

# UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta  
Katedra fyzikální chemie



**Katalytická aktivita nanočástic platinových kovů**

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	<b>Bc. Miroslav Orság</b>
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Materiálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	<b>prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.</b>
Rok:	2022

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci „*Studium katalytické aktivity nanočástic platiny*“ vypracoval samostatně pod vedením prof. RNDr. Libora Kvítka, CSc. s použitím odborné literatury a dalších zdrojů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne .....

## **Poděkování**

V první řadě bych rád poděkoval panu prof. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. nejen za odborné vedení této práce, ale také za cenné rady, zkušenosti, čas a trpělivost. Dále děkuji kolektivu Katedry fyzikální chemie za ochotu a cenné rady při práci v laboratoři a Mgr. Janě Stráské, doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. a Mgr. Alexandře Rancové za přípravu vzorků k analýze TEM a pořízení TEM snímků. Děkuji také své přítelkyni a rodině, kteří mi byli podporou po dobu studia.

---

# Bibliografická identifikace

<b>Jméno a příjmení autora</b>	Bc. Miroslav Orság
<b>Název práce</b>	Studium katalytické aktivity nanočástic platiny
<b>Typ práce</b>	Diplomová
<b>Pracoviště</b>	Katedra fyzikální chemie UPOL
<b>Vedoucí práce</b>	prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
<b>Rok obhajoby práce</b>	2022
<b>Abstrakt</b>	Diplomová práce se zabývá porovnáním a úpravami metod syntézy platinových nanočástic za účelem jejich řízené přípravy s cílem připravit škálu disperzí o různých velikostech. Hlavním cílem práce pak bylo studium katalytické aktivity připravených nanočástic v modelové reakci (redukce 4-nitrofenolu tetrahydridoboritanem sodným) v závislosti na velikosti částic. Realizovaný výzkum ukazuje, že existuje optimální velikost nanočástic pro maximální katalytickou aktivitu. Pro případ studovaných nanočástic platiny vychází jako katalytické optimum velikost 2,95 nm.
<b>Klíčová slova</b>	platina, nanočástice, velikost, heterogenní katalýza
<b>Počet stran</b>	70
<b>Počet příloh</b>	0
<b>Jazyk</b>	Český

---

# Bibliographical identification

<b>Author</b>	Bc. Miroslav Orság
<b>Title</b>	Study of catalytic activity of platinum nanoparticles
<b>Type of thesis</b>	Master
<b>Department</b>	Department of physical chemistry UPOL
<b>Supervisor</b>	prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
<b>The year of presentation</b>	2022
<b>Abstract</b>	<p>The master thesis is focused on the comparison and modification of methods for the synthesis of platinum nanoparticles for their controlled preparation in order to prepare a range of dispersions of different sizes. The main objective of the thesis was then to study the catalytic activity of the prepared nanoparticles in a model reaction (reduction of 4-nitrophenol by sodium tetrahydridoborate) as a function of particle size. The research shows that there is an optimum size of nanoparticles for maximum catalytic activity. For the case of the studied platinum nanoparticles, the size of 2.95 nm is the catalytic optimum.</p>
<b>Keywords</b>	platinum, nanoparticles, size, heterogenous catalysis
<b>Number of pages</b>	70
<b>Number of appendices</b>	0
<b>Language</b>	Czech

---

# Obsah

<b>Úvod .....</b>	<b>8</b>
<b>Teoretická část.....</b>	<b>9</b>
1 Nanomateriály .....	9
1.1 Vlastnosti nanomateriálů (koloidů).....	9
1.1.1 Optické vlastnosti.....	9
1.1.2 Kinetické vlastnosti.....	12
1.2 Způsoby přípravy nanomateriálů (koloidů).....	16
1.3 Způsoby charakterizace nanomateriálů (koloidů).....	19
1.3.1 UV-VIS spektrometrie .....	19
1.3.2 Atomová absorpční spektrometrie .....	20
1.3.3 Dynamický rozptyl světla .....	21
1.3.4 Elektronová mikroskopie .....	22
2 Chemická kinetika.....	25
2.1 Reakce nultého řádu .....	26
2.2 Reakce prvního řádu .....	27
2.3 Reakce druhého řádu.....	28
3 Katalýza .....	29
4 Platina .....	32
4.1 Platina jako katalyzátor .....	33
<b>Experimentální část .....</b>	<b>35</b>
5 Použité chemikálie a přístroje .....	35
5.1 Chemikálie .....	35
5.2 Přístrojové vybavení.....	35
5.2.1 UV-VIS spektrofotometr Specord S600 .....	35
5.2.2 ZetaSizer Nano ZS .....	36
5.2.3 Transmisní elektronový mikroskop JEM 2100 .....	36

5.2.4	Atomový absorpční spektrofotometr contrAA® 300.....	36
6	Experimentální postupy a výsledky .....	36
6.1	Syntéza platinových nanočástic .....	37
6.1.1	Polyolová metoda.....	37
6.1.2	Borohydridová metoda.....	41
6.1.3	Polyolová metoda s dusíkem.....	43
6.1.4	Neúspěšné metody přípravy nanočástic platiny .....	47
6.2	Katalýza .....	49
6.2.1	Katalytický experiment .....	49
7	Diskuse.....	61
7.1	Syntéza platinových nanočástic .....	61
7.2	Katalýza .....	62
8	Závěr .....	64
9	Summary .....	65
	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>66</b>
	<b>Reference.....</b>	<b>69</b>

---

# Úvod

Nanočástice ušlechtilých kovů jsou v dnešní době jedním z hlavních objektů zájmu fyzikálních a materiálových chemiků ze všech předních světových vědeckých center a ústavů. Svými vlastnostmi se osvědčily napříč vědními disciplínami, ať už v oblasti medicíny, elektrochemie, fotokatalýzy nebo heterogenní katalýzy.

V katalytických aplikacích hraje u nanočástic nejdůležitější roli vedle povahy kovu jejich velikost. Oproti makroskopickým materiálům mají výhodu právě díky malé velikosti a s tím spojené větší měrné ploše povrchu, na který se mohou reaktanty adsorbovat. Ušlechtilé kovy v čele s platinou a palladiem jsou známy především jako katalyzátory organických reakcí, konkrétně redukcí vazeb uhlík-uhlík nebo uhlík-heteroatom. Jelikož jsou však tyto ušlechtilé kovy poměrně drahé, je nutné se zaměřit na zdokonalení procesu katalýzy. Problémem je hlavně efektivita a s ní související potřebné množství katalyzátoru a jeho recyklace.

V minulosti byla publikována řada metod na přípravu nanočástic platiny, založených zejména na chemické redukci. Velmi zřídka se však lze setkat s metodou řízené přípravy nanočástic platiny o velmi malých velikostech (do 1,5 nm). Možnost dosažení takto malých nanočástic platiny je zajímavá právě z důvodu jejich velmi velkého povrchu a předpokladu velmi vysoké katalytické aktivity. Ona závislost katalytické aktivity těchto nanočástic na jejich průměrné velikosti je problémem zatím ne zcela vyřešeným.

Motivací této práce je komplexně se zaměřit právě na efektivitu katalytické aktivity platinových nanočástic. Porovnat jednotlivé metody přípravy platinových nanočástic a zvolit, popřípadě optimalizovat nejvhodnější metodu na dosažení co nejmenší průměrné velikosti nanočástic a tuto metodu poté upravovat za účelem dosažení různých velikostí nanočástic a studium jejich katalytické aktivity za využití vhodné modelové reakce s cílem zjištění přesné závislosti katalytické aktivity těchto nanočástic na jejich velikosti.



---

# Teoretická část

## 1 Nanomateriály

Nanomateriály jsou předmětem zájmu moderních vědních disciplín zejména kvůli jejich fyzikálně chemickým vlastnostem. Existuje mnoho aspektů, jimiž lze fyzikálně chemické chování nanomateriálů ovlivnit. Nejvýznamnějším z nich je velikost nanočástic, resp. poměr povrch/objem nanočástic. S velikostí částic klesá objem, avšak poměr atomů na povrchu a objemu se zvyšuje. Právě tohoto je využíváno v katalýze, a to za účelem zvýšení účinnosti a specifčnosti katalyzované reakce, nebo při modifikacích povrchů. Protože předchůdcem nanotechnologií je koloidní chemie, řada zákonů platných pro koloidy je současně platná i v oblasti nanotechnologií.

### 1.1 Vlastnosti nanomateriálů (koloidů)

#### 1.1.1 Optické vlastnosti

Pod pojmem optické vlastnosti koloidních soustav si lze představit interakce těchto soustav se světlem. Z jevů spojených s touto problematikou je vhodné zdůraznit rozptyl a absorpci.

##### Rozptyl světla

Při průchodu světla koloidním prostředím dochází na částicích tohoto prostředí k rozptylu světla a paprsek je viditelný jako kužel. Tento jev jako první zkoumal v 19. století britský fyzik Tyndall, jmenuje se tudíž **Tyndallův jev**. Příčinou tohoto jevu je, že koloidní částice velikostně přibližně odpovídají vlnové délce viditelného světla, která je v rozmezí 390-760 nm. Využití tento jev nachází například v ultramikroskopii, kde je koloidní disperze pozorována v bočním osvětlení. V objektivu tedy nevidíme přímo částice oné koloidní soustavy, nýbrž světlo jimi rozptýlené.<sup>1</sup>

Pokud částice, se kterými světlo interaguje, jsou velikostně menší než vlnová délka viditelného světla, pak dochází k čistému rozptylu světla. Klasickou teorií tohoto

rozptylu světla popsal anglický fyzik John W. Rayleigh, a to pomocí Rayleighovy rovnice (1), která říká, že intenzita rozptýleného světla je nepřímo úměrná čtvrté mocnině vlnové délky světla.<sup>2</sup>

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4 R^2} \cdot \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot (1 + \cos^2 \theta) \quad (1)$$

$I_{\theta}$  ... *intenzita světla rozptýlená jednou částicí pod úhlem  $\theta$*

$I_0$  ... *intenzita primárního záření*

$\epsilon_0$  ... *permitivita vakua*

$\alpha$  ... *polarizovatelnost částice*

$\lambda$  ... *vlnová délka primárního záření*

$R$  ... *vzdálenost detektoru*

Rayleighův rozptyl je taktéž limitován velikostí částic, a to tak, že  $r < \frac{\lambda}{20}$ .<sup>2</sup>

V praxi se s tímto jevem setkáme například při prostém pohledu na oblohu. Při průchodu slunečního světla zemskou atmosférou se více rozptyluje modré světlo, protože má kratší vlnovou délku než světlo červené, což je příčinou modrého zbarvení oblohy.

Podíl rozptylu světla na zeslabení jeho intenzity lze kvantitativně popsat rovnicí č. 2.

$$-\log \frac{I}{I_0} = d \cdot \tau \quad (2)$$

kde  $\tau$  značí veličinu zvanou turbidita. Turbidita vyjadřuje míru úhrnné energie, která se při průchodu světelného paprsku vrstvou disperze o jednotkové tloušťce rozptýlí na všechny strany od tohoto paprsku.<sup>3</sup>

### Absorpce

Absorpci záření lze znázornit jako pohlcení kvanta elektromagnetického záření (světla), následkem čehož je změna energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Pohlcené kvantum záření může být opět vyzářeno nebo přeměněno na kinetickou energii částic. Kvantitativní popis absorpce v homogenních systémech představuje Lambert-Beerův zákon.<sup>3</sup>

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

$I_0$  ... *intenzita světla vstupujícího paprsku*

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

$T$  ... *transmittance*

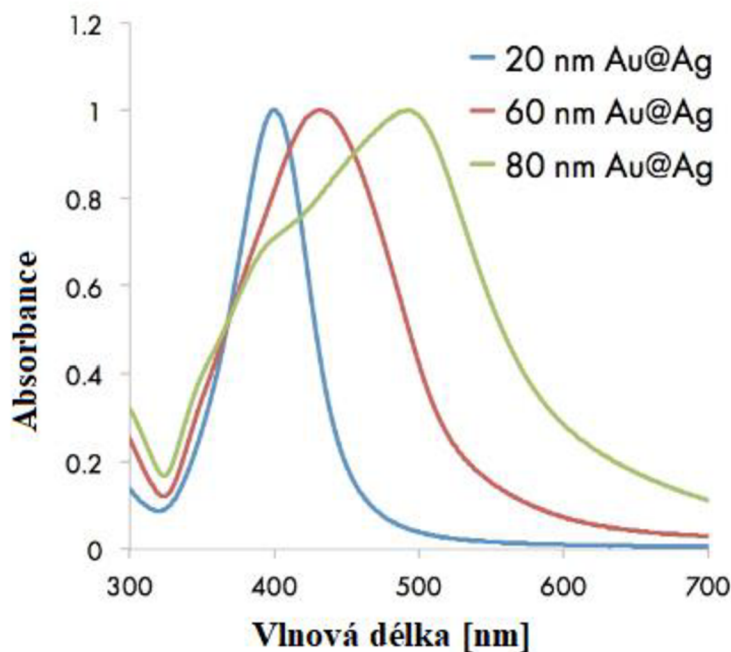
$A$  ... *absorbance*

$c$  ... *koncentrace*

$d$  ... *tloušťka absorbující vrstvy*

I tento zákon má však podmínky, které limitují jeho použití. Mezi ně řadíme použití pouze monochromatického zdroje záření, dostatečná homogenizace zkoumaných disperzí, kompletní průchod měřícího paprsku vzorkem a absence rozptylu světla a fotochemických reakcí ve vzorku.<sup>4</sup>

Absorpce světla je v dnešní době hojně využívána v široké škále analytických charakterizačních technik na bázi spektrofotometrie, kde se měří absorbance, resp. transmittance vzorku v závislosti na vlnové délce záření. Děj úzce spjatý s absorpcí světla kovovými nanočásticemi je **povrchová plasmonová rezonance** (Surface Plasmon Resonance – SPR). Je to děj, při kterém se excitují plasmony, rozumějme kolektivní oscilace volných elektronů ve valenčních vrstvách kovů. Pokud bude velikost částic v rezonanci s vlnovou délkou elektromagnetického záření, dojde k pohlcení kvanta energie, tudíž k absorpci elektromagnetického záření a vytvoření absorpčního maxima. Povrchový plasmon závisí na tvaru, velikosti a dielektrické konstantě daného kovu a okolí. Díky tomuto jevu můžeme pozorovat různá absorpční maxima u částic stejného kovu, ale jiných tvarů, respektive velikostí. (Obrázek č. 1)



Obrázek 1 UV-VIS spektrum sférických nanočástic zlata o různých velikostech<sup>5</sup>

### 1.1.2 Kinetické vlastnosti

Malé pevné částičky disperzní fáze (koloidní částice do velikosti cca 1  $\mu\text{m}$ ) v disperzním prostředí nejsou v klidu, ale vykazují konstantní pohyb do náhodných směrů. Tento jev poprvé zpozoroval a popsal skotský botanik Robert Brown a jev je po něm taktéž pojmenován – **Brownův pohyb**. Tento pohyb je permanentní a může se zdát, že porušuje druhou větu termodynamiky, avšak není tomu tak. Brownův pohyb je pohyb tepelný, kdy molekuly disperzního prostředí narážejí do koloidní částice a následkem těchto nárazů je chaotický pohyb částic. Intenzita tohoto pohybu závisí nejen na velikosti částic, ale také na teplotě. S velikostí částic intenzita pohybu klesá, se zvyšující se teplotou však roste.

$$\Delta\bar{x} = \frac{\sum \Delta x_i}{N} = 0 \quad (3)$$

$\bar{x}$  ... absolutní posun částice

$x_i$  ... jednotlivé posuny částic

$N$  ... počet posunů

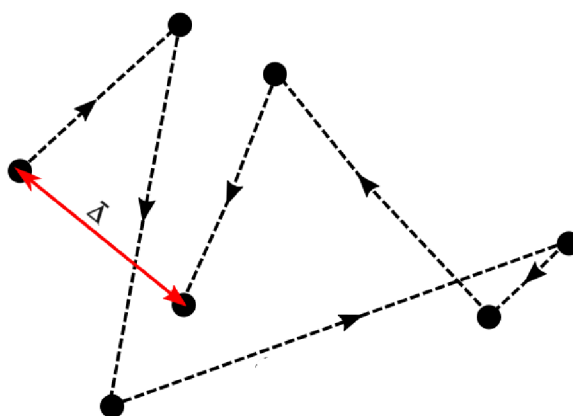
Rovnice č. 3 vyjadřuje, že absolutní posun částice je za dostatečně dlouhý čas nulový, jinak řečeno – chaotický pohyb nepreferuje směr. V letech 1905-1906 odvodili Einstein a Smoluchowski rovnici (rovnice č. 4), která se stala základem popisu pohybu koloidní částice vlivem Brownova pohybu.<sup>3</sup>

$$\bar{\Delta} = 2 \cdot D \cdot t \quad (4)$$

D ... difúzní koeficient

t ... čas pozorování

$\bar{\Delta}$  ... střední posuv



Obrázek 2 Grafické znázornění Brownova pohybu a středního posuvu

V roce 1908 pak Einstein odvodil vztah mezi difúzním koeficientem, koeficientem tření a termodynamickou teplotou. Později se tomuto vztahu začalo říkat Einsteinova rovnice (rovnice č. 5).

$$D = \frac{k_B \cdot T}{B} \quad (5)$$

B ... koeficient tření

$k_B$  ... Boltzmannova konstanta

T ... termodynamická teplota

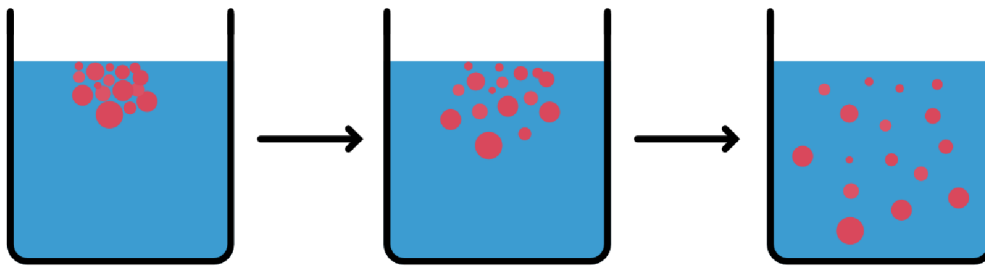
Pro kulově symetrickou částici o poloměru  $r$  pak platí Stokesova rovnice (rovnice č. 6).

$$B = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \quad (6)$$

$\eta$  ... dynamická viskozita

Projevem Brownova pohybu je **difúze**. Difúzi si lze představit jako přirozený pohyb látek z prostředí, kde je jich vyšší koncentrace do prostředí s nižší koncentrací.

Difúze bude probíhat do té doby, než bude ve všech částech soustavy stejná koncentrace dané látky, tedy než se v systému ustálí rovnováha.<sup>6</sup>



Obrázek 3 Difúze

Příčinou difúze látky jsou tedy rozdíly v koncentraci téže látky v různých částech soustavy. Hnací silou je změna koncentrace látky s polohou a vyjadřuje ji I. Fickův zákon (rovnice č. 7).<sup>2</sup>

$$\frac{dn}{dt} = -S \cdot D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (7)$$

D ... difúzní koeficient

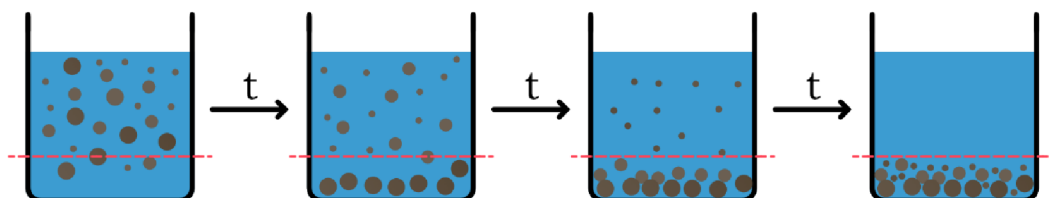
$dc/dx$  ... koncentrační gradient

$dn$  ... změna látkového množství

$dt$  ... změna času

S ... plocha

Na koloidní částice, jako na každou jinou věc na planetě Zemi působí gravitační síla  $F_G$ . Částice se tedy pohybují ve směru jejího působení – sedimentují. **Sedimentace** závisí nejen na gravitační síle, ale také na hmotnosti částic, tvaru částic a vlastnostech disperzního prostředí, jako například jeho viskozita.



Obrázek 4 Schéma sedimentace

Sedimentaci popisuje rovnováha mezi gravitační silou a protipůsobícími silami – silou vztlakovou a viskozitním odporem (rovnice č. 8).<sup>3</sup>

$$F_G = F_{vz} + F_{vis} \quad (8)$$

$F_{vz}$  ... vztlaková síla

$F_{vis}$  ... viskozitní odpor

Při vyjádření síly viskozitního odporu a síly gravitační dostaneme následující vztah (rovnice č. 9).

$$6\pi\eta r v = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_p) g \quad (9)$$

$v$  ... sedimentační rychlost

$\rho$  ... hustota částic

$\rho_p$  ... hustota prostředí

Po matematické úpravě lze nyní vyjádřit vztah pro sedimentační rychlost (rovnice č. 10)

$$v = \frac{[2r^2(\rho - \rho_p)g]}{9\eta} \quad (10)$$

A taktéž lze odvodit vztah pro velikost částic (rovnice č. 11).

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_p)g} \cdot \frac{H}{t_r}} \quad (11)$$

$H$  ... výška sedimentující částice

$t_r$  ... čas sedimentace

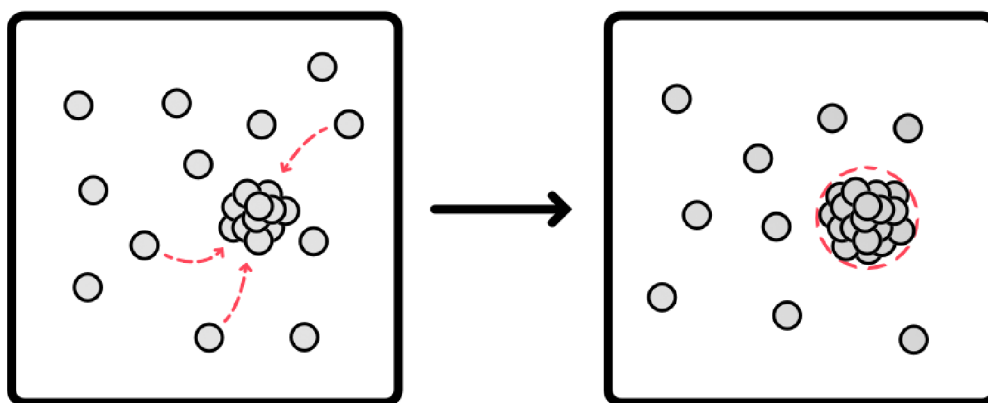
Můžeme se tedy pomocí sedimentace experimentálně dostat přes rychlost sedimentace až k poloměru částice. Rychlost sedimentace se měří na sedimentačních vahách.<sup>7</sup> Nutno poznamenat, že uvedené rovnice platí pouze za předpokladu, že intenzita Brownova pohybu je velmi malá ve srovnání s rychlostí sedimentace.

## 1.2 Způsoby přípravy nanomateriálů (koloidů)

Způsoby přípravy nanomateriálů se dělí na dva typy, a to podle způsobu, jakým k přípravě dochází.

Prvním typem jsou metody **bottom-up**, kde získáváme nanočástice z analytických disperzí pomocí **nukleace**. Nukleací rozumějme formaci nukleí, tedy první krok v procesu krystalizace. Typicky se jedná o přípravu nanočástic kovů redukcí jejich solí, kdy dochází k uskupení vyredukovaných atomů kovu do krystalů a následně k jejich růstu do finální velikosti (Obrázek č. 4).

Druhým typem jsou metody **top-down**, kde je postup přesně opačný. Z makroskopického materiálu získáváme fyzikálním nebo chemickým opracováním menší částice. U top-down metod však není možné se dostat na tak malou velikost částic jako u metod bottom-up, existují však výjimky (např. laserová ablace).



Obrázek 5 Schéma nukleace

### **Chemické metody typu bottom-up**

Tyto metody jsou v praxi nejpoužívanější techniky k přípravě nanočástic kovů. Je tomu tak primárně proto, že jsou levné, ale i jednoduché a časově nenáročné. Typicky se jedná o redukcí soli daného kovu na atomární kov, který pak procesem nukleace roste do nanorozměrů. Výhodou je, že lze použít jak organické, tak anorganické reaktanty. Problémem je ovšem agregace. Agregaci zabráníme například zavedením stabilizačního činidla do disperze při přípravě částic. Chemickými metodami lze dosáhnout velikostí nanočástic až k limitu okolo 1 nm.<sup>8</sup>



### **Hydrotermální techniky**

Hydrotermální techniky jsou definovány jako jakékoliv heterogenní reakce v přítomnosti vodných rozpouštědel za podmínek vysokého tlaku a teploty za účelem rozpuštění a rekrystalizace (regenerace) materiálů, které jsou za běžných podmínek relativně nerozpustné.<sup>9</sup> Při použití jiného rozpouštědla než vodného se používá pojmenování **solvotermální techniky**.

### **Sonochemické techniky**

Jak vypovídá název, jedná se o techniky přípravy nanomateriálů za pomoci ultrazvuku. Hlavním jevem je takzvaná akustická kavitace, při které se tvoří, rostou a zanikají bubliny v kapalině.<sup>10</sup> Právě během kolapsu bublin dosahuje teplota lokálně až k 5000 K se submikrosekundovou životností.<sup>11</sup> Místům, kde k tomu dochází se říká lokální „hot-spots“. Sonochemické techniky mohou být využity k přípravě nanostrukturovaných materiálů, jejich kompozitů a rovněž k modifikaci povrchů nanočásticemi. V principu se zde jedná o metody bottom-up, kdy ultrazvuk produkuje v roztoku radikály, které redukují přítomné ionty za tvorby nanočástic, ale rovněž se jedná i o metody top-down, kdy je ultrazvuk schopen některé materiály vlivem tlakových změn v bublinách desintegrovat na velmi malé částice.

### **Template techniky**

Tyto techniky představují přípravu daného materiálu za pomoci templátů. Je tak možné připravit nanomateriály o určité specifitě, např. o určité velikosti a tvaru. Právě díky přesnosti se jedná se o hojně využívané techniky pro přípravu materiálů pro nanoelektroniku. Templáty lze rozdělit na hard-templates, což jsou pevné a stabilní 3D struktury, které slouží jako podpora růstu a na soft-templates, které mají amorfni často tekutou strukturu a morfologii nanočástic ovlivňují chemickými a fyzikálními interakcemi s prekurzorem.<sup>12</sup> Samotná příprava pak probíhá ve třech krocích, a to příprava templátu – samotná příprava nanomateriálu – odstranění templátu.

### **Sol-gel techniky**

Sol-gel techniky jsou založeny na hydrolyze a polykondenzačních reakcích kovů nebo kovových alkoxidů. Ty ve výsledku tvoří elastické sítě polymerních oxidů nebo koloidní suspenze. Suspenze se pak vysuší (nebo slinou či kalcinují). Slouží k produkci nanočástic, skel, vláken a keramiky. Gely dělíme podle způsobu sušení na xerogely,

které se suší klasickým způsobem a získané gely mají malý povrch, aerogely, kde je rozpouštědlo odstraněno při superkritických podmínkách (nad kritickou teplotou a tlakem) a získané gely jsou porézní a kryogely, kde je rozpouštědlo zmrazeno a odstraněno vakuem.<sup>13</sup>

### **Mikroemulzní techniky**

Mikroemulzní techniky spočívají v syntéze nanočástic v mikroemulzích, což jsou makroskopicky homogenní, avšak mikroskopicky heterogenní směsi dvou nemísitelných kapalin. V disperzi je obvykle přítomen ještě surfaktant. Představují poměrně levnou a jednoduchou metodu, jak stabilizovat nanočástice a kontrolovat tvar, velikost a morfologii. Mikroemulzní techniky jsou hojně využívány v biomedicině a nanoelektronice.<sup>14</sup>

### **Napařování**

Metodu napařování je možno rozdělit na CVD (Chemical Vapour Depositon) a PVD (Physical Vapour Deposition). CVD je proces, při kterém je substrát vystaven jednomu nebo více prekurzorům v plynné fázi, které na povrchu substrátu vytváří požadovaný tenký film.<sup>15</sup> PVD je jedním z procesů vakuového potahování, při kterém se film potahového materiálu obvykle nanáší atom po atomu na substrát kondenzací z plynné fáze do pevné fáze.<sup>16</sup>

### **Laserová ablace**

Laserová ablace znamená odstranění materiálu z povrchu pomocí laserového paprsku. Termín laserová ablace se používá ke zdůraznění nerovnovážných podmínek páry (plazmy) vytvořených na povrchu intenzivním laserovým pulzem. Laserový ablační přístroj má dvě základní části, pulzní laser a ablační komoru. Vysoký výkon laserového paprsku indukuje velkou absorpci světla na povrchu terče, což způsobuje velmi rychlé zvýšení teploty absorbujícího materiálu. V důsledku toho se materiál na povrchu cíle odpaří. Odpařený materiál kondenzuje na povrch substrátu nebo na něm reaguje.<sup>17</sup> Pokud celý děj probíhá v kapalině, vzniká disperze nanočástic.

### **Solid-phase techniky**

Jedná se o typické top-down techniky. Lze zde uvést například **mletí**, kde se makroskopický materiál pomocí speciálně navržených mlýnu mele na částice o menších

rozměrech. Dále do této skupiny technik patří **žihání** a **kalcinace**. Prekurzor se žihá nad teplotu, při které jsou jeho fyzikální vlastnosti změněny a následně se získávají částice o potřebných vlastnostech chlazením. Kalcinace probíhá na vzduchu nebo v inertní atmosféře a jejím účelem je přeměnit soli na oxidy nebo je redukovat. Je taktéž možné tyto techniky kombinovat, například postupné mletí, kalcinace a žihání.

### **Další techniky**

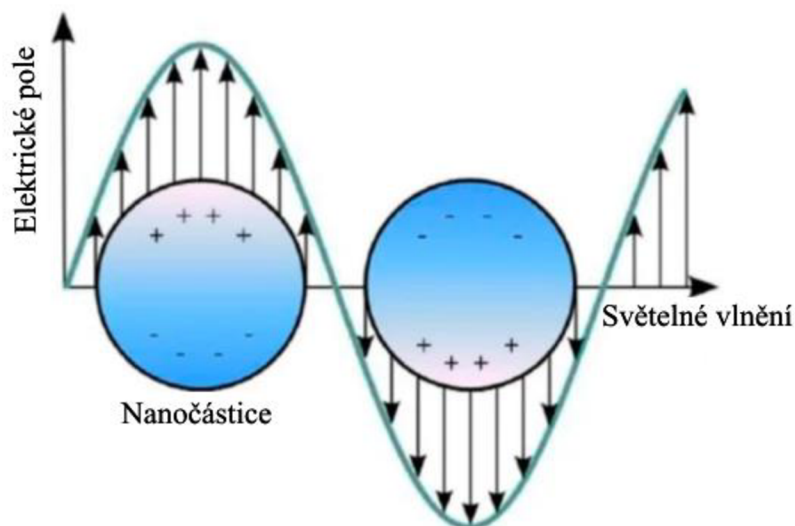
Z ostatních technik přípravy nanomateriálů lze ještě uvést **pyrolýzu**, která spočívá v termálním rozkladu materiálu při vysokých teplotách bez přístupu vzduchu (zamezení oxidace produktu). Nakonec se patří uvést ještě syntézu částic přímo v plameni. Materiál je vystaven vysoce oxidujícímu prostředí. U této metody je však velmi těžké kontrolovat požadované vlastnosti připravených částic.

## **1.3 Způsoby charakterizace nanomateriálů (koloidů)**

Po přípravě nanomateriálů je nutné zvolit vhodné techniky charakterizace, a to právě podle toho, které vlastnosti nanomateriálů jsou pro nás klíčové. Jako klíčové vlastnosti bych vyzdvihl velikost (disperzitu), distribuci velikostí částic a rovněž tvar (morfologii).

### **1.3.1 UV-VIS spektrometrie**

Spektrometrie v ultrafialové – viditelné oblasti je v analýze nanomateriálů technikou, která nám může dát informaci o tvarech částic, počtu frakcí jednotlivých tvarů, absorpci světla či o velikosti částic. Řadu materiálů jsme schopni rozpoznat na základě specifických píků (maxim) ve spektru UV-VIS spektrometrie. UV-VIS spektrum nám neřekne přímo jaká je velikost částic, ale může nám při porovnání maxim dvou různých disperzí stejného kovu podat informaci o změně velikosti. U kovových nanočástic je absorpce světla vyvolána jevem kolektivní oscilace elektronů vyvolané absorpcí určitého kvanta energie – povrchovým plazmonem.

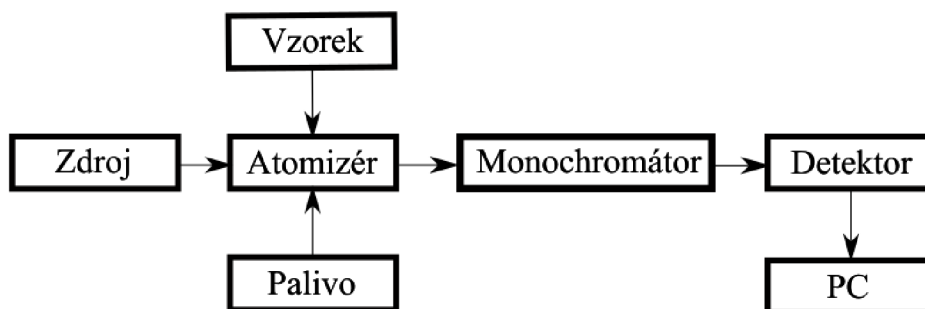


Obrázek 6 Znárodnění oscilace volných elektronů při interakci kovu se zářením<sup>18</sup>

### 1.3.2 Atomová absorpční spektrometrie

Další důležitá technika charakterizace připravených disperzí nanomateriálů je atomová absorpční spektrometrie (AAS). Tato metoda, vyvinutá v roce 1955 britsko-australským fyzikem Alanem Walschem nám podává přesnou informaci o koncentraci určitého kovu v disperzi. Slovo určitý hraje velmi důležitou roli, musíme totiž vědět, který kov chceme takto zanalyzovat, protože pro každý kov je nutno použít jinou vlnovou délku pohlcovaného záření. Pomocí AAS jsme v dnešní době schopni analyzovat okolo 70 prvků, z nichž většina jsou kovy. Přesnost metody se pohybuje od setin do stovek ppm.<sup>19</sup>

Metoda spočívá v měření úbytků intenzity elektromagnetického záření způsobených absorpcí volnými atomy v plynném stavu. Atomy se z vzorku do plynné fáze dostávají procesem atomizace.



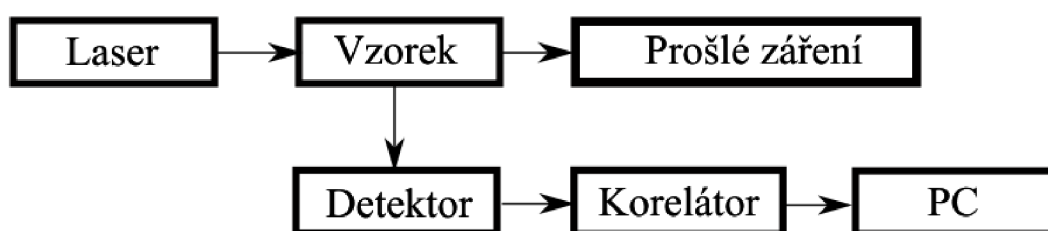
Obrázek 7 Schéma atomového absorpčního spektrometru

Jako zdroj záření se používá výbojka s dutou katodou tvořenou analyzovaným prvkem. Moderní přístroje jsou vybaveny zdrojem záření umožňujícím výběr vlnové délky vhodné pro daný prvek bez výměny lampy. K atomizaci prvku je třeba vysoké teploty, obvykle se uvádí 2000-3000 °C. Teplota zase nemůže být příliš vysoká, aby nedocházelo k nežádoucí excitaci atomů. Ve většině případů se používá atomizátor plamenový, jenž k atomizaci prvků využívá zmlžování vzorku a následného smíchání tohoto aerosolu s topným plynem a oxidovadlem a je vnášen do plamene. Nejčastěji používané plameny jsou acetylen + vzduch (2300 °C) a acetylen + oxid dusný (3000 °C).<sup>20</sup>

K vyhodnocení se používá metoda kalibrační křivky nebo standardního přídatku.

### 1.3.3 Dynamický rozptyl světla

Metodou dynamického rozptylu světla (DLS) jsme schopni zjistit velikost a velikostní distribuci částic v disperzi. Jedná se o metodu neinvazivní, nedestruktivní a časově nenáročnou.<sup>21</sup>



Obrázek 8 Schéma přístroje DLS

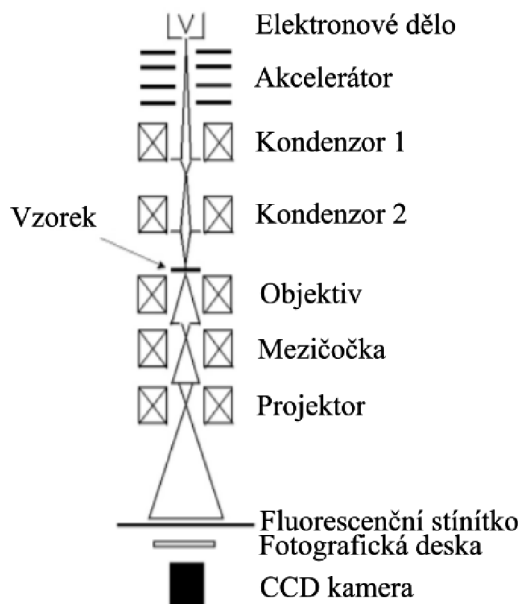
Princip metody spočívá v měření fluktuací intenzit světla produkovaného koherentním zdrojem záření (laser), které je rozptýleno malými částicemi nebo molekulami ve vzorku. Při rozptylu záření na částicích dochází k interferenci tohoto rozptýleného záření a změně intenzity rozptýleného světla pozorované v určitém úhlu oproti primárnímu paprsku. Protože se ale částice pohybují Brownovým pohybem, mění se interferenční zeslabení či zesílení rozptýleného světla, což je sledováno rychlým fotonovým detektorem. Z rychlosti změny intenzity rozptýleného světla lze pak určit difúzní koeficient částic a z něj hydrodynamický průměr částic ve sledované disperzi<sup>7</sup>

### 1.3.4 Elektronová mikroskopie

Jelikož metoda dynamického rozptylu světla je metodou nepřímou a ve výsledné průměrné velikosti částic je jejich statistická váha úměrná šesté mocnině velikosti, může i malá frakce velmi velkých částic výrazně ovlivnit výsledek měření. Je tedy nutné výsledky ověřit jinou nezávislou metodou – obvykle se používá metoda elektronové mikroskopie. Špičkové elektronové mikroskopy jsou schopny dosáhnout rozlišovací schopnosti desetiny nanometru. Na rozdíl od metody DLS je elektronová mikroskopie metoda přímá, jako výstup totiž dostaneme konkrétní snímek vzorku částic, který pak pomocí patřičného softwaru analyzujeme. Ve srovnání se světelnou mikroskopií jsou v elektronové mikroskopii za účelem dosažení vyšší rozlišovací schopnosti nahrazeny fotony urychlenými elektrony a čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými cívkami. Elektronovou mikroskopii dělíme na skenovací (SEM), a transmisní (TEM).

#### Transmisní elektronová mikroskopie

Nejstarším typem elektronové mikroskopie je právě TEM. První přístroj byl sestaven v roce 1931 Ernem Ruskou a o 55 let později byl tento počín odměněn Nobelovou cenou.



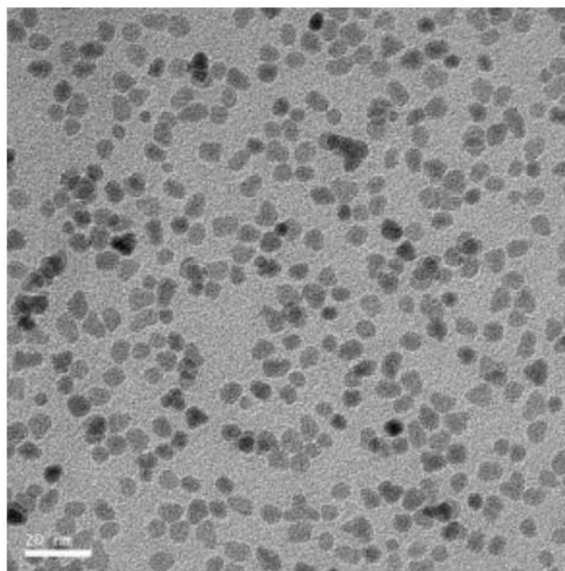
Obrázek 9 Schéma TEM<sup>22</sup>

Jako zdroj elektronů se v elektronové mikroskopii dá použít tenké wolframové vlákno ve tvaru písmen V, které je žhavené na teplotu 2850 K, má však nízkou životnost (35 h).

Dalším možným zdrojem je krystal  $\text{LaB}_6$ , kde je teplota 1850 K. Tento zdroj má vyšší životnost (250 h), je však podstatně dražší. Podstatně nižší nároky na teplotu mají autoemisní zdroje, což jsou wolframová vlákna se špičkou vybroušenou do atomárních rozměrů. Životnost je u tohoto zdroje prakticky neomezená, avšak nevýhodou je nutnost dosažení velmi vysokého vakua, a to až  $10^{-8}$  Pa. Na elektrony vyprodukované zdrojem je nutné vložit urychlovací napětí, které se u TEM pohybuje v rozmezí 100-300 kV. Obecně vzato je běžné urychlovací napětí pro měření materiálových vzorků 200 kV. Nad 300 kV se již bavíme o metodě TEM s vysokým rozlišením, tzv. HRTEM.

Svazek elektronů je čočkami modifikován tak, aby prošel celým vzorkem, poté je svazek fokusován na projektivovou soustavu, kde je zvětšen a elektrony dopadají na detektor (fluorescenční stínítko, CCD kamera ...). Obraz je následně převeden do digitální podoby.<sup>22</sup> Rozlišovací schopnosti transmisní elektronové mikroskopie dosahuje až desetiny nanometru.<sup>22,23,24</sup>

Pořízené snímky se podrobují obrazové analýze s využitím počítačového zpracování obrazu (např. pomocí volně šiřitelného softwaru) a jako výsledek dostaneme informaci o velikosti, distribuci velikostí a také o morfologii částic.

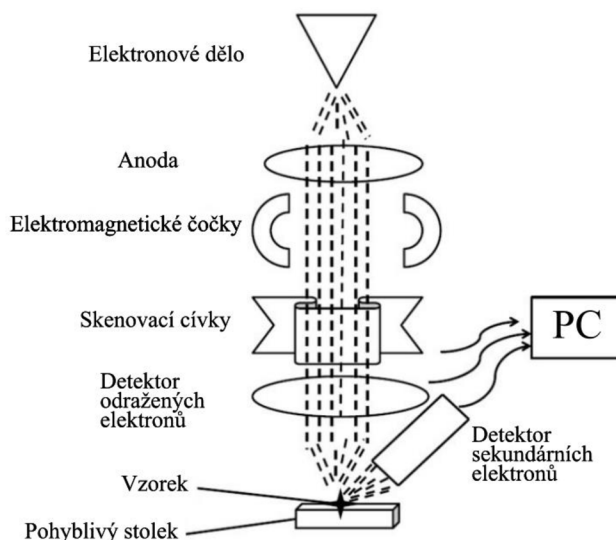


Obrázek 10 Ilustrační výstup z TEM<sup>25</sup>

### **Skenovací elektronová mikroskopie**

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je mladší metoda než TEM. První opravdový skenovací elektronový mikroskop postavil v roce 1942 Zworykin.<sup>26</sup>

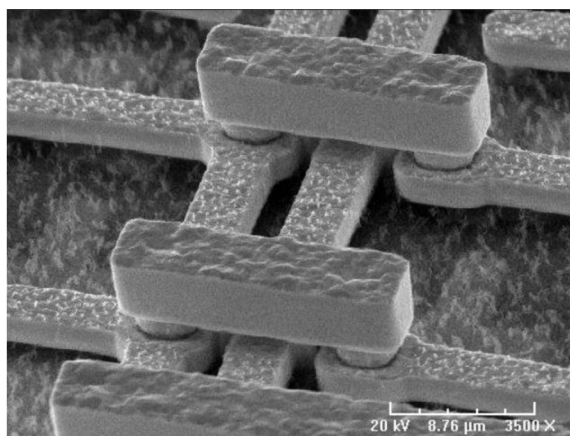
SEM se od TEM liší v několika důležitých věcech. Používá urychlovací napětí v rozmezí do 40 kV, díky čemuž je schopen dosáhnout rozlišení okolo 5-10 nm.



Obrázek 11 Schéma SEM<sup>27</sup>

SEM je metoda ideální pro pozorování topografie materiálů, jejich povrchových struktur a úprav. Z obrázku č. 11 lze vidět, že schéma je velmi podobné schématu TEM, avšak svazek elektronů není modifikován tak, aby prozářil celý vzorek. Úzký paprsek elektronů je zaměřen na každé místo vzorku a skenuje jej po řádcích. Při průchodu paprsku po vzorku se mění signál v detektoru.<sup>24</sup>

Můžeme detekovat sekundární elektrony, které nám podají informaci o topografickém kontrastu vzorku nebo odražené elektrony, které nám podají informaci o prvkovém kontrastu vzorku. Elektrony se totiž lépe odrážejí od těžších prvků, proto na výsledném snímku budou tyto prvky světlejší.<sup>28</sup>



Obrázek 12 Ilustrační výstup SEM<sup>29</sup>



## 2 Chemická kinetika

Chemická kinetika je jedním z podoborů fyzikální chemie. Zabývá se rychlostí chemické reakce a jevy, které mají na rychlost chemické reakce vliv. Je nám taktéž schopná podat informaci o reakčních mechanismech.



$A, B$  ... výchozí látky

$C, D$  ... produkty

$a, b, c, d$  ... stechiometrické koeficienty

V případě obecné rovnice chemické reakce (rovnice č. 12) lze rychlost chemické reakce vyjádřit jako změna látkového množství výchozí látky či produktu v čase.

$$v = \frac{1}{j_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (13)$$

$j$  ... stechiometrický koeficient

$v$  ... rychlost reakce

$n$  ... látkové množství

$t$  ... čas

Stechiometrický koeficient do rovnice dosazujeme pro výchozí látky záporný, vzhledem k jejich úbytku a pro produkty naopak kladný.

Reakční rychlost je také možno vyjádřit pomocí kinetické rovnice (rovnice č. 14, 15).<sup>30</sup>

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \quad (14)$$

$k$ ... rychlostní konstanta reakce

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  ... dílčí reakční řády

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot [C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta} \quad (15)$$

Podílem rychlostí reakcí přímé a zpětné získáme rovnovážnou konstantu reakce. S tímto vyjádřením přišli jako první pánové Guldberg a Waage v roce 1864 a podle toho je nazýváno Guldberg-Waagův zákon (rovnice č. 16).<sup>30</sup>

$$\frac{v_{\rightarrow}}{v_{\leftarrow}} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} \cdot \frac{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}} = K \quad (16)$$

$K$  ... rovnovážná konstanta

Velmi důležitým parametrem vycházejícím z rychlostní rovnice je rychlostní konstanta. Ta je číselně rovna rychlosti reakce při jednotkových koncentracích výchozích látek.<sup>31</sup> Rychlostní konstanta může být ovlivněna několika faktory. Mezi nejdůležitější patří teplota a přítomnost katalyzátoru. Závislost rychlostní konstanty na teplotě popsal Arrhenius.<sup>32</sup>

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (17)$$

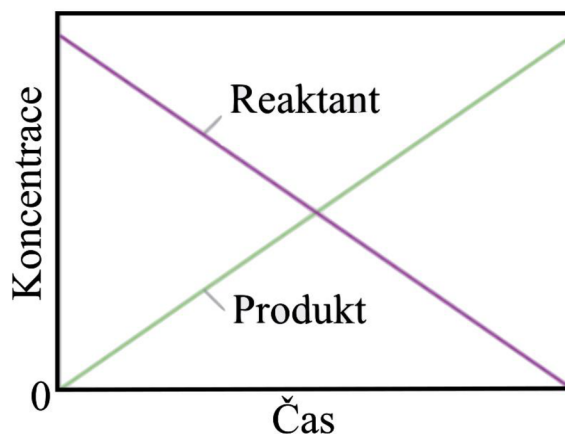
$A$  ... frekvenční faktor

$E$  ... aktivační energie reakce

## 2.1 Reakce nultého řádu

Pokud pozorujeme reakci, kde rychlost reakce vůbec nezáleží na koncentrací výchozích látek, jedná se o reakci nultého řádu. Její kinetika se popisuje následovně (rovnice č. 18).

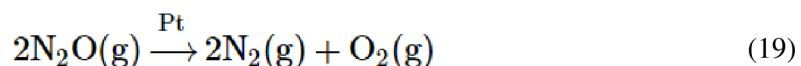
$$v = k \cdot [A]^0 = k \quad (18)$$



Obrázek 13 Závislost koncentrace VL a produktů na čase pro reakci 0. řádu

Rychlost reakce je tedy předvídatelná a v čase konstantní. Reakce nultého řádu se vyskytují nejčastěji, když je reakční rychlost determinována specifickými reakčními podmínkami, jako je například přítomnost katalyzátoru a jeho plocha povrchu,

na kterém reakce probíhá. Jako příklad lze uvést rozklad oxidu dusného na platinovém povrchu za zvýšené teploty. <sup>6</sup>



## 2.2 Reakce prvního řádu

V reakci prvního řádu je rychlost reakce přímo úměrná koncentraci jednoho z reaktantů. Reakci prvního řádu si můžeme zjednodušeně představit pomocí rovnice č. 20.

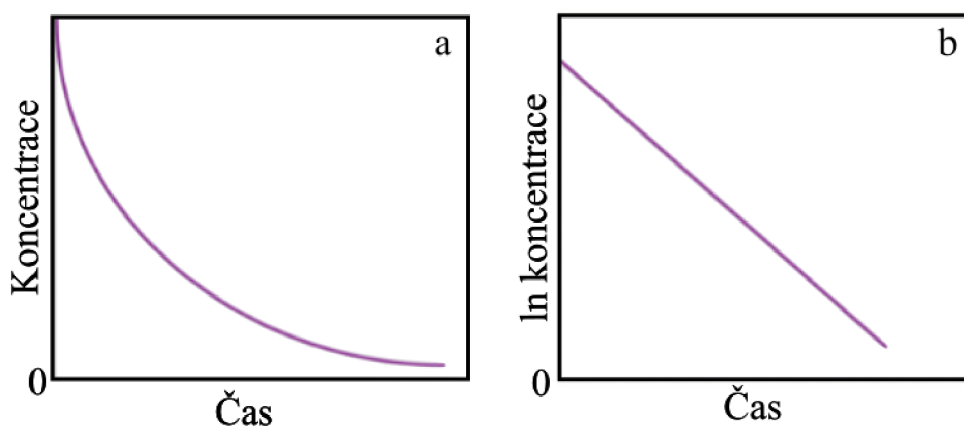


, kinetická rovnice reakce tedy vypadá následovně

$$v = k \cdot [A]^1 \quad (21)$$

, po dosazení za rychlost a několika matematických úpravách dostaneme vztah, ze kterého lze určit, že hodnota  $-k$  je směrnici přímky v grafu závislosti logaritmu koncentrace výchozí látky na čase reakce (obrázek 14b).

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \Rightarrow \ln \frac{c_A}{c_{A_0}} = k \cdot t \Rightarrow \ln c_A = \ln c_{A_0} - k \cdot t \quad (22)$$



Obrázek 14 Rychlostní grafy pro reakci 1. řádu

Příkladem reakce prvního řádu je jakýkoliv rozpad molekuly na dílčí produkty.<sup>6,31</sup>

## 2.3 Reakce druhého řádu

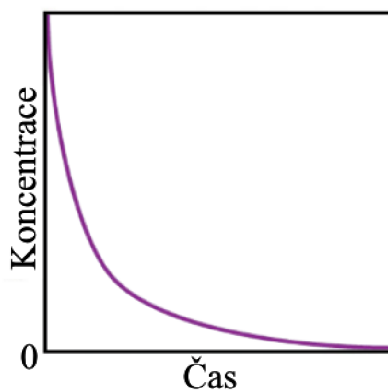
Reakci druhého řádu jsme schopni zapsat dvěma způsoby



z čehož vyplývá, že musíme brát v úvahu buď druhou mocninu jednoho reaktantu, nebo součin dvou reaktantů.

$$v = k \cdot [A]^2 \quad (25)$$

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (26)$$



Obrázek 15 Závislost koncentrace VL na čase pro reakci 2. řádu

Zajímavým příkladem reakce druhého řádu je reakce, ve které je jedna z výchozích látek ve velkém nadbytku, tudíž se její koncentrace skoro nemění. Reakci tedy lze sledovat pouze z pohledu jedné látky. Vycházejme tedy z rovnice č. 26.

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] = k' \cdot [A] \quad (27)$$

, přičemž

$$k' = k \cdot [B] \quad (28)$$

Koncentraci látky B jsme zahrnuli do rychlostní konstanty a nyní je rovnice závislá pouze na koncentraci jednoho reaktantu. Tomuto typu reakcí se říká **reakce pseudoprvního řádu**.<sup>6, 31</sup> Toto zjednodušení je velmi často využíváno i při studiu katalýzy, kdy je jeden z reaktantů přítomen ve vysoké koncentraci a proto se jeho koncentrace během reakce prakticky nemění.

### 3 Katalýza

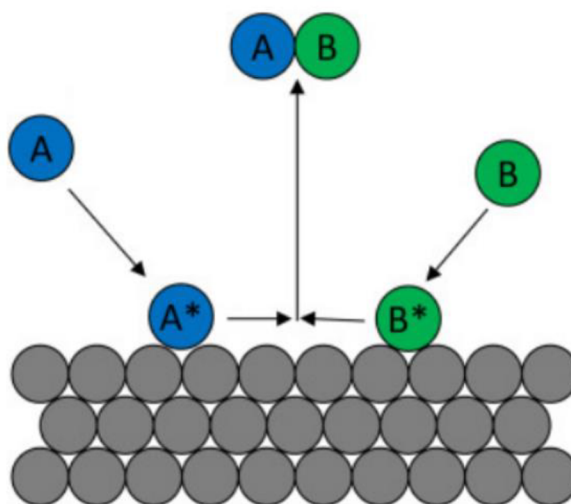
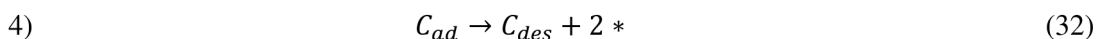
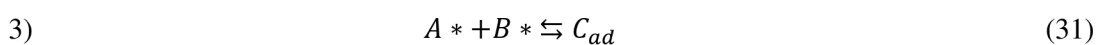
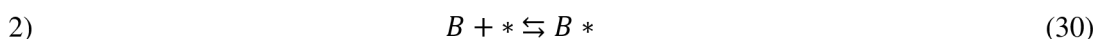
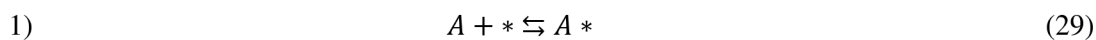
Katalyzátor je obecně známo látka, která zvyšuje rychlost reakce, zatímco sama nepodléhá žádné chemické změně.

Katalýzu můžeme dělit na **homogenní**, kde je katalyzátor ve stejném skupenství, jako je reakční směs (obvykle kapaliny). Do této skupiny se řadí také enzymatická katalýza, i když její principy jsou spíše bližší heterogenní katalýze. V průmyslu je ovšem používaná velmi málo, a to především kvůli poměrně nákladnému oddělení katalyzátoru z reakční směsi. Jako příklad lze uvést hydrolýza esterů (acidobazická katalýza).

Dalším typem katalýzy je katalýza **heterogenní**, kde je katalyzátor v jiném skupenství, než reakční směs (obvykle pevný katalyzátor v kapalné či plynné reakční směsi). Heterogenní katalýza je velmi často používána v průmyslu, díky snadnému oddělení katalyzátoru z reakční směsi a také specifčnosti katalytického účinku ve prospěch žádaných produktů. Klíčová je adsorpce reaktantů na povrch katalyzátoru – jeho velikost tedy hned po chemické povaze katalyzátoru hraje nejdůležitější roli. Jako heterogenní katalyzátory lze použít pevné povrchy, nanomateriály nebo „single-atom“ ukotvené na substrátu. Jako příklad lze uvést Habber-Boschův proces průmyslové syntézy amoniaku katalyzovaný železem nebo organické redukce, katalyzované platinovými kovy.<sup>33</sup>

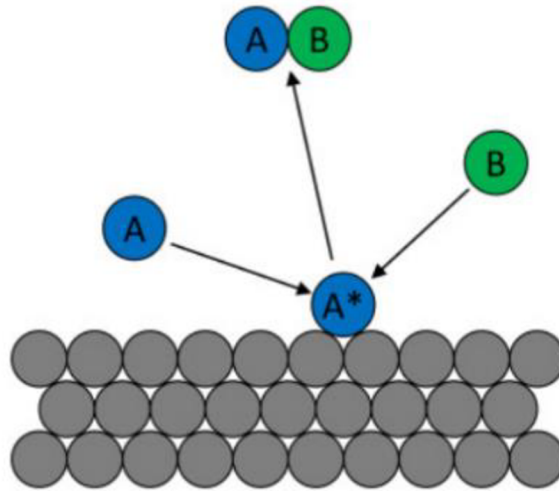
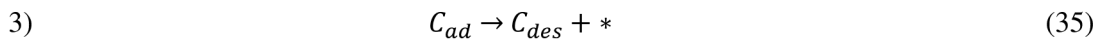
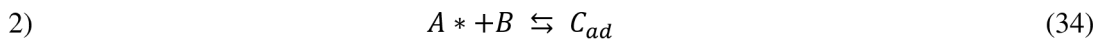
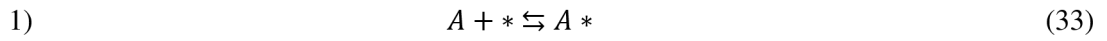
Heterogenní katalýzu můžeme dále dělit podle mechanismů průběhu katalyzované reakce. Prvním a zároveň nejvíce zmiňovaným typem je **Langmuir-Hinschelwoodův** model katalyzované reakce. Pojmenován je po svém objeviteli Langmuirovi (1921) a zdokonaliteli Hinschelwoodovi (1926). Tento model pracuje

s předpokladem bimolekulární reakce, kde se dvě molekuly nacházejí adsorbovány na povrchu vedle sebe (1, 2). Aby mohla katalýza po jejich zreagování dále probíhat, musí dojít k desorpci (4), což může být mimo jiné rychlost limitujícím krokem v příslušné reakci. Zúčastněné procesy lze snadno popsat sadou reakčních rovnic (rovnice č. 29-32). Typickým příkladem reakce probíhající tímto mechanismem je katalytická oxidace CO na Pt.<sup>34,35</sup>



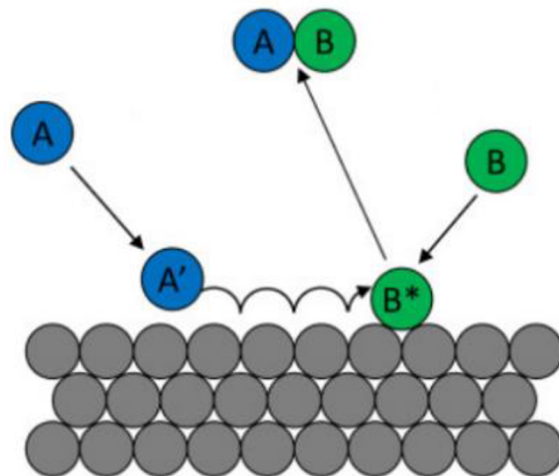
Obrázek 16 Grafické znázornění Langmuir-Hinshelwoodova modelu katalyzované reakce

Druhým méně citovaným modelem je model **Eley-Ridealův**. Tento model byl popsán Eleyem a Ridealem v roce 1938. V tomto modelu je na povrchu katalyzátoru adsorbovaná pouze jedna molekula z reaktantů a přímo na povrchu reaguje s přicházející molekulou z plynné či kapalně fáze. Zúčastněné procesy lze snadno popsat sadou reakčních rovnic (rovnice č. 33-35) typickým příkladem je hydrogenace acetyleny na niklovém katalyzátoru.<sup>34,35</sup>



Obrázek 17 Grafické znázornění Eley-Ridealova mechanismu katalyzované reakce<sup>34</sup>

Další typy používaných mechanismů vychází z těchto dvou základních a pracují s různými možnostmi inhibice katalyzované reakce, ať už již zmíněnými produkty nebo reaktanty. Spíše raritním modelem je **Harris-Kasemův** model (1981). V tomto modelu se předpokládá, že jeden z reaktantů je chemisorbován na povrchu, zatímco druhý je zachycen v horkém prekurzorovém stavu A'. Tento stav má poměrně dlouhou životnost. Příkladem je reakce plynného vodíku s vodíkem adsorbovaným na povrchu platiny.<sup>34</sup>

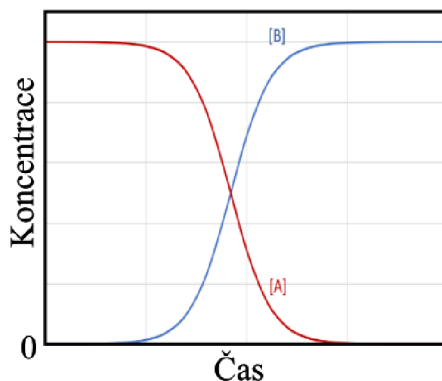


Obrázek 18 Grafické znázornění Harris-Kasemova modelu katalytické reakce<sup>34</sup>

Zvláštním typem katalyzovaných reakcí jsou reakce **autokatalytické**.



Autokatalytická reakce je, pokud jeden z reakčních produktů je také katalyzátorem pro stejnou nebo sdruženou reakci.<sup>33</sup>



Obrázek 19 Graf autokatalytické reakce<sup>36</sup>

Jako příklad autokatalytické reakce lze uvést manganometrickou titraci, kdy reakci katalyzují vzniklé  $Mn^{2+}$  ionty nebo přípravu nanočástic ušlechtilých kovů, která většinou spočívá ve dvou fázích, z nichž první je tvorba zárodků, které pak samy urychlují redukci zbylého kovu a díky tomu velmi rychle rostou do konečné velikosti.

## 4 Platina

O platině se vědělo již v 16. století, kdy ji objevili španělští kolonisté při hledání stříbrných nalezišť na nově objeveném americkém kontinentu. Považovali ji však za nechtěnou příměs stříbra a trestuhodně se jí zbavovali. Oficiální objev přišel až o dvě století později ve Španělsku. K důkladnému prozkoumání, a tedy uvědomění si důležitosti vlastností platiny došlo až v roce 1777.

Název platina vznikl ze stejně znějícího španělského slova, které doslova znamená malé stříbro, chcete-li „stříbříčko“. Je to lesklý kov stříbrobílé barvy, dále je to kov kujný a tažný. Řadí se do 10. skupiny periodické soustavy prvků společně s rhodiem a osmiem. Má třetí nejvyšší hustotu ze všech prvků, a to  $21,45 \text{ g/cm}^3$ , vyšší hustotu už má jen iridium a osmium. Dále disponuje velmi vysokou teplotou tání, a to  $1768 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>37</sup>



Platina nereaguje se vzduchem ani s vodou, rozpouští se pouze v horké lučavce královské (směs koncentrovaných kyselin dusičné a chlorovodíkové v poměru 1:3). Platina je velmi odolná proti korozi a nebude na vzduchu oxidovat bez ohledu na to, jak moc se bude zahřívat.<sup>37</sup>

V přírodě se vyskytuje v šesti izotopech, z nichž nejčastější jsou Platina-194 (33 %), Platina-195 (34 %) a Platina-196 (25 %). Dále existují v menším zastoupení izotopy Platina-198 (7 %), Platina-192 (1 %) a Platina-190 (0,01 %). Vyskytuje se prakticky pouze v ryzí podobě, ale v drtivé většině spolu s příměsí dalších platinových kovů.<sup>38</sup>

Přestože je platina velmi drahý kov, má v dnešní době mnoho využití. Vzhledem k odolnosti vůči korozi a znečištění se platina používá k výrobě jemných šperků a to až v míře 50 % světového využití platiny.<sup>38</sup> Dále nachází využití v průmyslu, ať už jako katalyzátor v chemických procesech, součást katalyzátoru výfukových plynů v automobilech, výrobě elektrod nebo v elektrotechnickém průmyslu. Důležité využití má platina také v medicíně, konkrétně cisplatina  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , sloužící jako chemoterapeutikum používané při léčbě více druhů rakoviny. Avšak tato problematika už rámcově přesahuje obsah této práce.

#### **4.1 Platina jako katalyzátor**

Jako příklady typických platinou katalyzovaných reakcí lze uvést organické reakce (hydrogenace), díky schopnosti platiny adsorbovat značné objemy plynného vodíku.<sup>39</sup> Tyto reakce spočívají v redukci násobné vazby uhlík-uhlík nebo uhlík-heteroatom (O, N).

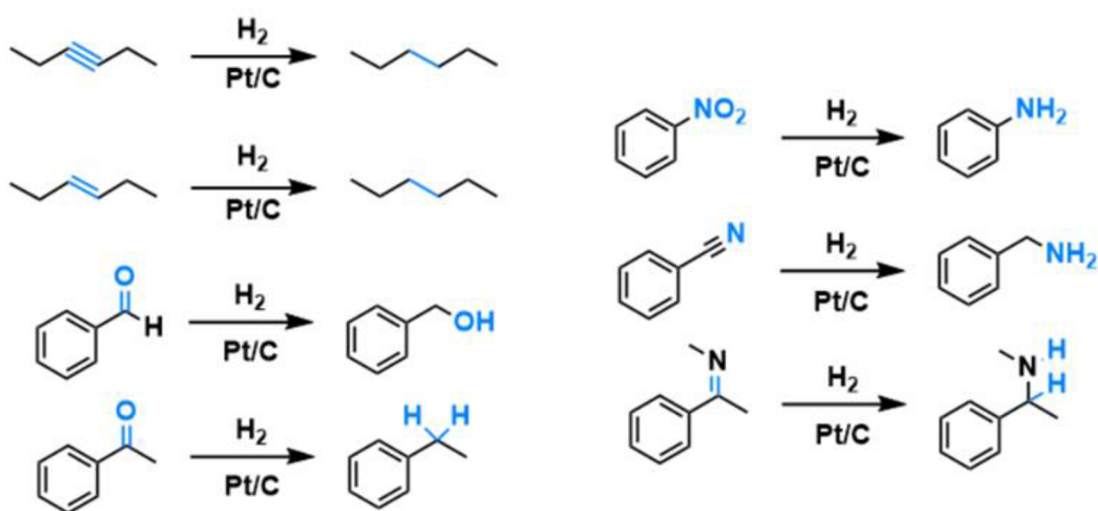
Co se samotné přípravy nanočástic platiny pro následné katalytické aplikace týče, bylo již publikováno mnoho metod k dosažení různých velikostí částic. V těchto metodách drtivě převažují redukční metody.<sup>40-44</sup> Ve studii (J. Quinson a kol.) se ovšem zabývali syntézou nanočástic platiny o různých velikostech, založenou na přidavku různých koncentrací prekurzoru. S koncentrací klesala velikost připravených částic od 5,5 nm až k 2,1 nm.<sup>44</sup>

Předpoklad zvyšování katalytické aktivity se zvětšováním povrchu katalyzátoru, respektive snižováním velikosti částic byl pozorován R. Isaifanem a kol., a to konkrétně na oxidaci ethylenu. Zkoumanými vzorky byly 4 disperze nanočástic od 1,5 nm do 6,3 nm a ve výsledku tento trend svou studií potvrdili. Autoři to zdůvodňují změnou

středové energie d-pásu nanočástic platiny vyvolané zmenšením velikosti částic, která je schopna ovlivnit adsorpční sílu ethylenu.<sup>43</sup>

V další studii (R. M. Rioux a kol.) byly syntetizovány a katalyticky zkoumány disperze v rozsahu velikostí 1,7 nm až 7,1 nm. Jedním z výsledků studie byl opět fakt, že menší částice vykazují vyšší specifickou katalytickou aktivitu.<sup>42</sup>

Další vysvětlení tohoto jevu nabízí studie (L. Bai a kol.), a to tak, že nanočástice vyšších velikostí vážou slabě molekuly vodíku, což je nepříznivé pro jejich aktivaci, zatímco nanočástice platiny nižších velikostí mají velmi silnou vazebnou schopnost, která znesnadňuje snahu vodíku k desorpci.<sup>41</sup>



Obrázek 20 Grafické znázornění platinou katalyzovaných reakcí

---

# Experimentální část

## 5 Použité chemikálie a přístroje

### 5.1 Chemikálie

Chemikálie uvedené v tabulce č. 2 byly použity k syntéze platinových nanočástic, přípravě vzorků pro atomovou absorpční spektroskopii a zkoumání katalytické aktivity pomocí modelové reakce.

Tabulka č. 2: Použité chemikálie se základními specifikacemi

Název	Vzorec	Molární hmotnost [g·mol <sup>-1</sup> ]	Výrobce
Chlorid platičitý	PtCl <sub>4</sub>	336,890	Sigma-Aldrich
Hydroxid sodný	NaOH	39,997	Lach-Ner
Ethylenglykol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62,070	Lach-Ner
Tetrahydridoboritan sodný	NaBH <sub>4</sub>	37,830	Sigma-Aldrich
4-nitrofenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	139,110	Lachema
Kyselina dusičná	HNO <sub>3</sub>	63,010	Penta-Chemicals
Kyselina chlorovodíková	HCl	36,458	Penta-Chemicals
Glycerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92,094	Lach-Ner

Deionizovaná voda (čistoty 0,05 μS·cm<sup>-1</sup>, AQUAL 29, Merci) byla použita pro přípravu všech roztoků pro syntézu nanočástic platiny a studium jejich katalytické aktivity. Dále byl za účelem probublávání reakční směsi u syntézy použit plynný dusík.

### 5.2 Přístrojové vybavení

#### 5.2.1 UV-VIS spektrofotometr Specord S600

K získání UV-VIS spekter a spekter v rámci kinetických experimentů byl využit přístroj UV-VIS spektrofotometr Specord S600 od firmy Analytik Jena. Jako zdroj UV záření

zde slouží deuteriová výbojka a jako zdroj viditelného záření wolframová žárovka. Přístroj je vybavený Peltierovým článkem, který umožňuje studium katalytického průběhu reakce za různých teplot.

### **5.2.2 ZetaSizer Nano ZS**

K orientačnímu zjištění velikosti částic a jejich polydisperzity byl použit přístroj ZetaSizer Nano ZS od firmy Malvern. Přístroj používá metodu dynamického rozptylu světla. K vyhodnocení měření byl použit stejnojmenný program, taktéž od firmy Malvern.

### **5.2.3 Transmisní elektronový mikroskop JEM 2100**

Ke zjištění skutečné velikosti nanočástic a pořízení jejich snímků obsažených v této práci byl použit transmisní elektronový mikroskop JEM 2100 (JEOL) nacházející se v RCPTM Olomouc. Snímky byly pořízeny doc. RNDr. Alešem Panáčkem, Ph.D. (KFC, UPOL), Mgr. Alexandrou Rancovou (KFC, UPOL) a Mgr. Janou Stráskou (CATRIN, UPOL). Snímky byly analyzovány freeware programem ImageJ, a to průměrnou velikostí z 60-300 nanočástic na snímku.

### **5.2.4 Atomový absorpční spektrofotometr contrAA® 300**

Atomový absorpční spektrofotometr contrAA® 300 byl použit pro zjištění obsahu platiny v jednotlivých disperzích. Jako zdroj záření využívá krátkoobloukovou xenonovou lampu a k atomizaci směs paliva a oxidovadla (acetylen + vzduch). Výrobce tohoto přístroje je firma Analytik Jena.

## **6 Experimentální postupy a výsledky**

Obsahem této kapitoly jsou postupy a výsledky přípravy, charakterizace a měření katalytické aktivity nanočástic platiny.

## 6.1 Syntéza platinových nanočástic

Za účelem dosažení co nejmenších nanočástic platiny bylo vyzkoušeno více způsobů jejich syntéz.

### 6.1.1 Polyolová metoda

Vzorky *B*, *C* a *D* připravené polyolovou metodou byly připraveny při zpracování mé bakalářské práce nazvané Katalytická aktivita nanočástic platinových kovů (2020), na kterou tato práce navazuje.<sup>45</sup>

Polyolová metoda je založena na redukci platičité soli v ethylenglykolu (EG) podpořenou alkalickým hydroxidem. Změna velikosti nanočástic byla dosažena následnými přídávky různě koncentrovaného roztoku téže soli za účelem redukce na Pt<sup>0</sup> a následném „nabalování“ nově vzniklé atomární platiny na již existující nanočástice.

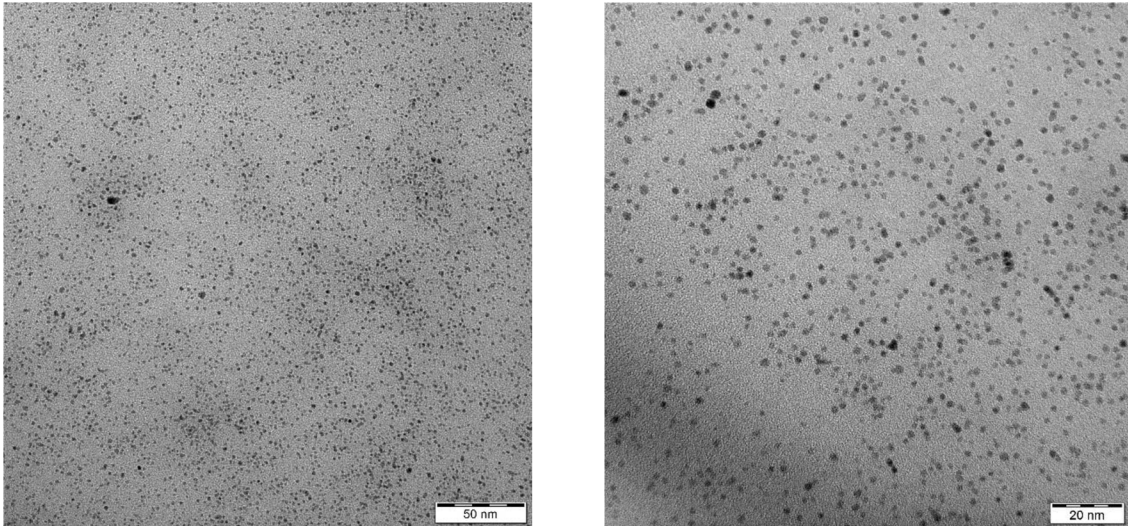
Ve varné baňce s plochým dnem bylo smícháno 2 ml roztoku NaOH v EG o koncentraci 0,4 mol·dm<sup>-3</sup> s 0,5 ml roztoku benztriazolu v EG o koncentraci 0,01 mol·dm<sup>-3</sup>. Reakční směs poté byla zahřáta na 160 °C a jakmile dosáhla této teploty, byly do ní se vstříknuty 2 ml roztoku PtCl<sub>4</sub> v EG o koncentraci 0,004 mol·dm<sup>-3</sup>. Reakce probíhala za stálého míchání, pod zpětným chladičem a trvala 30 minut. Z reakční směsi byla následně odebrána polovina a ke zbývajícím polovině byly přidány 2 ml ethylenglykolu a 0,5 ml roztoku benztriazolu v ethylenglykolu o koncentraci 0,01 mol·dm<sup>-3</sup>. Tato reakční směs byla za stálého míchání pod zpětným chladičem zahřáta na 160 °C a po dosažení této teploty byly do reakční směsi vstříknuty 2 ml roztoku PtCl<sub>4</sub> o koncentraci specifické pro každý vzorek (Tabulka č. 3). Reakční směs byla následně za stálého míchání zahřívána na teplotě 160 °C po dobu 15 minut. Po uplynutí tohoto časového intervalu byla z reakční směsi odebrána polovina a tento postup byl ještě 3x opakován.

Tabulka č. 3: Použité koncentrace Pt v jednotlivých zvětšovacích krocích

Vzorek	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
c(Pt) v přídávku [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0,0032	0,0048	0,0080

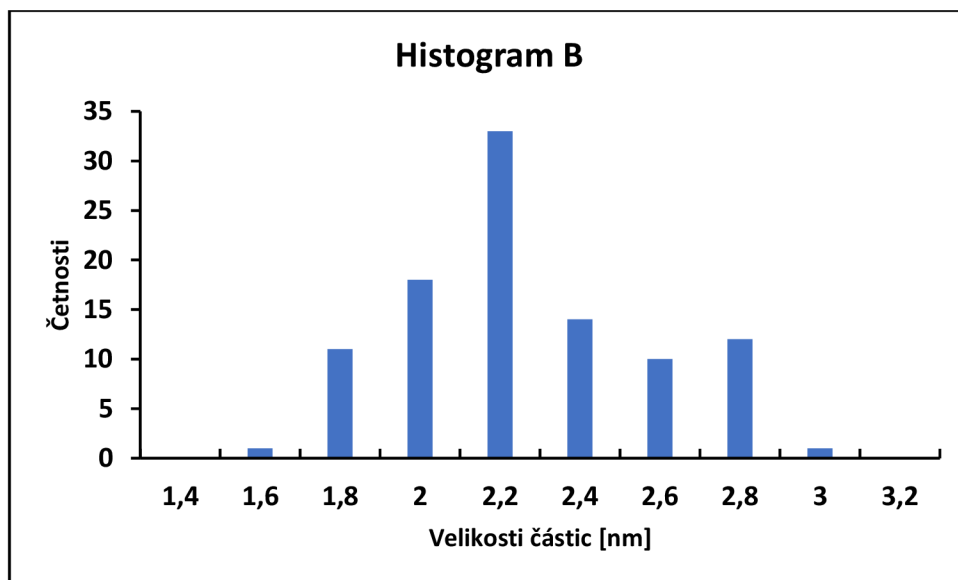
## Vzorek B

Vzorek *B* byl připravený polyolovou metodou (viz. Kapitola 6.1.1) za použití roztoku  $\text{PtCl}_4$  o koncentraci  $0,0032 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .



Obrázek 21 TEM snímky PtNPs pro vzorek *B*

Připravená disperze obsahující platinové nanočástice byla podrobena transmisní elektronové mikroskopii (Obrázek č. 21). Zjištěná průměrná velikost částic byla  $2,36 \pm 0,31 \text{ nm}$ .

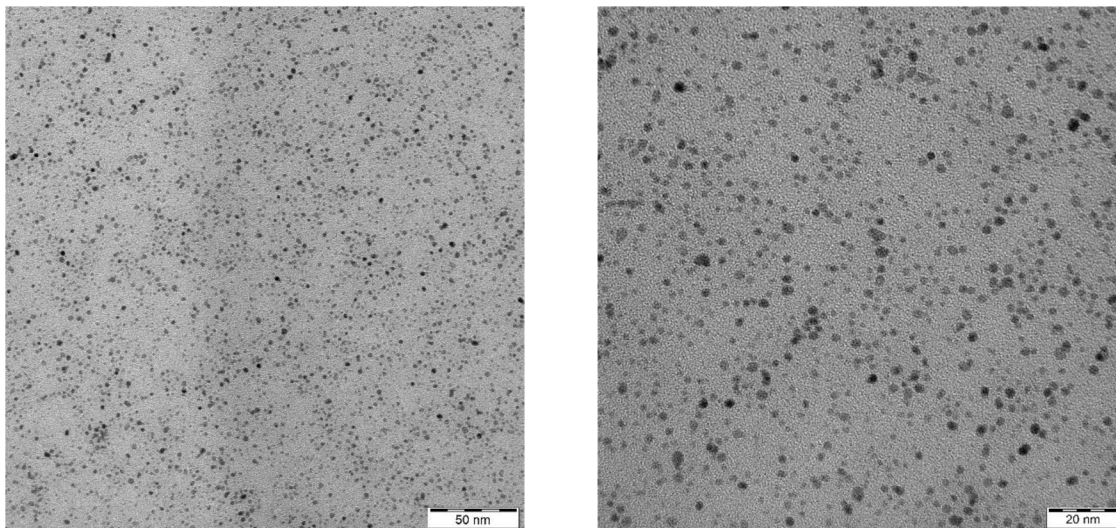


Obrázek 22: Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro vzorek *B*

Z distribučního diagramu lze vyčíst, že jednoznačně největší frakce částic se pohybuje v těsné blízkosti 2,2 nm.

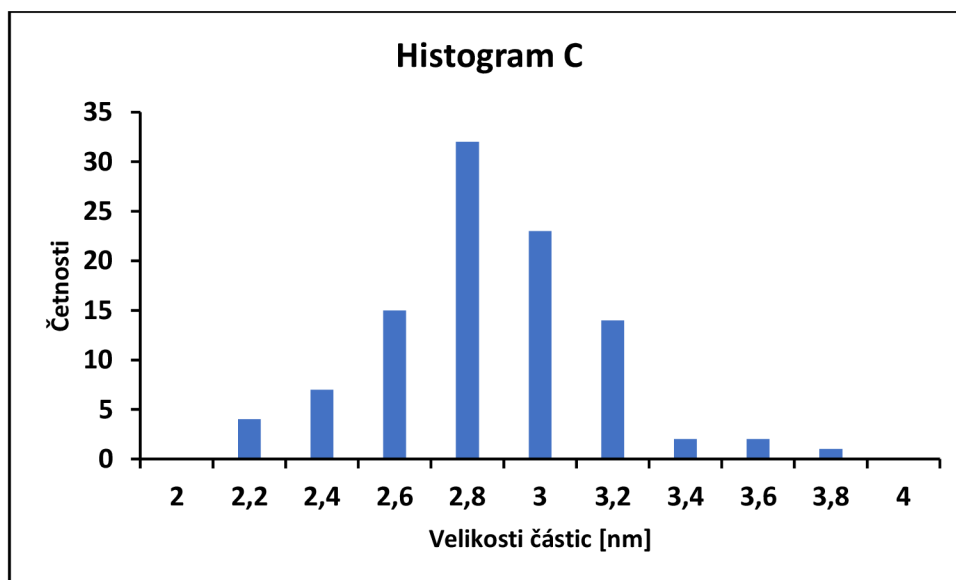
## Vzorek C

Vzorek C byl připravený polyolovou metodou (viz. Kapitola 6.1.1) za použití roztoku  $\text{PtCl}_4$  o koncentraci  $0,0048 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .



Obrázek 23 TEM snímky PtNPs pro vzorek C

Na obrázku č. 23 jsou uvedeny TEM snímky disperze vzorku C. Po analýze snímků byla zjištěna průměrná velikost částic  **$2,95 \pm 0,29 \text{ nm}$** .

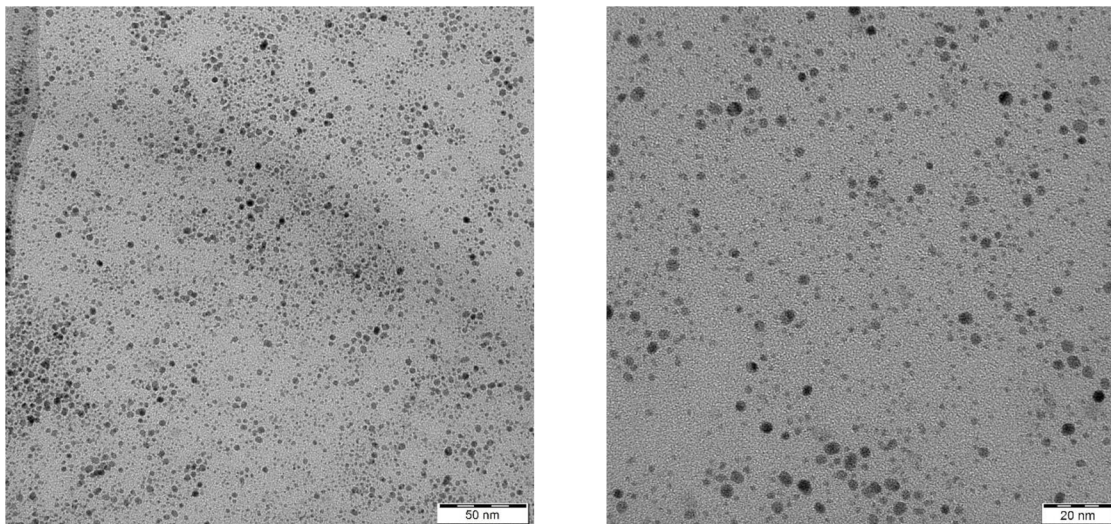


Obrázek 24: Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro vzorek C

Z distribučního diagramu lze vyčíst, že největší frakce částic se nachází v rozmezí 2,8 – 3,0 nm.

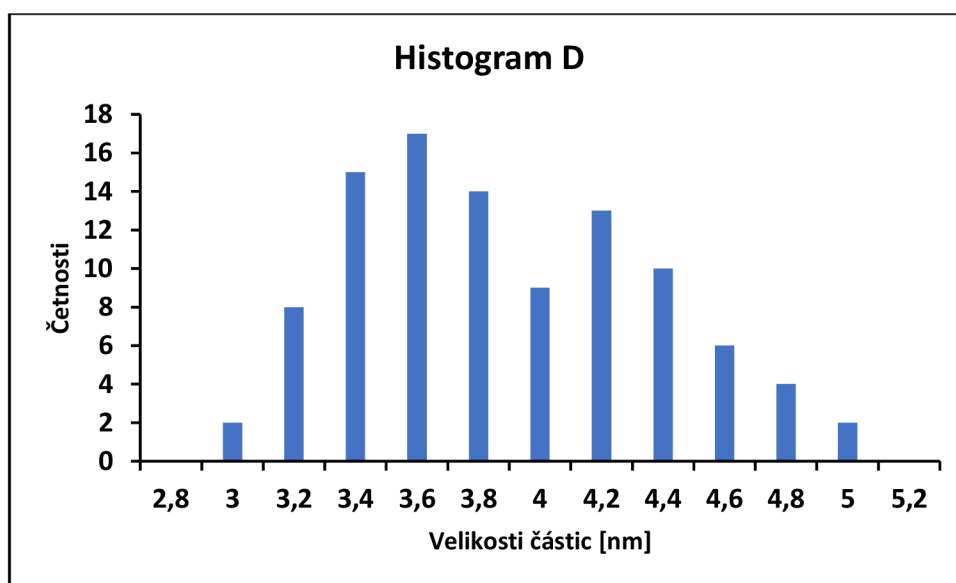
## Vzorek D

Vzorek *D* byl připravený polyolovou metodou (viz. Kapitola 6.1.1) za použití roztoku  $\text{PtCl}_4$  o koncentraci  $0,0080 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .



Obrázek 25 TEM snímky PtNPs pro vzorek *D*

Při pohledu na TEM snímky (Obrázek č. 25) je na první pohled zřejmé, že vzniklé částice jsou větší než v předchozích vzorcích. Po obrazové analýze byla zjištěna jejich průměrná velikost, a to  $3,97 \pm 0,49 \text{ nm}$ .



Obrázek 26: Distribuční diagram disperze platinových nanočástic pro vzorek *D*

Z distribučního diagramu je patrné, že je zde širší distribuce částic (3,6 – 4,4 nm). Tento je pravděpodobně zúůsoben vysokou koncentrací přísadků  $\text{PtCl}_4$  a tím pádem vznikem nových zárodečných center platinových nanočástic.

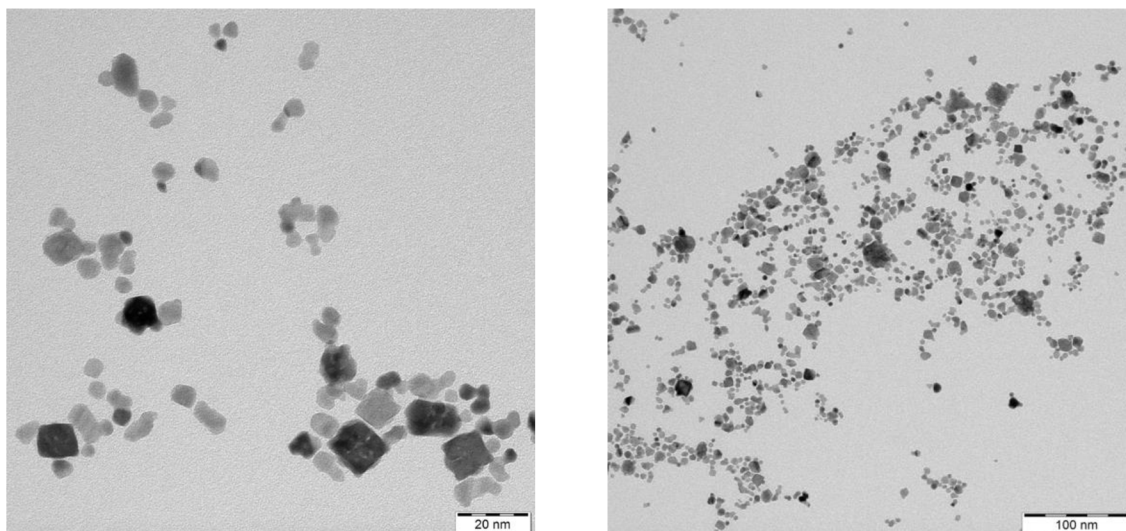


### 6.1.2 Borohydridová metoda

Tato metoda spočívá v redukcí platinového prekurzoru (soli) silným redukčním činidlem ( $\text{NaBH}_4$ ) ve vodném prostředí.<sup>46</sup>

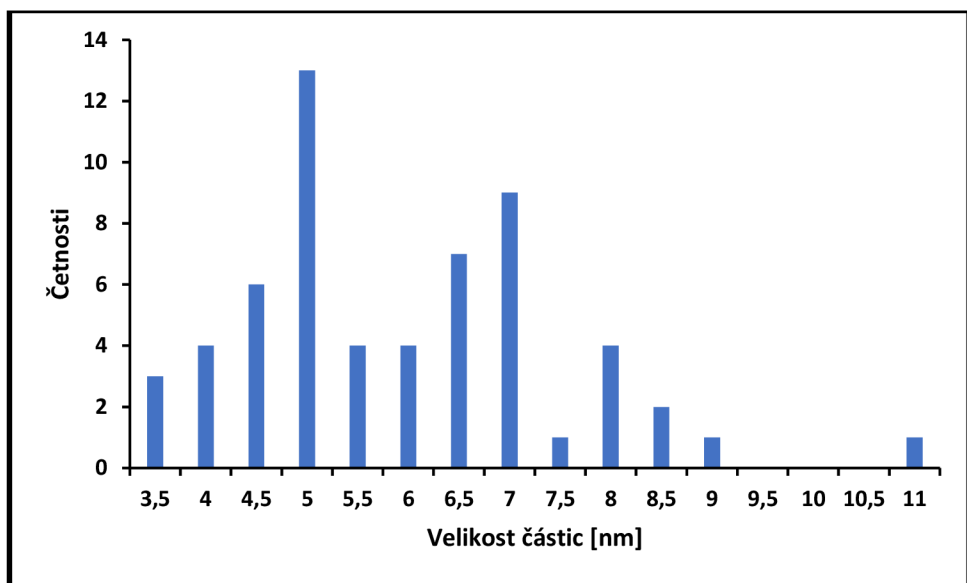
#### Vzorek E

V kádince o objemu 50 ml bylo smícháno 5 ml roztoku  $\text{NaBH}_4$  o koncentraci  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a 5 ml roztoku citranu sodného o koncentraci  $0,021 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Směs byla následně doplněna vodou až do objemu 20 ml. Poté bylo do směsi po kapkách pomalu přidáno 5 ml roztoku  $\text{PtCl}_4$  o koncentraci  $0,00496 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Reakce byla ukončena po dalších 20 minutách. Všechny kroky byly provedeny za stálého míchaní a za laboratorní teploty.



Obrázek 27 TEM snímky PtNPS připravených borohydridovou metodou

Připravená disperze byla podrobena analýze transmisní elektronovou mikroskopii, z jejichž snímků lze vyčíst, že v disperzi jsou nanočástice různých velikostí s velmi širokou distribucí, což potvrzuje i distribuční diagram (Obrázek č. 28). V disperzi také byly pozorovány nanočástice různé morfologie; a to nanočástice čtvercové, kulovité a nanočástice s různými mnohoúhelníkovými tvary. Po obrazové analýze byla zjištěna průměrná velikost  $5,66 \pm 1,55 \text{ nm}$ .



Obrázek 28 Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro vzorek E

Borohydridová metoda byla použita k posunutí škály velikostí nanočástic směrem k vyšším rozměrům. Výhodou této metody je perfektní čitelnost snímků transmisní elektronové mikroskopie a také časová nenáročnost.

### 6.1.3 Polyolová metoda s dusíkem

Inspirací pro volbu metody byly studie J. Quinsona a kol.<sup>44,47,48</sup> a Y. Wanga a kol.<sup>49</sup>, ve kterých pracovali s tzv. polyolovou metodou přípravy nanočástic platiny. Metoda je velmi podobná metodě popsané v kapitole 6.1.1 a spočívá v redukci prekurzoru (platinové soli) v ethylenglykolu podpořenou alkalickým hydroxidem.

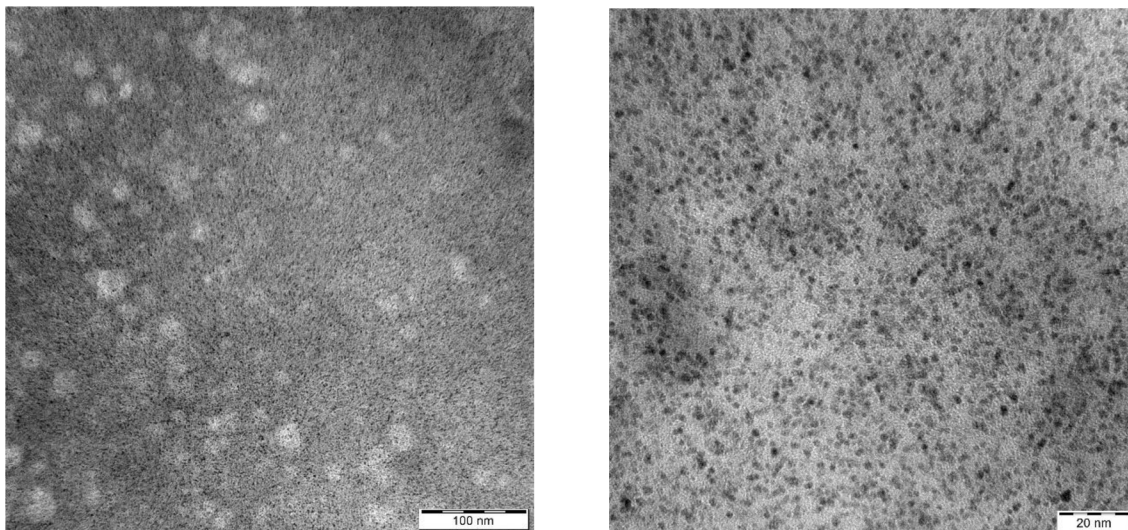
V dvouhrdlé varné baňce o celkovém objemu 50 ml bylo smícháno 10 ml roztoku  $\text{PtCl}_4$  v ethylenglykolu (EG) o koncentraci  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  s 10 ml roztoku NaOH v EG o koncentraci  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Do reakční směsi byla bočním hrdlem zavedena jehla, která sloužila k probublávání reakční směsi plynným dusíkem. Plynný dusík v tomto procesu plnil úlohu odstraňování organických meziproductů a podporu míchání.<sup>49</sup> Varná baňka byla následně izolována parafilmem a reakční směs byla za stálého míchání zahřívána v lázni ze silikonového oleje po dobu 3 hodin na  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  pod zpětným chladičem. Za účelem získání různých průměrných velikostí nanočástic platiny byly používány různé koncentrace prekurzoru viz. tabulka č. 3. Po ukončení reakce a vychladnutí reakční směsi byl do disperze přidán roztok benzyltriazolu tak, aby jeho koncentrace v disperzi byla 5x nižší než koncentrace platiny v disperzi.

Tabulka č. 4: Koncentrace použitých roztoků

Označení vzorku	Koncentrace $\text{PtCl}_4$ [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	Koncentrace NaOH [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	Poměr NaOH/Pt	Koncentrace benzyltriazolu [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
<i>F</i>	0,020	0,5	25	0,0040
<i>H</i>	0,005	0,5	100	0,0010
<i>J</i>	0,002	0,5	250	0,0004

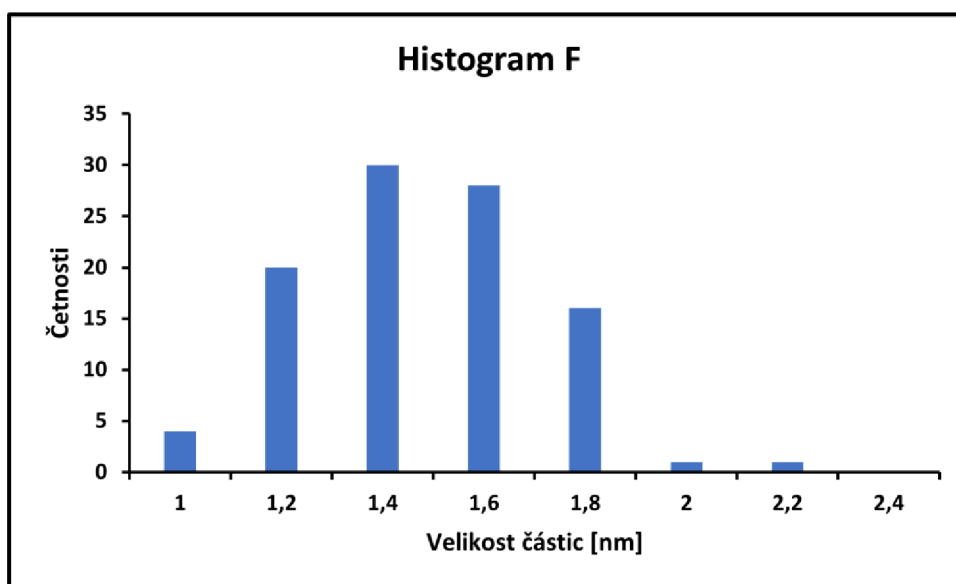
## Vzorek F

Vzorek *F* byl připravený polyolovou metodou popsanou v kapitole 6.1.2. s koncentracemi roztoků podle tabulky č. 4.



Obrázek 29 TEM snímky PtNPS – vzorek *F*

Po obrazové analýze byla zjištěna průměrná velikost nanočástic  $1,58 \pm 0,23$  nm.

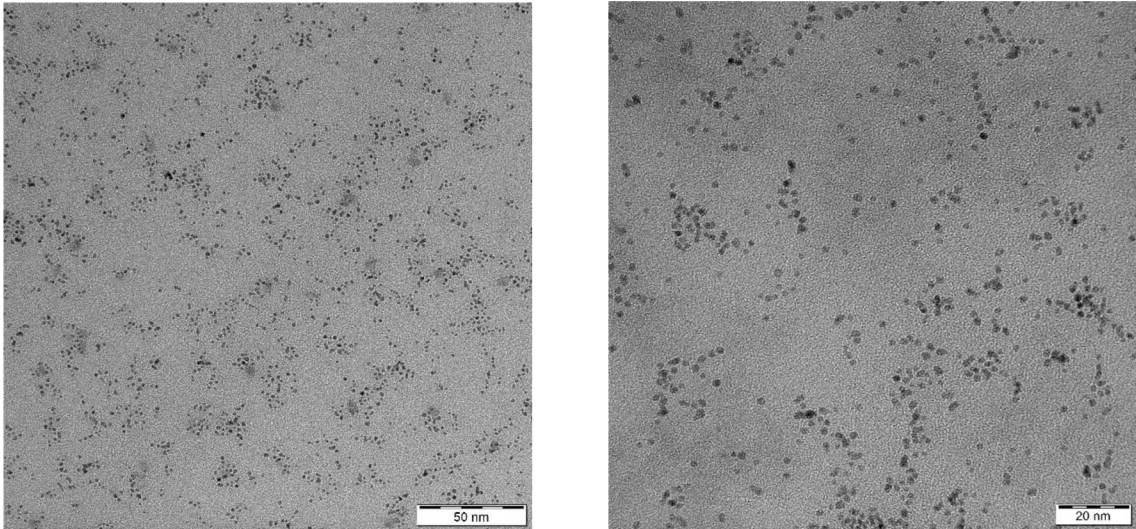


Obrázek 30 Distribuční diagram pro vzorek *F*

Distribuční diagram (Obrázek č. 30) dokazuje, že se jedná o vzorek s nízkou polydisperzitou, kde největší počet nanočástic je mezi 1,2 - 1,6 nm.

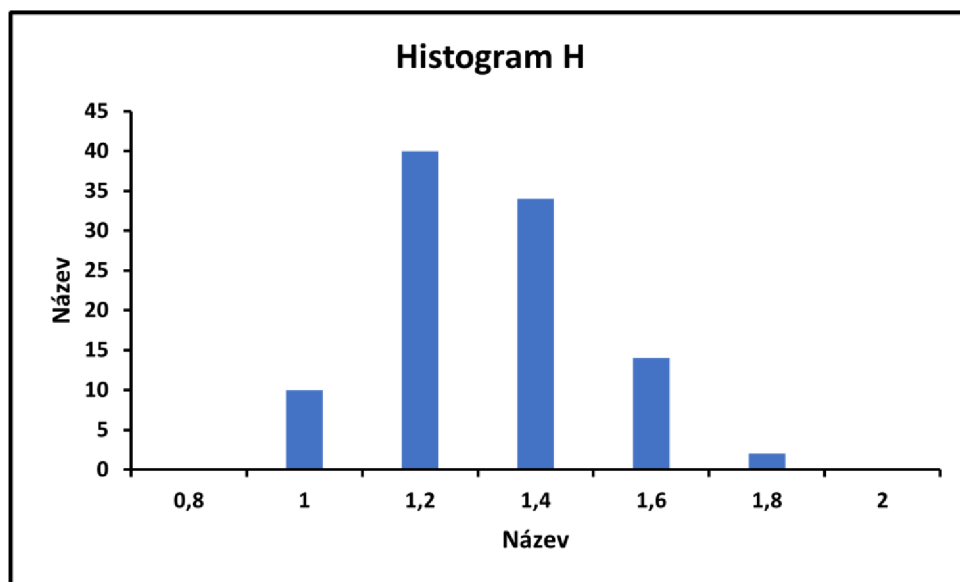
## Vzorek H

Vzorek *H* byl připravený polyolovou metodou popsanou v kapitole 6.1.2. s koncentracemi roztoků podle tabulky č. 3.



Obrázek 31 TEM snímky PtNPS – vzorek *H*

Po obrazové analýze byla zjištěna průměrná velikost nanočástic  $1,42 \pm 0,18$  nm.



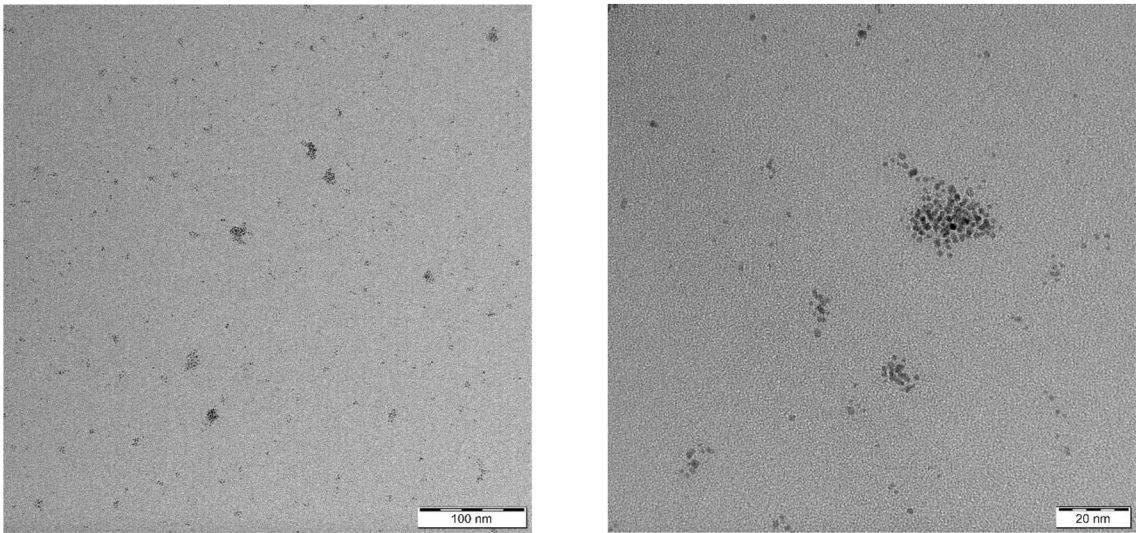
Obrázek 32 Distribuční diagram pro vzorek *H*

Distribuční diagram (Obrázek č. 32) potvrzuje úzkou velikostní distribuci nanočástic a ukazuje, že nejvyšší podíl částic se nachází v rozmezí 1,2 - 1,4 nm.

## Vzorek J

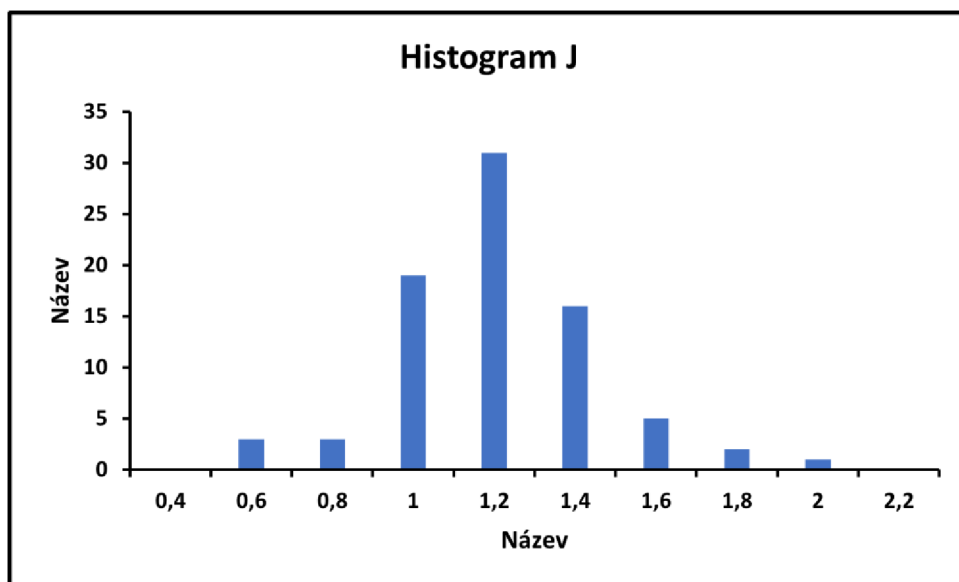
Vzorek *J* byl připraven polyolovou metodou popsanou v kapitole 6.1.2. s koncentracemi roztoků podle tabulky č. 3.

Snímky vizuálně potvrzují, že v disperzi jsou velmi malé částice se sklony ke shlukování.



Obrázek 33 TEM snímky PtNPS – vzorek *J*

Po obrazové analýze byla zjištěna průměrná velikost nanočástic  $1,31 \pm 0,24$  nm.



Obrázek 34 Distribuční diagram pro vzorek *J*

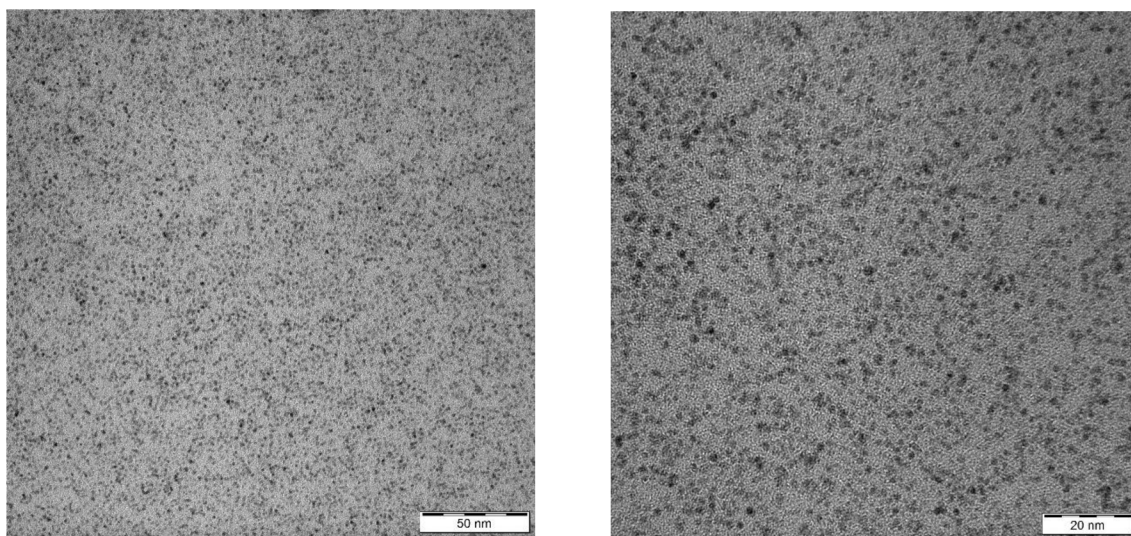
Z distribučního diagramu (Obrázek č. 34) lze vyčíst, že nejvyšší podíl částic se nachází okolo 1,2 nm a distribuce téměř kopíruje Gaussovu křivku.

#### 6.1.4 Neúspěšné metody přípravy nanočástic platiny

Jedním z pokusů, jak dosáhnout nižší průměrné velikosti platinových nanočástic byla záměna redukčního činidla v polyolové metodě za více rozvětvený organický alkohol, v tomto případě glycerol. Tímto způsobem byl připraven vzorek K. S metodou nebylo nadále pracováno, a to převážně kvůli velmi obtížné obrazové analýze připravených nanočástic, stabilitě připravené disperze a problematickému nakládání s roztoky zapříčiněnému viskozitou glycerolu.

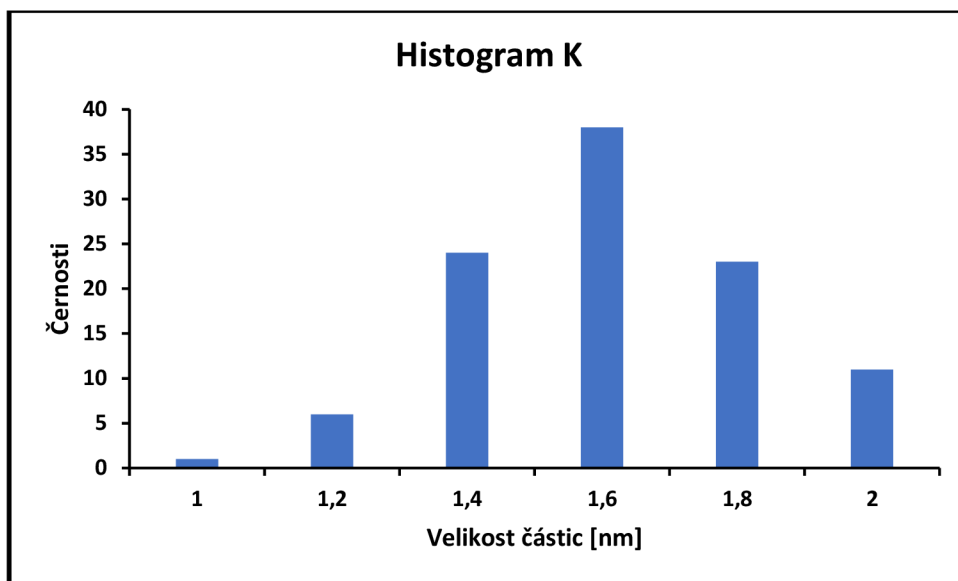
##### Vzorek K

Tato metoda byla prováděna analogicky jako polyolová metoda (EG) za použití koncentrace  $\text{PtCl}_4$  ( $c = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), ale jako rozpouštědlo zde sloužil glycerol. Nevýhodou metody byla viskozita glycerolu a tím způsobené problematické nakládání s jednotlivými roztoky.



Obrázek 35 TEM snímky PtNPS – vzorek K

Po obrazové analýze byla zjištěna průměrná velikost nanočástic  **$1,52 \pm 0,22 \text{ nm}$** .



Obrázek 36 Distribuční diagram pro vzorek K

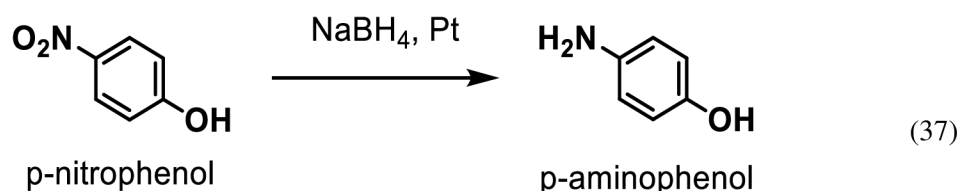
Z distribučního diagramu (Obrázek č. 36) lze vyčíst, že nejvyšší podíl částic se nachází mezi 1,4 - 1,8 nm a téměř kopíruje Gaussovu křivku rozdělení.



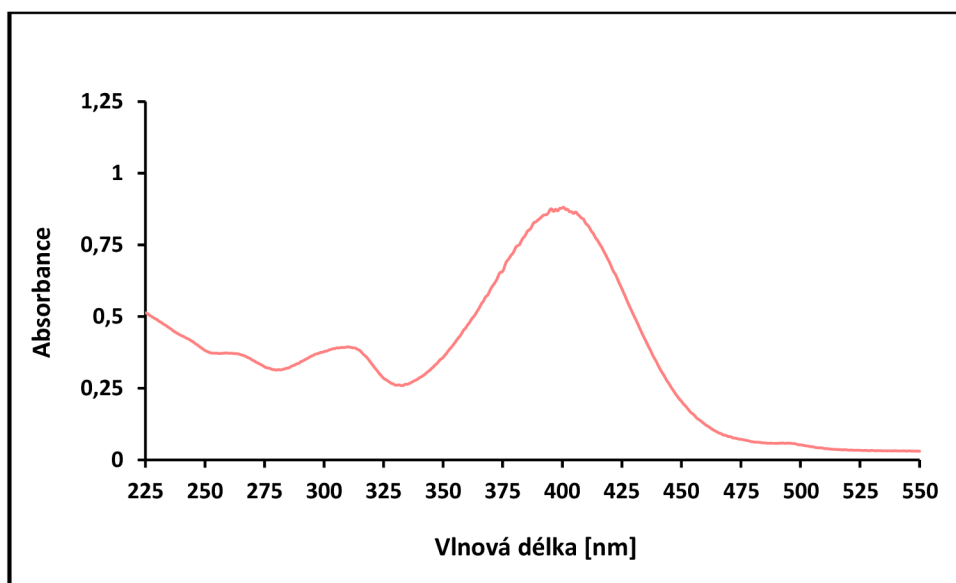
## 6.2 Katalýza

### 6.2.1 Katalytický experiment

Ke zkoumání katalytické aktivity různě velkých nanočástic platiny byla jako modelová reakce použita redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol za pomoci  $\text{NaBH}_4$ .



Reakce je vhodná zejména díky své časové nenáročnosti a výraznému rozdílu maxim 4-nitrofenolu, jehož absorpční maximum se nachází na vlnové délce 400 nm a 4-aminofenolu, jehož absorpční maximum se nachází na vlnové délce 300 nm.



Obrázek 37 UV-VIS spektrum reakce (Rovnice č. 37) po 200 sekundách

Pro samotné katalytické experimenty bylo potřeba připravit zásobní roztok 4-nitrofenolu o koncentraci  $0,00015 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a upravit jej na hodnotu pH 10. Dále pak roztok  $\text{NaBH}_4$  o koncentraci  $0,0098 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , u kterého byla nutná příprava na každé měření znovu, protože jeho redukční účinky se s časem mění. Roztok  $\text{NaBH}_4$  je nutné nechat 10 minut odstát, aby nabyl správných redukčních vlastností.

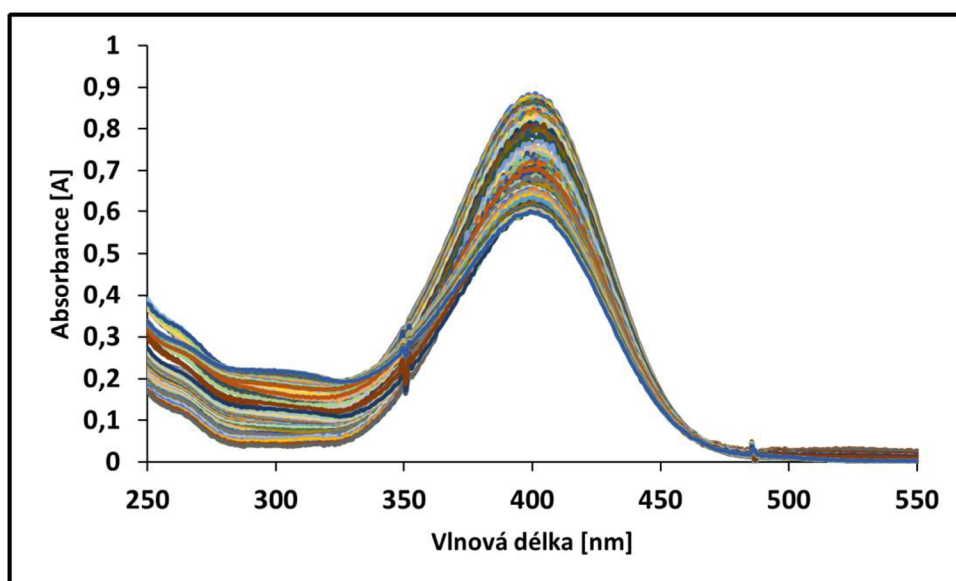
Pro samotnou reakci bylo v křemenné kyvetě smícháno 0,05 ml disperze nanočástic zředěné tak, aby výsledná koncentrace platiny v reakční směsi byla  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 1,2 ml roztoku 4-nitrofenolu a 0,15 ml destilovaná vody.

Po proměření referenčního vzorku (destilovaná voda) byla do UV-VIS spektrofotometru s předpřipravenými parametry měření vložena křemenná kyveta s připravenou reakční směsí. Do směsi bylo přidáno 1,6 ml roztoku  $\text{NaBH}_4$ , a ihned po přidavku bylo spuštěno měření. Spektrofotometr byl nastaven na snímání spekter v oblasti vlnových délek 250-550 nm ve 120 intervalech po 5 s. Experiment probíhal za laboratorní teploty, což poměrně usnadňovalo měření, protože nebylo třeba kyvetu jakkoliv temperovat.

Nevýhodou této modelové reakce je nežádoucí tvorba bublinek plynného vodíku na stěnách křemenné kyvety po celou dobu experimentu. Tyto bublinky pochopitelně negativně ovlivňují měření, a to posunem hodnot naměřených absorbancí. U každého měření je tedy nutnost korekce naměřených hodnot na nulovou absorbanci při vlnové délce 600 nm.

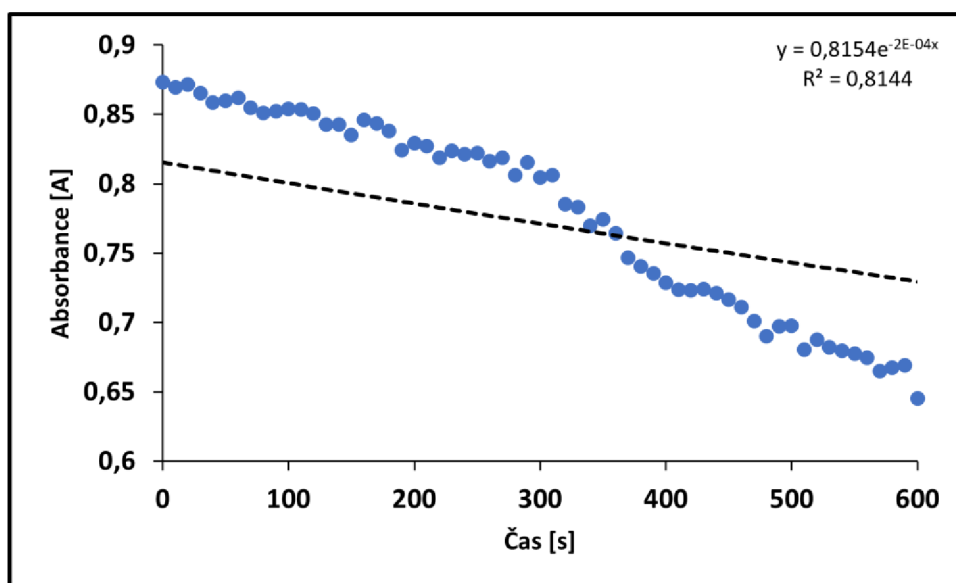
Pro každý vzorek byla provedena sada tří měření, ze kterých byla podle kinetiky pseudoprvního řádu zjištěna průměrná rychlostní konstanta reakce. Experimentálně zjištěná rychlostní konstanta byla před porovnáním vztažena na skutečnou hmotnost katalyzátoru (experimentálně zjištěnou pomocí AAS).

## Vzorek B



Obrázek 38 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek B

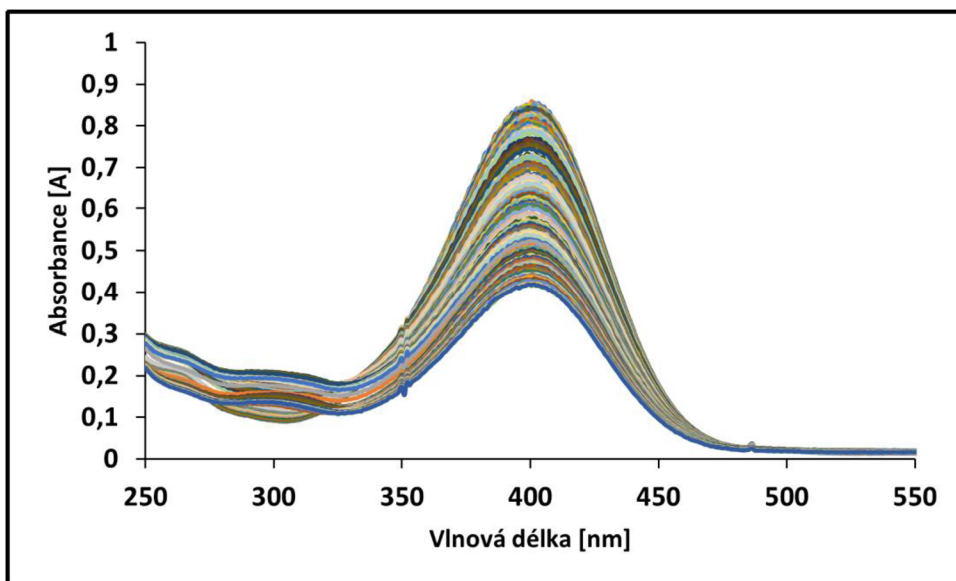
Kinetická křivka (Obrázek č. 38) je znázorněním časového průběhu modelové reakce katalyzované platinovými nanočásticemi z disperze vzorku B.



Obrázek 39 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí  $\text{NaBH}_4$  za katalýzy PtNPs – Vzorek B

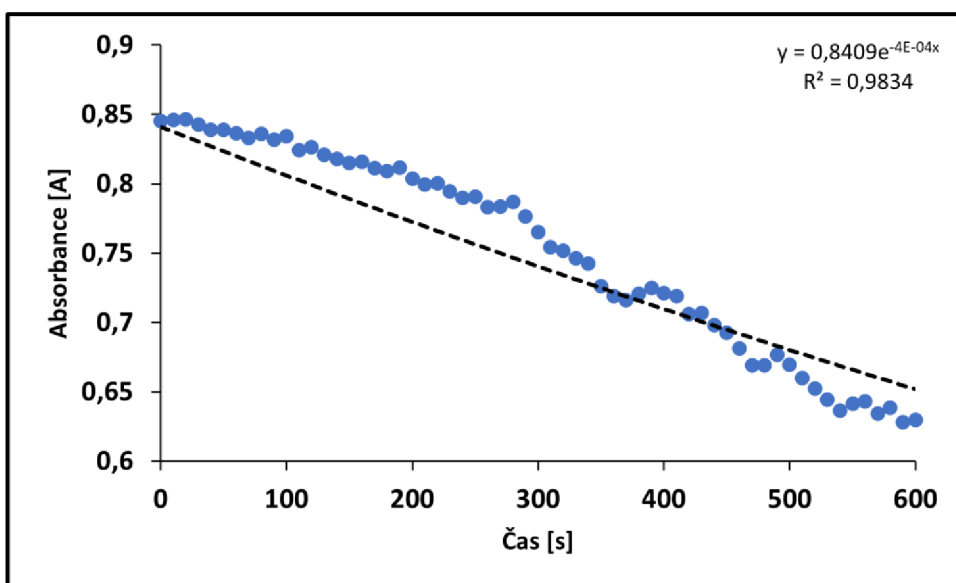
S předpokladem znalostí polohy absorpčního maxima 4-nitrofenolu (400 nm) lze vytvořit graf úbytku absorbance v této vlnové délce v čase a zjistit skutečný úbytek 4-nitrofenolu v reakční směsi. Pro získání číselné hodnoty rychlosti konstanty reakce je nutno výslednou křivku proložit exponenciální spojnici trendu. Rychlostní konstanta této reakce je  $0,0002 \text{ s}^{-1}$ .

## Vzorek C



Obrázek 40 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek C

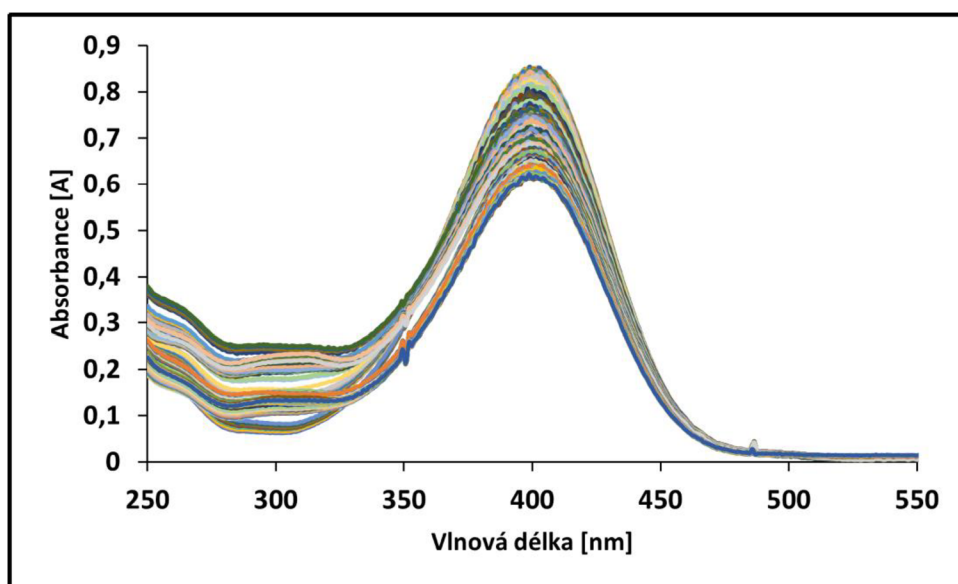
Kinetická křivka (Obrázek č. 40) je znázorněním časového průběhu modelové reakce katalyzované platinovými nanočásticemi z disperze vzorku C.



Obrázek 41 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí  $\text{NaBH}_4$  za katalýzy PtNPs – Vzorek C

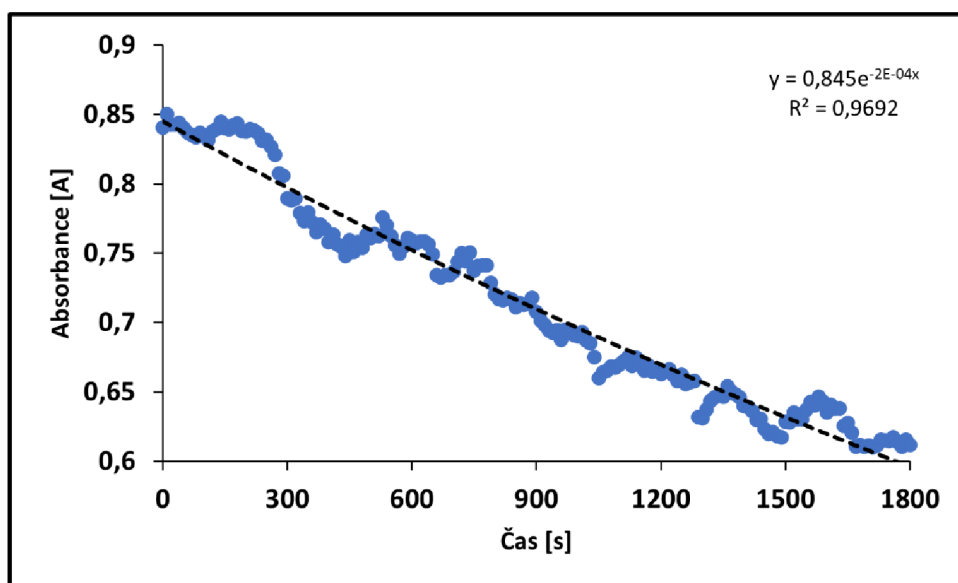
Hodnota rychlostní konstanty této reakce byla experimentálně určena na  $0,0004 \text{ s}^{-1}$ .

## Vzorek D



Obrázek 42 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek D

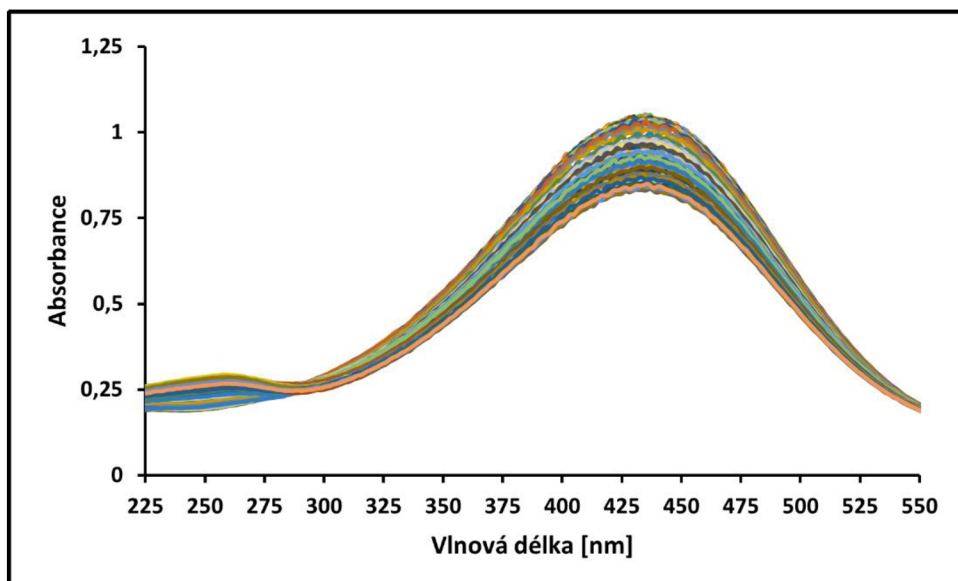
Kinetická křivka (Obrázek č. 42) je znázorněním časového průběhu modelové reakce katalyzované platinovými nanočásticemi z disperze vzorku *D*.



Obrázek 43 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí  $\text{NaBH}_4$  za katalýzy PtNPs – Vzorek D

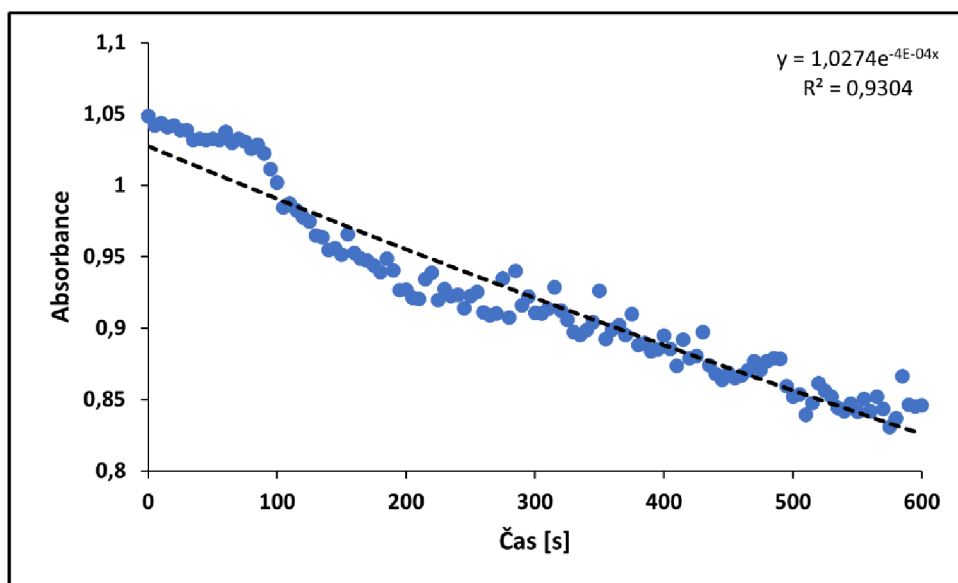
Hodnota rychlostní konstanty této reakce byla experimentálně určena na  $0,0002 \text{ s}^{-1}$ .

## Vzorek E



Obrázek 44 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek E

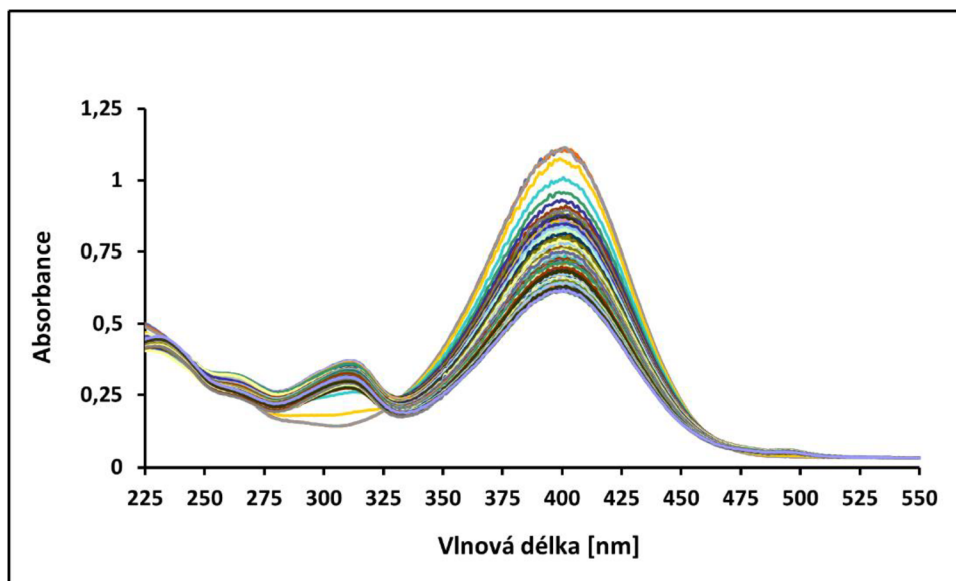
Kinetická křivka (Obrázek č. 44) je znázorněním časového průběhu modelové reakce katalyzované platinovými nanočásticemi z disperze vzorku E.



Obrázek 45 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH<sub>4</sub> za katalýzy PtNPs – Vzorek E

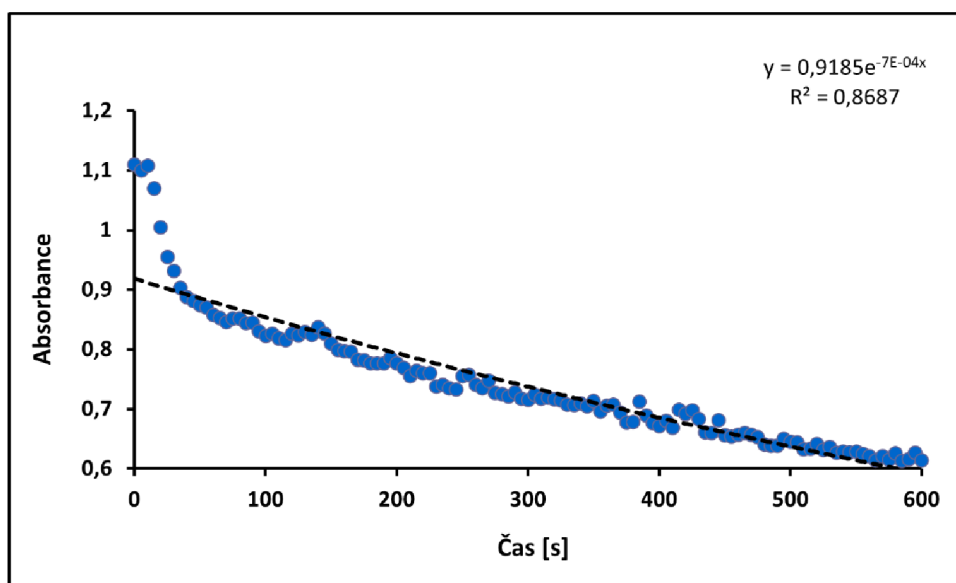
Hodnota rychlostní konstanty této reakce byla experimentálně určena na 0,0004 s<sup>-1</sup>. Zajímavostí je, že oproti vzorkům B-D, které obsahují nanočástice nižší velikosti se při použití tohoto vzorku obsahujícího naopak nanočástice vyšší velikosti vyskytuje iniciační perioda, která čítá 90-100 sekund.

## Vzorek F



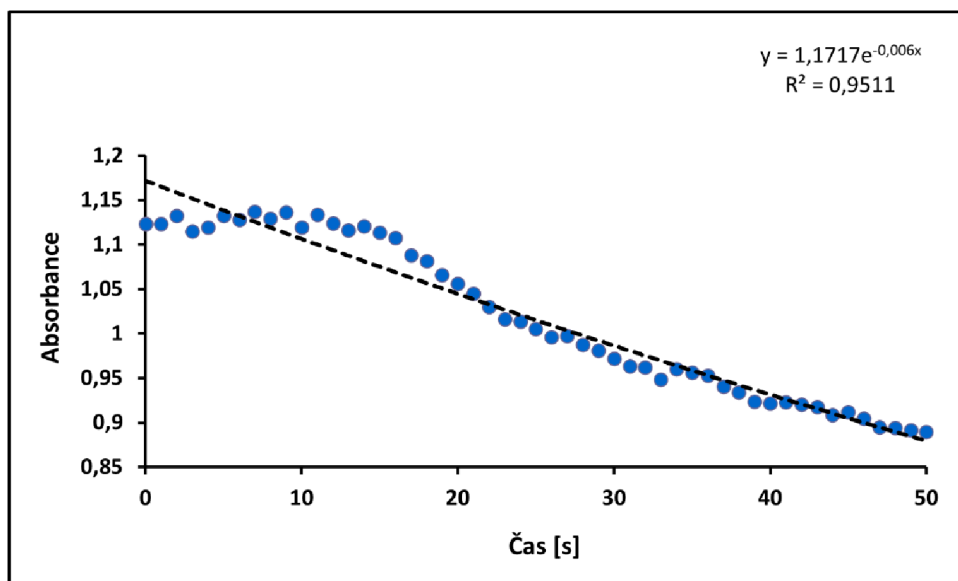
Obrázek 46 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek F

Kinetická křivka (Obrázek č. 46) je znázorněním časového průběhu modelové reakce katalyzované platinovými nanočásticemi z disperze vzorku F.



Obrázek 47 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí  $\text{NaBH}_4$  za katalýzy PtNPs – Vzorek F

Hodnota rychlostní konstanty této reakce trávající 600 s byla experimentálně určena na  $0,0007 \text{ s}^{-1}$ . Avšak u těchto velmi malých nanočástic (Vzorky F, G, H, J) si lze povšimnout skutečnosti že počátek reakce se vymyká z celkového trendu průběhu. Bylo tedy nutné prozkoumat počátek reakce skenováním průběhu reakce každou vteřinu.

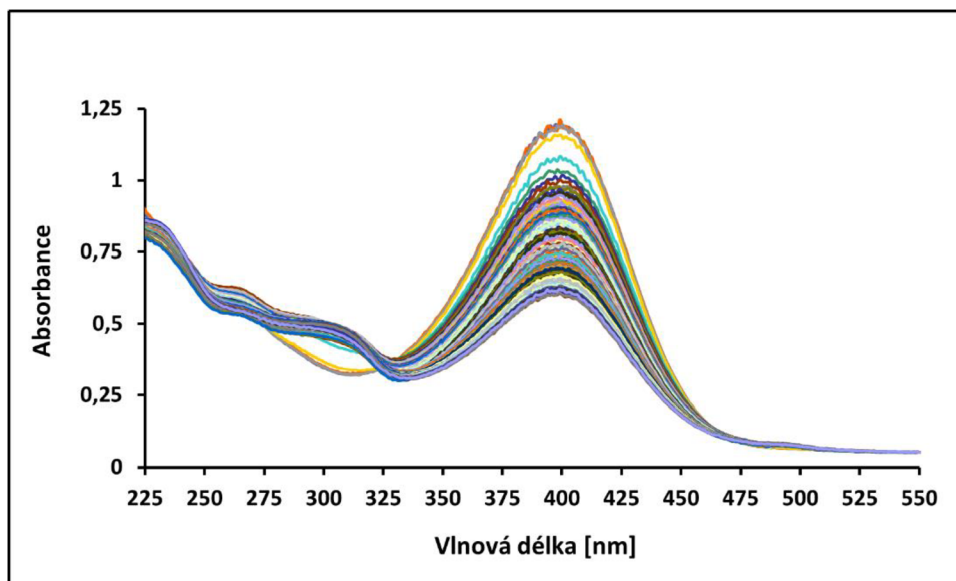


Obrázek 48 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí  $\text{NaBH}_4$  za katalýzy PtNPs pro prvních 50 s reakce – Vzorek F

Graf (Obrázek č. 48) zobrazuje úbytek absorbance v čase 0-50 sekund při vlnové délce 400 nm. Hodnota rychlostní konstanty této reakce je  $0,006 \text{ s}^{-1}$ , tedy téměř o řád vyšší, než u 600 sekund trvající reakce.

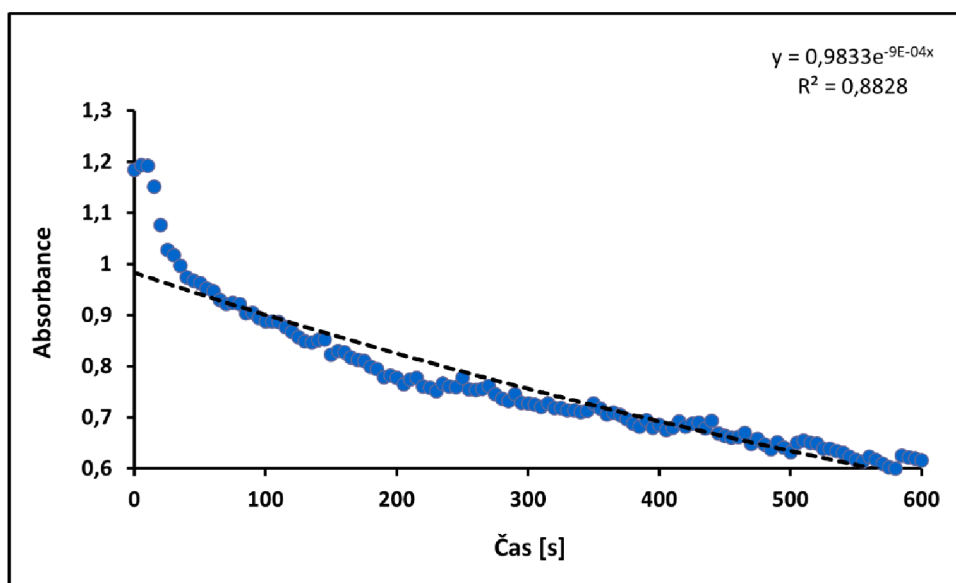


## Vzorek H



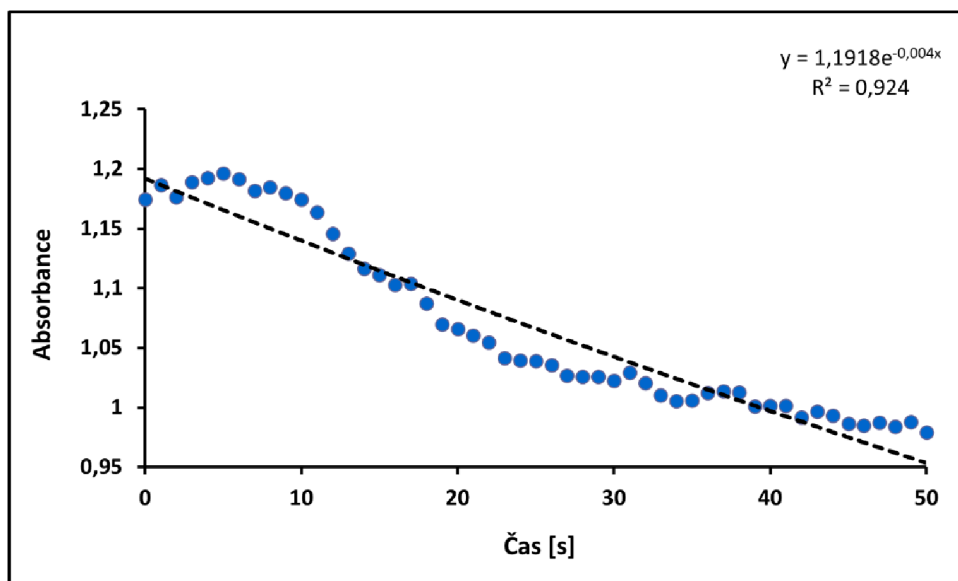
Obrázek 49 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek H

Kinetická křivka (Obrázek č. 49) je znázorněním časového průběhu modelové reakce katalyzované platinovými nanočásticemi z disperze vzorku *H*.



Obrázek 50 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí  $\text{NaBH}_4$  za katalýzy PtNPs – Vzorek H

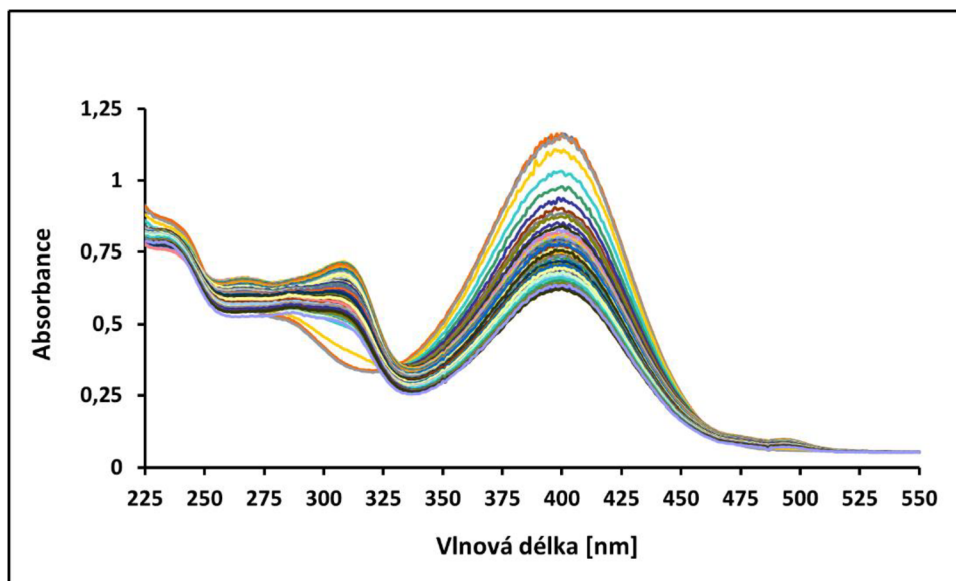
Hodnota rychlostní konstanty této reakce trvající 600 s byla experimentálně určena na  $0,0009 \text{ s}^{-1}$ .



Obrázek 51 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí  $\text{NaBH}_4$  za katalýzy PtNPs pro prvních 50 s reakce – Vzorek H

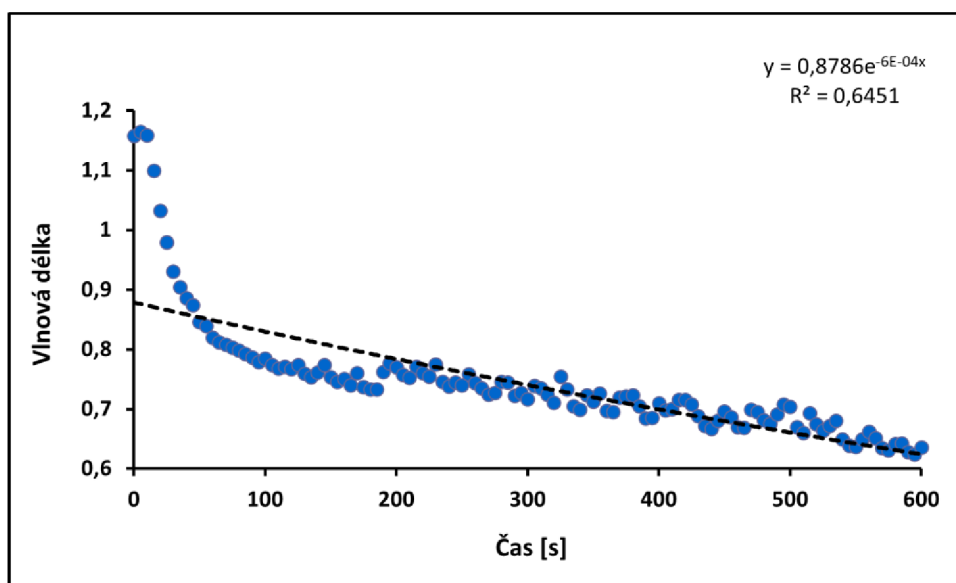
Hodnota rychlostní konstanty této reakce trvající 50 s byla experimentálně určena na  $0,004 \text{ s}^{-1}$ .

## Vzorek J



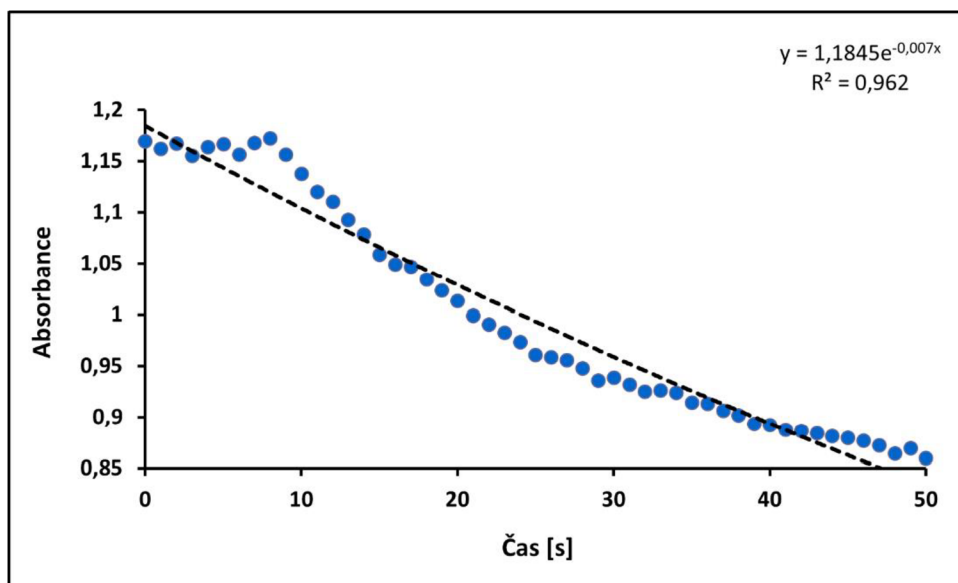
Obrázek 52 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek J

Kinetická křivka (Obrázek č. 52) je znázorněním časového průběhu modelové reakce katalyzované platinovými nanočásticemi z disperze vzorku J.



Obrázek 53 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí  $\text{NaBH}_4$  za katalýzy PtNPs – Vzorek J

Hodnota rychlostní konstanty této reakce trvající 600 s byla experimentálně určena na  $0,0006 \text{ s}^{-1}$ .



Obrázek 54 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí  $\text{NaBH}_4$  za katalýzy PtNPs pro prvních 50 s reakce – Vzorek J

Hodnota rychlostní konstanty této reakce trvající 50 s byla experimentálně určena na  $0,007 \text{ s}^{-1}$ .

## 7 Diskuse

### 7.1 Syntéza platinových nanočástic

Užitím tří metod syntézy platinových nanočástic založených na redukcí platičité soli bylo připraveno celkem 7 disperzí s různými velikostmi částic.

Velkým úspěchem byla syntéza nanočástic pomocí polyolové metody s dusíkem (Kapitola 6.1.3). Touto metodou byly připraveny nanočástice o průměrné velikosti **1,31 ± 0,24 nm**. Stejnou metodou byly připraveny další dvě disperze o průměrných velikostech **1,41 ± 0,18 nm** a **1,58 ± 0,23 nm**.

Polyolovou metodou (Kapitola 6.1.1) byly připraveny disperze v průměrné velikosti **2,36 ± 0,31 nm**, **2,95 ± 0,29 nm** a **3,96 ± 0,49 nm**. Jako faktor ovlivňující výslednou velikost zde vystupovala koncentrace přísadků platičité soli do reakční směsi.

Škálu velikostí nanočástic byla následně úspěšně rozšířena k vyšším číslům pomocí borohydridové metody (Kapitola 6.1.2). Touto metodou byla připravena disperze platinových nanočástic s průměrnou velikostí **5,66 ± 1,55 nm**.

Tabulka č. 5: Přehled připravených vzorků a jejich základní charakteristika

Vzorek	Metoda	Průměrná velikost [nm]	Směrodatná odchylka [nm]
<b>B</b>	Polyolová	2,36	0,31
<b>C</b>	Polyolová	2,95	0,29
<b>D</b>	Polyolová	3,97	0,49
<b>E</b>	Borohydridová	5,66	1,55
<b>F</b>	Polyolová + N <sub>2</sub>	1,58	0,23
<b>H</b>	Polyolová + N <sub>2</sub>	1,41	0,18
<b>J</b>	Polyolová + N <sub>2</sub>	1,31	0,24

## 7.2 Katalýza

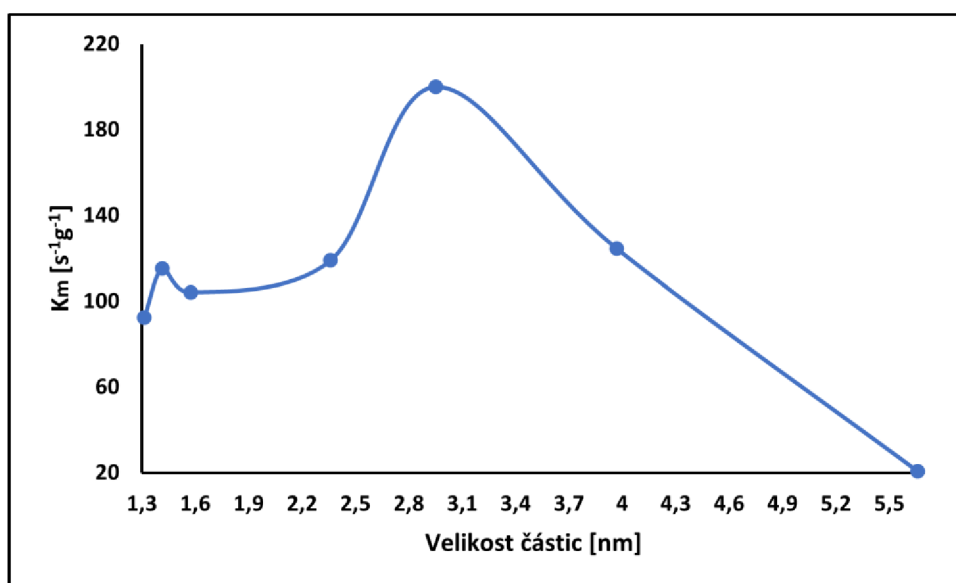
Připravené disperze platinových nanočástic byly využity ke zkoumání jejich katalytické aktivity. Každé měření katalytické aktivity bylo provedeno 3x a následně byla vypočtena průměrná rychlostní konstanta pro danou reakci. Tato rychlostní konstanta byla poté vztažena na hmotnost katalyzátoru (1 gram), která byla experimentálně zjištěna pomocí atomové absorpční spektroskopie.

Tabulka č. 6: Přehled výsledků katalytické aktivity jednotlivých vzorků

Vzorek	k [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>m</sub> [s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ]	Průměrná velikost [nm]
B	0,000200	119,00	2,36 ± 0,31
C	0,000400	200,00	2,95 ± 0,29
D	0,000233	124,40	3,97 ± 0,49
E	0,000400	25,85	5,66 ± 1,55
F	0,000767	104,11	1,58 ± 0,23
H	0,000767	115,27	1,41 ± 0,18
J	0,000600	92,31	1,31 ± 0,24

**k** ... průměrná rychlostní konstanta reakce katalyzované daným vzorkem

**k<sub>m</sub>** ... průměrná rychlostní konstanta reakce katalyzované daným vzorkem vztažená na gram katalyzátoru



Obrázek 55 Závislost katalytické aktivity PtNPs na velikosti částic pro modelovou reakci (redukce 4-NF pomocí NaBH<sub>4</sub>)

V grafu (Obrázek č. 55) byla vynesena závislost průměrné rychlostní konstanty dané reakce katalyzované platinovými nanočásticemi dané disperze a průměrné velikosti částic v dané disperzi. Jak je na první pohled zřejmé, katalytická aktivita platinových nanočástic dosahuje maxima v hodnotě 2,95 nm (Vzorek C). Při posunu směrem doprava (k větším velikostem) rychlostní konstanta významně klesá. Při posunu doleva (k menším velikostem) hodnota rovněž klesá až k hodnotě  $100 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , kde stagnuje.

Ze zjištěné závislosti lze usoudit, že maximum katalytické aktivity pro platinové nanočástice připravené redukčními metodami, povrchově stabilizované benztriazolem dosáhneme při použití disperze s průměrnou velikostí nanočástic okolo 3 nm. Důvodem pro tuto závislost katalytické aktivity je zřejmě změna uspořádání elektronových energetických hladin u velmi malých nanočástic platiny oproti stavu energetických hladin u makroskopické kovové platiny. Tato změna byla již dříve popsána při sledování závislosti redoxního potenciálu nanočástic zlata na jejich velikosti, kde se právě v oblasti 3-5 nm začínají projevovat změny redoxního potenciálu vyvolané právě přeuspořádáním elektronových energetických hladin v takto malých nanočásticích.<sup>50</sup>

## 8 Závěr

Jedním z cílů této diplomové práce byla syntéza škály platinových nanočástic o různých průměrných velikostech, což spočívá ve vývoji metody řízené přípravy platinových nanočástic o určité velikosti nebo úpravě metod již existujících. Dalším cílem bylo studium a porovnání katalytické aktivity syntetizovaných platinových nanočástic na modelové reakci.

Podářilo se připravit celkem 7 disperzí (*B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *H* a *J*), a to pomocí polyolové metody, polyolové metody s dusíkem a metody borohydridové. Všechny zmíněné metody jsou založeny na redukci platičité soli a následné stabilizaci částic pomocí benzotriazolu.

Polyolovou metodou byly připraveny vzorky s nanočásticemi o průměrných velikostech **2,36 ± 0,31 nm** (*B*), **2,95 ± 0,29 nm** (*C*) a **3,97 ± 0,49 nm** (*D*). Borohydridovou metodou byl připraven vzorek *E* s průměrnou velikostí nanočástic **5,66 ± 1,55 nm**. A metodou polyolovou s dusíkem byly připraveny vzorky s nanočásticemi o nižších velikostech, a to **1,58 ± 0,23 nm** (*F*), **1,41 ± 0,18 nm** (*H*) a **1,31 ± 0,24 nm** (*J*).

U všech vzorků byla úspěšně sledována katalytická aktivita, a to pomocí UV-VIS metody sledování průběhu platinou katalyzované redukce 4-nitrofenolu na 4-aminofenol borohydridem sodným v 5 s časových intervalech. Pro každou reakci byla pomocí kinetiky pseudoprvního řádu určena rychlostní konstanta, která byla vztažena na jednotkovou hmotnost katalyzátoru ( $k_m$ ), na základě skutečné hmotnosti platiny ve vzorku zjištěné pomocí AAS.

Po porovnání  $k_m$  pro jednotlivé vzorky lze konstatovat, že nejvyšší katalytické aktivity dosahují platinové nanočástice s průměrnou velikostí okolo **3 nm** (vzorek *C*). V případě menších částic (*B*, *F*, *H* a *J*) hodnota  $k_m$  klesá oproti vzorku *C* na polovinu. V případě částic větších  $k_m$  klesá až na desetinu hodnoty vzorku *C*.



## 9 Summary

One of the objective of this thesis was to synthesize a range of platinum nanoparticles of different average sizes, which consists of developing a method for the controlled synthesis of platinum nanoparticles of a certain size or modifying existing methods. Another objective was to study and compare the catalytic activity of the synthesized platinum nanoparticles on a model reaction.

A total of 7 dispersions (*B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *H* and *J*) was prepared using polyol method, polyol method with nitrogen and borohydride method. All the mentioned methods are based on the reduction of the platinum salt and subsequent stabilization of the particles by benzotriazole.

The polyol method was used to prepare samples with nanoparticles with average sizes of  **$2.36 \pm 0.31$  nm** (*B*),  **$2.95 \pm 0.29$  nm** (*C*) and  **$3.97 \pm 0.49$  nm** (*D*). Sample *E* was prepared by the borohydride method with an average nanoparticle size of  **$5.66 \pm 1.55$  nm**. And by polyol-nitrogen method, samples with nanoparticle sizes as low as  **$1.58 \pm 0.23$  nm** (*F*),  **$1.41 \pm 0.18$  nm** (*H*) and  **$1.31 \pm 0.24$  nm** (*J*) were prepared.

The catalytic activity of all samples was successfully monitored using UV-VIS time scan method of platinum-catalyzed reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by sodium borohydride at 5 s time intervals. For each reaction, a rate constant was determined using pseudo-first-order kinetics, which was related to the unit mass of catalyst ( $k_m$ ), based on the actual mass of platinum in the sample as determined by AAS.

After comparing the  $k_m$  for each sample, it can be concluded that the highest catalytic activity is achieved by platinum nanoparticles with an average size of about **3 nm** (sample *C*). In the case of smaller particles (*B*, *F*, *H* and *J*) the  $k_m$  value drops to half compared to sample *C*. For larger particles, the  $k_m$  drops to one tenth of value achieved by sample *C*.

---

## Seznam obrázků

Obrázek 1 UV-VIS spektrum sférických nanočástic zlata o různých velikostech <sup>5</sup> .....	12
Obrázek 2 Grafické znázornění Brownova pohybu a středního posuvu .....	13
Obrázek 3 Difúze .....	14
Obrázek 4 Schéma sedimentace .....	14
Obrázek 5 Schéma nukleace .....	16
Obrázek 6 Znázornění oscilace volných elektronů při interakci kovu se zářením <sup>18</sup> .....	20
Obrázek 7 Schéma atomového absorpčního spektrometru .....	20
Obrázek 8 Schéma přístroje DLS .....	21
Obrázek 9 Schéma TEM <sup>22</sup> .....	22
Obrázek 10 Ilustrační výstup z TEM <sup>25</sup> .....	23
Obrázek 11 Schéma SEM <sup>27</sup> .....	24
Obrázek 12 Ilustrační výstup SEM <sup>29</sup> .....	24
Obrázek 13 Závislost koncentrace VL a produktů na čase pro reakci 0. řádu .....	26
Obrázek 14 Rychlostní grafy pro reakci 1. řádu .....	27
Obrázek 15 Závislost koncentrace VL na čase pro reakci 2. řádu .....	28
Obrázek 16 Grafické znázornění Langmuir-Hinshelwoodova modelu katalyzované reakce .....	30
Obrázek 17 Grafické znázornění Eley-Ridealova mechanismu katalyzované reakce <sup>34</sup> .....	31
Obrázek 18 Grafické znázornění Harris-Kasemova modelu katalytické reakce <sup>34</sup> .....	31
Obrázek 19 Graf autokatalytické reakce <sup>36</sup> .....	32
Obrázek 20 Grafické znázornění platinou katalyzovaných reakcí .....	34
Obrázek 21 TEM snímky PtNPs pro vzorek B .....	38
Obrázek 22: Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro vzorek B .....	38
Obrázek 23 TEM snímky PtNPs pro vzorek C .....	39
Obrázek 24: Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro vzorek C .....	39
Obrázek 25 TEM snímky PtNPs pro vzorek D .....	40
Obrázek 26: Distribuční diagram disperze platinových nanočástic pro vzorek D .....	40
Obrázek 27 TEM snímky PtNPS připravených borohydridovou metodou .....	41
Obrázek 28 Distribuční diagram disperze nanočástic platiny pro vzorek E .....	42

Obrázek 29 TEM snímky PtNPS – vzorek F .....	44
Obrázek 30 Distribuční diagram pro vzorek F .....	44
Obrázek 31 TEM snímky PtNPS – vzorek H .....	45
Obrázek 32 Distribuční diagram pro vzorek H.....	45
Obrázek 33 TEM snímky PtNPS – vzorek J.....	46
Obrázek 34 Distribuční diagram pro vzorek J .....	46
Obrázek 35 TEM snímky PtNPS – vzorek K .....	47
Obrázek 36 Distribuční diagram pro vzorek K.....	48
Obrázek 37 UV-VIS spektrum reakce (Rovnice č. 37) po 200 sekundách .....	49
Obrázek 38 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek B.....	51
Obrázek 39 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs – Vzorek B .....	51
Obrázek 40 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek C.....	52
Obrázek 41 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs – Vzorek C .....	52
Obrázek 42 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek D .....	53
Obrázek 43 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs – Vzorek D .....	53
Obrázek 44 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek E.....	54
Obrázek 45 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs – Vzorek E.....	54
Obrázek 46 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek F .....	55
Obrázek 47 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs – Vzorek F.....	55
Obrázek 48 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs pro prvních 50 s reakce – Vzorek F .....	56
Obrázek 49 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek H .....	57
Obrázek 50 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs – Vzorek H .....	57
Obrázek 51 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs pro prvních 50 s reakce – Vzorek H.....	58
Obrázek 52 Katalytická aktivita disperze nanočástic platiny – Vzorek J.....	59
Obrázek 53 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs – Vzorek J .....	59

Obrázek 54 Úbytek absorbance při vlnové délce 400 nm pro redukci 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> za katalýzy PtNPs pro prvních 50 s reakce – Vzorek J.....	60
Obrázek 55 Závislost katalytické aktivity PtNPs na velikosti částic pro modelovou reakci (redukce 4-NF pomocí NaBH <sub>4</sub> ) .....	62

---

## Reference

1. Kraemer, E. O. et al. *J. Phys. Chem.* **1927**, 31, 764–782.
2. Takeo, M. *Disperse Systems*; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**.
3. Kvítek, L., Panáček, A. *Základy koloidní chemie*; KFC UP: Olomouc, **2007**.
4. Mäntele, W. et al. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, 965–968.
5. Silver Shelled Gold Nanoparticles.  
Získáno (2021, říjen 28) na URL: <https://nanocomposix.com>
6. Atkins, P. et al. *Physical Chemistry*; ČVUT: Praha, **2013**.
7. Kvítek, L. *Metody studia koloidních soustav*; KFC UP: Olomouc, **2006**.
8. Torres-Martínez, L. M. et al. *Handbook of ecomaterials*; Springer: New York, **2019**, 1–3773.
9. Byrappa, K. et al. *Prog. Cryst. Growth CH.* **2007**, 53, 117–166.
10. Suslick, K. S. et al. *Material Science Engineering A.* **1995**, 204, 186–192.
11. Flint, E. B. et al. *Science.* **1991**, 253, 1397–1399.
12. Huczko, A. *Appl. Phys. A.* **2000**, 70, 365–376.
13. Yarbrough, R. et al. *RSC Adv.* **2020**, 10, 14134–14146.
14. Chin, S. F., et al. *J. Nanomater.* **2014**, 763–736.
15. Martin, P. M. Chapter 1 - Deposition Technologies: An Overview. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*; Martin, P. M., Eds; William Andrew Publishing: New York, **2010**; 1–31.
16. Zalnezhad, E. et al. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **2012**, 13, 1453–1459.
17. Cao, W. Synthesis of Nanomaterials by Laser Ablation.  
Získáno (2021, říjen 29) na URL: <https://understandingnano.com>
18. Tan, A. J. Y., et al. *IEEE Sens. J.* **2021**, 21, 120–131.
19. Komárek, J. *Atomová absorpční spektrometrie*; MUNI: Brno, **2000**.
20. Robinson, J. W. *Anal. Chem.* **1960**, 32, 17A-29A.
21. Zetasizer Nano User Manual MAN0485, **2007**.
22. Karlík, M. *Čs.Čas.Fyz.* **2005**, 55, 457–464.
23. Williams Carter, et al. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*; Springer: New York, **2009**.
24. Kubínek, et al. *Elektronová mikroskopie*; KEF UP: Olomouc, **2011**, 1–51.
25. TEM Analysis Services | Sample TEM images  
Získáno (2021, prosinec 6) na URL <https://www.tem-analysis.com>.
26. Bogner, A., et al. *Micron.* **2007**, 38, 390–401.
27. Tare, M., et al. *Popul. Data Inf. Serv.* **2009**, 92, 174–180.
28. Akhtar, K., et al. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization*; Sharma, S. K., Eds; Springer: New York; **2018**, 113–145.
29. SEM Inspection (Scanning Electron Microscopy) | Oneida Research Services.  
Získáno (2021, prosinec 6) na URL: <https://orslabs.com>
30. Ferner, R. E. et al. *Br. J. Clin. Pharmacol.* **2016**, 81, 52–55.

31. Bartovská, L. *Chemická kinetika a klasifikace chemických reakcí*; VŠCHT: Praha, **2008**.
32. Ashter, S. A. Chapter 6 - Mechanics of Materials. in *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*; Ashter, S. A., Eds; William Andrew Publishing: New York, **2014**, 123–145.
33. Steinfeld, J. I., et. al. *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice-Hall: New Jersey, **1999**.
  
34. Becker, C. From Langmuir to Ertl: The “Nobel” History of the Surface Science Approach to Heterogeneous Catalysis. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*; Wandelt, K., Eds; Elsevier: Amsterdam, **2018**, 99–106.
35. Gargaud, M. et al. *Encyclopedia of Astrobiology*; Springer: New York, **2011**.
36. Autocatalysis.  
Získáno (2021, prosinec 7) na URL: <https://polymerdatabase.com>
37. Stwertka, A. *A guide to the elements*; Oxford University press: Oxford, **2002**.
38. Platinum (Pt) - Chemical properties, Health and Environmental effects.  
Získáno (2021, červenec 21) na URL: <https://lenntech.com>
39. Parker, S. F., et. al. *Chem. – A Eur. J.* **2019**, 25, 6496–6499.
40. Zhu, Y. et. al. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 955–962.
41. Bai, L. et al. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 15656–15661.
42. Rioux, R. M., et. al. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 2192–2202.
43. Isaifan, R. J., et. al. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 464–465, 87–94.
44. Quinson, J. et al. *ACS Catal.* **2018**, 8, 6627–6635.
45. Orság, M. Katalytická aktivita nanočástic platinových kovů. Bc Thesis, KFC UP: Olomouc, **2020**.
46. Stryšovský, T. Studium katalytické aktivity nanočástic ušlechtilých kovů. Bc Thesis, KFC UP: Olomouc, **2019**.
47. Kacenauskaite, L. et al. *ChemNanoMat.* **2017**, 3, 89–93.
48. Quinson, J. et al. *ACS Omega.* **2018**, 3, 10351–10356.
49. Wang, Y., et. al. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1622–1627.
50. Kiyonaga, T., et. al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6553–6561.