



Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

**Příprava kompozitů redukováného grafen oxidu
s nanočásticemi vybraných vzácných kovů a jejich
využití pro katalýzu**

Autor práce

Jan Maloun

Vedoucí práce

doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

V Olomouci 2019

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem „*Příprava kompozitů redukovaného grafenu oxidu s nanočásticemi vybraných vzácných kovů a jejich využití pro katalýzu*“ vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Roberta Prucka, Ph.D. s použitím odborné literatury a dalších zdrojů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne.....

.....

Jan Maloun

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce, panu doc. RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D., jelikož byl vždy ochotný přispět s cennou radou i jinou pomocí. Dále bych chtěl poděkovat panu doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D., za pořízení snímků z transmisního elektronového mikroskopu a paní Karle Slavičkové za poskytnutí laboratorních pomůcek.

Bibliografická identifikace

Autor:	Jan Maloun
Název práce:	Příprava kompozitů redukováného grafen oxidu s nanočásticemi vybraných vzácných kovů a jejich využití pro katalýzu
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2019

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá různými způsoby přípravy grafen oxidu a jeho redukované formy, která společně s nanočásticemi Cu, Au, Ag tvoří kompozity a jejich využitím pro katalýzu. Grafen oxid byl připravován hned několika metodami. Jako nejvíce efektivní se osvědčila příprava vylepšenou Hummersovou metodou (Improved Hummers method 9:1 H₂SO₄/H₃PO₄). Dále byl grafen oxid připravován klasickou Hummersovou metodou a byly vyzkoušeny další modifikace této metody (např. nahrazení manganistanu draselného pomocí železnanu draselného). Příprava kompozitů byla provedena in situ redukcí rozpustných solí daného kovu tetrahydridoboritanem sodným v přítomnosti grafen oxidu.

Počet stran:	43
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographical identification

Autor:	Jan Maloun
Název práce:	Preparation of reduced graphene oxide composites with nanoparticles of selected noble metals and their use for catalysis
Typ práce:	Bachelor
Pracoviště:	Department of Physical chemistry
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2019

Abstrakt:

This bachelor thesis deals with various methods of preparation of graphene oxide and its reduced form, which together with Cu, Au, Ag nanoparticles form composites and their use for catalysis. Graphene oxide was prepared by several methods. The most effective was the preparation of the improved Hummers method (Improved Hummers method 9:1 (H₂SO₄/H₃PO₄)). Furthermore, the graphene oxide was prepared with the classical Hummers method and further modifications of this method were tested (eg replacement of potassium permanganate with potassium ferrate). The preparation of composites was made by in situ reduction of the soluble salts of the metal with sodium borohydride in the presence of graphene oxide.

Počet stran:	43
Počet příloh:	0
Jazyk:	Czech

Obsah

Úvod.....	8
I. TEORETICKÁ ČÁST.....	9
1. Nanočástice ušlechtilých kovů.....	9
1.1 Příprava nanočástic	10
1.2 Nanočástice zlata	11
1.2.1 Příprava zlatých nanočástic.....	12
1.3 Nanočástice stříbra	12
1.3.1 Příprava stříbrných nanočástic	13
1.4 Nanočástice mědi	13
1.5 Příprava nanočástic mědi	14
2. Grafit.....	14
3. Grafen	15
4. Grafen oxid.....	16
5. Kompozitní materiály	17
5.1 Kompozitní materiály založené na grafenu.....	17
5.1.1 Kompozity grafenu s nanočásticemi ušlechtilých kovů.....	17
5.1.2 Kompozity grafenu s polymery.....	17
6. Příprava grafenu a jeho modifikací.....	18
6.1 Příprava grafenu.....	18
6.2 Příprava Grafen oxidu.....	19
6.3 Příprava redukovaného grafen oxidu	19
6.4 Příprava redukovaného grafen oxidu s nanočásticemi kovů.....	20
6.4.1 Využití redukovaného grafen oxidu s nanočásticemi ušlechtilých kovů pro katalýzu	20
7. Katalýza	21
7.1 Další druhy katalyzátorů	22
8. Katalytická konverze oxidu uhličitého na methanol	22
8.1 Oxid Uhličitý.....	23
8.2 Methanol	24
II. PRAKTICKÁ ČÁST.....	26
Použité chemikálie	26
Použité přístroje	26
9. Příprava grafen oxidu.....	27

9.1 Příprava grafen oxidu Hummersovou metodou	27
9.2 Příprava grafen oxidu vylepšenou Hummersovou metodou	27
9.3 Příprava grafen oxidu upravenou vylepšenou Hummersovou metodou s využitím směsi H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	28
9.4 Příprava grafen oxidu metodou s využitím železanu draselného	28
9.5 Příprava kompozitů redukovaného grafen oxidu s nanočásticemi ušlechtilých kovů.....	28
10. Výsledky a diskuze	29
10.1 Ramanovo spektrum vzorků grafen oxidu	29
10.2 TEM snímky jednotlivých vzorků grafen oxidu	31
10.3 TEM snímky kompozitů redukovaného grafen oxidu s nanočásticemi zlata, stříbra a mědi.....	36
Závěr	40
Summary	41

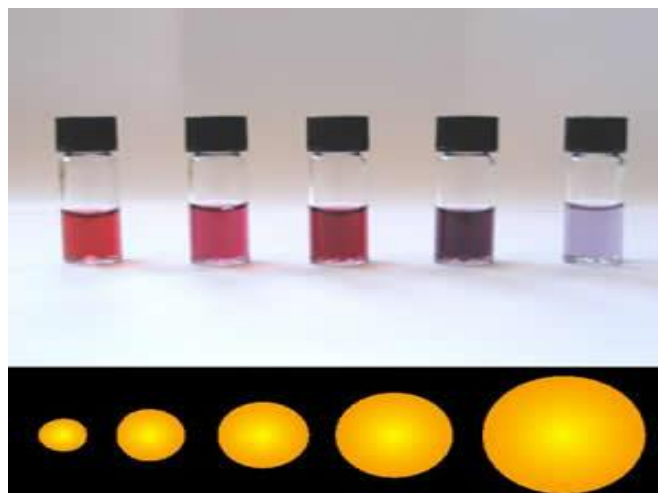
Úvod

Výzkum grafenu je v dnešní době velice aktuálním tématem. Od roku 2003, kdy byl grafen poprvé připraven, se těší velkému zájmu a je v posledních dnech předmětem velkého množství výzkumů. Do budoucna se počítá s širokým spektrem využití, které by mohl grafen zastat. Grafen je stejně jako grafit elektricky vodivý, ale na rozdíl od něj je propustný pro světlo. Tohoto faktoru by se v budoucnosti dalo využít při výrobě displejů a fotovoltaických článků. Je tedy možné, že by mohl v budoucnosti nahradit oxidy kovů, které se dnes používají pro tyto aplikace. V budoucnosti bychom se také mohli setkat s grafenovými tranzistory schopnými pracovat do frekvencí o 1 THz. Navíc je lze skládat do kompaktních celků. Tyto vlastnosti naznačují možné využití grafenu v mikroprocesorech a pamětech. Grafen má však velice nízkou katalytickou schopnost. Grafen oxid je v tomto ohledu mnohem účinnější, jelikož má katalytické účinky sám o sobě, avšak v redukované formě je mnohem stabilnější a je vodivý. Defekty uvnitř struktury způsobenými odejmutím kyslíkatých skupin, pak mají za příčinu ještě vyšší katalytické schopnosti. Grafen je velmi různorodý materiál a může být kombinován s dalšími prvky (včetně plynů a kovů) pro výrobu různých materiálů s různými vynikajícími vlastnostmi. Kombinací grafenu s nanočásticemi ušlechtilých kovů je možné získat kompozity o lepších vlastnostech, než mají samostatný grafen a nanočástice. Tyto kompozity pak nachází využití u různých reakcí. Již dnes našly uplatnění jako katalyzátory do palivových článků (Pt/GNs). Jsou však zkoumány i jako součásti elektrod Li-Ion baterií (TiO₂/GNs), nebo solárních článků (Pt/rGO) a (TiO₂/GNs).^[1] Jelikož je v dnešní době považován oxid uhličitý za jeden z hlavních skleníkových plynů, začalo vznikat velké množství studií zaměřených na tuto problematiku. Jedním z možných řešení regulace oxidu uhličitého je chemická přeměna na jinou chemikálii. Oxid uhličitý je možné katalytickými reakcemi přeměnit např. na metan, methanol, benzen, oxid uhelnatý. Katalytická konverze oxidu uhličitého přímo na methanol patří k těm nejperspektivnějším metodám. Jako katalyzátor této reakce se osvědčily např. CuO/ZnO/Al₂O za zvýšeného tlaku nebo CuFeNC (kompozit nanočástic oxidu železa s 1% hmotn. mědi) za sníženého tlaku. Pro tuto reakci by dle dosavadních poznatků mohl efektivně fungovat kompozit redukovaného grafen oxidu s nanočásticemi mědi.^[2]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. Nanočástice ušlechtilých kovů

Nanočástice jsou částice a struktury o rozměrech 1 nm až 100 nm. Jedná se o základní stavební materiál nanotechnologií. Nanočástice ušlechtilých kovů (NMNs) mají velice zajímavé elektrické, optické, magnetické a chemické vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou závislé na velikosti nanostruktur a můžou se silně lišit od vlastností kovů v makroskopickém stavu. V současnosti jsou velikost, tvar, architektura, složení a mikrostruktura NMNs klíčovými parametry při vývoji a vylepšování vlastností struktur v cílových aplikacích. Fyzikální a chemické vlastnosti je možné ladit kontrolou kteréhokoliv z výše uvedených parametrů. Kovové nanostruktury vykazují efektivní katalytickou aktivitu. Nanočástice platiny s vysokými indexy krystalografických rovin, nebo se složitou morfologií (např. dendritickou strukturou) mají v porovnání s komerčními katalyzátory vyšší elektrokatalytickou aktivitu při oxidaci malých molekul či reakcích, při kterých dochází k redukci kyslíku (klíčové reakce na poli vývoje palivových článků). Stříbrné nanočástice o vhodných rozměrech se složitou strukturou nebo s vysokým podílem ostrých hran a zakončení vykazují vyšší hodnotu povrchově zesíleného Ramanova rozptylu v porovnání se svými sférickými analogy – izolovanými nanočásticemi.^[3] Některé typy nanočástic ušlechtilých kovů jsou složeny z několika desítek až stovek atomů. Jejich velikost je srovnatelná s Fermiho vlnovou délkou elektronů a tyto nanočástice mohou vykazovat silnou fluorescenční emisi a také vlastnosti podobné molekulám. Z toho vyplývá, že optimalizace těchto stěžejních parametrů vede ke zvýšení aplikačního potenciálu kovových nanostruktur v oblasti elektroniky, katalýzy, sensorové techniky, fotoniky a medicíny (zobrazovací a kontrastní média).^[3] Jednotlivé nanostruktury pak nachází uplatnění v odlišných aplikacích. Sférické zlaté nanočástice vykazují intenzivní pík povrchové plazmonové rezonance, který významně závisí na velikosti částic a díky této vlastnosti nachází uplatnění v tzv. fototermální terapii a zobrazování biostruktur. Jelikož jsou netoxické, dají se navíc využít v nanoimunologii, nanomedicíně či nanobiotechnologii.^[4] Platinové nanomateriály jsou známé pro elektrokatalytickou aktivitu při oxidaci malých molekul či reakcích, při kterých dochází k redukci kyslíku (klíčové reakce na poli vývoje palivových článků). Stříbrné nanočástice pak mají silné antimikrobiální účinky.^[4,5] Cu nanočástice je možné použít při přímé přípravě methanolu z oxidu uhličitého jako katalyzátor ve formě Cu-FeNC.^[2]



Obrázek 1 Disperze s nanočásticemi zlata o různé velikosti^[41]

1.1 Příprava nanočástic

Pro přípravu nanočástic existují 2 základní metody. Mechanické dělení kovových agregátů (fyzikální metoda “top-down”) vede většinou k částicím, které mají průměr větší než 10 nm. Druhá základní metoda je nukleace a růst zárodku (chemická metoda “bottom-up”).^[3]

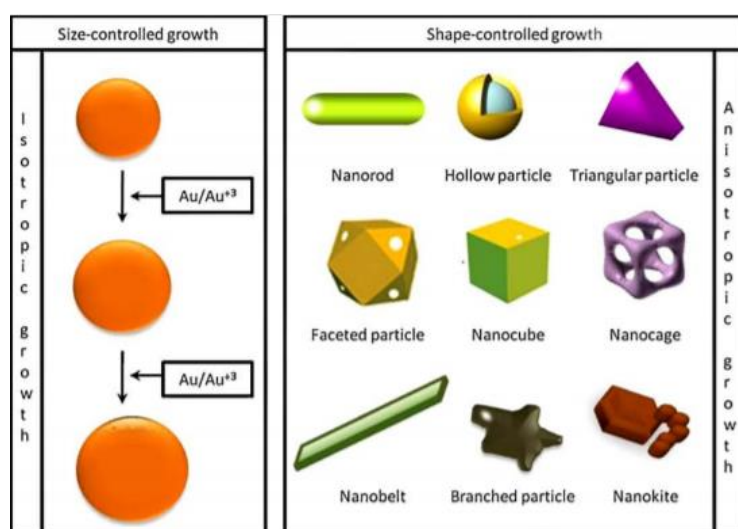
Mezi fyzikální metody přípravy nanočástic patří mechanické mletí surových materiálů se stabilizací vzniklých částic přidáním koloidních stabilizačních činidel. Techniky odpařování kovu pak vedly k zisku velkého množství různých kovových koloidů. Tato technika je však omezena z důvodu obtížného získání požadované velikosti částic.^[5]

V dnešní době jsou mnohem používanější metody chemické. K nejrozšířenějším jednoznačně patří redukce solí přechodných kovů. Je jednoduchá na provedení a jsou pro ni používána různá redukční činidla, například hydridy a soli. K nejpoužívanějším patří NaBH_4 a KBH_4 , ale i diboran, silany, hydrazin a jeho deriváty, organohlinité sloučeniny, vínán draselný a další. Klasický způsob redukce solí přechodných kovů je Faradayův způsob, tedy redukce tetrachlorozlatitanu citrátem sodným. Jako stabilizační činidla se používají detergenty nebo polymery rozpustné ve vodě. Nejčastěji se touto metodou připravují nanočástice Cu, Pt, Pd, Ag a Au. Odstranění ligandů z organokovových sloučenin je další možnou přípravou vedoucí k získání nanočástic. Použití této metody přichází v úvahu u některých nulmocných organokovových sloučenin. Například u sloučeniny platiny $(\text{Pt}(\text{dba})_2$ a palladia $(\text{Pd}(\text{dba})_2$ (dba – dibenzylidenaceton) je touto metodou umožněno získat nanočástice těchto kovů o velikosti několika nanometrů. Stejně tak je možné touto metodou připravit nanočástice zlata, niklu, kobaltu a mědi. Elektrochemickou metodou je možné dosáhnout nanočástic o velikosti 5-13 nm.

Mechanismus elektrochemické metody zahrnuje rozpuštění anody za vzniku iontů kovu, migraci iontů kovu ke katodě s následnou redukcí iontů kovu na povrchu katody. Nakonec dochází k agregaci částic stabilizovaných amonnými ionty okolo kovových jader a vysrážení nanočástic.^[3,5]

1.2 Nanočástice zlata

Zlaté nanočástice (AuNPs) mají jedinečné optické a elektronické vlastnosti, které se liší od zlata a souvisejí s jejich velikostí a tvarem. Tyto vlastnosti umožňují využití zlatých nanočástic u jevů jako je katalýza, biomolekulární detekce a další. Nanočástice zlata je možné připravovat v několika různých tvarech a velikostech.



Obrázek 2 Tvary a velikosti nanočástic zlata^[42]

AuNPs jsou schopné zajistit stabilní imobilizaci biomolekuly (převodění rozpustné formy biopolymer na formu nerozpustnou), při zachování jejich bioaktivit. To je jedna z hlavních výhod AuNPs pro využití v biosenzorech. Optické, elektrické a elektrochemické vlastnosti AuNPs mohou být použity k odhalení detekovaného signálu. Nanočástice zlata se staly nedílnou součástí dnešní biomedicíny a využívají se pro diagnostiku, léčbu a přenos léčivých látek do organismu. Koloidní zlato má pozitivní účinky na fyzické i psychické zdraví. Pomáhá při léčbě rakoviny prostřednictvím molekulárního snímání, molekulární diagnostiky a cílené terapie. Je možné využít nanočástice zlata pro léčbu nádorů použitím fototermální terapie. V minulosti se dokonce užívaly jako nenávykové antidepresivum. V závislosti na velikosti

částic, tvaru a aglomerace může být barva AuNPs červená (nejčastější barva zlatých nanočástic), fialová nebo modrá.^[6]

1.2.1 Příprava zlatých nanočástic

AuNPs je možné připravit jak “top down” tak “bottom up” metodami. U “top down” metod je zlato hromadně rozloženo silnou útočnou silou, například ozářením iontů ve vzduchu nebo obloukovými výboji ve vodě. Využití “top down” metod je omezené z důvodu obtížného dosažení určité velikosti částic. Metoda “bottom up” využívá chemické procesy jako jsou například chemické redukce solí zlata, elektrochemické metody a rozklad organokovových sloučenin. Metoda chemické redukce je jednoduchá a kontrolovatelná pro přípravu různých velikostí a tvarů zlatých nanočástic. Typickou metodou chemické redukce pro přípravu zlatých nanočástic je redukce HAuCl_4 citrátem. Při této redukci dochází ke vzniku nanočástic o rozměrech v rozsahu 10 až 150 nm. Vodný roztok kyseliny chlorozlatité se zahřeje na teplotu varu a přidá se k ní citronan sodný. Obvyklým procesem je generace AuNPs rychlým nukleačním procesem. Pokud se poměr koncentrace citrátu k HAuCl_4 zvyšuje, velikost částic klesá. Citrát při přípravě AuNPs působí jako redukční i stabilizační činidlo. Příprava zlatých nanočástic různého tvaru probíhá pomocí přidavku povrchově aktivních látek jako je cetyltrimethylamoniumbromid (CTAB) dodecylsírán sodný (SDS) nebo polyvinylpyrrolidon (PVP).^[6]

1.3 Nanočástice stříbra

Nanočástice stříbra jsou známé svými unikátními optickými, katalytickými a biologickými vlastnostmi. Koloidní stříbro vykazuje ve srovnání se svými solemi silné antimikrobiální účinky vzhledem ke své extrémně velké ploše, jež poskytuje lepší kontakt s mikroorganismy. Nanočástice se připojují k buněčné membráně a také pronikají do bakterií. Nanočástice uvolňují ionty stříbra v bakteriálních buňkách, které zvyšují jejich baktericidní aktivitu. Před objevením antibiotik na bázi penicilinu bylo koloidní stříbro hojně využíváno. Nanočástice stříbra působí také proti houbám, plísním a virům. Při jeho dlouhodobém vnitřním užívání může u člověka dojít k tzv. argyrii, která se projevuje zmodráním (zšednutím) kůže. Jako katalyzátor se stříbrné nanočástice osvědčily zejména při katalytické redukci organických barviv a nitrosločenin. Nevýhodou je agregační nestabilita vodné disperze nanočástic stříbra

(při přidavku elektrolytů). Modifikace koloidního stříbra povrchově aktivními látkami a polymery nevýhodu odstraňuje.^[7]

1.3.1 Příprava stříbrných nanočástic

Stříbrné nanočástice se připravují především pomocí metod bottom-up, které jsou převážně založeny na chemické redukci stříbrných solí. K nejčastěji používaným redukcím stříbrných solí patří postup podle Creightona, Blatchforda a Albrechta, ve které se roztok AgNO_3 redukuje tetrahydridoboritanem sodným ve vodném prostředí. Metoda vede k zisku stabilních a velmi malých nanočástic stříbra (5 – 20 nm). Metoda dle Lee a Meisela využívá místo NaBH_4 mírnější redukční činidlo citrátový anion, který zároveň funguje jako stabilizátor vzniklých AgNP. Tollensův postup přípravy stříbrného zrcátka spočívá v redukci amoniakálního komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ redukujícími cukry (glukóza). Změnou koncentrace ligandu lze ovlivňovat velikost vznikajících částic Ag v rozmezí 25 až 400 nm. Stříbro lze také připravit elektrochemickým procesem. Při této metodě působí na dvě elektrody stříbra (vysoce ryzí), ponořené do demineralizované vody, napětí a proud z připojeného zdroje o specifických vlastnostech.^[7]

1.4 Nanočástice mědi

Nanočástice mědi vykazují výborné vlastnosti, co se týče katalytických a antifungálních/antibakteriálních účinků, které nejsou pozorovány u mědi v makroskopickém stavu. Cu nanočástice vykazují velmi silnou katalytickou aktivitu, která může být přičítána jejich velkému katalytickému povrchu. Nanočástice jsou schopny dosáhnout vyššího reakčního výtěžku a kratšího reakčního času, jako činidla při organické a organokovové syntéze než makroskopická měď. Pro porovnání při kondenzační reakci jodbenzenu dosahovaly nanočástice 88% konverzi na bifenyl, zatímco komerční měď pouze 43%.^[8] Nanočástice mědi je možné využít pro biosenzory (glukózový senzor) a elektrochemické senzory. Antimikrobiální aktivita je vyvolaná úzkou interakcí mikrobiálních membrán s jejich kovovými ionty uvolněnými v roztoku. Protože nanočástice pomalu oxidují v roztoku, uvolňují se od nich měďnaté ionty, které vytvářejí toxické volné radikály hydroxylových skupin, pokud se poblíž nachází lipidová membrána. Volné radikály degradují lipidy v buněčných membránách oxidací a degenerují membrány. Tyto změny vedou ke smrti buněk.^[9]

1.5 Příprava nanočástic mědi

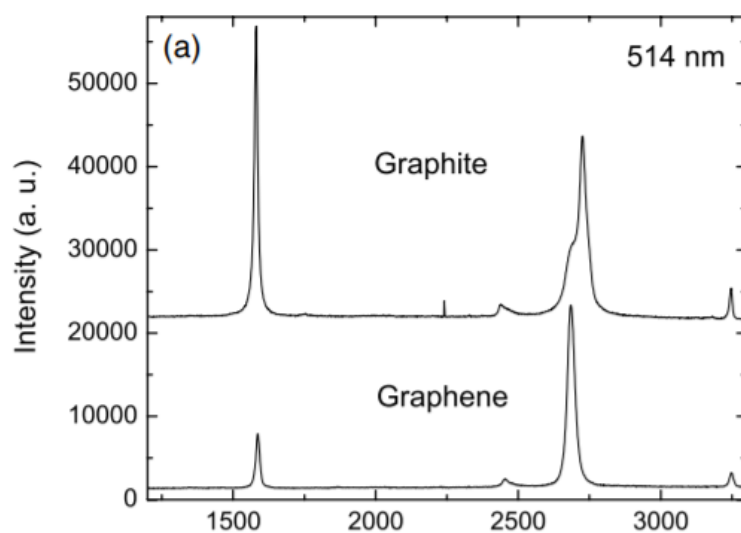
Byly popsány různé metody chemické syntézy nanočástic mědi. Starší metoda zahrnuje redukci hydrazinkarboxylátu mědi ve vodném roztoku s použitím refluxu (zpětného pohybu) nebo zahříváním ultrazvukem v inertní argonové atmosféře. Výsledkem je kombinace nanočásticových klastrů oxidu měďnatého a čisté mědi. Modernější syntéza využívá chlorid mědi s citrátem sodným nebo kyselinou myristovou (při pokojové teplotě) ve vodném roztoku obsahujícím formaldehyd sulfoxylát sodný (SFS), čímž se získá čistý prášek z nanočástic mědi. Zatímco tyto syntézy vytvářejí poměrně konzistentní nanočástice mědi, byla také popsána možnost kontroly velikosti a tvarů nanočástic mědi. Redukce acetylacetonátu měďnatého v organickém rozpouštědle s oleylaminem a kyselinou olejovou způsobuje tvorbu nanočástic a změny reakční teploty ovlivňující velikost syntetizovaných částic. Nanočástice mědi mohou být také syntetizovány pomocí „zelené chemie“, aby se snížil vliv reakce na životní prostředí. Chlorid mědi může být redukován pouze za použití kyseliny L-askorbové v zahřátém vodném roztoku za vzniku stabilních nanočástic mědi.^[10]

2. Grafit

Grafit je v přírodě nejrozšířenější alotropická modifikace uhlíku. Vyskytuje se v hexagonálních a také v méně obvyklých trigonálních konformacích. Jednotlivé vrstvy grafitu jsou kovalentně vázány v šestiúhelnících, které jsou společně propojeny pomocí Van der Waalsových sil. Z toho důvodu je grafit velmi štěpný a snadno otíratelný. Vyznačuje se vysokou tepelnou a chemickou odolností a výbornou tepelnou a elektrickou vodivostí. Typicky je jeho barva černá až šedá. Velmi čistý grafit je charakteristický silným kovovým leskem. Grafit nachází uplatnění jako tuha, suchá baterie, elektroda či moderátor jaderných reakcí. Dále se používá pro výrobu barviv, leštidel, gumy a mazadel.^[11] V přírodě se nejčastěji vyskytuje ve formě šupinek, plotének, sférických agregátů, atd. Krystaly grafitu jsou velmi vzácné. Vrstevnatá struktura grafitu umožňuje vznik interkalátových sloučenin. Grafit vytváří reakci s roztavenými alkalickými kovy sloučeniny o složení MC_8 (jejich zahřátím na vyšší teplotu MC_{16} .) Při této reakci dochází ke zvýšení elektrické vodivosti až na úroveň kovů. Podobného efektu je možné docílit nasycením grafitu parami bromu. Grafit je výchozí surovina pro přípravu grafen oxidu pomocí silných oxidačních činidel. Typickým činidlem je $KMnO_4$ využíváný při Hummersově metodě.^[5,12]

3. Grafen

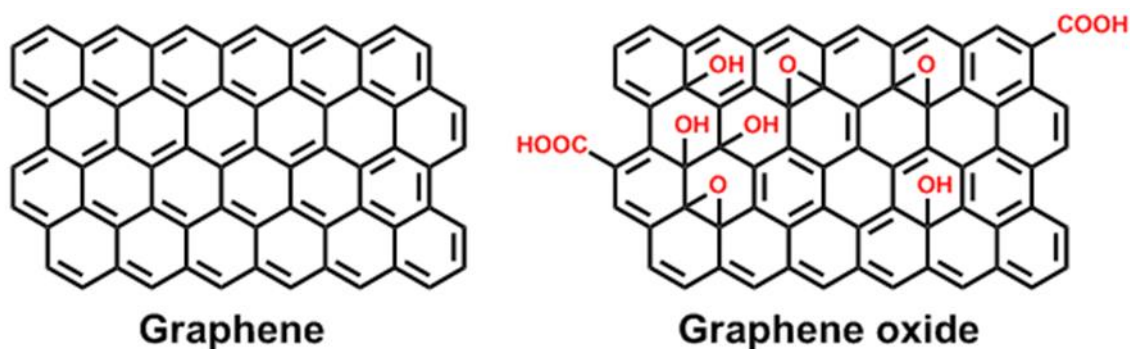
Grafen byl objeven Andre Geimem roku 2003. Tímto objevem se podařilo vyvrátit dlouhodobé přesvědčení, že dvou-dimenzionální krystaly jsou nestabilní a nemohou dlouhodobě existovat. Jedná se o alotropickou modifikaci uhlíku tvořenou šestičlennými cykly uspořádanými do rovinných vrstev. Tzv. mechanickou exfoliací byl připraven pomocí adhezivní pásky.^[13] Tímto způsobem je možné získat šupinky grafenu menší než 10 nm. Grafen je možné připravit také redukcí grafen oxidu, chemickou depozicí z plynné fáze, epitaxním růstem nebo metodou obloukového výboje. Metody se liší kvalitou připraveného grafenu. U grafenu byla pozorována rychlost pohybu elektronů blízká rychlosti světla, což způsobuje, že se elektrony chovají jako kdyby neměly žádnou hmotnost. Grafen patří k nejpevnějším materiálům na světě. Vyniká však i svými optickými vlastnostmi, kdy jeho hodnota transmitance je téměř 97,5%.^[14] Grafen dále vyniká tepelnou vodivostí a mechanickou tuhostí. V posledních výzkumech byly prokázány výjimečné vlastnosti elektronického transportu grafenových vrstev. Jednou z možných způsobů využití těchto vlastností pro aplikace by bylo zabudování grafenových vrstev do kompozitního materiálu. Výroba takových kompozitů vyžaduje nejen to, aby grafenové vrstvy byly vyráběny v dostatečném měřítku, ale také aby byly včleněny a homogenně distribuovány do různých matic.^[1]



Obrázek 3 Ramanovo spektrum grafenu a grafitu: Pík D není pozorován ve středu grafenových vrstev. To dokazuje absenci významného počtu defektů. Obrázek ukazuje významnou změnu tvaru a intenzity 2D píku grafenu ve srovnání s grafitem.^[43]

4. Grafen oxid

Grafen oxid je dvourozměrná vrstva grafenu o tloušťce jednoho atomu, která obsahuje uhlíky v hybridizaci sp^2 a sp^3 . Ve své struktuře má různé kyslíkaté funkční skupiny, např. hydroxylové, karboxylové. Kyslíkaté skupiny způsobují hydrofilní charakter grafen oxidu. Molekula GO je nevodivá, avšak jeho redukováná forma rGO má vodivé vlastnosti. Jeho heterogenní struktura zapříčiňuje fluorescenci grafen oxidu.^[6] Od grafenu se liší vyšší reaktivitou z důvodu výskytu kyslíkatých funkčních skupin. Mezi nejdůležitější chemické transformace grafen oxidu patří jeho redukce na materiály podobné grafenu. Toho lze dosáhnout chemicky pomocí silných redukčních činidel (jako je hydrazin nebo $NaBH_4$), tepelně, nebo elektrochemicky. Výsledný produkt je velmi podobný původnímu grafenu a je využíván v širokém rozsahu materiálů s potenciálními fyzikálními a inženýrskými aplikacemi.^[16] Je vhodný pro přípravu kompozitů (látek složených z grafen oxidu a dalších složek). Grafen oxid vykazuje fluorescenci a je možné ho použít pro detekci glukosy v lidském séru, stanovení rtuti v potravinách a životním prostředí, nebo detekci lidského thrombinu.^[17] V dnešní době se intenzivně zkoumají elastická vlákna vyrobená z grafen oxidu vhodná např. pro vysoce citlivé senzory.^[18] Grafen oxid se navíc zkoumá jako možný filtr pro odsolování vody.^[19]



Obrázek 4 Rozdíl ve struktuře grafenu a grafen oxidu^[44]

5. Kompozitní materiály

Jako kompozity se označují materiály, které jsou složeny ze dvou nebo více složek, které se výrazně liší fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Kompozitní materiály jako takové jsou dnes nedílnou součástí dopravního, stavebního či zbrojního průmyslu. Tyto materiály mají unikátní vlastnosti lišící se od samostatných materiálů. Tzv. synergismus těchto materiálů má za efekt ještě lepší vlastnosti materiálu, než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek. Nejznámějšími kompozitními materiály jsou např. železobeton, skelný laminát, ale i různé kompozity polymerů (např. plněné skelným vláknem, talkem, zeolity).^[20]

5.1 Kompozitní materiály založené na grafenu

Kompozitní materiály založené na grafenu jsou heterogenní materiály obsahující grafen a jednu nebo více dalších složek. Materiály tohoto typu nedávno získaly pozornost pro své velice zajímavé vlastnosti a široké spektrum využití. Nejdůležitějšími zástupci těchto materiálů jsou kompozity grafenu s polymery a kompozity grafenu s nanočásticemi ušlechtilých kovů.^[21]

5.1.1 Kompozity grafenu s nanočásticemi ušlechtilých kovů

Nanočástice ušlechtilých kovů jsou aplikovány v oblasti elektroniky, optiky, přeměny a skladování elektrochemické energie a tak dále. Spojováním s grafenem je možné vylepšit vlastnosti nanočástic kovů pro jednotlivé aplikace. S grafenem byly úspěšně propojeny nanočástice zlata, palladia, platiny, niklu, mědi, rhutenia a rhodia. Z oxidu kovů pak zejména s TiO_2 , ZnO , SnO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , NiO , Cu_2O , RuO_2 a SiO_2 . Obecně se vyrábějí dvěma různými metodami, *ex situ* a *in situ*.^[21,22]

5.1.2 Kompozity grafenu s polymery

Kompozity grafenu s polymery se dělí na 3 různé typy. Graphene-filled (plněné grafenem) jsou sonikací připravené metastabilní disperze derivátů grafenu, které jsou poté smíchány s roztoky polymerů (PMMA, PANi, PU). Na rozdíl od polymerních kompozitů plněných grafenem, kde jsou grafenové plniva náhodně rozmístěna v matici polymeru, existují také deriváty grafenu s kompozicí polymeru ve vrstvených strukturách (Layered graphene-polymer films), které se využívají pro specifické aplikace, například směrové zatížení membrán

a jako tenké vrstvy pro fotovoltaické aplikace. Již dnes se amorfni uhlík a uhlíkové nanotrubičky (CNT) používají jako plniva polymerů. Namísto použití grafenu, jako plniva ke zlepšení vlastností polymerů, mohou být grafenové deriváty využity jako 2D šablony pro polymerní dekoraci kovalentními a nekovalentními funkcionalizacemi. Uhlíkové nanotrubičky se ukazují jako nejvíce efektivní plniva polymerů, avšak jejich většímu uplatnění brání vysoká cena tohoto materiálu. Plniva založená na grafenu by mohla být uplatněna jako náhrada CNT nebo jako jejich suplementy. Uplatnění pro tyto materiály je však zatím na počátku vzhledem k jejich nízké dostupnosti v poměru ke kompozitům grafitu. Jejich atraktivitu však umocňují skvělé vlastnosti společně s širokým spektrem uplatnění. K nejvíce perspektivnímu uplatnění kompozitů grafenu s nanočásticemi kovů a oxidů kovů patří palivové články, superkondenzátory, Li-ION baterie, solární články a využití pro fotokatalýzu.^[15]

6. Příprava grafenu a jeho modifikací

6.1 Příprava grafenu

Grafen byl původně izolován mechanickou exfoliací, což je metoda, která není vhodná pro aplikace ve větším měřítku. Princip metody spočívá v odstranění Van der Waalových vazeb pojící jednotlivé grafenové vrstvy za využití externí síly. Mechanickou exfoliací grafenu je možné provádět pomocí hrotu AFM mikroskopu, nebo pomocí adhezivní pásky. Použitím hrotu AFM mikroskopu nelze, na rozdíl od adhezivní pásky, získat vrstvy grafenu tenčí než 10 nm. Pro výroby většího množství grafenu je vhodnější redukce grafen oxidu. Metod pro redukci grafenu je celá řada a k těm nejvýznamnějším patří redukce chemikáliemi, UV světlem, mikrovlnami a termická redukce.^[23] Grafen připravený redukcí grafen oxidu není však stejně kvalitní jako grafen připravený metodou adhezivní pásky. Redukcí dochází k defektům v jednotlivých hladinách grafenu, což vede ke snížení elektrické vodivosti. Navíc je obtížné získat grafen potřebné čistoty. Redukcí chemikáliemi je možné připravit grafen rozpustný ve vodě ve třech krocích. Grafen oxid se předredukuje pomocí NaBH_4 při $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny, aby se odstranily funkční skupiny kyslíku. Poté dochází k sulfonaci rGO pomocí aryldiazoniové soli kyseliny sulfanilové v ledové lázni po dobu 2 hodin a následné postredukcí hydrazinem ($100\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin), aby se odstranily všechny zbývající kyslíkové skupiny. Lehce sulfonovaný grafen je rozpustný ve vodě v přiměřených koncentracích (2 mg/ml).^[24,14]

6.2 Příprava Grafen oxidu

Grafen oxid byl poprvé připraven roku 1859 Benjaminem C. Brodiem. smícháním cejlonského grafitu s oxidační směsí chlorečnanu draselného a kyseliny dusičné. L. Staudenmaier modifikoval tuto metodu v roce 1898 kdy přidal ke kyselině dusičné kyselinu sírovou a chlorečnan draselný nahradil manganistanem draselným, což zvýšilo výtěžnost reakce.^[17] Obě tyto metody jsou však velmi časově náročné a velmi nebezpečné z důvodu možného výbuchu reakční směsi. Grafen oxid je nejčastěji připravován Hummersovou metodou, známou již od roku 1958. Tato metoda je založená na kombinaci práškového grafitu s NaNO_3 , do které se nejdřív přidává koncentrovaná kyselina sírová a nakonec KMnO_4 . Přídavkem vody pak vzniká exotermní reakce, která je udržována na $95\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 15 minut. Reakce je pak ukončena přídavkem peroxidu vodíku. Tzv. vylepšená Hummersova metoda známá z článku Improved synthesis of Graphene Oxide od D.C Marcano a spol. je další velmi známou metodou. $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$ je zde v poměru 9:1 a množství KMnO_4 je zvýšené oproti klasické metodě. Improved Hummers method je považovaná za efektivnější metodu s vyššími výtěžky.^[25] Tyto metody však v dnešní době nejsou zdaleka jediné. Oxidační činidlo KMnO_4 je možné nahradit K_2FeO_4 .^[26] Také je možné použít místo koncentrované kyseliny sírové roztok H_2SO_4 a H_2O_2 .

6.3 Příprava redukováného grafen oxidu

Redukční proces odstraňuje kyslík navázaný na grafenové vrstvě, protože ovlivňuje elektrické vlastnosti grafenu, jako je mobilita náboje a elektrický odpor. Nejčastěji používanými redukcemi jsou termická, fotoredukce a UV redukce. Za termické redukce je grafen oxid žíhán za prudkého zvyšování teploty a přeměňován na grafen za uvolňování oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého. Uvolněné plyny způsobují tlak mezi vrstvami grafen oxidu, přičemž dochází k exfoliaci. Teplota je včetně způsobu zahřívání nejdůležitější součástí, která ovlivňuje vlastnosti redukováného grafen oxidu. Při prudkém zahřívání GO na $2000\text{ }^\circ\text{C}$ jsou známy nejlepší výsledky. Fotoredukce se provádí zábleskem z xenonové lampy umístěné na fotoaparát, při velmi malé vzdálenosti (menší než 1 cm). Grafen oxid redukováný touto metodou má nízkou elektrickou vodivost způsobenou defekty ve struktuře rGO. Grafen oxid se je také možné redukovat pomocí UV záření.^[27]

6.4 Příprava redukováného grafen oxidu s nanočásticemi kovů

Obecně je grafen oxid s nanočásticemi kovů možné připravit hned několika různými metodami, které dělíme na *in situ* a *ex situ*. Připojení nanočástic probíhá pomocí kovalentních vazeb, Van der Waalsových nebo elektrostatických sil. *Ex situ* metoda je založená na smíchání kovových nanočástic společně s koloidním roztokem redukováného grafen oxidu a následném srážení a sušení. Princip *in situ* metod pak spočívá ve smíchání grafen oxidu s nanočásticemi kovu (častěji soli daného kovu), kdy dojde ke vzniku grafenoxid/prekurzoru, který je následně redukován redukčními činidly (např. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaBH_4).^[24] Jednotlivé metody přípravy kompozitů jsou práškové zpracování, koloidní zpracování, slinování a sol-gelová metoda. Pro získávání redukováného grafen oxidu s nanočásticemi ušlechtilých kovů se používají rozpustné soli vzácných kovů např. $\text{AuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , PtCl_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Tyto soli se přidávají do disperze grafen oxidu ve vodě a po dobrém promíchání se k nim přidá redukční činidlo (NaBH_4).^[14] V další možné přípravě je grafen oxid v koncentraci 1 mg/ml ve vodě sonikován do stabilního grafen oxidového koloidu. Do toho je přidáno 20 ml ethylen glykolu a 0,5 ml 0,1M roztoku kovu. Soustava je pak míchána 30 minut. Poté je zahřívána na 100 °C a míchána dalších 6 hodin. Nakonec je výsledný kompozit centrifugován, kvůli odstranění ethylen glykolu a nakonec promíván destilovanou vodou. Při přípravě *ex situ* se již připravené nanočástice ve vodném roztoku míchají s grafen oxidem ve vodném roztoku. Míchání trvá alespoň 24 hodin a výsledný kompozit je pak centrifugován při otáčkách okolo 13000 rpm a nakonec promíván destilovanou vodou.^[21]

6.4.1 Využití redukováného grafen oxidu s nanočásticemi ušlechtilých kovů pro katalýzu

Kompozity redukováného grafen oxidu s nanočásticemi kovů mají velice rozmanité použití. Jejich účinnost je prokázána např. při redukci oxidu uhličitého na oxid uhelnatý, redukci 4-nitrofenolu^[28] nebo jako výborné katalyzátory pro Suzukiho, Heckovy, Sonogashirovy coupling reakce.^[29] Kombinováním nanočástic jednotlivých kovů vznikají hybridy, které mohou mít ještě lepší katalytické schopnosti. Tato rešerše se především zabývá katalytickými schopnostmi redukováného grafen oxidu s nanočásticemi Cu, Au, Ag.

Au-GO kompozity jsou jasným příkladem synergismu těchto materiálu. Jak bylo dokázáno na katalytické hydrogenaci o-nitroanilinu pomocí NaBH_4 . Přidáním Au-GO (popřípadě Au-rGO) bylo dosaženo výrazně lepších výsledků než za katalýzy zlatými

nanočásticemi. Au-GO jsou slibné vysoce výkonné katalyzátory pro redukci kyslíku na katodě palivových článků, ale během katalytických reakcí stále dochází k problémům jako výskyt rozpouštění a agregace. Problémy tohoto druhu je pravděpodobně možné odstranit využitím hybridu Au-GO s Pt/C.^[21] Skvělých výsledků bylo také dosaženo u redukce CO₂ na CO. Tato reakce dosahovala až o 75 % lepších výsledků než při katalýze Au nanočásticemi.^[27]

Stejně jako nanočástice samotné jsou Ag-GO kompozity zkoumány pro své antimikrobiální účinky. Ukázalo se, že Ag-GO kompozity mají silné biocidní účinky na více, než 16 druhů bakterií včetně E.coli a staphylococcus aureus. Navíc by pravděpodobně tyto kompozity mohly do budoucna najít využití pro léčbu rakoviny a prevenci infekcí. AgNC/GSH-rGO hybridní kompozity pak vykazují skvělou katalytickou schopnost pro redukci 4-nitrofenolu.^[30]

Kompozity mědi a redukovaného grafen oxidu byly zkoumány stejně jako kompozity stříbra jako katalyzátory redukce 4-nitrofenolu.^[8] I v tomto případě prokázaly skvělou katalytickou schopnost. Dnes světlo světa spatřují speciální kompozity mědi a grafen oxidu vykazující velice zajímavé schopnosti. Například p-NG-Cu (nanočástice mědi dohromady s pyridinovou formou grafenu) prokázaly výbornou schopnost jako katalyzátory pro přeměnu oxidu uhličitého na ethen.^[9] Cu/Pd-rGO hybrid se ukázal jako skvělý katalyzátor pro dehydrogenaci Borazanu.^[31]

7. Katalýza

Katalýza je proces, pomocí kterého urychlujeme určité chemické reakce katalyzátorem. Katalyzátor snižuje aktivační energii a mění reakční mechanismus, avšak neovlivňuje rovnováhu chemické reakce. Katalyzátor vystupuje z reakce nezměněn. Podle shodnosti fáze s reaktanty je dělíme na homogenní katalyzátory a heterogenní katalyzátory.^[32]

Homogenní katalýza je typ katalytické reakce, při které má katalyzátor stejné skupenství jako reagující látka (nejčastěji roztoky). Katalyzátor je s katalyzovanou látkou zcela promísen. V průmyslové výrobě není homogenní katalýza příliš využívána. Příkladem homogenní katalýzy je např. termický rozklad etheru za přítomnosti jodu nebo redukce manganistanu draselného kyselinou šťavelovou.^[33]

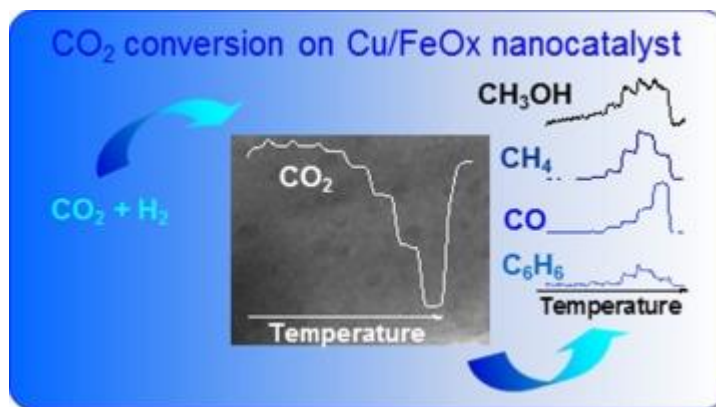
Heterogenní katalyzátory mají jiné skupenství než reaktanty a nejčastěji se jedná o tuhý katalyzátor a tekuté reaktanty. Patří mezi ně např. kovy nebo jejich oxidy. Heterogenní katalýza umožňuje průběh reakcí za nižších teplot a často dochází vlivem katalyzátoru k samovolnému zahřívání směsi. Tyto katalyzátory nejčastěji působí tak, že hromadí reagující látky na svém povrchu. Můžou také vstupovat do reakce a tvořit s reagujícími látkami dočasné komplexy.^[33] Heterogenních katalytických reakcí je velká škála a patří mezi ně Ostwaldův proces, Haberův proces, hydrogenace ethylenu za přítomnosti platiny. Také mezi ně patří tvorba methanolu z oxidu uhličitého za přítomnosti kompozitu Cu-FeNC.^[2]

7.1 Další druhy katalyzátorů

Katalyzátory nemusí vždy reakci urychlovat. V průmyslu se také velice hojně využívají tzv. negativní katalyzátory (inhibitory), které reakce nezrychlují, ale zpomalují. Využívají se pro zpomalení rozkladu méně stabilních látek. Existují i látky schopné rušit účinnost katalyzátorů a označují se jako katalytické jedy. Naopak promotory jsou látky zvyšující účinnost určitého katalyzátoru.^[33] Mezi katalyzátory patří také enzymy. Jsou to jednoduché či složené proteiny s katalytickou aktivitou, které si vytváří všechny živé systémy pro urychlování biochemických reakcí. Ačkoliv jsou enzymy účinnější než klasické katalyzátory, dodnes se nepoužívají v chemickém průmyslu, protože se zatím nepodařilo je uměle připravit. Spousty reakcí by bez enzymů vůbec neprobíhaly.^[34]

8. Katalytická konverze oxidu uhličitého na methanol

Katalytická hydrogenace oxidu uhličitého vodíkem na dále využitelné chemikálie jako methanol, methan, benzen nebo oxid uhelnatý je nadějný způsob, jak zredukovat nadbytečné emise CO₂ ze vzduchu, za zisku uplatnitelné chemikálie. Syntéza methanolu z CO₂ a H₂ v posledních letech získává větší pozornost především z důvodu snadného skladování a přepravy methanolu jako kapalného paliva. Methanol může také být výchozí surovina pro mnoho chemických látek. Kromě toho může být methanol převeden na plyn bohatý na vodík, který může být přiváděn do palivového článku pro výrobu elektrické energie.^[41]



Obrázek 5 Grafické znázornění přeměny oxidu uhličitého^[2]

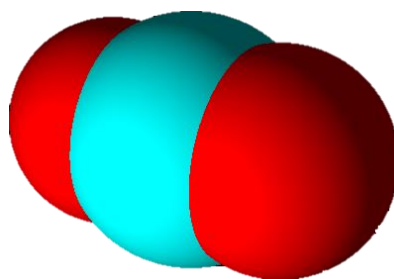
Pro syntézu methanolu hydrogenací z CO_2 jsou nejúčinnější katalyzátory na bázi Cu-ZnO, ačkoli bylo prozkoumáno mnoho dalších typů katalytických systémů. Pro systémy na bázi Cu-ZnO se jeví zirkon jako ideální promotor. V porovnání s hliníkem jako promotorem má zirkon lepší toleranci vody, vyšší tepelnou stabilitu, silnější interakce s mědí a lepší kapacitu pro ukládání vodíku. Ještě vyšší katalytické aktivity bylo dosaženo přidáním CeO_2 a La_2O_3 do systému. Nejvíce využívaným katalyzátorem je však stále systém $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Zatímco všechny tyto systémy jsou vhodné především pro katalýzu za zvýšeného tlaku (okolo 5 MPa), Cu-FeNC (kompozit nanočástic oxidu železa s 1 % hmotn. mědi) byl úspěšně testován pro katalýzu za sníženého tlaku. Cu-FeNC kompozit byl porovnáván se svou obdobou beze mědi FeNC.^[2,41] Bylo zjištěno, že katalytické vlastnosti katalyzátorů FeNC a Cu-FeNC jsou významně odlišné. FeNC produkuje $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ molekul $\text{atom}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($3.5 \text{ g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) methanolu při $375 \text{ }^\circ\text{C}$, zatímco Cu-FeNC dosáhlo této hodnoty při mnohem nižší teplotě $275 \text{ }^\circ\text{C}$. Navíc Cu-FeNC byl mnohem aktivnější při nižších teplotách než FeNC a vykazoval měřitelnou aktivitu již při $175 \text{ }^\circ\text{C}$ ve srovnání s FeNC při $225 \text{ }^\circ\text{C}$. Pozorované TOR jsou srovnatelné s jinými objemovými katalyzátory, měřenými při podobné teplotě, ale mnohem vyšším tlaku. (Pro srovnání viz nejlépe uváděný katalyzátor na bázi $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$, který má TOR $9,10^{-5}$ molekul $\text{atom}^{-1} \text{ s}^{-1}$ při 5 MPa).^[2]

8.1 Oxid Uhličitý

CO_2 je bezbarvý plyn bez chuti a bez zápachu. Oxid uhličitý ze vzduchu se rozpouští ve vodě, což způsobuje mírnou kyselost vody. Je těžší než vzduch. Oxid uhličitý se uvolňuje při spalování všech organických látek. Typické je uvolňování CO_2 při spalování biomasy a bioplynu. Je-li oxid uhličitý ochlazen na $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ desublimuje přímo na pevné skupenství

a v této formě se označuje jako suchý led.^[35] Oxid uhličitý patří mezi skleníkové plyny a obecně je považován za hlavní příčinu globálního oteplování. Jeho výskyt na Zemi je však nesmírně důležitý pro bujení zemské vegetace např. zlepšováním vlastností půdy. Stejně jako velký nárůst je i pokles oxidu uhličitého velký problém, který však v následujících letech pravděpodobně nehrozí. Právě z důvodu hromadění CO₂ v atmosféře je na místě regulace přebytečného oxidu uhličitého jeho přeměnou na jinou chemikálii.^[36,37]

Oxid uhličitý se využívá pro výrobu uhličitánů, hydrogenuhličitánů (obojí reakcí se silným hydroxidem). Slibné využití CO₂ se nachází v jeho katalytických přeměnách na organické chemikálie. Pomocí specifických katalyzátorů, vodíku, zvýšené teploty a zvýšeného (sníženého) tlaku je možné připravit z oxidu uhličitého methan, methanol, benzen nebo oxid uhelnatý.^[37]



Obrázek 6 Schéma molekuly oxidu uhličitého

8.2 Methanol

Methanol, dříve nazývaný jako dřevný líh, je nejjednodušším alkoholem. Jde o bezbarvou, alkoholicky páchnoucí kapalinu. Je podobně jako ethanol velmi hořlavý, ale na rozdíl od něj je výrazně toxičtější. Methanol se velice špatně rozeznává od ethanolu jelikož má velmi podobný zápach, chuť i vzhled. Důkaz methanolu se laboratorně provádí plynovou chromatografií. Ve velké podobnosti s ethanolem a možné záměně spočívá největší nebezpečí často vedoucí k otravě. Methanol vzniká v malém množství rozkladem organických látek nebo působením mikroorganismů.^[38] Ve vzduchu však velice brzy oxiduje za působení slunečního záření na oxid uhličitý a vodu. Jeho zastaralý název dřevný líh souvisí s původní metodou přípravy methanolu, kdy se vyráběl suchou destilací bukového dřeva. Průmyslově se vyrábí z CO katalytickou hydrogenací za přítomnosti vodíku a katalyzátoru při vysokém tlaku

a teplotě. Nové metody umožňují výrobu ethanolu přímo z oxidu uhličitého za přítomnosti vodíku a speciálních katalyzátorů (zejména CuO/ZnO/Al₂O). Laboratorně se dá připravit i hydratací chlormethanu.^[39]

Methanol má širokou škálu využití. Slouží k výrobě formaldehydu, kyseliny mravenčí, kyseliny octové, dimethyletheru. Dnes je významné jeho použití pro přepracování řepkového oleje na bionaftu. Methanol je také polární organické rozpouštědlo, které se používá např. jako mobilní fáze HPLC nebo při extrakci. Jako přísada se přidává do nemrznoucích směsí a do pohonných látek. Může však být využit i jako samostatná pohonná látka (přepřlňované spalovací motory). Dříve se používal jako denaturační činidlo ethanolu, dnes však bývá nahrazován speciální směsí pro denaturaci (směsi 1a a 1b).^[39,40]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

Použité chemikálie

Grafen oxid byl připraven pomocí 4 různých metod. Pro přípravu grafen oxidu Hummersovou metodou byla použita koncentrovaná kyselina sírová, která byla přidávána ke směsi grafitu s dusitanem sodným a manganistanem draselným. Nakonec byla ke směsi přidána destilovaná voda a peroxid vodíku. Pro přípravu vylepšenou Hummersovou metodou byly použité chemikálie obdobné. Kyselina sírová však byla nahrazena směsí 9:1 koncentrované $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. V další přípravě byly chemikálie opět stejné, pouze kyselina sírová byla nahrazena směsí 7:3 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$. V poslední přípravě byl manganistan draselný částečně nahrazen železanem draselným dle článku High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method^[46] a ke směsi byla přidána kyselina boritá jako stabilizační činidlo. V této přípravě nebyl použit dusičnan sodný a pracovalo se s koncentrovanou kyselinou sírovou. K přípravě jednotlivých kompozitů ušlechtilých kovů byly využity rozpustné soli jednotlivých kovů ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3), které byly přidány k disperzi grafen oxidu. Směs byla redukována redukčním činidlem NaBH_4 .

Použité přístroje

Ramanova spektroskopie byla použita pro porovnání Ramanových spekter vzorků grafen oxidu získaných různými postupy. Pro vyhodnocení Ramanových spekter byl použit program SpectraGryph. Pro zjištění přítomnosti a velikosti nanočástic kovů bylo využito Transemisního fotoelektronového mikroskopu. Katalitická aktivita byla měřena na Microactivity Effi reaktoru od firmy PID Eng&Tech.



Obrázek 7 Microactivity Effi reaktor^[47]

9. Příprava grafenu oxidu

Grafen oxid byl připravován 4 různými metodami (Hummersovou metodou, vylepšenou Hummersovou metodou, upravenou vylepšenou metodou s využitím směsi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, a metodou s využitím železnanu draselného). Účelem bylo porovnat jednotlivé metody a následně vybrat nejvhodnější vzorek pro přípravu kompozitů.

9.1 Příprava grafenu oxidu Hummersovou metodou

Ke směsi grafitu (3 g) s dusičnanem sodným (1,5 g) byla přidána koncentrovaná kyselina sírová (69 ml) a směs byla ochlazená na 0 °C. Manganistan draselný (9,0 g) byl poté pomalu přidáván ke směsi tak, aby teplota reakce nepřesáhla 20 °C. Reakční směs byla poté zahřátá na 35 °C a míchána na elektromagnetické míchačce po dobu 30 minut. Po uplynutí 30 minut byla pomalu přidána voda (138 ml), což způsobilo exotermní reakci. Samovolně zahřátá směs pak byla dále udržována na reakční teplotě 98 °C po dobu 15 minut. Poté byla reakce ochlazená za použití vodní lázně. Po ochlazení bylo přidáno ještě 420 ml vody a 3 ml peroxidu vodíku (30 %) za vzniku další exotermní reakce. Po ochlazení na vzduchu byla směs odsávána na fritě a promývána vodou. Promytý vzorek byl pak vysušen v sušárně a uskladněn ve formě disperze o koncentraci 0,25g/25 ml.

9.2 Příprava grafenu oxidu vylepšenou Hummersovou metodou

Směs 9:1 koncentrované $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (360: 40 ml) byla přidána ke směsi grafitu (3 g) s manganistanem draselným (18 g), což vedlo k mírné exotermní reakci, přičemž teplota stoupla na 35-40 °C. Reakční směs byla potom zahřátá na 50 °C a míchána po dobu 4 hodin na elektromagnetické míchačce (zkrácená doba oproti původnímu postupu – 12 hodin). Reakční směs byla pak ochlazená na laboratorní teplotu a nalita na led (~ 400 ml) s 3 ml H_2O_2 (30 %). Takto získaný grafen oxid velice neochotně sedimentoval při centrifugaci. Následně byl takto získaný grafen oxid odsáván a promýván na fritě po dobu cca. 2 týdnů. Promytý vzorek byl pak vysušen v sušárně a uskladněn ve formě disperze o koncentraci 0,25g/25 ml.

9.3 Příprava grafenu oxidu upravenou vylepšenou Hummersovou metodou s využitím směsi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

Tato příprava je obdobná k vylepšené Hummersově metodě. Na rozdíl od vylepšené Hummersovy metody je ke směsi grafitu (3 g) s manganistanem draselným (18 g) přidávána 7:3 koncentrovaná $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (280:120 ml). Reakční směs byla potom zahřátá na 50 °C a míchána po dobu 3 hodin na elektromagnetické míchačce. Reakční směs byla pak ochlazená na laboratorní teplotu a nalita na led (~ 400 ml). Následně byl takto získaný grafen oxid odsáván a promýván na fritě po dobu cca. 2 týdnů. Promytý vzorek byl pak vysušen v sušárně a uskladněn ve formě disperze o koncentraci 0,25g/25 ml.

9.4 Příprava grafenu oxidu metodou s využitím železnanu draselného

Směs grafitu (10 g) společně s oxidačními činidly manganistanem draselným (6 g), železnanem draselným (4 g) a stabilizačním činidlem kyselinou boritou (0,01 g) byly pomalu přidány do 100 ml koncentrované kyseliny sírové a následně 1,5 hodiny míchány při méně než 5 °C. Poté bylo přidáno dalších 5 g manganistanu draselného a směs byla zahřívána na 35 °C další 3 hodiny. Po uběhnutí této doby bylo ke směsi přidáno 250 ml destilované vody a následující exotermní reakce byla držena při 95 °C dalších 15 minut. Nakonec bylo ke směsi přidáno 12 ml peroxidu vodíku (30 %). Výsledný vzorek pak vykazoval rozdílné vlastnosti oproti předchozím přípravám. Vzorek velmi snadno sedimentoval a barvou i strukturou připomínal spíš grafit. Z tohoto důvodu byla příprava opakována ještě jednou a poté vyzkoušena příprava s využitím pouze železnanu draselného jako oxidačního činidla. Ovšem vždy se stejným výsledkem.

9.5 Příprava kompozitů redukovaného grafenu oxidu s nanočásticemi ušlechtilých kovů

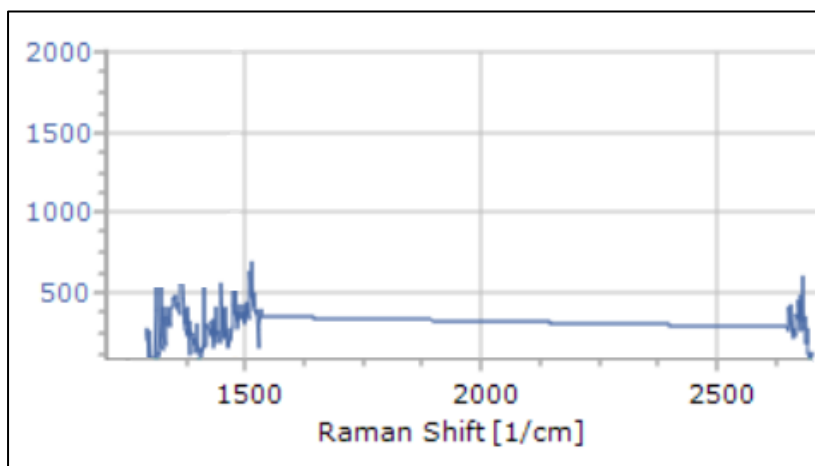
Kompozity redukovaného grafenu oxidu s nanočásticemi ušlechtilých kovů byly připraveny redukcí grafenu oxidu s rozpustnou solí daného ušlechtilého kovu ($\text{AuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Grafen oxid o koncentraci 0,25 g/25 ml byl zředěn na koncentraci 1 g/l. Ke zředěné disperzi grafenu byla přidána rozpustná sůl daného ušlechtilého kovu v koncentraci kovu 5 mg / 100 ml grafenu oxidu. Nakonec byla směs zredukována redukčním činidlem NaBH_4 (10 mg rozpuštěných ve 30 ml).

10. Výsledky a diskuze

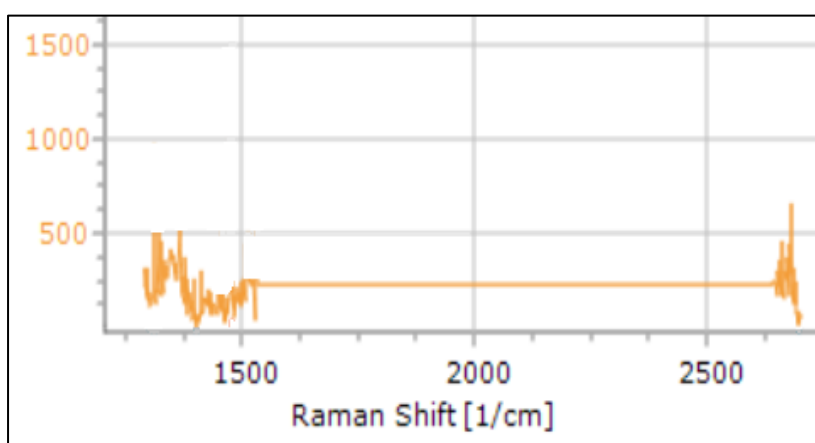
První částí experimentální části bakalářské práce byla příprava samotného grafenu oxidu. Grafen oxid byl připravován 4 různými metodami. Připravené vzorky jednotlivými metodami vyznačovaly velmi podobné vlastnosti, kromě vzorku připraveného metodou s využitím železnanu draselného, který se od ostatních prakticky zcela lišil. Vylepšená Hummersova metoda a metoda s využitím směsi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3) vykazovaly největší podobnosti. Obě tyto metody vytvářely velmi stabilní disperze, které téměř nesedimentovaly. Po vysušení vytvářely tyto vzorky tenké papírové šupinky a jejich barva byla černá (popřípadě velmi tmavě hnědá). Vzorek připravený Hummersovou metodou na rozdíl od těchto metod nevytvářel tak stabilní disperze (částice zcela sedimentovaly v řádu několika hodin) a šupinky tohoto vzorku nebyly tak tenké a hladké. Barva byla stejně jako u předchozích metod černá až tmavě hnědá. Vzorek připravený metodou s využitím železnanu draselného vykazoval vlastnosti zcela jiné. Částice disperze tohoto vzorku sedimentovala v řádu několika minut. Po vysušení byla forma tohoto vzorku zrnitá a barva stříbřité černá.

10.1 Ramanovo spektrum vzorků grafenu oxidu

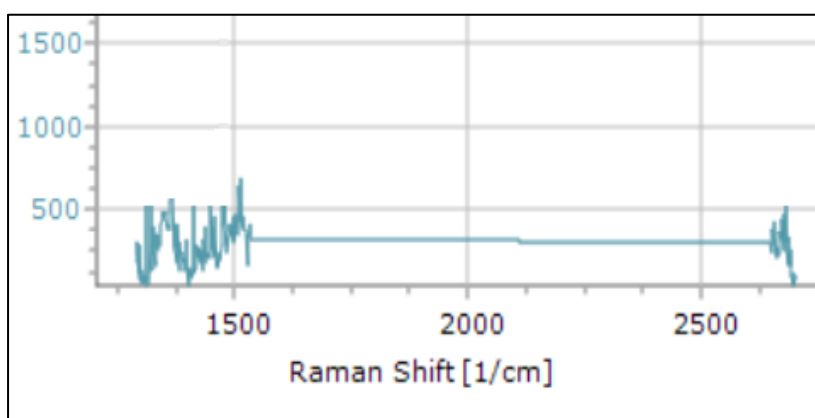
Ramanova spektra vzorků připravených metodami Hummersovou, vylepšenou Hummersovou metodou a metodou s využitím směsi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3) byla velmi podobná, což značí podobnosti v jednotlivých strukturách. U těchto vzorků byly, i přes velké množství šumu, ve spektrech zaznamenány 2 píky v oblasti mezi 1200 a 1600 cm^{-1} (u vylepšené Hummersovy metody nebyl druhý pík tak výrazný jako u ostatních 2 vzorků) a jeden pík o menší intenzitě v oblasti okolo 2700 cm^{-1} . Podle článku Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets^[49] by právě tyto píky měly značit přítomnost grafenu oxidu. Spektrum vzorku připraveného metodou železnanu draselného se však opět vymykalo od ostatních. Píky v daném rozmezí byly u tohoto vzorku velmi špatně rozeznatelné od šumu, jelikož měly mnohem nižší intenzitu.



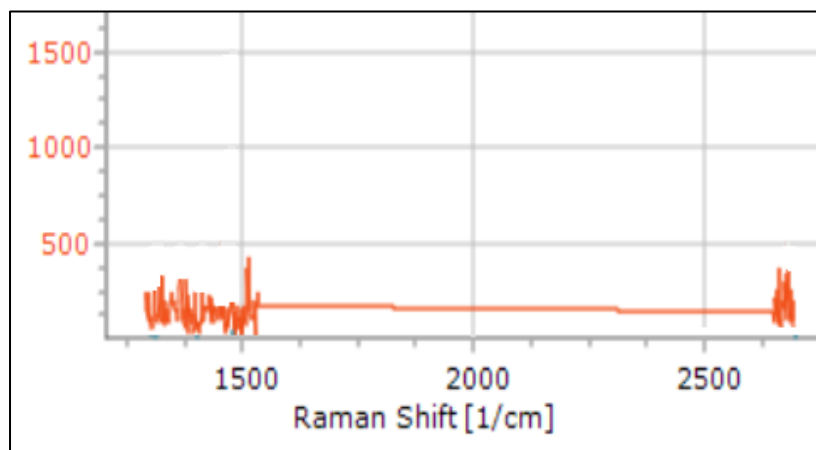
Obrázek 8 Ramanovo spektrum vzorku připraveného Hummersovou metodou



Obrázek 9 Ramanovo spektrum vzorku připraveného vylepšenou Hummersovou metodou



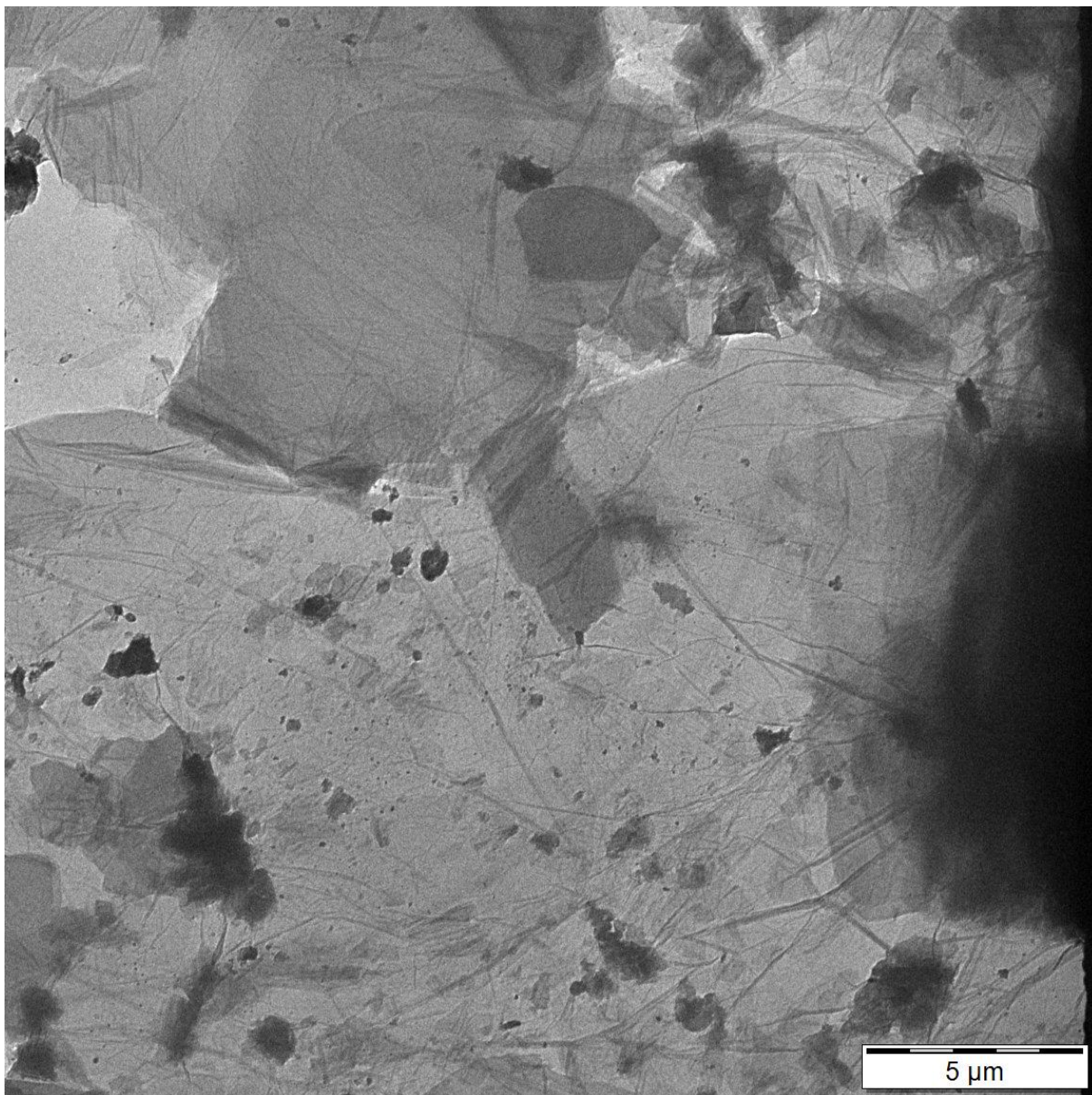
Obrázek 10 Ramanovo spektrum vzorku připraveného metodou s využitím peroxidu vodíku



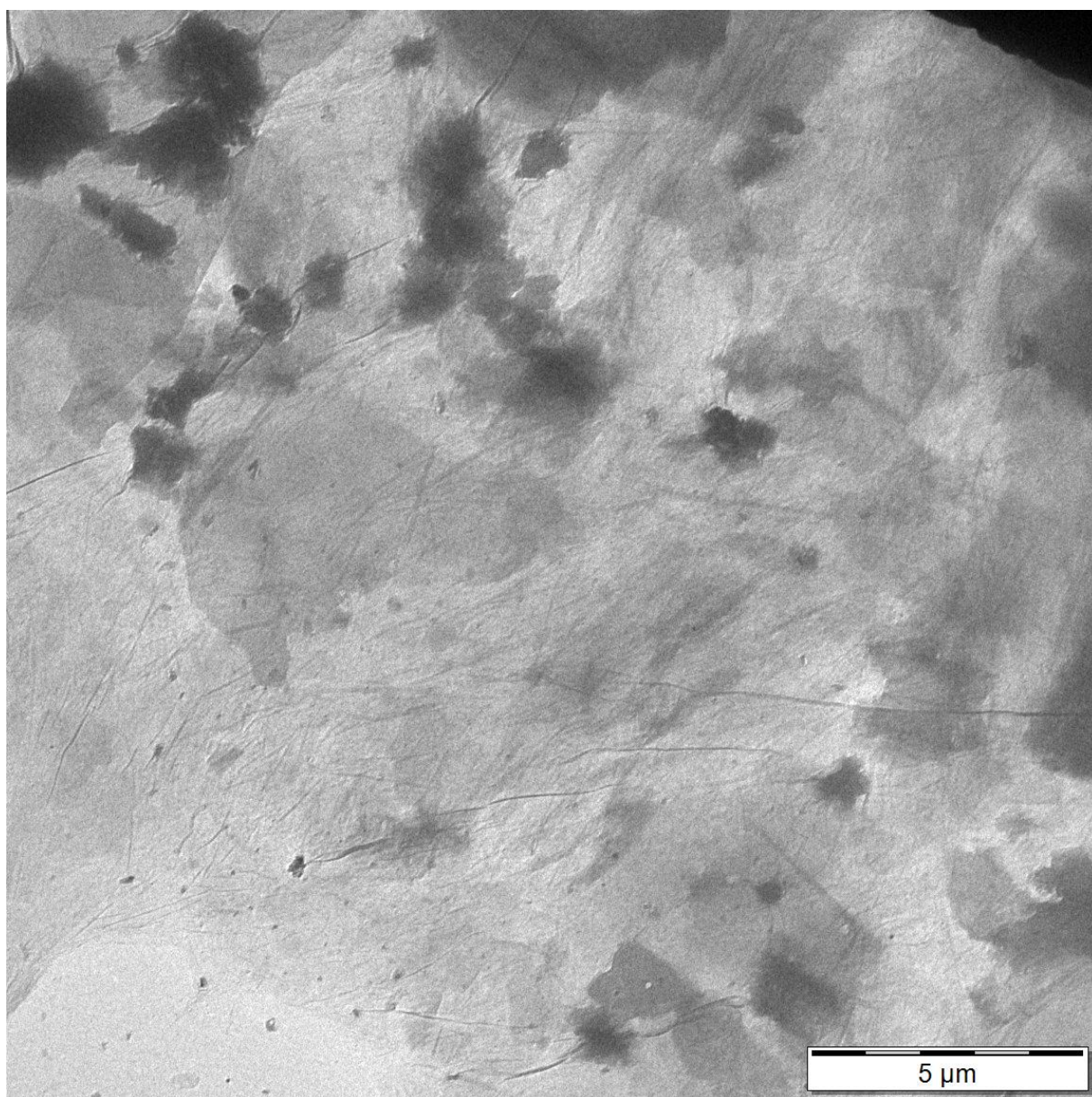
Obrázek 11 Ramanovo spektrum vzorku připraveného metodou s využitím železnanu draselného

10.2 TEM snímky jednotlivých vzorků grafen oxidu

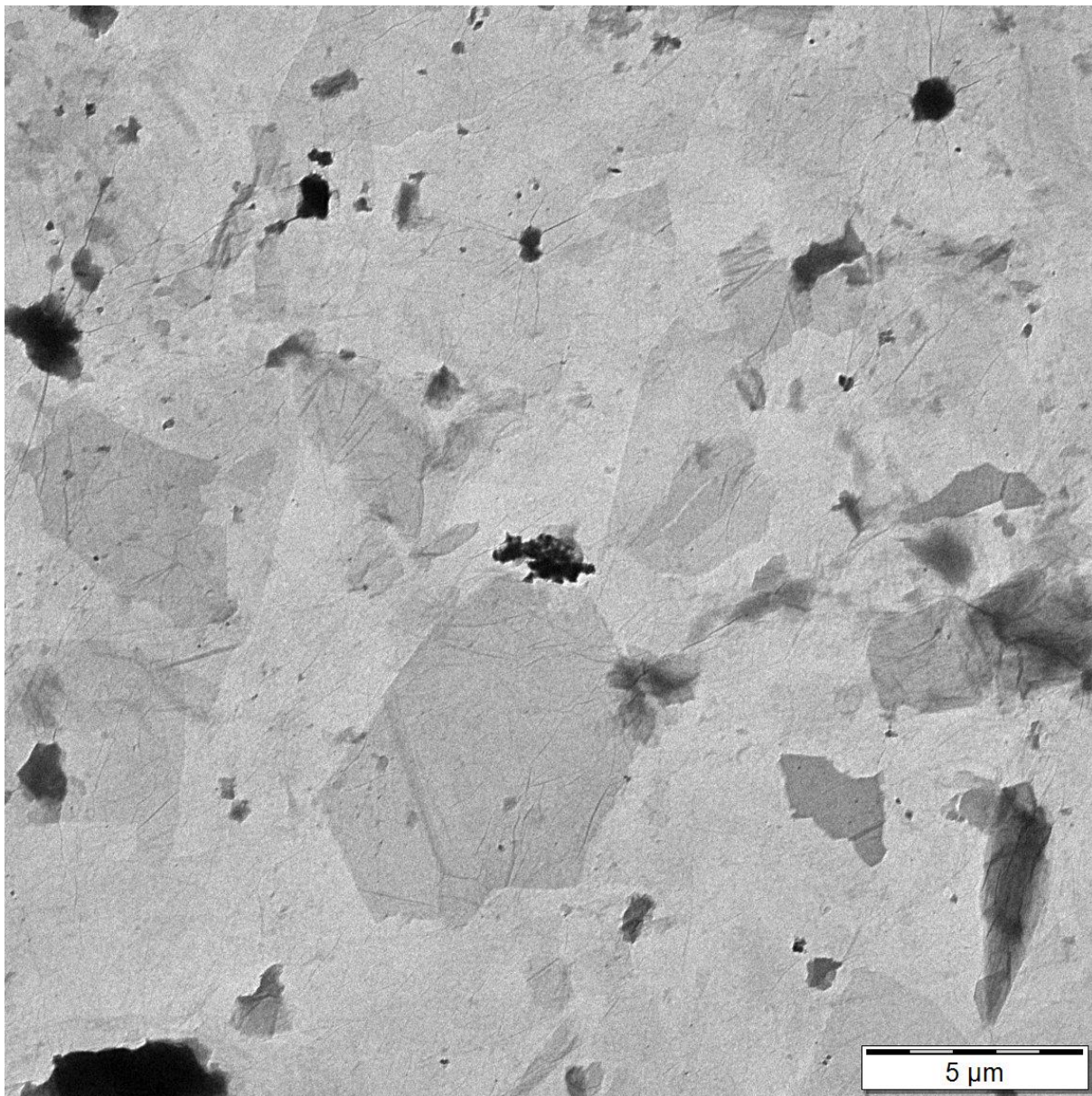
Při porovnání snímků jednotlivých vzorků připravených grafen oxidů byly opět zaznamenány značné podobnosti u vzorků připravených Hummersovou metodou, vylepšenou Hummersovou metodou a metodou s využitím peroxidu vodíku. Všechny tyto snímky obsahovaly šupinky až průhledného grafen oxidu a zároveň se u všech snímků vyskytovaly silnější vrstvy částic, které pravděpodobně značí nezreagovaný grafit. V případě vzorku připraveného metodou s využitím železnanu draselného byly zaznamenány také průhledné vrstvy grafen oxidu, ovšem v mnohem menší míře, a silnější vrstvy grafitu jednoznačně převažovaly. Z toho je možné usoudit, že tato metoda se ukázala být nejméně výhodnou vzhledem k časové náročnosti metody a malé výtěžnosti.



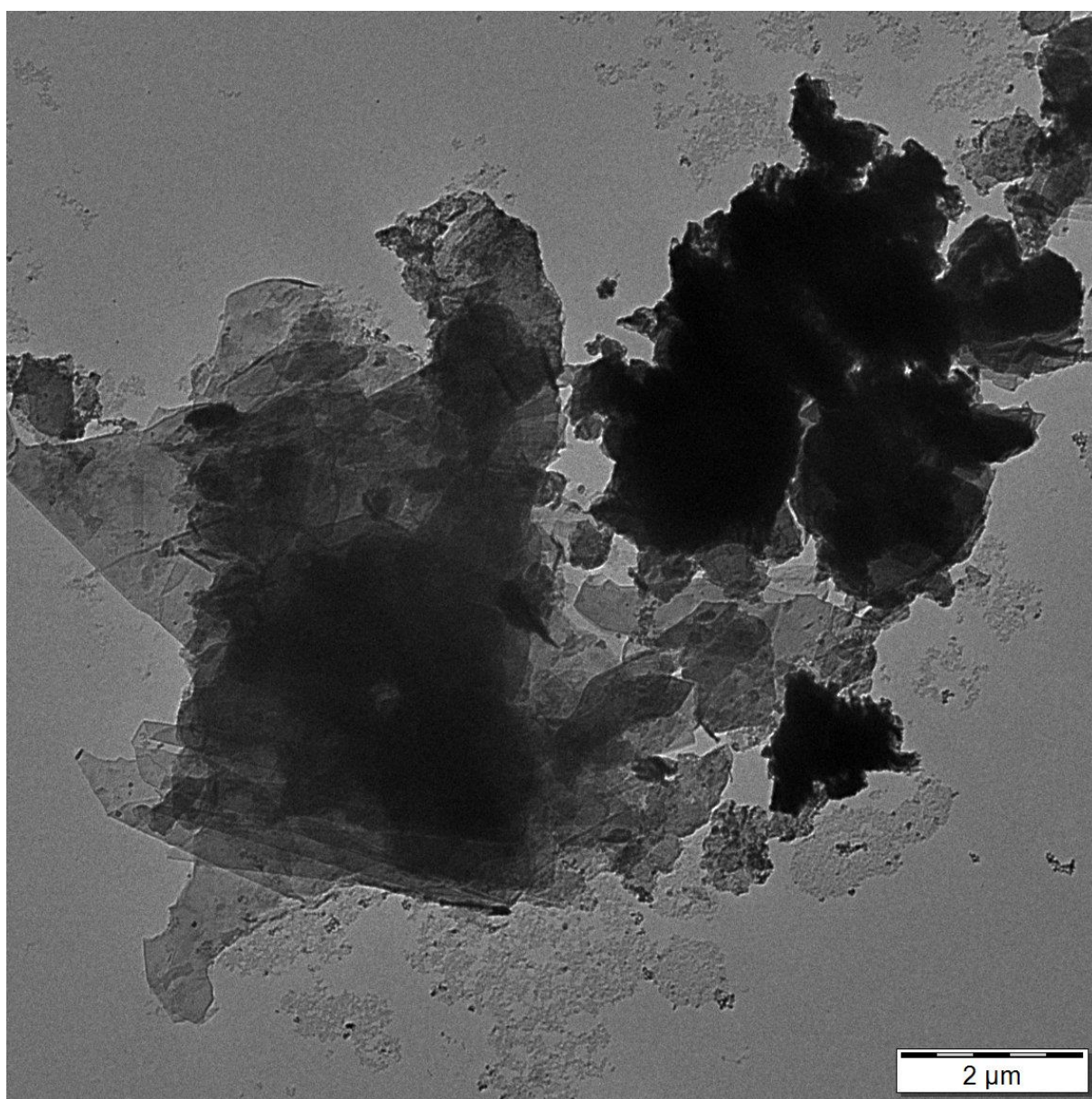
Obrázek 12 TEM snímek vzorku připraveného Hummersovou metodou



Obrázek 13 TEM snímek vzorku připraveného vylepšenou Hummersovou metodou



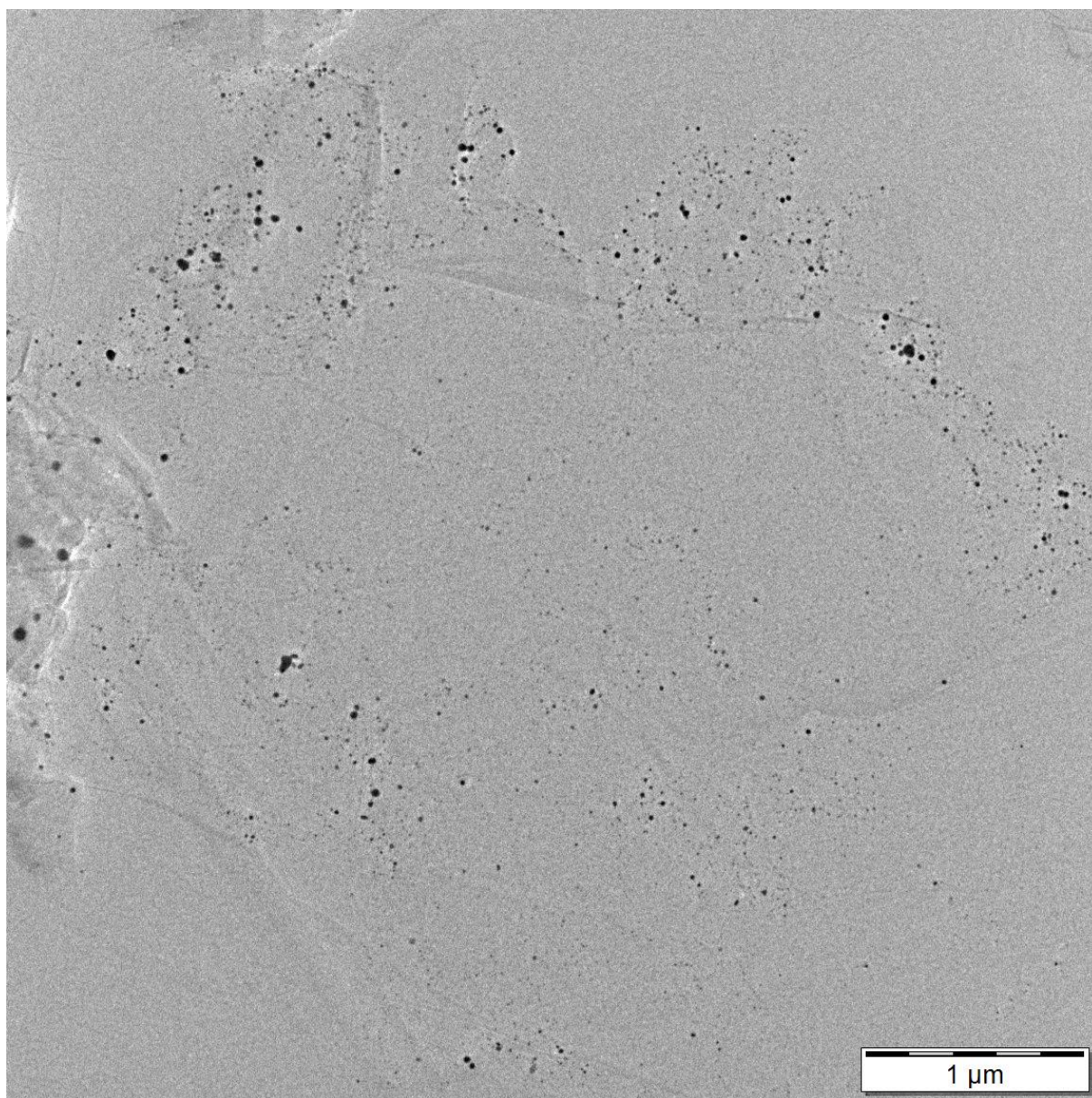
Obrázek 14 TEM snímek vzorku připraveného metodou s využitím peroxidu vodíku



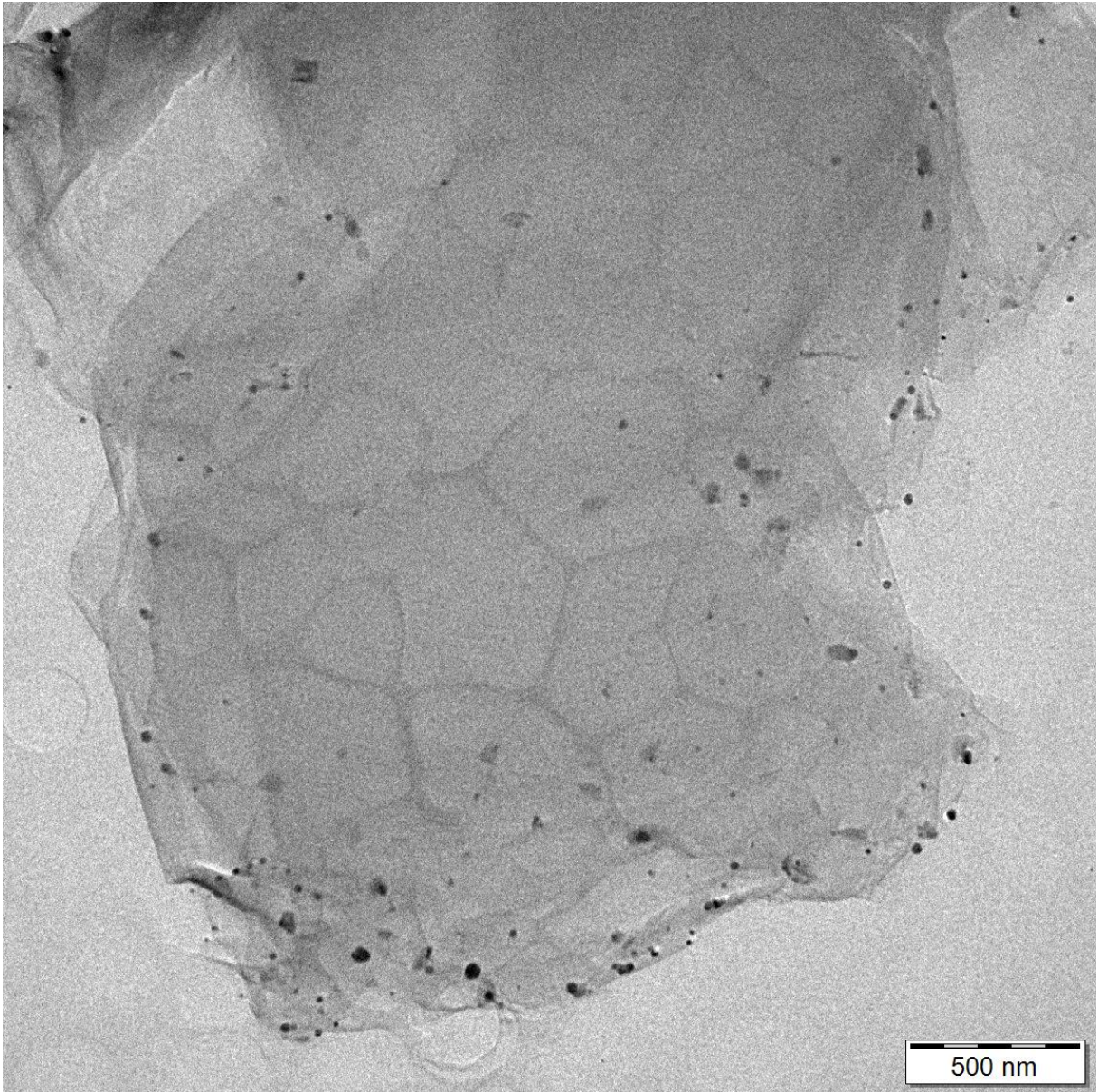
Obrázek 15 TEM snímek vzorku připraveného metodou s využitím železnanu draselného

10.3 TEM snímky kompozitů redukováného grafen oxidu s nanočásticemi zlata, stříbra a mědi

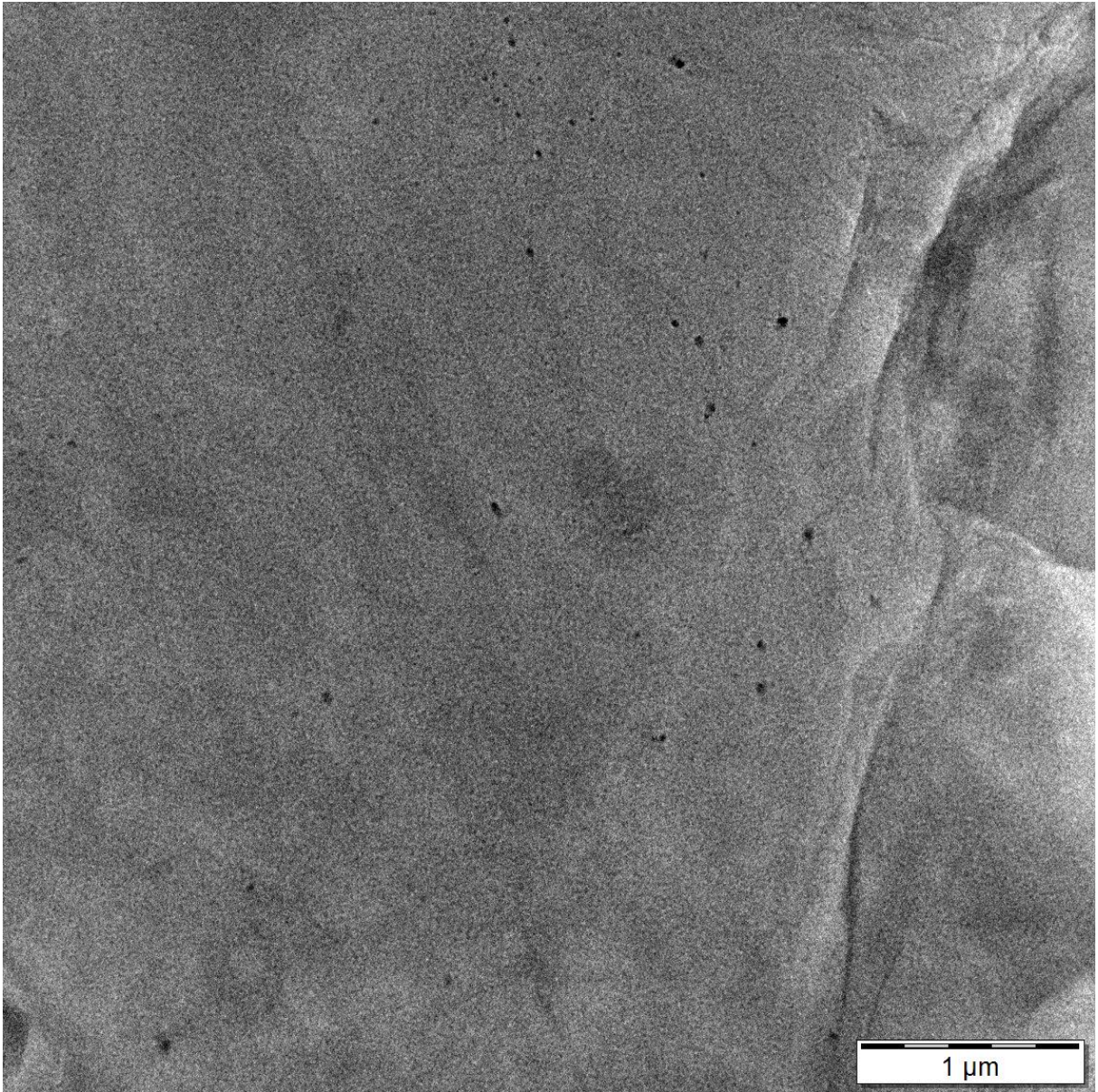
Pro přípravu jednotlivých kompozitů byl jako nosič využit vzorek připravený vylepšenou Hummersovou metodou. Výběr tohoto vzorku spočíval v dobré obeznámenosti s touto metodou přípravy, a navíc vzorek projevoval vlastnosti grafen oxidu nejvíce z ostatních vzorků (metoda s využitím peroxidu vodíku jevila také velmi dobré vlastnosti, nebyla však využita vzhledem k malé obeznámenosti s touto metodou). Kompozity redukováného grafen oxidu s prvky 11. skupiny se vzhledově nijak nelišily od původního vzorku. U kompozitu redukováného grafen oxidu s nanočásticemi zlata bylo zaznamenáno značné množství nanočástic zlata o velikosti v rozsahu 30-150 nm. Kompozity redukováného grafen oxidu s nanočásticemi stříbra obsahovaly nanočástice o velikosti 20-120 nm, avšak množství pozorovaných částic bylo menší než v případě rGO-AuNPs kompozitů. U kompozitů redukováného grafen oxidu s nanočásticemi mědi bylo pozorováno velmi malé množství částic. To může být způsobené např. oxidací částic nebo nedokonalou redukcí.



Obrázek 16 Kompozit redukovaného grafen oxidu s nanočásticemi zlata



Obrázek 17 Kompozit redukovaného grafenu s nanočásticemi stříbra



Obrázek 18 Kompozit redukovaného grafenu s nanočásticemi mědi

Závěr

Při porovnání jednotlivých metod přípravy grafen oxidu se osvědčily známé metody přípravy (Hummersova metoda a vylepšená Hummersova metoda). Vedle nich se však ukázala také velmi dobře upravená metoda s využitím směsi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3). Je tedy možné použít tuto metodu místo vylepšené Hummersovy metody, např. v případě nedostupnosti kyseliny fosforečné. Pomocí Ramanovy spektroskopie byly rozpoznány píky grafen oxidu u těchto vzorků. Naopak metoda s využitím železanu draselného dle článku High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method^[46] se neosvědčila vzhledem k velmi malé výtěžnosti a časové náročnosti přípravy. Ramanova spektroskopie neodhalila zjevnou přítomnost grafen oxidu (popřípadě velmi malé intenzity píků špatně rozpoznatelné v šumu).

Snímky z transmisního fotoelektronového mikroskopu vykazovaly značné podobnosti u Hummersovy metody, vylepšené Hummersovy metody a metody s využitím směsi $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3). U metody s využitím železanu draselného bylo znatelné velké množství nezreagovaného grafitu a malá výtěžnost grafen oxidu.

Kompozity redukovaného grafen oxidu s nanočásticemi kovů byly úspěšně připraveny s výjimkou kompozitů rGO-CuNPs, které vykazovaly velmi malé množství nanočástic. Příčinou je pravděpodobně oxidace nanočástic nebo nedokonalá redukce.

Při použití kompozitu rGO-CuNPs, který se teoreticky jeví jako nejvhodnější katalyzátor pro katalytickou přeměnu oxidu uhličitého na methanol, nedocházelo k tvorbě methanolu. Je však otázkou, zda-li tomu tak bude i při další optimalizaci katalytických parametrů.

Summary

In the comparison of individual methods of preparation of graphene oxide, well-known methods of preparation (Hummers method and improved Hummers method) proved to be useful. However, a method using a mixture of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3) proved to be very good. Thus, it is possible to use this method instead of the improved Hummers method, for example, in the absence of phosphoric acid. Raman peaks of graphene oxide were detected in these samples by Raman spectroscopy. On the other hand, the method of using potassium ferrate according to the article High-Efficiency Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method^[46] was not successful due to very low yield and time consuming preparation. Raman spectroscopy did not reveal the apparent presence of graphene oxide (or very low peak intensity poorly recognizable in noise).

Transmission photoelectron microscope images showed considerable similarities of the Hummers method, the improved Hummers method and the method using a mixture of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3). A large amount of unreacted graphite and low graphene oxide yield were noticeable in the potassium ferrous method.

Compounds of reduced graphene oxide with metal nanoparticles have been successfully prepared with the exception of rGO-CuNPs composites, which showed very small amounts of nanoparticles. The cause is probably in nanoparticle oxidation or imperfect reduction.

The use of the rGO-CUNPs composite, which theoretically appears to be the most suitable catalyst for the catalytic conversion of carbon dioxide into methanol, did not produce methanol. However, the question is whether this will be the case for further optimization of the catalytic parameters.

Zdroje

- [1] Tsang, A. C. H., Kwok, H. Y. H., & Leung, D. Y. C. (2017). The use of graphene based materials for fuel cell, photovoltaics, and supercapacitor electrode materials. *Solid State Sciences*, 67, A1–A1
- [2] Halder, Avik; Kilianova, Martina; Yang, Bing; et al. APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL Volume: 225 Pages: 128-138 Published: JUN 5 2018
- [3] Jakub Siegel, Marek Stazsek, V. Š. (2014). Nanočástice ušlechtilých kovů připravené v kapalinách. *Chemické Listy*, 1112, 1102–1112.
- [4] Žvátora P., Řezanka P., Prokopec V., Siegel J., Švorčík V., Král V.: *Nanoscale Res. Lett.* 6, 5 (2011).
- [5] Chen J. Y., Lim B., Lee E. P., Xia Y. N.: *Nano Today*
- [6] Nguyen, D. T., Kim, D. J., & Kim, K. S. (2011). Controlled synthesis and biomolecular probe application of gold nanoparticles. *Micron*, 42(3), 207–227. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2010.09.008>
- [7] Kvítek L., Pucek R., Panáček A. & Soukupová J. (2009). Nanočástice stříbra – příprava, vlastnosti a aplikace. NanoCon2009. Retrieved from <http://konference.tanger.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/008.pdf>
- [8] Hang, L., Zhao, Y., Zhang, H., Liu, G., Cai, W., Li, Y., & Qu, L. (2016). Copper nanoparticle@graphene composite arrays and their enhanced catalytic performance. *Acta Materialia*, 105, 59–67.
- [9] Li, Q., Zhu, W., Fu, J., Zhang, H., Wu, G., & Sun, S. (2016). Controlled assembly of Cu nanoparticles on pyridinic-N rich graphene for electrochemical reduction of CO₂ to ethylene. *Nano Energy*, 24, 1–9.
- [10] Wei, Y.; Chen, S.; Kowalczyk, B.; Huda, S.; Gray, T. P.; Grzybowski, B. A. (2010). "Synthesis of Stable, Low-Dispersity Copper Nanoparticles and Nanorods and Their Antifungal and Catalytic Properties". *J. Phys. Chem. C*. 114: 15612–15616. doi:10.1021/jp1055683.
- [11] Uhlík [online]. IS MUNI [cit. 2019-02-28]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola0602.html>
- [12] Prvky: Uhlík RNDr. Václav Vávra, Ph.D., Doc. RNDr. Zdeněk Losos, CSc. [online]. IS MUNI [cit. 2019-02-28]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_2_prvky/kap_7_2_prvky.htm
- [13] Řezanka, P. (n.d.). Seriál - Nanočástice I. Ksicht.
- [14] Seget J. & Pucek R. (2018). Příprava kompozitů redukovaného grafenu oxidu s nanočásticemi vybraných vzácných kovů, *Universita Palackého v Olomouci*
- [15] Huang, X., Qi, X., Boey, F., & Zhang, H. (2012). Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 666–686. <https://doi.org/10.1039/c1cs15078b>
- [16] Daniel R. Dreyer, a Sungjin Park, C. W. B. and R. S. (2009). The chemistry of graphene oxide. *The Royal Society of Chemistry*
- [17] Bartoňková, I. (2016). Analýza a studium interakcí fluorescenčních nanočástic v analytické chemii. *Universita Palackého v Olomouci*.
- [18] Penn State News 20. 6. 2014, *ACS Nano* 8: 5959–5967, Wikimedia Commons (Graphite oxide).
- [19] VÍTEK, Jan. Oxid grafenu jako jednoduchý filtr pro odsolování vody?. *Svět hardwaru* [online]. 13.4.2017 [cit. 2018-11-24]. Dostupné z: <https://www.svethardware.cz/oxid-grafenu-jako-jednoduchy-filtr-pro-odsolovani-vody/44266>
- [20] Daďourek, D. I. K. (2008). Kompozitní materiály definice a rozdělení Rozdělení materiálů. *Technická Univerzita v Liberci*.
- [21] Yin, H., Tang, H., Wang, D., Gao, Y., & Tang, Z. (2012). Facile synthesis of surfactant-free Au cluster/graphene hybrids for high-performance oxygen reduction reaction. *ACS Nano*, 6(9), 8288–8297.
- [22] Li, M., Huang, L., Wang, X., Song, Z., Zhao, W., Wang, Y., & Liu, J. (2018). Direct generation of Ag nanoclusters on reduced graphene oxide nanosheets for efficient catalysis, antibacteria and photothermal anticancer applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 444–451.
- [23] Zahradníček, R. (2016). Příprava grafenových vrstev různými metodami a charakterizace jejich vlastností, *Učení technické v Brně*
- [24] Uhrová, K. (2016). Příprava Kompozitních Materiálů Grafen / Alumina.
- [25] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V, Berlin, J. M., Sinitiskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... Tour, J. M. (2007). Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 4806–4814. Résumé de Thèse, 4(8).
- [26] Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R. (2016). High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Scientific Reports*, 6(November), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep36143>
- [27] Y. Zhao, C. Wang, Y. Liu, D. R. MacFarlane, G. G. Wallace, *Adv. Energy Mater.* 2018, Engineering Surface Amine Modifiers of Ultrasmall Gold Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide for Improved Electrochemical CO₂ Reduction, 8,1801400. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801400>
- [28] Xu, C., Wang, X., Zhu, J., C, J. P. C., & Asap, A. (2008). Graphene # Metal Particle Nanocomposites Graphene-Metal Particle Nanocomposites. *Society*, 19841–19845.
- [29] Scheuermann, G. M., Rumi, L., Steurer, P., Bannwarth, W., & Mülhaupt, R. (2009). Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 131(23), 8262–8270

- [30] Li, M., Huang, L., Wang, X., Song, Z., Zhao, W., Wang, Y., & Liu, J. (2018). Direct generation of Ag nanoclusters on reduced graphene oxide nanosheets for efficient catalysis, antibacteria and photothermal anticancer applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 444–451.
- [31] Güngörmez, K., & Metin, Ö. (2015). Composition-controlled catalysis of reduced graphene oxide supported CuPd alloy nanoparticles in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Applied Catalysis A: General*, 494, 22–28.
- [32] RADZICKA, A.; WOLFENDEN, R. A proficient enzyme. *Science*. 1995, roč. 267, čís. 5194, s. 90-3. Dostupné online. ISSN 0036-8075.
- [33] Hroudová, J. (2005). Katalýza – výukový video pořad Bakalářská práce.
- [34] Jak probíhá enzymová reakce? URL: <http://www.chesapeake.cz/chemie/download/skripta/biochemie.pdf>. [online]. [cit. 26.12.2008].
- [35] Marin, J. M., Poveda, M. L., Gutierrez-Puebla, E., Alvarez, R., Carmona, E., & Monge, A. (2005). Carbon dioxide chemistry. Synthesis, properties, and structural characterization of stable bis(carbon dioxide) adducts of molybdenum. *Journal of the American Chemical Society*, 108(9), 2286–2294. <https://doi.org/10.1021/ja00269a026>
- [36] Oxid uhličitý způsobuje zelenání planety [online]. Stanislav Mihulka, 2013 [cit. 2019-03-01]. Dostupné z: <http://www.osel.cz/6959-oxid-uhlicity-zpusobuje-zelenani-planety.html>
- [37] VÝMOLA, Tomáš. Snižování emisí skleníkových plynů ve světě: co se komu nelíbí a proč? [online]. 2001 [cit. 2019-03-01]. Dostupné z: <http://www.fi.muni.cz/~tomp/envi/eseje/vymola/esej.doc>
- [38] Hájek, M. (2015). Možnosti dostupného stanovení methanolu vedle ethanolu. *Univerzita Tomáše Bati*.
- [39] Ambroz, M. (2015). Enzymové stanovení methanolu. Masarykova Univerzita.
- [40] ŠEDIVÉC, Václav; FLEK, Jan. Příručka analýzy organických rozpouštědel. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1968. 386 s. S. 146.
- [41] Wang, G., Mao, D., Guo, X., & Yu, J. (2019). Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO₂-MxO_y catalysts (M=Cr, Mo and W). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(8), 4197–4207. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.131>
- [42] Jak nanočástice zlata v polymerovém obalu procházejí buněčnou membránou?: Roztoky s různě velkými nanočásticemi zlata. In: Gate2biotech[online]. 2013 [cit. 2018-11-24]. Dostupné z: http://data.gate2biotech.com/Image/odborna-sekce/SM/1014_roztoky.jpg
- [43] Nguyen, D. T., Kim, D. J., & Kim, K. S. (2011). Controlled synthesis and biomolecular probe application of gold nanoparticles. *Micron*, 42(3), 207–227. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2010.09.008>
- [44] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 1–4.
- [45] Oxid grafenu jako jednoduchý filtr pro odsolování vody?: Rozdíl ve struktuře grafenu a grafen oxidu. In: Svethardwaru [online]. 2017 [cit. 2018-11-24]. Dostupné z: <https://www.svethardware.cz/oxid-grafenu-jako-jednoduchy-filtr-pro-odsolovani-vody>
- [46] Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R. (2016). High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Scientific Reports*, 6(November), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep36143>
- [47] PID Eng & Tech. The Microactivity Effi reactor [online]. In: . [cit. 2019-03-23]. Dostupné z: <http://www.pidengtech.com/images/products-and-services/microactivity-effi.jpg>
- [48] MANGL, Ondřej. Chlorid měďnatý.JPG. In: *Wikipedia* [online]. 20.7.2007 [cit. 2019-05-02]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Chlorid_m%C4%9B%C4%8Fnat%C3%BD.JPG
- [49] Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2007). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>