem jsou, v závislosti na použitém kovu, nanočástice o průměru 4-8 nm. [27]

V případě této metody má na velikost a tvar vzniklých nanočástic značný vliv použité rozpouštědlo. Pokud použijeme $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jako kovový prekurzor, hexadecyltrimethylammonium bromid jako stabilizátor a N, N-dimethylformamid jako rozpouštědlo, vzniknou sférické nanočástice o průměru 2-9 nm. Pokud použijeme jako rozpouštědlo oleylamin, budou v závislosti na čase a koncentraci glukózy vznikat krychle, osekane krychle, konkávní krychle, oktaedry, osekane oktaedry nebo kubické čtrnáctistěny. [28]

Redukce plynným H_2

Tento typ vysokoteplotní přípravy nanočástic se obvykle uskutečňuje v peci nebo v uzavřeném reaktoru v atmosféře buď čistého vodíku, nebo vodíku a inertního plynu. Příkladem přípravy probíhající v reaktoru je redukce toluenového roztoku $\text{Pd}(\text{dba})_3$ a hexadecylaminu ve Fischer-Porterově reaktoru v atmosféře vodíku při 110°C . Vzniklé nanočástice pak mají průměr 6 nm. [29]

Výhodou reakcí probíhajících v peci je, že umožňují snadno připravovat nanočástice imobilizované na nosiči. Jedním takovým příkladem je redukce vodného roztoku H_2PtCl_4 'nasáklého' v bavlně v atmosféře vodíku a dusíku, probíhající v trubkové peci při teplotě 500°C . Produktem je černé chlupaté vlákno s imobilizovanými nanočásticemi platiny, jejichž průměr je 3,4 nm. [30]

GRAILS metoda

GRAILS (gas reducing agent in liquid solution), je jak už název napovídá, metoda přípravy nanočástic pomocí redukce roztoku kovového prekurzoru pomocí plynného redukčního činidla, například oxidu uhelnatého. Příkladem je syntéza nanočástic platiny s říditelnou morfologií. V tomto postupu přípravy se v atmosféře argonu

smíchá difenylether, dodecylamin a $Y(acac)_3 \cdot H_2O$. Následně se přivede plynný CO a směs se ohřeje na $210^\circ C$. Po 15 minutách se přidá směs $Pt(acac)_2$, dodecylaminu a kyseliny olejové a reakční směs se udržuje při teplotě $210^\circ C$ dalších 30 minut. Morfologie vzniklých nanočástic je řízena pomocí změn reakčních podmínek. Pokud se kovový prekurzor přidá pomocí injekce, vzniknou dvacetistěny, pokud se 'jen' přilije, vzniknou krychle atd. [31]

Redukce pomocí HEPES

4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazethansulfonová kyselina (HEPES) může díky svým dvěma terciálními aminům a koncovým hydroxylovým skupinám fungovat jako redukční činidlo i stabilizátor vzniklých nanočástic. Příkladem reakce využívající tyto vlastnosti je redukce kovového prekurzoru ($RuCl_3 \cdot xH_2O$, $RhCl_3 \cdot xH_2O$, $IrCl_3 \cdot xH_2O$, $PdCl_2$, K_2PtCl_4 , $OsCl_3 \cdot xH_2O$) pomocí HEPES o pH 7,4. Reakce běží v autoklávu při teplotě $180^\circ C$ po dobu 1 hodiny. Vzniklé nanočástice pak mají průměr od 1,6 nm do 4,5 nm, v závislosti na použitém kovu. Velikost nanočástic je možné měnit změnou teploty a dále prostřednictvím úpravy pH HEPES pomocí přídavku roztoku NaOH. [32]

Redukce oleylaminem

Příkladem této metody je vysokoteplotní syntéza nanočástic iridia o průměru 1,8 nm. Roztok $IrCl_4$ v oleylaminu, olejové kyselině a 1-oktadecenu se nejprve v proudě dusíku ohřeje na $120^\circ C$, aby se odstranil vzduch a vodní pára, a následně se teplota zvýší na $320^\circ C$. Reakce se ukončí po 2 hodinách. [33]

Redukce N,N-dimethylformamidem (DMF)

Příkladem využití tohoto redukčního činidla je hydrotermální syntéza nanočástic rhodia o průměru 5 nm. Vodný roztok $[Rh(CH_3COO)_2]_2$, poly-(vinylpyrrolidonu), glycinu a DMF se umístí do autoklávu a během 30 minut ohřeje na $200^\circ C$. Reakce pak při této teplotě běží 15 hodin. Výsledné nanočástice pak mají tvar dvacetistěny. Použijeme-li ale místo glycinu benzylalkohol, vzniknou tetraedrické nanočástice. [34]

Redukce pomocí PVP

Poly-(vinylpyrrolidon) je převážně využíván jako stabilizátor nanočástic, ale bylo objeveno, že má díky hydroxylovým koncovým skupinám i redukční účinky vůči iontům drahých kovů. Takto připravovat je možné například nanočástice palladia, platiny, zlata nebo stříbra. Příprava nanočástic tímto způsobem spočívá v rozpuštění určitého množství PVP ve vodě a následném přidání kovového prekurzoru. Reakční směs je následně udržována při teplotě 80°C po dobu pěti hodin. Změnami poměru PVP a kovového prekurzoru je možné kontrolovat rozsah velikostí vzniklých nanočástic, který je v případě palladia 10 až 50 nm. [35]

Redukce kopolymery

K zabránění aglomerace nanočástic je obvykle nutné používat stabilizátory jako PVP, CTAB nebo CTAC. Tuto funkci mohou zastávat i amfifilní třiblokové kopolymery jako Pluronic F127 a P123. U těchto kopolymerů bylo objeveno, že mají silné redukční účinky vůči iontům ušlechtilých kovů a mohou tak zastávat funkci redukčního činidla i stabilizátoru vzniklých nanočástic. Příkladem využití kopolymeru Pluronic F127 je syntéza nanočástic palladia za pomoci kyseliny citrónové ve vodném prostředí. Produktem jsou dobře definované nanočástice, jejichž morfologie a tvar jsou dobře kontrolovatelné prostřednictvím teploty, délky trvání reakce a vzájemného poměru reaktantů. [36]

Redukce kobalaminem

Díky svým antioxidačním účinkům je kobalamin (vitamín B₁₂) použitelný jako redukční činidlo pro ionty drahých kovů a navíc může sloužit jako slupka pro vzniklé nanočástice. V této metodě slouží jako kovový prekurzor Pd(CH₃COO)₂ a reakce probíhá za asistence mikrovlnného záření při teplotě 100°C. Velikost vzniklých nanočástic je řízena dobou ozařování. Čím delšímu ozařování je reakční směs vystavena, tím větší nanočástice vznikají. Nevýhodou je ale vznik aglomerátů, které se rovněž zvětšují s prodlužující se expozicí mikrovlnnému záření a mohou dosahovat průměru až 600 nm a pro využití jako katalyzátoru jsou prakticky nepoužitelné. [37]

Biologická syntéza

Tato skupina metod, také známá jak green synthesis, využívá jako redukční činidla převážně výtažky nebo vývary z různých částí rostlin jako třeba: banánové slupky, čajové lístky, kávová zrna, skořicová kůra, šípky atd. Biologická syntéza je v současné době velmi populární, jelikož je netoxická a levná. (38)

Příkladem hydrotermální syntézy je redukce PdCl_2 vývarem z listů rostliny *Camellia sinensis* (černý čaj). Reakce probíhá při 100°C po dobu 1 hodiny a produktem jsou nanočástice o průměru 7 nm. (38)

V případě velmi jednoduché syntézy za pokojové teploty se extrakt z kávového prášku nebo vývar z čajovníkových lístků smíchá s vodným roztokem PdCl_2 a následně se důkladně protřepe. Druh (výrobce) použitého kávového prášku a čajovníkových lístků ovlivňuje distribuci velikostí nanočástic, která je v rozmezí mezi 20 a 60 nm. [39]

Termální rozklad

Další z možných metod syntézy nanočástic. $\text{Pd}(\text{acac})_2$ se rozpustí v malém množství trioktylfosfinu (TOP) a jakmile dojde ke změně barvy ze žluté na oranžovou, což signalizuje úplné rozpuštění kovového prekursoru a vznik komplexu Pd-TOP, přidáme další TOP. Následně se reakční směs ohřeje na 300°C a při této teplotě je držena 30 minut. Molekuly CO vzniklé tepelným rozkladem acetylacetonátu pravděpodobně slouží jako redukční činidlo. Nanočástice připravené tímto postupem mají velikost okolo 3,5 nm, ale je možné připravit i větší nanočástice, pokud se ke komplexu Pd-TOP přidá oleylamin místo TOP. [40]

Redukce vyvolaná UV zářením

Jedna z možných příprav nanočástic využívajících tuto metodu je příprava nanočástic imobilizovaných na tetrapodech ZnO v prostředí isopropylalkoholu. Dopadající UV záření ze 4 W rtuťové lampy excituje páry elektron-díra v ZnO a elektrony excitované do vodivostního pásu redukují kationty kovů z prekursoru, což vede k jejich depozici. Chybějící elektrony jsou pak doplňovány elektrony vzniklými při oxidaci isopropylalkoholu na aceton. V závislosti na použitém kovovém prekursoru pak mohou vznikat imobilizované nanočástice o průměru 13-22 nm. [41]

Redukce pomocí plazmy

Nanočástice ušlechtilých kovů se dají připravovat i s pomocí metody využívající redukčních účinků vodíkové, argonové, kyslíkové atd. plazmy. Při použití PdCl_2 jako prekurzoru je možné pomocí napětí 900 V vloženého mezi dvě ocelové elektrody, umístěné v křemenné trubici natlakované na 100 Pa a vyplněné argonem, připravit nanočástice o průměru přibližně 5 nm. [42]

Elektrochemická redukce

Jednoduchá metoda přípravy nanočástic využívající redukční účinky kyseliny mravenčí po vložení do elektrického pole. Chitosan a H_2PtCl_6 se přidají k mravenčí kyselině a směs se následně míchá, dokud není homogenní. Jako elektrody slouží dva kovové pláty pokryté polyformaldehydem a vzdálené 8 mm. Připravený roztok se v tenké vrstvě rozprostře na spodní plát a následně je do systému vloženo napětí. Reakce se ukončí po změně barvy vrstvy. Produktem je film o průměrné tloušťce 40 μm s imobilizovanými nanočásticemi o průměrné velikosti 2,1 nm. Velikost vzniklých nanočástic se dá upravovat změnou použitého napětí. [43]

Laserová ablace

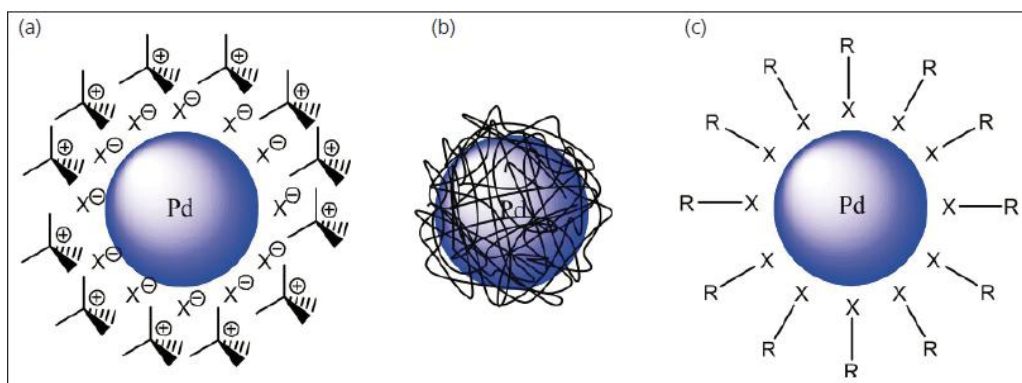
Laserová ablace makroskopického materiálu je jednoduchá a velmi univerzální metoda přípravy nanočástic, která je zároveň jednou z mála dispergačních metod, které mají praktické využití. Příprava nanočástic tímto způsobem nevyžaduje použití surfaktantů nebo ligandů, a tak je povrch vzniklých nanočástic dokonale čistý, což umožňuje jejich využití v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii. Morfologii a velikost nanočástic je možné ovlivnit vlnovou délkou a intenzitou použitého záření nebo pomocí povrchově aktivních látek a různých rozpouštědel. [17, 44]

Příprava nanočástic rozprašováním

Postup přípravy nanočástic založený na rozprašování atomů nebo malých klastrů kovů pomocí iontů argonu v elektrickém poli. Tyto atomy a klastry pak v prostředí média, jako například diethylenglykol nebo směs glycerolu a vody, vytvářejí nanočástice. Pokud je jako terčik použita platina, tak při tlaku argonu 8 Pa a proudu 30 mA vznikají v prostředí diethylenglykolu neizometrické nanočástice o délkách 4,2 nm a 7,9 nm se stejným průměrem 1,5 nm. [45]

Stabilizace nanočástic

Nanočástice jsou zpravidla termodynamicky nestálé a ve snaze snížit svou energii vytvářejí aglomeráty. Tento sklon k aglomeraci je ale často nežádoucí, a aby se jí zabránilo, je třeba nanočástice nějak stabilizovat. Obecně existují dva přístupy ke stabilizaci nanočástic: stérický a elektrostatický. Třemi skupinami látek, které se jako stabilizátory používají jsou: ligandy, surfaktanty a stérické stabilizátory. Z ligandů jsou nejběžnější ligandy na bázi síry, fosforu, dusíku nebo uhlíku. Díky svému organickému řetězci fungují jako stérické stabilizátory. Surfactanty stabilizují nanočástice pomocí elektrostatických sil a jsou velmi populární, jelikož relativně slabá interakce s povrchem činí takto stabilizované nanočástice dobře přístupné pro reagenty a díky tomu jsou vhodné jako katalyzátory. Jako stérické stabilizátory se nejčastěji používají různé polymery a dendrimery. [46]



Obrázek 5: Schematická reprezentace stabilizace nanočástic pomocí: (a) surfaktantu, (b) polymeru, (c) ligandu [46]

3. Experimentální část

3.1. Použité chemikálie

Chemikálie, které byly použity k přípravě nanočástic a následným kinetickým experimentům jsou uvedeny v tabulkách níže. K přípravě všech roztoků byla použita demineralizovaná voda.

Tabulka 1: Chemikálie pro přípravu nanočástic

Vzorec	Název	Výrobce	Mol. hmot.
NaBH ₄	Tetrahydridoboritan sodný	Sigma-Aldrich	37,83
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	Citronan sodný dihydrát	Lach-Ner	294,10
RuCl ₃ ·H ₂ O	Chlorid ruthenitý hydrát	Merck KGaA	225,44
RhCl ₃ ·3H ₂ O	Chlorid rhoditý trihydrát	Merck KGaA	263,31
OsCl ₃ ·H ₂ O	Chlorid osmitý hydrát	Sigma-Aldrich	314,60
IrCl ₃ ·H ₂ O	Chlorid iriditý hydrát	Merck KGaA	316,59
PtCl ₄	Chlorid platičitý	Merck KGaA	336,90

Tabulka 2: Chemikálie pro kinetické experimenty

Vzorec	Název	Výrobce	Mol. hmot.
NaBH ₄	Tetrahydridoboritan sodný	Sigma-Aldrich	37,83
C ₆ H ₅ NO ₃	4-nitrofenol	Lachema	139,11

3.2. Přístrojové vybavení

UV-Vis spektrofotometr Specord S600

Studium UV-Vis spekter připravených disperzí kovových nanočástic a jejich katalytické aktivity bylo prováděno pomocí UV-Vis spektrofotometru Specord S600 (Analytic Jena AG, Německo) vybaveného termostatem. Jelikož ale všechna měření probíhala za laboratorní teploty, nebylo jeho využití potřeba.

ZetaSizer Nano ZS

Měření velikosti připravených nanočástic bylo prováděno na přístroji ZetaSizer Nano ZS (Malvern, UK), který používá metodu dynamického rozptylu světla (DLS). V případě velmi malých částic se jedná pouze o orientační měření, jelikož větší částice a agregáty silně zkreslují naměřené hodnoty. Skutečnou velikost nanočástic je nutné určovat až pomocí snímků z transmisního elektronového mikroskopu (TEM).

Transmisní elektronový mikroskop JEM 2010

Velikost připravených nanočástic byla určována ze snímků z transmisního elektronového mikroskopu JEM 2010 (JEOL, Japonsko), které vyhotovili doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D. a Mgr. Jana Stráská (RCPTM UPOL). K analýze snímků byl použit program ImageJ.

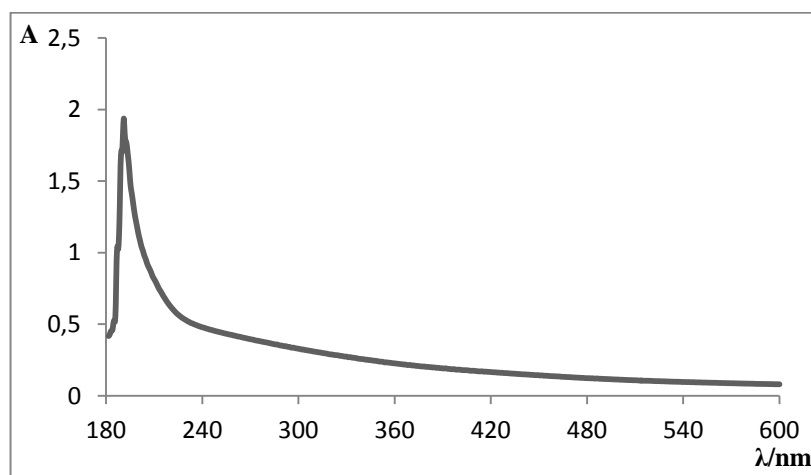
3.3. Příprava a charakterizace nanočástic

Nanočástice všech použitých kovů byly připraveny stejným způsobem, který spočívá v redukcí soli daného kovu tetrahydridoboritanem a citranem. Citran zároveň slouží i jako stabilizátor vzniklých nanočástic. Reakce probíhá za laboratorní teploty.

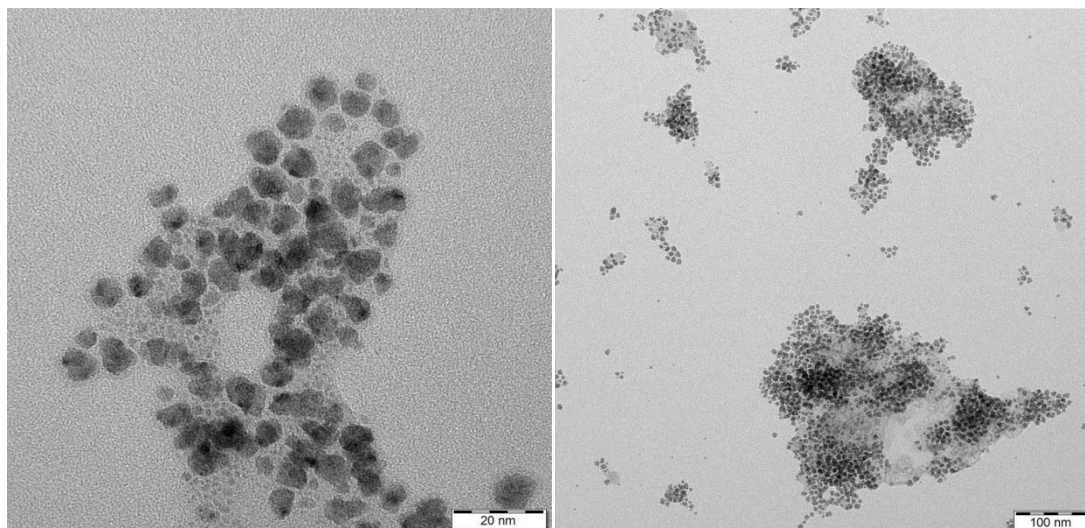
V 50 ml kádince se za stálého míchání smíchá 5 ml roztoku NaBH_4 o koncentraci $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a 5 ml roztoku citranu sodného o koncentraci $2,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Roztok se následně doplní vodou na objem 20 ml a nechá cca 20 minut odstát. Následně se po kapkách přidá 5 ml roztoku soli daného kovu o koncentraci $4,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. V případě $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se z důvodu jeho špatné rozpustnosti použije při rozpouštění ultrazvuk. Reakce se ukončí po dalších cca 20 minutách míchání.

Výsledné koloidní disperze byly charakterizovány pomocí UV-Vis spektroskopie a dále metodou dynamického rozptylu světla (DLS). Velikosti částic naměřené pomocí DLS byly ale brány pouze jako orientační a skutečná velikost částic byla určena až ze snímků z transmisního elektronového mikroskopu (TEM). UV-Vis spektra byla pořízena po desetinásobném zředění.

Ruthenium

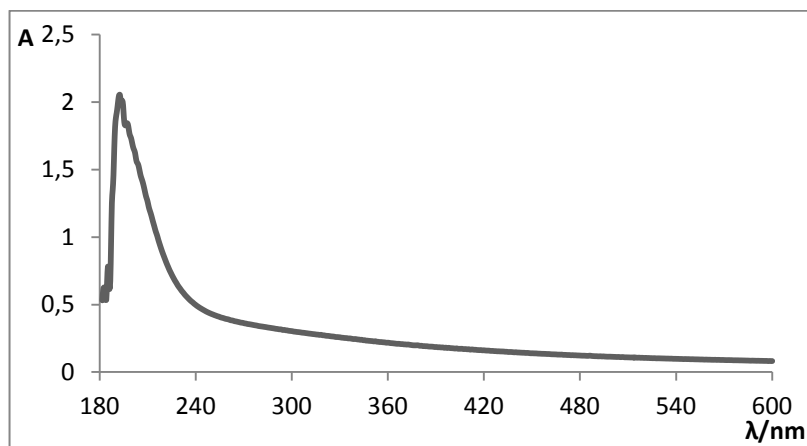


Obrázek 6: UV-Vis spektrum nanočástic ruthenia

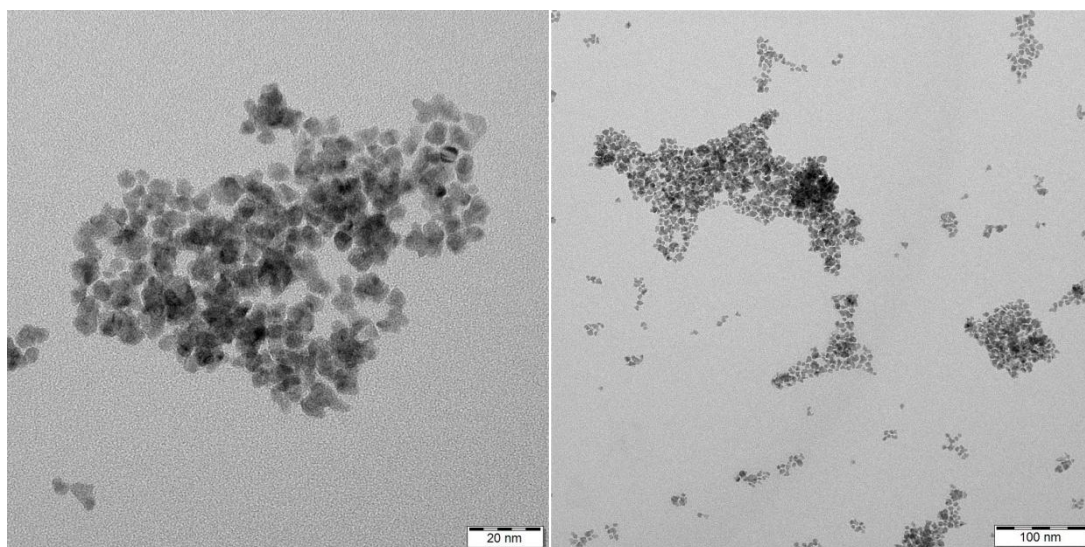


Obrázek 7: TEM snímky nanočástic Ru o průměrné velikosti 3,49 nm

Rhodium

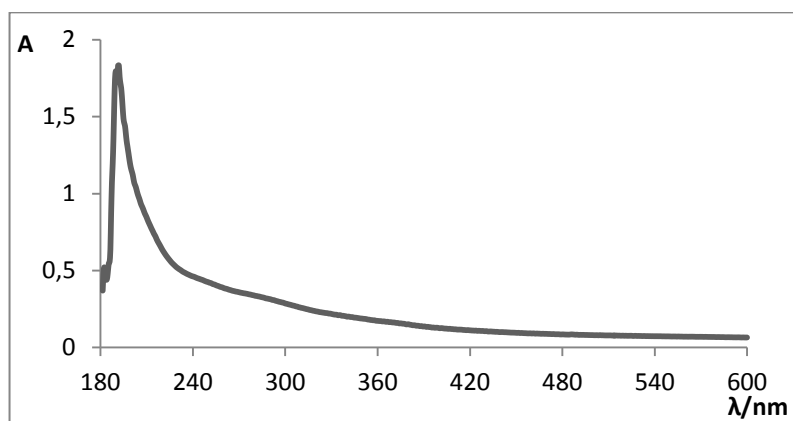


Obrázek 8: UV-Vis spektrum nanočástic rhodia

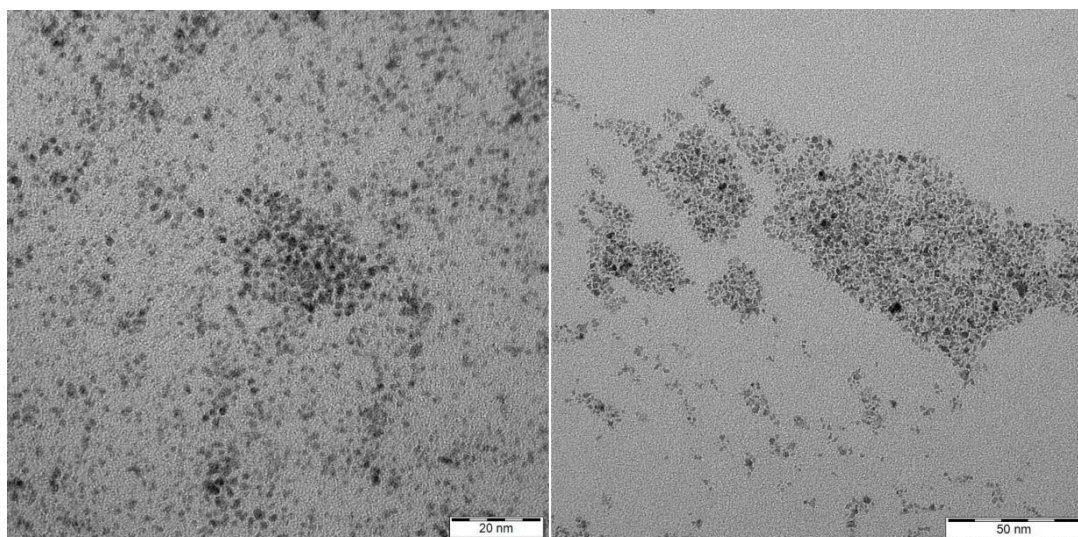


Obrázek 9: TEM snímky nanočástic Rh o průměrné velikosti 4,67 nm

Osmium

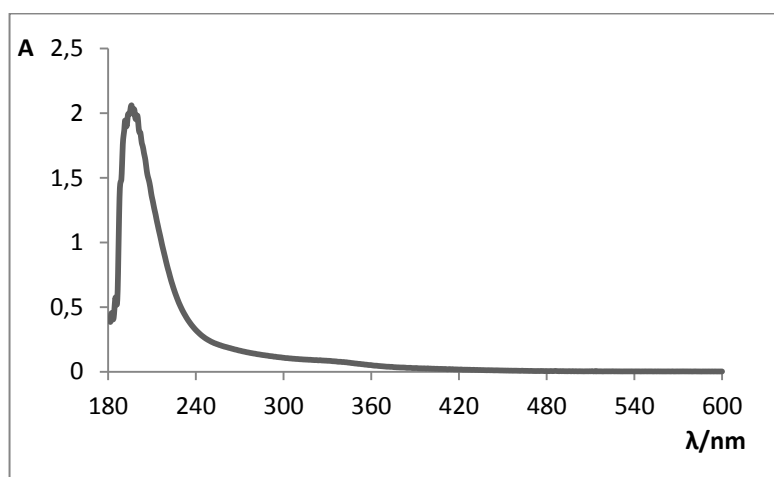


Obrázek 10: UV-Vis spektrum nanočástic osmia

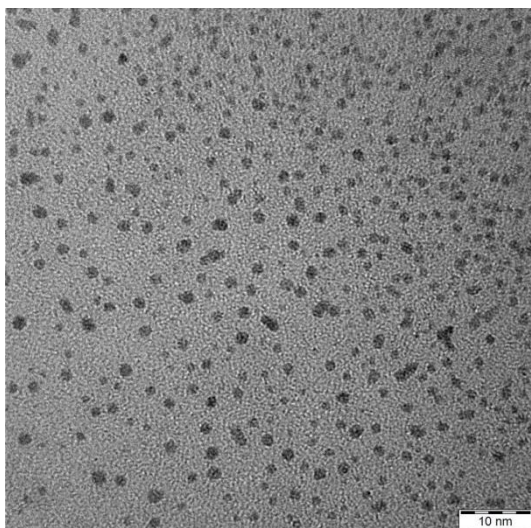


Obrázek 11: TEM snímky nanočástic Os o průměrné velikosti 1,38 nm

Iridium

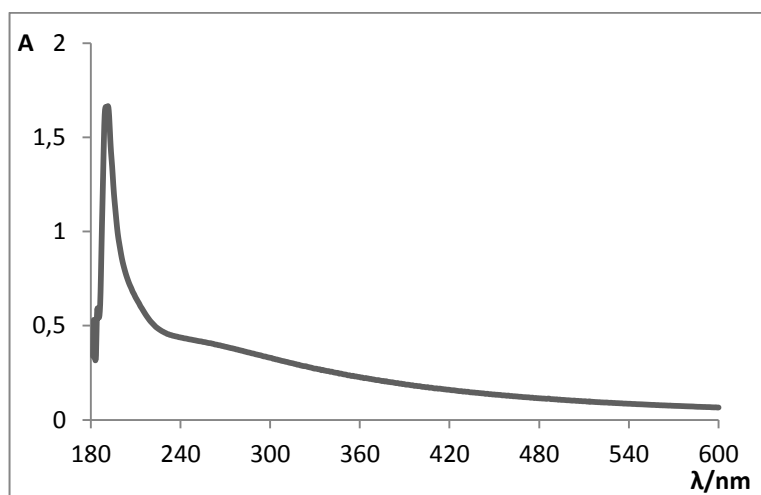


Obrázek 12: UV-Vis spektrum nanočástic iridia

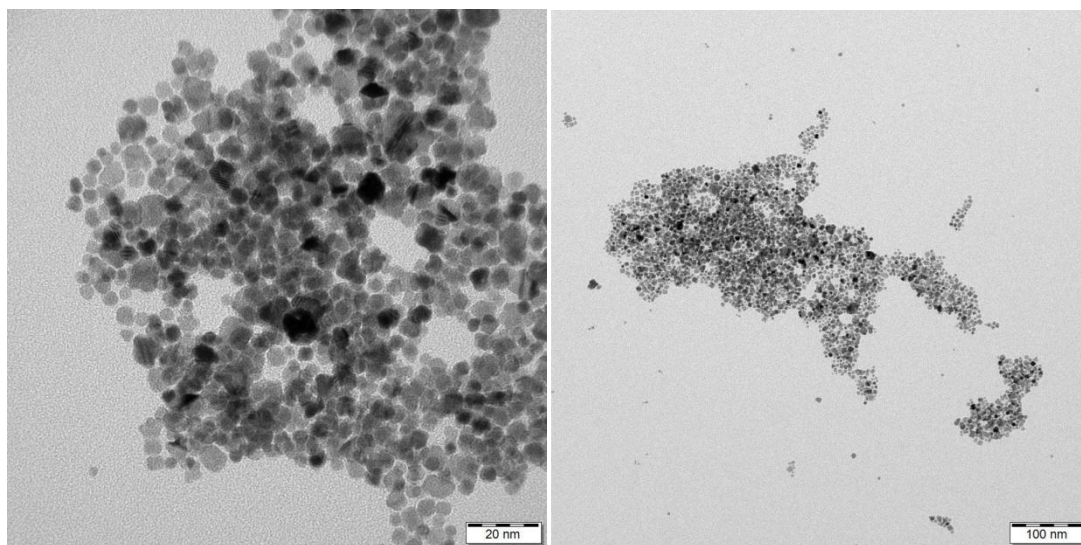


Obrázek 13: TEM snímek nanočástic Ir o průměrné velikosti 1,27 nm

Platina



Obrázek 14: UV-Vis spektrum nanočástic platiny



Obrázek 15: TEM snímky nanočástic platiny o průměrné velikosti 4,51 nm

3.4. Kinetický experiment

Pro potřeby kinetického experimentu byl předem připraven roztok 4-nitrofenolu o koncentraci $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, který byl použit při všech experimentech. Roztok NaBH_4 ($7,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) byl z důvodu jeho značné nestálosti připravován před každým experimentem čerstvý. Kinetické experimenty byly zahájeny den po přípravě nanočástic, aby se plně rozložil nezreagovaný NaBH_4 , který by mohl zkreslovat výsledky měření.

Reakční systém byl připraven smícháním 0,03 ml připravené disperze nanočástic, 0,09 ml roztoku 4-nitrofenolu a 1,28 ml vody. Kyveta s tímto roztokem se umístí do UV-Vis spektrofotometru, měření se spustí okamžitě po přidavku 1,6 ml roztoku NaBH_4 . Roztok NaBH_4 je nutné po přípravě nechat 20 minut odstát, aby kinetický experiment probíhal v době, kdy jsou jeho redukční účinky nejlepší.

Všechna měření probíhala v křemenné kyvetě v intervalu vlnových délek 250-600 nm. Doba trvání experimentu byla nastavena na 20 minut s měřením každých 10 vteřin.

Tím, že měření probíhala za laboratorní teploty odpadla nutnost roztoky temperovat, čímž se celý experiment podstatně zjednodušil. Na druhou stranu se bez temperování zhoršuje reprodukovatelnost výsledků pokusů zahrnujících NaBH_4 jako redukční činidlo. Aby byl tento nedostatek eliminován, bylo provedeno několik sérií měření a k výpočtu průměrné hodnoty rychlostní konstanty pro jednotlivé kovy byly použity výsledky po vypuštění odlehlých hodnot.

3.5. Katalyzovaná redukce 4-nitrofenolu

Redukce 4-nitrofenolu

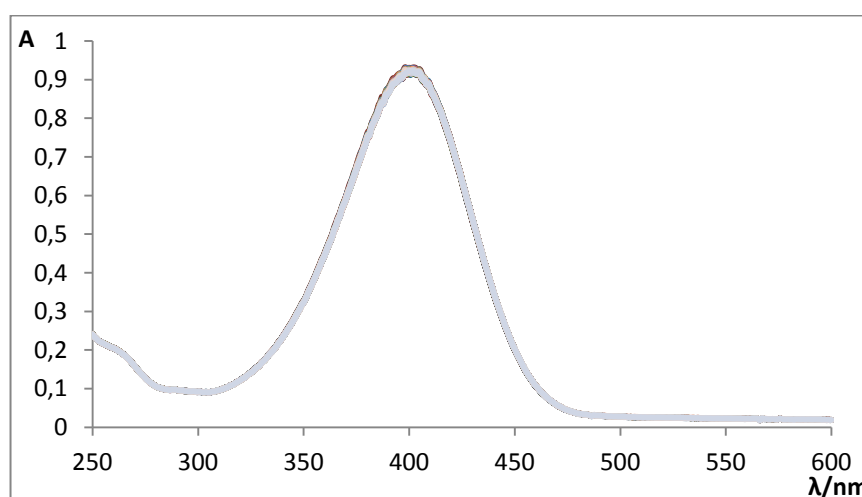
Katalytická aktivita připravených nanočástic byla studována na modelové reakci, kterou byla redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol. 4-nitrofenol má v oblasti okolo 401 nm výrazný pík, který se při redukcí snižuje a objevuje se nový pík okolo 300 nm, který náleží 4-aminofenolu.

Jelikož je NaBH_4 ve výrazném přebytku, bylo možné reakci, která probíhá podle kinetiky druhého řádu, vyhodnocovat podle kinetiky pseudoprvního řádu. Z toho důvodu bylo možné rychlostní konstanty odečíst jako exponenty v absolutní hodnotě z rovnice exponenciální regrese z grafů závislosti absorbance na čase. Byly použity hodnoty absorbance při vlnové délce 401 nm.

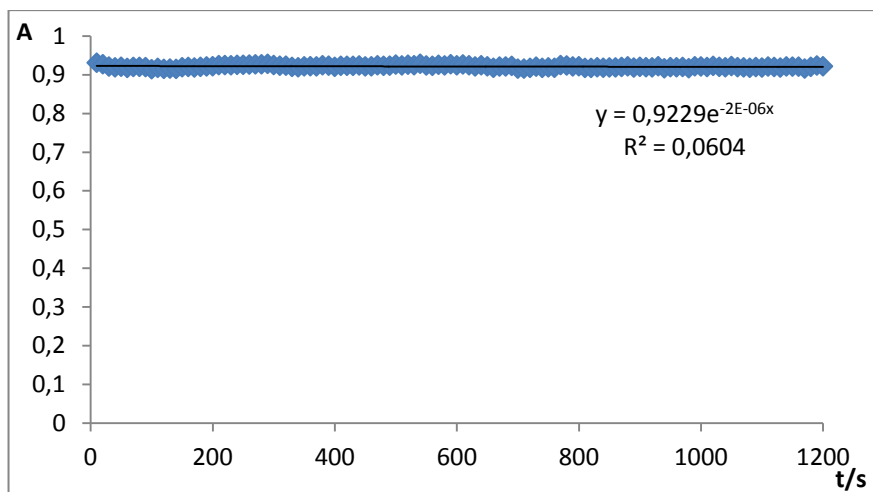
Při výpočtu hodnoty rychlostní konstanty byl z grafu závislosti logaritmu absorbance na čase použit pouze časový interval, ve kterém hodnota logaritmu absorbance lineárně klesala. Z výpočtu byl tedy vynechán časový interval odpovídající iniciační periodě, ve kterém se povrch katalyzátoru aktivuje v silně redukčním prostředí a probíhá nahrazení primárně naadsorbovaných částic molekulami reaktantů.

Kinetické experimenty byly zahájeny redukcí 4-nitrofenolu bez přítomnosti katalyzátoru, aby bylo možné určit rychlostní konstantu nekatalyzované reakce. Následovaly redukce 4-nitrofenolu za přítomnosti katalyzátorů.

Nekatalyzovaná reakce



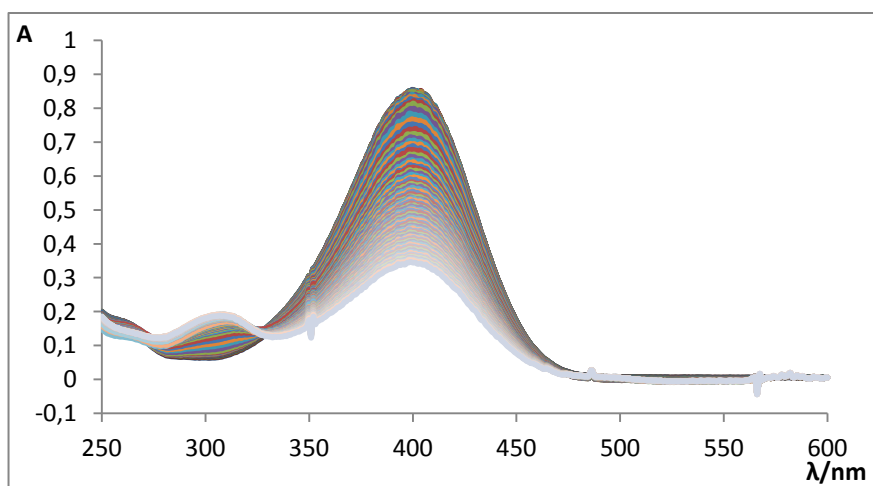
Obrázek 16: Časová změna absorpčního spektra redukce 4-nitrofenolu bez přítomnosti katalyzátoru



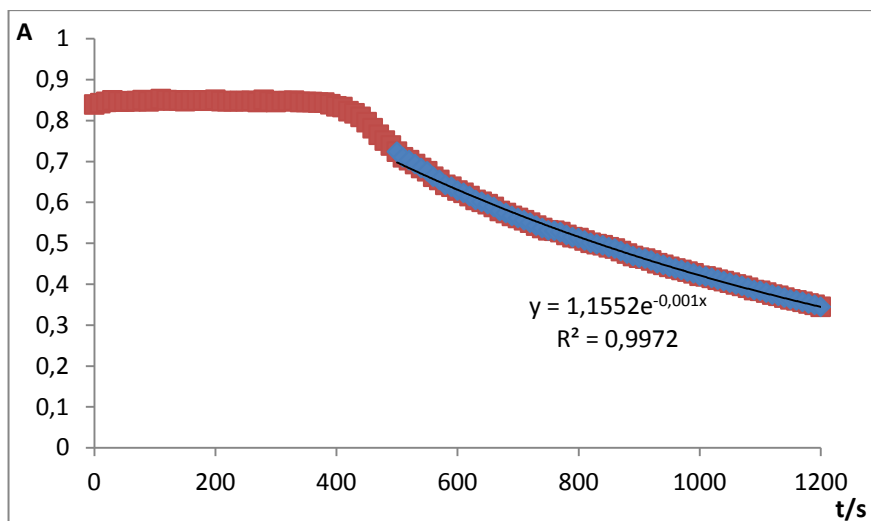
Obrázek 17: Graf závislosti absorbance na čase pro nekatalyzovanou reakci

Zjištěná hodnota rychlostní konstanty pro nekatalyzovanou reakci ($2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) je velmi nízká a ukazuje, že ve sledovaném časovém intervalu reakce prakticky neprobíhá.

Nanočástice ruthenia jako katalyzátor

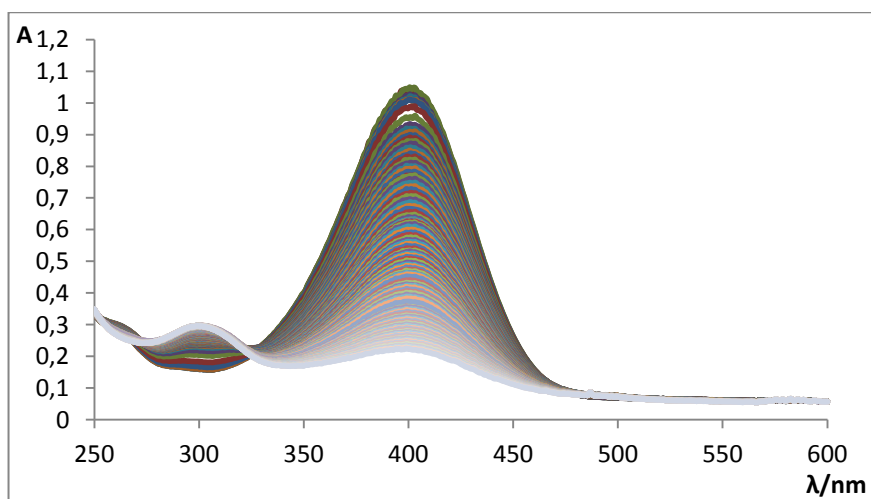


Obrázek 18: Časová změna absorpčního spektra redukce 4-nitrofenolu za přítomnosti nanočástic Ru

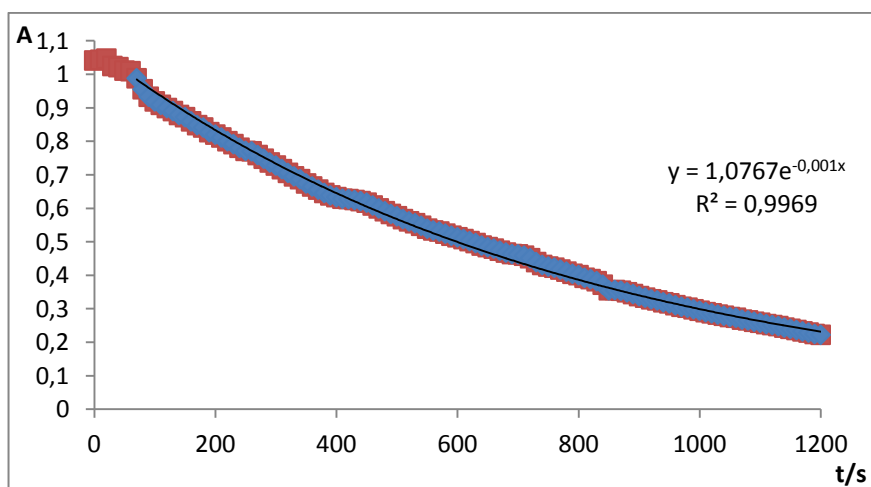


Obrázek 19: Graf závislosti absorbance na čase pro reakci katalyzovanou nanočásticemi Ru

Nanočástice rhodia jako katalyzátor

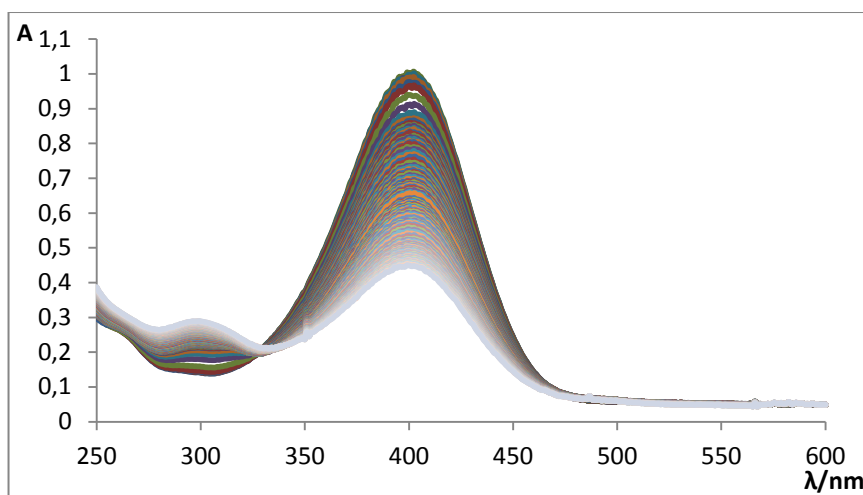


Obrázek 20: Časová změna absorpčního spektra redukce 4-nitrofenolu za přítomnosti nanočástic Rh

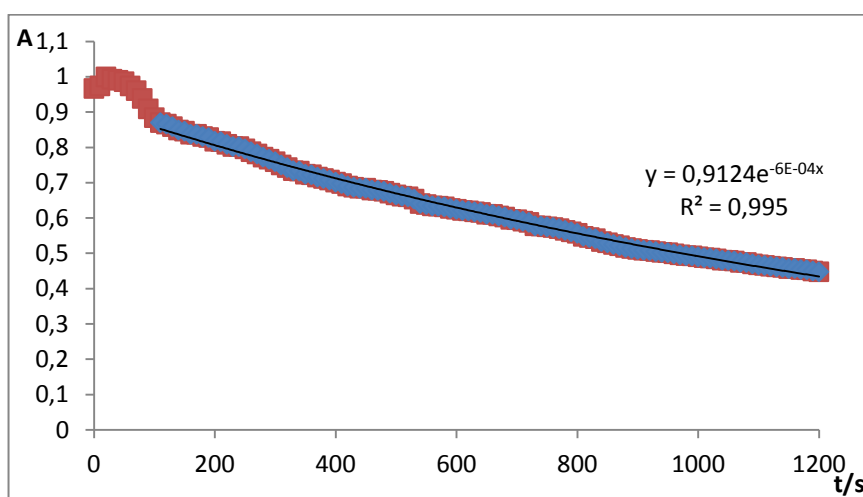


Obrázek 21: Graf závislosti absorbance na čase pro reakci katalyzovanou nanočásticemi Rh

Nanočástice osmia jako katalyzátor

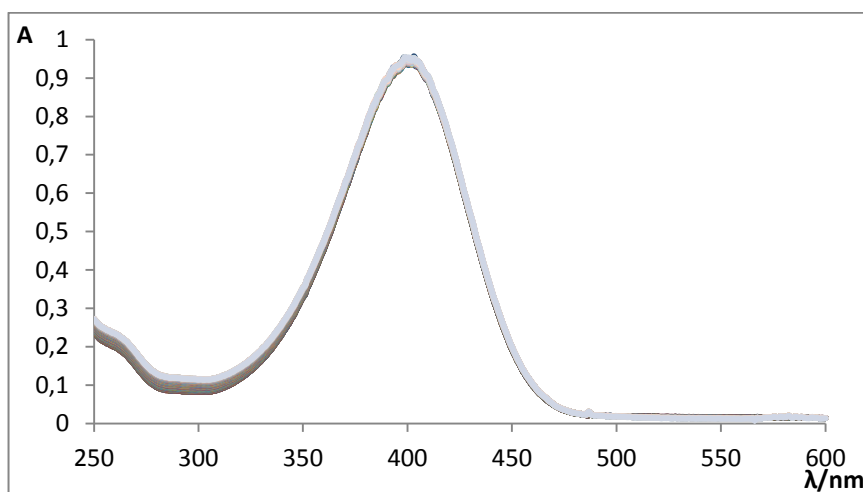


Obrázek 22: Časová změna absorpčního spektra redukce 4-nitrofenolu za přítomnosti nanočástic Os

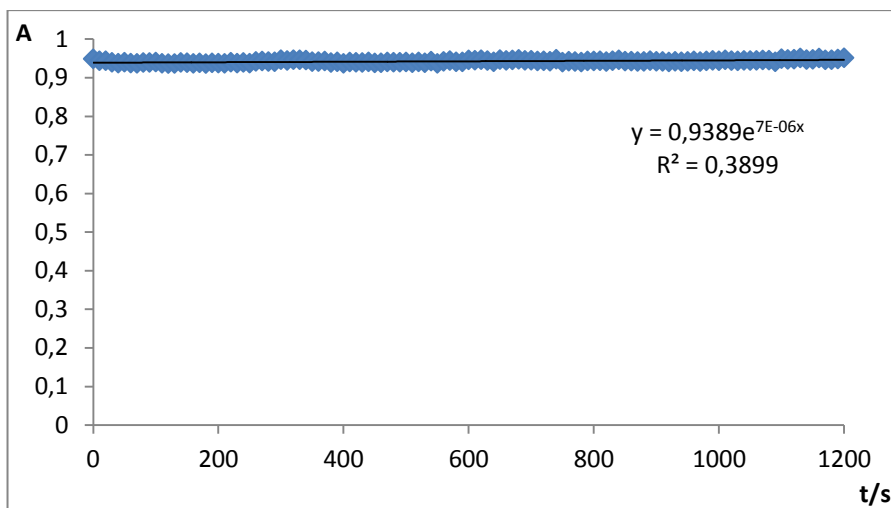


Obrázek 23: Graf závislosti absorpce na čase pro reakci katalyzovanou nanočásticemi Os

Nanočástice iridia jako katalyzátor

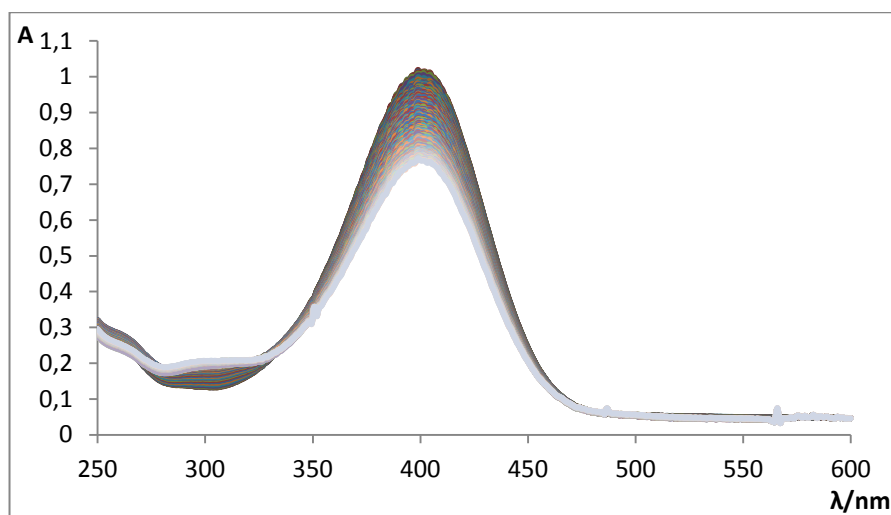


Obrázek 24: Časová změna absorpčního spektra redukce 4-nitrofenolu za přítomnosti nanočástic Ir

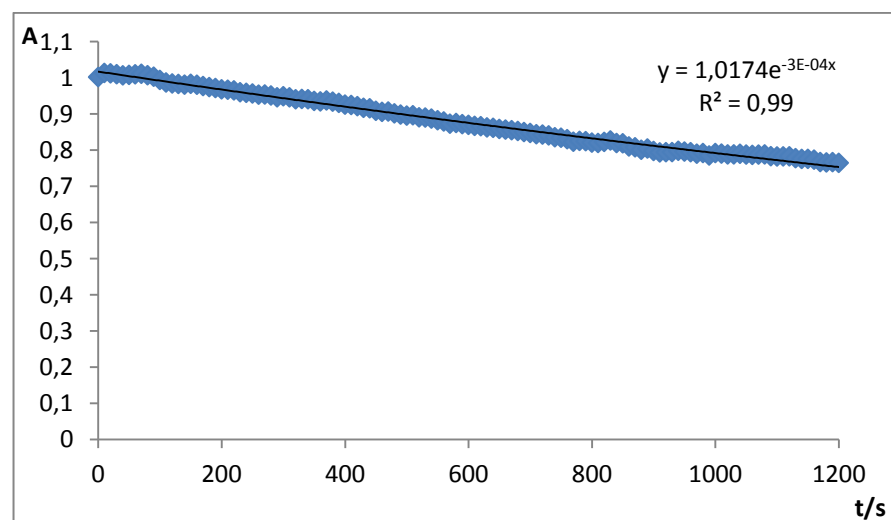


Obrázek 25: Graf závislosti absorpce na čase pro reakci katalyzovanou nanočásticemi Ir

Nanočástice platiny jako katalyzátor



Obrázek 26: Časová změna absorpčního spektra redukce 4-nitrofenolu za přítomnosti nanočástic Pt



Obrázek 27: Graf závislosti absorpce na čase pro reakci katalyzovanou nanočásticemi Pt

3.6. Diskuze

3.6.1. Příprava nanočástic platinových kovů

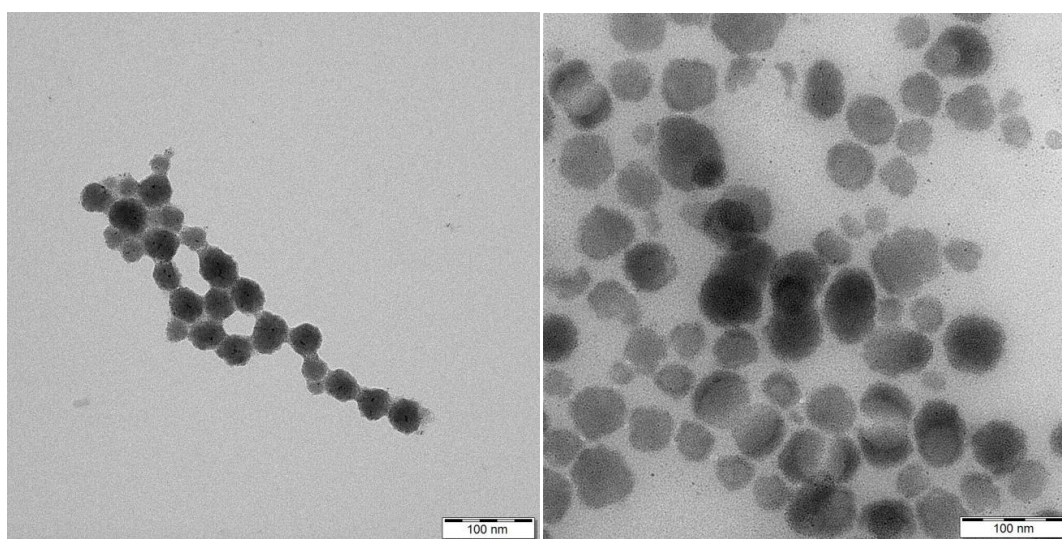
Použitým postupem se podařilo připravit nanočástice všech platinových kovů s výjimkou palladia, jehož nanočástice měly být také součástí experimentu, ale v důsledku velmi špatné rozpustnosti použité soli (PdCl_2) a vysoké nestability vzniklých nanočástic (prakticky okamžitě vznikala sraženina), bylo od tohoto záměru upuštěno. Průměrná velikost připravených nanočástic a směrodatná odchylka je uvedena v tabulce níže.

Tabulka 3: Průměrná velikost připravených nanočástic

	Ruthenium	Rhodium	Osmium	Iridium	Platina
d (nm)	3,49	4,67	1,38	1,27	4,51
s (nm)	2,31	1,58	0,43	0,39	2,26

Jak je z tabulky patrné, i když byly nanočástice připraveny totožným způsobem, jejich velikost se navzájem liší a nanočástice Os a Ir jsou 'výrazně' menší než zbylé nanočástice.

S výjimkou iridia, jehož disperze měla žlutou barvu, byly všechny připravené disperze v odstínech hnědé barvy a s výjimkou iridia a osmia byly disperze barevně stálé. Disperze iridia začala přibližně po týdnu od přípravy měnit barvu ze žluté na světle modrou. Důvodem této barevné změny je pravděpodobně spojování aglomerátů nanočástic do řetízků a změna velikosti samotných aglomerátů (patrné z obrázku 28). Disperze osmia časem světlá, tato barevná změna je pozorovatelná asi po třech týdnech od přípravy. Důvodem je pravděpodobně usazování nanočástic na stěnách nádoby.



Obrázek 28: TEM snímek nanočástic Ir v modré disperzi (vlevo) a ve žluté disperzi (vpravo)

3.6.2. Katalýza

Tabulka 4: Rychlostní konstanty a poločasy reakce redukce 4-nitrofenolu za přítomnosti jednotlivých katalyzátorů

Kov	Rychlostní konstanty (s^{-1})						k_{pr} (s^{-1})	s (s^{-1})	$t_{1/2pr}$ (s)
Ruthenium	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001333	0,000471	1250
Rhodium	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001333	0,000471	487
Osmium	0,0005	0,0006	0,0006	0,0005	0,0006	0,0004	0,000533	0,000075	1275
Platina	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,00025	0,00005	2988

Průměrná hodnota rychlostní konstanty pro reakci katalyzovanou nanočásticemi ruthenia byla stejná jako v případě reakce katalyzované nanočásticemi rhodia, ale velmi dlouhá doba potřebná k aktivaci povrchu nanočástic způsobovala, že reakce byla celkově pomalejší než v případě Rh. Tento fakt dokládá i průměrná hodnota poločasu reakce, která je pro Ru téměř 2,5krát vyšší než pro Rh. Dalším faktorem snižujícím vhodnost připravených nanočástic Ru jako katalyzátoru pro redukci 4-nitrofenolu byl velký rozptyl výsledků měření. K získání použitelného souboru dat bylo třeba provést téměř dvojnásobný počet měření.

Jak již bylo zmíněno, průměrná hodnota rychlostní konstanty pro reakci katalyzovanou nanočásticemi rhodia je stejná jako v případě Ru, ale díky mnohem kratší době potřebné k jeho aktivaci je reakce rychlejší. Díky tomu se nanočástice Rh (v rámci této studie) ukázaly jako nejlepší katalyzátor.

Průměrná hodnota rychlostní konstanty reakce katalyzované nanočásticemi osmia z něj dělá třetí nejlepší katalyzátor. Jestli má barevná změna roztoku vliv na katalytickou aktivitu zjišťováno nebylo, jelikož byly ke kinetickým experimentům použity nanočástice staré maximálně jeden týden.

Nanočástice iridia se ukázaly jako nejhorší katalyzátor a jimi katalyzovaná reakce prakticky neběží, dokonce oproti nekatalyzované reakci se tyto nanočástice jeví jako inhibitor sledované reakce. Pravděpodobnou příčinou je shlukování nanočástic do aglomerátů, čímž dochází k zablokování většiny aktivních míst. Velmi mírně stoupající hodnota absorbance (průměrný nárůst o 2,07%) patrná z grafu (obrázek 25) je pravděpodobně způsobena změnou absorbance spojenou se změnou pH roztoku (díky probíhající hydrolyze tetrahydridoboritanu). Tato nepřesnost zkresluje získaná data a znemožňuje výpočet hodnoty rychlostní konstanty. Vliv změny barvy roztoku na katalytickou aktivitu nebyl zjišťován ze stejného důvodu jako v případě Os.

Nanočástice platiny se v rámci použitého reakčního systému ukázaly jako druhý nejhorší katalyzátor, ale na rozdíl od ostatních kovů nevykazuje tento katalyzátor prakticky žádnou iniciační periodu. Průměrná hodnota poločasu reakce je v tomto případě tak vysoká, že je úplná redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol nepravděpodobná, jelikož redukční účinky tetrahydridoboritanu začínají cca po hodině od přípravy výrazně slábnout.

4. Závěr

Bakalářská práce se věnovala problematice přípravy nanočástic platinových kovů a studia jejich katalytické aktivity. Cílem bylo porovnání katalytické aktivity pro redoxní reakce u nanočástic platinových kovů, připravených stejným způsobem.

Nanočástice kovů byly připravovány metodou redukce tetrahydridoboritanem sodným za přítomnosti citranu sodného jako sekundárního redukčního činidla a stabilizátoru vzniklých nanočástic. Podařilo se připravit nanočástice ruthenia o průměrné velikosti 3,49 nm, nanočástice rhodia o průměrné velikosti 4,67 nm, nanočástice osmia o průměrné velikosti 1,38 nm, nanočástice iridia o průměrné velikosti 1,27 nm a nanočástice platiny o průměrné velikosti 4,51 nm. Nanočástice palladia byly z této práce vynechány z důvodu problémů s jejich přípravou.

Katalytická aktivita připravených nanočástic byla studována na redukci 4-nitrofenolu na 4-aminofenol pomocí tetrahydridoboritanu sodného za pokojové teploty. Rychlostní konstanty pro reakce katalyzované nanočásticemi jednotlivých kovů byly vypočítávány pomocí kinetiky pseudoprvního řádu.

Jako nejlepší katalyzátor se ukázaly nanočástice rhodia. Ačkoliv měla reakce katalyzovaná nanočásticemi ruthenia stejnou průměrnou hodnotu rychlostní konstanty jako reakce katalyzovaná nanočásticemi rhodia, velmi dlouhá doba potřebná k aktivaci katalyzátoru reakci zpomaluje. Z tohoto důvodu se nanočástice ruthenia ukázaly jako horší katalyzátor než nanočástice rhodia. Jako třetí nejlepší katalyzátor se ukázaly nanočástice osmia. Druhým nejhorším katalyzátorem byly nanočástice platiny. Nejhorším katalyzátorem byly nanočástice iridia, které v použitém reakčním systému neměly žádnou katalytickou aktivitu.

Tyto experimentálně zjištěné výsledky přibližně odpovídají výsledkům z již publikovaných studií [25, 26, 41]. Jelikož se tyto studie věnují jen menší skupině těchto kovů, navíc připravených jiným způsobem a s jinak nastaveným systémem pro studium katalytické aktivity, lze srovnání s nimi brát pouze jako orientační.

5. Summary

The bachelor paper was focused on methods of preparation of noble metals nanoparticles and study of their catalytic activity. The objective was to compare catalytic activity for redox reactions for noble metals nanoparticles prepared by the same method.

Metal nanoparticles were prepared by the method using sodium borohydride as primary reducing agent in the presence of sodium citrate as secondary reducing agent and stabilizer of the prepared nanoparticles. Successfully was prepared nanoparticles of ruthenium with an average diameter of 3,49 nm, nanoparticles of rhodium with an average diameter of 4,67 nm, nanoparticles of osmium with an average diameter of 1,38 nm, nanoparticles of iridium with an average diameter of 1,27 nm and nanoparticles of platinum of average size 4,51 nm. Palladium nanoparticles wasn't involved in this work because of problems with their preparation.

The catalytic activity of the prepared nanoparticles was studied on reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol with sodium borohydride at room temperature. Rate constants for reactions catalyzed by nanoparticles of each metal were calculated using pseudo-first order kinetics.

Rhodium nanoparticles have proven to be the best catalyst. Although the reaction catalyzed by ruthenium nanoparticles had the same average rate constant as the reaction catalyzed by rhodium nanoparticles, the very long time required for activation of catalyst slow down the reaction. By this reason, ruthenium nanoparticles were worse catalyst than rhodium nanoparticles. Osmium nanoparticles were the third best catalyst. The second worst catalyst were platinum nanoparticles. The worst catalyst were iridium nanoparticles, which had no catalytic activity in the used reaction system.

These experimental results are approximately the same as already reported results [25, 26, 41]. However, these studies are focused on smaller group of these metals, which are prepared by different methods and with differently set up system for catalytic activity study, so the comparison with these studies is only tentative.

6. Použitá literatura

- [1] Barabaszová, K. *Nanotechnologie a nanomateriály*; VŠB-Technická univerzita Ostrava 2006; ISBN 80-248-1210-X
- [2] Encyclopædia Britannica, <https://www.britannica.com/science/nanoparticle> (dostupné 14.3.2019)
- [3] Fahlman, B. D., *Materials Chemistry*; Springer Dordrecht 2007; ISBN 978-1-4020-6120-2
- [4] Feynman, R. P., *Engineering and Science* **1960**, 23(5), 22-36
- [5] González-Carrero, S.; Galian, R. E.; Pérez-Prieto, J., *Particle and Particle Systems Characterization* **2015**, 32, 709-720
- [6] Atkins, P.; De Paula, J. *Fyzikální chemie*; VŠCHT Praha 2018; ISBN 978-80-7080-830-6
- [7] Kvítek, L.; Panáček, A. *Základy koloidní chemie*; UP Olomouc 2007; ISBN 978-80-244-1669-4
- [8] Kvítek, L.; Novotný, R.; Píkal, P., *Chemické Listy* **1998**, 92, 431-433
- [9] Raether, H. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*; Springer-Verlag Berlin 1988; ISBN 978-3-540-17363-2
- [10] Petruš, O., *Dizertační práce*, UPJŠ Košice **2017**
- [11] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/C00876.html> (dostupné 14.3.2019)
- [12] Deutschmann, O.; Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Turek, T. *Heterogenous catalysis and solid catalysts*; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH, Weinheim 2009
- [13] Pančenkov, G. M.; Lebeděv, B. P. *Chemická kinetika a katalýza*; SNTL Praha 1964
- [14] Novák, J. *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz (druhý svazek)*; VŠCHT Praha 2008; ISBN 978-80-7080-675-3
- [15] House, J. *Principles of chemical kinetics* 2nd editin; Academic Press 2007; ISBN 978-0-12-356787-1
- [16] Panáček, A.; Pucek, R.; Hrbáč, J.; Nevečná, T.; Štefková, J.; Zbořil, R.; Kvítek, L., *Chemistry of Materials* **2014**, 26(3), 1332-1339
- [17] Kvítek, L., *Habilitační práce*, UP Olomouc **2008**

- [18] Zhang, Y.; Cao, Y.; Chen, D.; Cui, P.; Yang, J., *Electrochimica Acta* **2018**, 269, 38-44
- [19] Seo, J.; Lee, S.; Koo, B.; Jung, V., *CrystEngComm* **2018**, 20, 2010-2015
- [20] Yu, Y.; Qu, S.; Zang, D.; Wang, L.; Wu, H., *Nanoscale Research Letters* **2018**, 13(50)
- [21] García-Peña, A. L.; Redón, R.; Herrera-Gomez, A.; Fernández-Osorio, A. L.; Bravo-Sanchez, M.; Gomes-Sosa, G., *Applied Surface Science* **2015**, 340, 25-34
- [22] Baranova, E. A.; Bock, C.; Ilin, D.; Wang, D.; MacDougall, B., *Surface Science* **2006**, 600, 3502-3511
- [23] Quinson, J.; Inaba, M.; Neuman, S.; Swane, A. A.; Bucher, J.; Simonsen, S. B.; Kuhn, L. T.; Kirkensgaard, J. J. K.; Jensen, K.M. Ø.; Oezaslan, M.; Kunz, S.; Arenz, M., *ACS Catalysis* **2018**, 8, 6627-6635
- [24] Wang, H.; Niu, G.; Zhou, M.; Wang, X.; Park, J.; Bao, S.; Chi, M.; Cai, Z.; Xia, Y., *ChemCatChem* **2016**, 8, 1658-1664
- [25] Zhao, M.; Xu, L.; Vara, M.; Elnabawy, A. O.; Gilroy, K. D.; Hood, Z. D.; Zhou, S.; Figueroa-Cosme, L.; Chi, M.; Maurikakis, M.; Xia, Y., *ASC Catalysis* **2018**, 8, 6948-6960
- [26] Zhao, Y.; Luo, Y.; Yang, X.; Yang, Y.; Song, Q., *Journal of Hazardous Materials* **2017**, 332, 124-131
- [27] Rostek, A.; Breisch, M.; Pappert, K.; Loza, K.; Heggen, M.; Köller, M.; Sengstock, Ch.; Epple, M., *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2018**, 9, 2763-2774
- [28] Qian, J.; Shen, M.; Zhou, S.; Lee, Ch.; Zha, M.; Lyu, Z.; Hood, Z. D.; Vara, M.; Gilry, K. D.; Wang, K.; Xia, Y., *Material Today* **2018**, 21(8), 834-844
- [29] Costa, N. J. S.; Guerrero, M.; Collière, V.; Teixeira-neto, É.; Landers, R.; Philippot, K.; Rossi, L. M., *ACS Catalysis* **2014**, 4, 1735-1742
- [30] Yuan, M.; Cui, Z.; Yang, J.; Cui, X.; Tian, M.; Xu, D.; Ma, J.; Dong, Z., *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 29244-29253
- [31] Zhou, W.; Wu, J.; Yang, H., *Nano Letters* **2013**, 13, 2870-2874
- [32] So, M. H.; Ho, Ch-M.; Chen, R.; Che, Ch-M., *Chemistry an Asian Journal* **2010**, 5, 1322-1331
- [33] Fu, L.; Zeng, X.; Huang, Ch.; Cai, P.; Cheng, G.; Luo, W., *Inorganic Chemistry Frontiers* **2018**, 5, 1121-1125

- [34] Yang, Y.; Zhang, J.; Wei, Y.; Chen, Q.; Cao, Z.; Li, H.; Chen, J.; Shi, J.; Xie, Z.; Zheng, L., *Nano Research* **2018**, 11, 656-664
- [35] Xiong, Y.; Washio, I.; Chen, J.; Cai, H.; Li, Z.-Y.; Xia, Y., *Langmuir* **2006**, 22, 8563-8570
- [36] Lu, W.; Zhang, G.; Wei, F.; Li, W.; Cheng, K.; Ding, F.; Zhang, J.; Zheng, W., *Colloid and Polymer Science* **2017**, 295, 703-707
- [37] Han, Ch.; Nagendra, V.; Baig, R. B. N.; Varma, R.S.; Nadagouda, M. N., *Applied Science* **2015**, 5, 415-426
- [38] Lebaschi, S.; Hekmati, M.; Veisi, H., *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 485, 223-231
- [39] Nadagouda, M. N.; Varma, R. S., *Green Chemistry* **2008**, 10, 859-862
- [40] Kim, S.-W.; Park, J.; Jang, Y.; Chung, Y.; Hwang, S.; Hyeon, T., *Nano Letters* **2003**, 3(9), 1289-1291
- [41] Demille, T. B.; Hughes, R. A.; Preston, A. S.; Adlung, R.; Mishra, Y. K.; Neretina, S., *Frontiers in Chemistry* **2018**, 411(6)
- [42] Wang, Z.; Zhu, Y., *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2015**, 23, 1060-1063
- [43] Zhou, Q.; Zhang, J.; Saba, T.; Yue, Z.; Li, W.; Wang, X.; Anderson, J. A., *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2019**, 7, 1271-1278
- [44] Park, H.; Reddy, D. A.; Kim, Y.; Lee, S.; Ma, R.; Kim, T. K., *Chemistry A European Journal* **2017**, 23, 13112-13119
- [45] Pišlová, M.; Kalbáčová, M. H.; Vrabcová, L.; Slepíčka, P.; Kolská, Z.; Svorčík, V., *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **2018**, 13(4), 1035-1044
- [46] Cookson, J., *Platinum Metals Review* **2012**, 56(2), 83-98