

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



**Syntéza nanokompozitních částic
Ag@grafen pro katalytické aplikace**

Bakalářská práce

Autor práce:	Kateřina Voldánová
Studijní program:	B1407 Chemie
Obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí bakalářské práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

Olomouc, 2020

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Aleše Panáčka, Ph.D. Veškeré literární prameny a informace použité k vypracování této práce jsou v seznamu literatury, který je součástí této práce. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách.

V Olomouci dne

Podpis.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, PhD. za odborné vedení práce, čas i rady, které mi věnoval v průběhu vypracování této práce a také za pořízení snímků z elektronového mikroskopu. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Šárce Hradilové Ph.D. za měření koncentrace stříbra na AAS a v neposlední řadě chci poděkovat paní laborantce Karle Slavičkové za ochotu a vstřícnost.

Bibliografická identifikace

Autor:	Kateřina Voldánová
Název práce:	Syntéza nanokompozitních částic Ag@grafen pro katalytické aplikace
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2020
Abstrakt:	<p>Cílem této bakalářské práce byla příprava kompozitů Ag@grafen a jejich využití v katalytických aplikacích. Kompozity byly připraveny pomocí kyanografenu, grafenové kyseliny, grafen oxidu nebo grafitického nitridu uhlíku a anizometrických nanočástic stříbra. Ty byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra za použití dvou redukčních činidel – tetrahydridoboritanu sodného a hydrazinu. Stabilizátorem v této redukcí byl dihydrát dihydrogencitránu draselného. Příprava kompozitů byla provedena adsorpcí s mezivrstvou PDDA polymeru. Anizometrické nanočástice stříbra byly charakterizovány UV/VIS spektroskopií a spolu s nanokompozity byly charakterizovány také transmisí elektronovou mikroskopií. Množství stříbra v kompozitech bylo stanoveno pomocí atomové absorpční spektroskopie. Katalytická aktivita připravených vzorků byla měřena pomocí fotokatalytické degradace organických barviv – methylenové modři a Kongo červeně.</p>
Klíčová slova:	Anizometrické nanočástice stříbra, nanokompozit, grafen, PDDA, fotokatalytická degradace
Počet stran:	59
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographical identification

Author: Kateřina Voldánová

Title: Synthesis of Ag@grafen nanocomposites for catalytical application

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

Year of presentation: 2020

Abstract: The aim of this bachelor thesis was the preparation of Ag@graphene nanocomposites and their use in catalytic applications. The composites were prepared using cyanographene, graphene acid, graphene oxide or graphitic carbon nitride and anisometric silver nanoparticles. These were prepared by a two-step reduction of ammonia silver complex using two reducing agents - sodium borohydride and hydrazine. The stabilizer in this reduction was potassium dihydrogen citrate dihydrate. The composites were prepared by adsorption with interlayer of PDDA polymer. Prepared anisometric silver nanoparticles were characterized by UV/VIS spectroscopy and, together with prepared nanocomposites, were also characterized by transmission electron microscopy. The amount of silver nanoparticles in the composites was determined by atomic absorption spectroscopy. Catalytic activity of the prepared samples was measured by photocatalytic degradation of organic dyes - methylene blue and Congo red.

Key words: Anisotropic silver nanoparticles, nanocomposite, graphen, PDDA, photocatalytic degradation

Number of pages: 59

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

I.	Úvod.....	8
II.	Teoretická část	9
1	Disperzní soustavy	9
1.1	Klasifikace disperzních soustav	9
2	Koloidní soustavy	11
2.1	Dělení koloidních soustav	11
2.2	Kinetické vlastnosti.....	12
2.2.1	Difúze.....	12
2.2.2	Osmóza.....	13
2.2.3	Sedimentace	14
2.3	Optické vlastnosti.....	15
2.3.1	Absorpce záření.....	15
2.3.2	Rozptyl záření	16
2.4	Reologické vlastnosti	17
2.5	Elektrické vlastnosti.....	18
2.5.1	Elektrická dvojrstva	18
3	Nanočástice stříbra	20
3.1	Vlastnosti nanočástic stříbra	20
3.2	Příprava nanočástic stříbra	23
4	Grafen.....	25
4.1	Vlastnosti grafenu	26
4.2	Deriváty grafenu	26
5	Fotokatalýza.....	28
5.1	Fotokatalýza pomocí kompozitu Ag@grafen	30
5.1.1	Kompozity nanočástic stříbra a grafenu.....	30
5.1.2	Ag@grafen jako fotokatalyzátor	33
III.	Experimentální část.....	37
6	Materiál a experimentální vybavení.....	37
6.1	Chemikálie	37
6.2	Přístrojové vybavení.....	37
7	Příprava anizometrických částic stříbra	38
8	Příprava kompozitu Ag@grafen	39
9	Měření katalytické aktivity připraveného nanokompozitu.....	40
10	Stanovení množství stříbra v nanokompozitech pomocí metody AAS.....	40
11	Výsledky a diskuse.....	41
11.1	Anizometrické nanočástice stříbra	41

11.2	Příprava kompozitu Ag@grafen	44
11.3	Katalytická aktivita kompozitu Ag@grafen.....	47
IV.	Závěr	51
V.	Summary	53
	Seznam použité literatury.....	55

I. Úvod

Nanotechnologie, jako relativně mladá vědní oblast, se v dnešní době dynamicky rozvíjí. Zájem o nanočástice vyvolaly především jejich jedinečné elektrické, optické, katalytické či biologické vlastnosti, které vyplývají zejména z obrovské plochy fázového rozhraní, kterou částice v porovnání ke své velikosti vytvářejí. Nanomateriály tak nacházejí uplatnění ve všech odvětvích lidské činnosti jako je například potravinářství, průmysl, elektronika, kosmetika anebo také medicína.

Nanočástice stříbra představují jeden z nejlépe prostudovaných systémů v oblasti nanotechnologie a jejich potenciál a praktické využití neustále roste. Podle velikosti a morfologie těchto nanočástic, které závisí na metodě přípravy, lze ovlivnit jejich fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti, a tudíž i jejich aplikaci v praxi. Anizometrické nanočástice stříbra jsou pak specifickým příkladem, u nichž převládají na rozdíl od běžných sférických částic jeden nebo dva z rozměrů. Dostáváme tak nanočástice různých tvarů, jako jsou destičky, tyčinky, pyramidy, trojúhelníky nebo šestiúhelníky. Mezi známé aplikace nanočástic stříbra patří impregnace medicínského vybavení, aplikace v oblasti nanosenzoriky, produkce vzduchových a vodních filtrů anebo slouží ke katalýze chemických reakcí.

Grafen jako jeden ze současně nejstudovanějších alotropů uhlíku má dvoudimenzionální strukturu složenou z vrstvy atomů uhlíku, které jsou uspořádány do vrcholů pravidelných šestiúhelníků, plynule na sebe navazující a bez přítomnosti defektů. Díky své velké ploše povrchu, elektrické a tepelné vodivosti, vysoké transparentci a ohromné mechanické pevnosti jej řadíme mezi materiály s velkým potenciálem pro budoucí využití. Lze jej použít jak v elektronice či optice, tak i k tvorbě nových materiálů ve formě jeho derivátů nebo nanokompozitů.

V současnosti jsou poměrně hojně studovány také nanokompozity, jelikož vykazují vlastnosti, kterými tradiční materiály neoplývají. V této práci se zaměřuji na syntézu nanokompozitních částic Ag@grafen, které lze využít pro katalytické aplikace. Fotokatalytická degradace škodlivých znečišťujících látek se postupně stala pro čištění vody a vzduchu významným procesem. Z tohoto důvodu se zde také zaměřuji na degradaci organických barviv – methylenové modři (MB) a Kongo červeně (CR), což jsou dobře známé látky znečišťující vodu, pomocí připraveného kompozitu jako katalyzátoru a pod viditelným světlem.

II. Teoretická část

1 Disperzní soustavy

Disperzní soustava je taková soustava, která je složena ze dvou základních složek, a to z disperzní fáze (také nazývané disperzní podíl nebo dispersum) a disperzního prostředí (neboli dispergens). Disperzní podíl je rovnoměrně rozptýlen v dispergens ve formě částic plynů, kapalin nebo pevných látek. Podle mnoha různých kritérií lze disperzní soustavy třídit. Nejčastěji je klasifikujeme podle velikosti a tvaru částic nebo podle skupenství disperzního podílu a prostředí.¹

1.1 Klasifikace disperzních soustav

Podle základního rozdělení, tedy podle počtu fází, rozlišujeme disperze heterogenní a homogenní. Heterogenní (nestejnorodá) soustava obsahuje dvě fáze, z nichž jedna je disperzní fází a druhá disperzním prostředím. Mezi nimi se nachází hranice nazývaná fázové rozhraní. Částice této soustavy můžeme pozorovat optickým nebo elektronovým mikroskopem. Homogenní (stejnorodá) soustava je složena ze dvou složek a jedné fáze, přičemž dispersum je rozptýleno v tak drobných částicích, že je nelze opticky rozlišit a o fázovém rozhraní neuvažujeme.^{2,3}

Velikost částic vyjádřená stupněm disperzity je také parametrem, kterým lze rozlišovat disperzní soustavy. Stupeň disperzity představuje převrácenou hodnotu lineárního rozměru částice (např. délka hrany, průměr, ...). Čím jemněji je disperzní fáze rozptýlena, tím je tedy i vyšší stupeň disperzity. Soustavu tvořenou stejně velkými částicemi označujeme jako monodisperzní, zatímco soustavu s částicemi o různých velikostech jako polydisperzní.

Dále dělíme disperze do 3 skupin podle velikosti dispergovaných částic. Je ovšem nutné podotknout, že přesné hranice mezi těmito skupinami disperzních soustav nejsou. První, s velikostí částic větší než 1 μm , se nazývá hrubě disperzní soustava (hrubá disperze). Mluvíme o makroheterogenních soustavách, které jsou termodynamicky nestálé, samovolně zanikají a lze je filtrovat přes filtrační papír. Částice o této velikosti podléhají sedimentaci, avšak osmóze nikoliv. Disperze s částicemi od 1 nm do 1 μm označujeme jako koloidní soustavy. Tyto mikroheterogenní soustavy mohou být termodynamicky stálé i nestálé. Částice lze filtrovat přes ultrafiltry a jsou viditelné v ultramikroskopu či elektronovém mikroskopu. Probíhá zde díky jejich velikosti sedimentace i osmóza. Do třetí skupiny patří analytické disperzní soustavy s částicemi do 1 nm. Vyznačují se termodynamickou stálostí a rychlou difúzí a osmózou. Řadíme zde pravé roztoky nízkomolekulárních látek. Jsou homogenní a prakticky nefiltrovatelné.^{3,4}

Podle tvaru dispergovaných částic rozeznáváme systémy korpuskulární (kuličky), laminární (destičky nebo lamely) a fibrilární (tyčinky či vlákna). Pokud soustava obsahuje částice stejného tvaru, mluvíme o soustavě homodisperzní, pokud obsahuje částice různých tvarů, je to soustava polydisperzní.¹

2 Koloidní soustavy

Koloidní disperze se dostaly do povědomí už v pradávných dobách, kdy nacházely uplatnění při výrobě sýrů, v pivovarnictví nebo také při výrobě keramiky a papíru. Vyznačují se svými specifickými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Toto unikátní chování je zapříčiněno mimo jiné jejich velkou plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází a prostředím, na němž probíhají povrchové jevy (například adsorpce, adheze nebo smáčení). Plocha fázového rozhraní roste s klesající velikostí částic, a tedy roste i podíl povrchových molekul, které se stýkají s disperzním prostředím, oproti počtu molekul uvnitř rozptýlených částic.³

2.1 Dělení koloidních soustav

Koloidní soustavy dělíme podle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí celkem do osmi skupin, které jsou znázorněny v tabulce 1. Označení soly se používá jako obecné vyjádření koloidní soustavy. Předpona aero- představuje koloidy s plynným disperzním prostředím, zatímco lyo- označuje koloidy s kapalným prostředím.^{3,4}

Tabulka 1 Klasifikace koloidních soustav dle fázového složení

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Označení koloidní disperze
Plynné	Plynný	-
	Kapalný	Aerosoly, mlha
	Pevný	Aerosoly, dým
Kapalné	Plynný	Pěny
	Kapalný	Lyosoly, emulze
	Pevný	Lyosoly
Pevné	Plynný	Tuhé pěny
	Kapalný	Tuhé emulze
	Pevný	Tuhé soly

Lyosoly lze dále klasifikovat podle vlastností jejich fázového rozhraní na tři skupiny koloidních soustav, a to na soustavy lyofobní, lyofilní a asociativní. Lyofobní soustavy mají ostře vymezená fázová rozhraní a jsou převážně tvořeny anorganickými látkami. Tyto koloidy nevznikají samovolně a pokud nejsou dostatečně stabilizovány, jsou termodynamicky nestálé. Tvoří-li

jejich disperzní prostředí voda, pak tyto soustavy označujeme jako hydrofobní a naopak je-li složeno prostředí z organické kapaliny, pak tyto koloidy nazýváme organosoly. Lyofilní koloidní soustavy s fázovým rozhraním rozprostřeným do větších šířek převážně tvoří vysokomolekulární látky. Vznikají samovolným rozpouštěním a díky jejich termodynamické stabilitě se označují jako koloidní roztoky. Pokud jejich disperzní prostředí tvoří voda, pak je označujeme jako hydrofilní koloidní soustavy. Třetí skupinou jsou asociativní koloidy, které vznikají spojováním molekul povrchově aktivních látek v útvary koloidní velikosti. Tyto soustavy nemají kvůli své neustálé výměně molekul povrchově aktivní látky mezi disperzním prostředím a koloidní částicí pevně definované fázové rozhraní.³

Specifickým případem koloidních soustav jsou gely, které jsou schopné přecházet z kapalné formy do pevné. Jejich částice se za určitých podmínek spojují a vytvářejí pevné trojrozměrné síťové struktury.³

2.2 Kinetické vlastnosti

Působením tepelných vlivů se koloidní částice v systému pohybují neuspořádaně. Vzájemné srážky mezi částicemi a mezi částicemi a molekulami rozpouštědla ovlivňují jejich celkovou rychlost a směr pohybu. Tepelný pohyb částic popisuje střední kinetická rychlost, střední posuv a střední rychlost. V makroskopickém měřítku tyto projevy popisuje Brownův pohyb, jehož důsledkem je difúze a osmóza. Také sedimentace výrazně ovlivňuje stabilitu koloidní soustavy. Intenzita Brownova pohybu roste se zvyšující se teplotou a klesající velikostí částic.^{2,4,5}

2.2.1 Difúze

Difúze je samovolný děj, při kterém se částice pohybují z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací s cílem vyrovnat koncentrace v celé soustavě. Tento jev je zapříčiněn koncentračním gradientem, tedy rozdílem chemických potenciálů difundující látky v různých částech soustavy. Směr difúze je vždy ve směru koncentračního gradientu. I. Fickův zákon popisuje přestup hmoty ve směru difúze:

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

kde změnu látkového množství difundující látky v čase představuje dn/dt , S je plocha kolmá ke směru difúze, D je difúzní koeficient a dc/dx koncentrační gradient.

V roce 1908 odvodil Albert Einstein vztah difúzního koeficientu s koeficientem tření a absolutní teplotou:

$$D = \frac{kT}{B} \quad 2$$

kde k je Boltzmanova konstanta, T představuje termodynamickou teplotu a B koeficient tření. Tato rovnice se později začala označovat jako Einsteinova rovnice.³

2.2.2 Osmóza

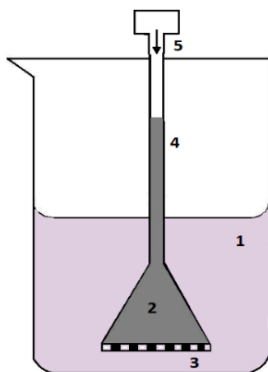
Jev nazývaný osmóza popisujeme jako samovolný průchod čistého rozpouštědla do roztoku, který je od něj oddělen přes polopropustnou membránu (propustná pouze pro rozpouštědlo). Tlak, který musí být aplikován na roztok, aby se zastavil tok rozpouštědla, se nazývá osmotický tlak π . Tento tlak je výrazně závislý na velikosti částic a jejich koncentraci.

Termodynamicky lze osmózu popsat van't Hoffovou rovnicí:

$$\pi = cRT \quad 3$$

kde c je látková koncentrace rozpuštěné látky, R je univerzální plynová konstanta a T termodynamická teplota.

Jako příklady osmózy můžeme uvést dialýzu, transport tekutin skrz buněčné membrány či osmometrii, která je také široce využívána pro určování molárních hmotností makromolekul.⁶



Obrázek 1 Měření osmotického tlaku: 1 – rozpouštědlo, 2 – disperzní systém, 3 – membrána, 4 – kapilára, 5 – působení a stanovení protitlaku

2.2.3 Sedimentace

Dějtem nazývaným sedimentace označujeme usazování částic vlivem silového pole. Jeho rychlost závisí na hmotnosti, tvaru a hustotě částic, na síle působícího pole a také na vlastnostech prostředí, ve kterém se částice nacházejí. Molekuly tvaru koule sedimentují rychleji než tyčinkové nebo protáhlé molekuly. Vlivem gravitačního pole se částice usazují na dně sloupce disperze. Proti tomuto poli však působí rušivý vliv tepelného pohybu, tudíž při ustanovení sedimentační rovnováhy se koncentrace částic ustálí podle výšky v souladu s Boltzmanovým rozdělením.^{3,6}

Proti kulovým částicím pohybujících se v kapalině pod vlivem gravitační síly F_g působí jak vztlaková síla F_{vztl} , tak i viskózní odpor F_{viz} . Toto vzájemné působení lze vyjádřit Stokesovým vztahem:

$$F_g = F_{vztl} + F_{viz} \quad 4$$

Gravitační sílu můžeme vyjádřit následovně:

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad 5$$

kde ρ je hustota rozptýlených částic, ρ_0 je hustota disperzního prostředí a g je gravitační zrychlení.³

Rovnovážnou rychlost částice v pod vlivem působení gravitačního pole popisuje následující vztah:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad 6$$

V gravitačním poli je sedimentace poměrně pomalá, ale můžeme ji podstatně urychlit v centrifuze vlivem odstředivé síly, která nahrazuje sílu gravitační.

$$F_{odstř} = m\omega x \quad 7$$

kde ω představuje úhlovou rychlost a x vzdálenost od osy otáčení. Pokud se velikost sil $F_{odstř}$ a $F_{tření}$ vyrovnají, pak pro rychlost pohybující se částice platí:

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega x}{9\eta} \quad 8$$

2.3 Optické vlastnosti

Interakce se světlem je charakteristickým chováním koloidů v praxi. Při dopadu elektromagnetického záření na koloidní soustavy dochází ke dvěma dějům, a to k pravé absorpci a rozptylu dopadajícího záření. Podle charakteru studované soustavy a vlnové délky použitého záření převládá jeden z těchto jevů.^{3,7}

2.3.1 Absorpce záření

Absorpcí záření dochází k pohlcení energetického kvanta elektromagnetického záření, což vede ke změně energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Při absorpci se tedy zvyšuje vnitřní energie molekul systému, která se přemění v tepelnou energii. Absorpci světla látkou A popisuje Lambert-Beerův zákon,

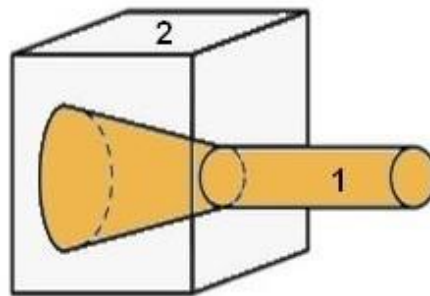
$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T = \epsilon cd \quad 9$$

kde I je intenzita prošlého záření, I_0 je intenzita dopadajícího záření, T je transmitance, ϵ je molární absorpční koeficient, který je charakteristický pro danou látku, c je molární koncentrací látky a d představuje tloušťku vrstvy vzorku – obvykle se pro měření používají 1 cm kyvety.^{3,6}

Za zmínku také stojí rezonance povrchových plazmonů, která má za následek intenzivní zbarvení nanočástic kovů. Povrchový plazmon popisujeme jako koherentní oscilace vodivostních elektronů po jejich interakci s dopadajícím elektromagnetickým zářením. Elektrony se pohybují ve stejné fázi s následující vlnou. K silné absorpci záření dochází, pokud je frekvence tohoto elektromagnetického pole v rezonanci s koherentním pohybem elektronů.

2.3.2 Rozptyl záření

Druhým optickým jevem, který probíhá v koloidních soustavách je rozptyl záření. Na rozdíl od absorpce zde nedochází při pohlcení kvanta světelné energie ke změně energetických stavů valenčních elektronů (resp. vazebných elektronů), nýbrž toto kvantum je následně náhodně vyzářeno všemi směry beze změny vlnové délky. Tento složitý jev poprvé vysvětlil John Tyndall v 17. století. Také proto po něm byl pojmenován jev, který zobrazuje efekt rozšiřujícího se paprsku procházejícího disperzním prostředím (obrázek 2).^{2,3,5}



Obrázek 2 Tyndallův jev: 1 – světelný paprsek, 2 – koloidní soustava

Rozptyl záření zahrnuje odraz, lom, ohyb a interferenci světla. V částici při něm dochází k indukci elektrického dipólu vlivem elektromagnetického pole dopadajícího záření. Mimo to také nastává částečná polarizace odraženého paprsku.

V roce 1871 anglický fyzik Rayleigh poprvé popsal rozptyl světla na koloidních částicích. Tato teorie platí pro částice, které jsou svými rozměry menší oproti vlnové délce světla, jsou nevodivé a izotropní. Rayleighův rozptyl vychází z elektrické polarizovatelnosti částic a je elastický. Tuto teorii popisuje následující rovnice (10), kde je r vzdálenost od detektoru, λ vlnová délka, α polarizabilita částice a ϵ_0 představuje permitivitu vakua.³

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_v = \frac{16\pi^4}{r^2\lambda^4} \cdot \left(-\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \quad 10$$

Těchto optických vlastností lze využít pro studium koloidních soustav, zejména pro určení velikosti koloidů. Tyto částice nelze pozorovat obyčejným optickým mikroskopem, avšak na principu rozptylu můžeme k jejich pozorování používat ultramikroskop, pro zvýšení rozlišovací schopnosti pak mikroskop elektronový nebo mikroskop atomárních sil (AFM). Dále také stojí za zmínku v současné době hojně využívaná metoda DLS, která je založena na principu dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering).³

2.4 Reologické vlastnosti

Reologie je věda zabývající se deformací a tokem hmoty způsobené vnějšími mechanickými silami. Její studie nám pomohla k ujasnění povahy koloidů. Podle způsobu chování hmoty rozlišujeme elastická, viskoelastická a plastická tělesa.³

Nejznámějším typem chování je viskoelastické, které můžeme pozorovat například u kapalin tekoucích vlivem deformujících sil. Obecně toto chování systému popisuje jedna ze základních veličin, a to viskozita. Charakterizujeme ji jako určitou míru vnitřního odporu kapaliny vůči toku. Při proudění se molekuly kapaliny vlivem působení sil přeskupují ve směru proudění. Existuje proudění laminární a turbulentní. Při laminárním se směr pohybu nemění a kapalina se pohybuje ve vrstvách. Dochází k němu především při nízkých rychlostech pohybu částic a současně při vyšších intenzitách mezimolekulové přitažlivé síly. Pokud se ale částice pohybují vyšší rychlostí a mezimolekulové interakce jsou slabé, pak mluvíme o proudění turbulentním, kdy dochází ke změnám směru pohybu částic a vznikají víry.^{3,7}

Na základě Newtonova zákona viskózního toku můžeme viskózní chování kapalin popsat vztahem:

$$F = -\eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dx} \quad 11$$

kde dv/dx představuje gradient rychlosti, η dynamický viskózní koeficient, S plochu vrstvy a F představuje sílu, která na tuto plochu působí.³

Při měření viskozity používáme přístroje nazývané viskozimetry. Dělí se na průtokové (kapilární), kuličkové a rotační viskozimetry. Lze měřit buď absolutním měřením, kdy vycházíme z Poiseuilleova zákona a měří se všechny veličiny, nebo se provádí měření relativní, kdy se výsledky srovnávají s kapalinou, u které již známe její dynamickou viskozitu.^{7,8}

Koloidní soustavy s kapalným disperzním prostředím, řadíme mezi neneutronovské kapaliny, tedy kapaliny, u nichž se změnou působící síly mění viskozita. Mnohdy se totiž chovají jinak, než čisté kapaliny, což je zapříčiněno přítomností částic disperzní fáze.³

2.5 Elektrické vlastnosti

Díky ionizaci povrchových molekul nebo adsorpci iontů na povrchu koloidních částic vzniká elektrický náboj, na němž se podílí i pH koloidní soustavy. Vlastnosti povrchu koloidů z pohledu elektrického náboje hrají velkou roli nejen z pohledu stability soustavy, ale také z pohledu chování nabitých částic v elektrickém poli.^{2,3}

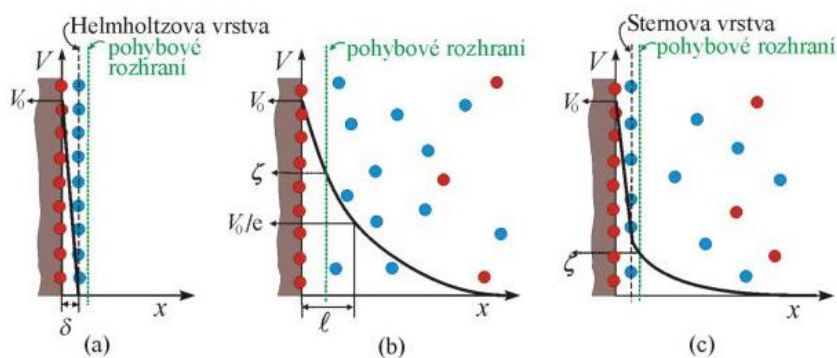
2.5.1 Elektrická dvojvrstva

Elektrická dvojvrstva je nabitá vrstva, která vzniká uspořádáním opačných nábojů v blízkosti fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím. Existence tohoto elektrického náboje na fázovém rozhraní vyvolává elektrokinetické jevy, tedy jevy, kdy se elektricky nabitě částice disperzní fáze pohybují vůči disperznímu prostředí. Příkladem těchto jevů je elektroforéza, elektroosmóza, sedimentační potenciál a potenciální proudění. Elektroforéza a elektroosmóza jsou charakteristické pohybem částic působením vnějšího elektrického pole. Pro sedimentační potenciál a potenciál proudění je naopak typický vznik elektrického pole vyvolaného mechanickým pohybem.^{3,7,9}

Jako první vypracoval model elektrické dvojvrstvy Helmholtz v roce 1879, a to na základě podobnosti s uspořádáním deskového kondenzátoru (obrázek 3). Náboj, který tvoří jednu vrstvu, je naprosto vykompenzován nábojem nabitých částic, které se nachází v druhé vrstvě.

Tuto představu později doplnili Gouy a Chapman, podle nichž je adsorbovaná na povrchu částice pouze určitá část protiiontů v tzv. vnitřní (neboli kompaktní) vrstvě a ostatní protiionty vázané elektrostatickými silami vytváří tzv. vrstvu vnější (neboli difúzní). Nicméně ani tento návrh elektrické dvojvrstvy nebyl docela správný, jelikož ionty byly aproximovány bodovými náboji a nepočítalo se zde s jejich skutečnými rozměry.

Až třetí model od Sterna zahrnoval skutečnou velikost iontů a jejich specifické interakce. Podle tohoto autora může být k iontům na povrchu částic vázán jen určitý počet protiiontů. Vrstvu, která tvoří vnitřní část elektrické dvojvrstvy a která se váže na povrch částice obzvlášť silami adsorpčními, nazýváme tzv. Sternovou vrstvou. Pokud se částice s elektrickou dvojvrstvou pohybuje proti nepohyblivému disperznímu prostředí, pohybuje se i kompaktní vrstva iontů, ale difúzní vrstva se s částicí nepohybuje. Jako pohybové rozhraní je označováno rozhraní, které odděluje pohyblivou a nepohyblivou část elektrické dvojvrstvy. Potenciál v určité vzdálenosti od povrchu částice, nazývaný elektrokinetický potenciál neboli ζ -potenciál, zodpovídá za interakci této částice s vnějším elektrickým polem, tedy za elektrokinetické jevy.^{3,5,10}



Obrázek 3 Modely elektrické dvojvrstvy: a) Helmholtzův model, b) Gouyův-Chapmanův model, c) Sternův model¹⁰

3 Nanočástice stříbra

Nanotechnologie, jako relativně mladá vědní oblast, se v dnešní době dynamicky rozvíjí. Jak už předpona nano- napovídá, hovoříme o studii materiálů, jejichž struktury se pohybují v rozměrech nanometrů – od 1 nm do 100 nm. Zájem o tyto částice vyvolaly především jejich jedinečné elektrické, optické, katalytické či biologické vlastnosti, které vyplývají zejména z obrovské plochy fázového rozhraní, kterou částice v porovnání ke své velikosti vytvářejí.

V současnosti jsou poměrně hojně studovány nanokompozity, jelikož vykazují vlastnosti, kterými tradiční materiály neoplývají. Obzvláště kompozitní materiály obsahující nanočástice stříbra jsou intenzivně studovány díky své antibakteriální aktivitě a prakticky nulové rezistenci, kterou vůči nim bakterie vytvářejí.¹¹

Nanočástice stříbra (AgNPs) představují jeden z nejlépe prostudovaných systémů v oblasti nanotechnologie. I když stříbro je známé jako stříbrolesklý kov, vodné disperze nanočástic stříbra se vyznačují zlatavou barvou. Tyto nanočástice patří do lyofobní skupiny koloidních soustav. Podle jejich velikosti a morfologie, které závisí na metodě přípravy, lze ovlivnit aplikace nanočástic v praxi, protože podle nich se mění i jejich fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti.¹²

3.1 Vlastnosti nanočástic stříbra

Obecně nanočástice stříbra dosahující velikosti do 100 nm jsou tvořeny 15 – 20 000 atomy stříbra. Tyto částice vykazují obdivuhodné vlastnosti, díky nimž se těší širokému spektru využití. Mluvíme o vlastnostech, jako je morfologie povrchu, biologické vlastnosti, chemická stabilita, optické vlastnosti, velikostní distribuce částic, katalytická aktivita anebo vodivost.^{13,14}

Mezi nejvýznamnější vlastnost nanočástic stříbra řadíme jejich antibakteriální aktivitu, která je využívána jak v biomedicínských aplikacích, tak i v řadě produktů do domácnosti, v kosmetice nebo k čištění vzduchu a vody. Tyto vlastnosti jsou závislé na velikosti a morfologii částic. Čím jsou částice menší, tím vzrůstají jejich antibakteriální účinky. Větší nanočástice už totiž nedokážou tak dobře procházet buněčnou stěnou. Dále jsou tyto účinky závislé na iontové síle, iontovém složení a pH roztoku.^{15,16}

AgNPs také vykazují vysokou míru antimikrobiální a baktericidní aktivity vůči gram-pozitivním, gram-negativním a multirezistivním bakteriím, jako je například *Staphylococcus aureus*. Tyto vlastnosti najdou využití v medicíně k prevenci kolonizace bakterií na proteázách, katétrech,

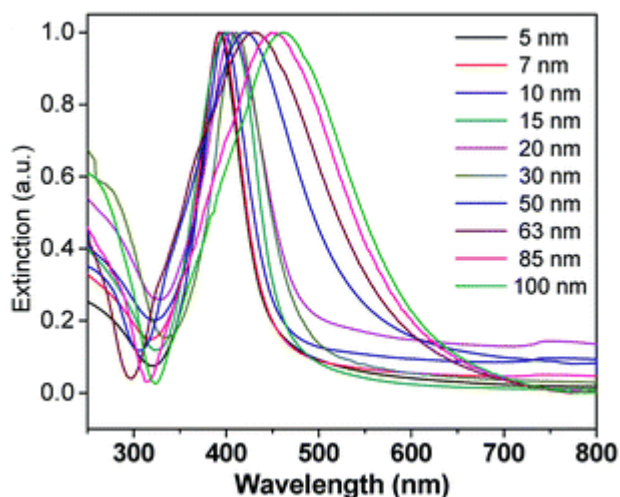
cévních štěpech, k redukci infekcí při léčbě ran a popálenin, dále v zubním lékařství, v textilních materiálech k eliminaci bakterií a k výrobě chirurgických nití, antibakteriálních obvazů, oblečení nebo k dezinfekci vody. Optimální velikostí koloidních částic pro nejefektivnější ničení bakterií se nachází v rozmezí 1-10 nm a jako optimální koncentrace se uvádí hodnota 3-22 ppm, která by měla být schopna usmrtit 500 kolonií bakterií za 85 minut.^{11,17}

Rozhodně však stojí za zmínku, že po opakované expozici, kvůli rezistenci bakterií, nanočástice stříbra ztrácí svou efektivitu. Studie, která toto popisuje, prováděla experiment na bakteriálních kmenech *E. coli* a *P. aeruginosa*. Příčinou rezistence bakterií je produkce proteinu flagellinu bakteriálním bičíkem. Tento protein způsobuje agregaci nanočástic a tím i potlačuje antibakteriální účinek vůči gram-negativním bakteriím.¹⁵

Nanočástice stříbra projevují velký toxický efekt nejen vůči bakteriím, ale také vůči houbám, virům a řasám, a proto je nutné brát ohled na jeho dopad na životní prostředí. Stejně tak mohou nanočástice Ag vykazovat cytotoxicitu vůči lidským buňkám. Nadměrné užívání koloidního stříbra může způsobit argyrii, což je onemocnění, při kterém dochází ke zmodrání kůže, očí a sliznic. Karcinogenní bujení nebo i smrt může způsobit požití už jen malého množství stříbrných solí. Pro člověka se letální dávka stříbra pohybuje v intervalu 1,3-6,2 g v závislosti na tělesné hmotnosti. Nejvyšší povolený denní příjem stříbra ve stravě činí 27-70 μg .¹⁸

Podle *in vitro* testů projevují AgNPs cytotoxicitu založenou na indukci reaktivních forem kyslíku (ROS). Jejich cytotoxicita a genotoxicita je ovlivněna jejich velikostí, koncentrací a době expozice. Vystavením působení nanočástic stříbra dochází ke snížení glutathionu (GSH), vzrůstu hladin ROS, peroxidaci lipidů a zvýšení exprese genů reagujících na ROS. To vše vede k poškození DNA, nekróze a apoptóze. Při několika málo testech toxikologie *in vivo* bylo zaznamenáno reprodukční selhání, vývojové vady a morfologické deformace vnitřních orgánů.^{19,20}

Co se týče optických vlastností, u koloidních částic ušlechtilých kovů je charakteristická přítomnost silného absorpčního pásu, známého také jako povrchová plasmonová rezonance. Tento jev nastává, pokud se frekvence dopadajících fotonů rovná vlastní frekvenci vodivostních elektronů na povrchu částice. Dochází tak k rezonanci a silné absorpci záření. Pro nanočástice stříbra nastává rezonance ve viditelné oblasti spektra, z tohoto důvodu jsou vodné disperze stříbra barevné. Tvar a poloha pásu povrchové plasmonové rezonance jsou závislé na tvaru a velikosti částic, stupni jejich vzájemných interakcí a na dielektrických vlastnostech příslušného kovu a okolí částice. Díky tomuto jevu můžeme využít částice stříbra jako biosenzory. Jsou schopny zaznamenat velké množství bílkovin, což může být použito k detekci nejrůznějších abnormalit v lidském těle a k diagnostice mnoha onemocnění včetně rakoviny.²¹⁻²⁴



Obrázek 4 UV/VIS spektrum nanočástic stříbra různých velikostí ¹²

Díky svému velkému specifickému povrchu se nanočástice stříbra používají rovněž ke katalýze. Běžně se kovové koloidní disperze využívají jako redukční katalyzátory, výjimečně jako katalyzátory oxidační. Mezi tyto výjimky patří stříbro, které se jako oxidační katalyzátor používá často, například přípravou ethylenoxidu z ethylenu. Obrovský vliv na katalytické vlastnosti kovových materiálů má jejich velikost. Menší nanočástice stříbra vykazují lepší katalytickou aktivitu díky většímu specifickému povrchu. Také morfologie hraje v katalýze důležitou roli. AgNPs ve tvaru krychlíček projevují nejvyšší katalytické vlastnosti při oxidaci styrenu oproti částicím sférickým nebo částicím ve tvaru kolmého trojúhelníku.^{25–27}

Stejně jako jiné částice kovů mohou být nanočástice stříbra využity jak v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii (SERS), tak v povrchem zesílené rezonanční Ramanově spektroskopii (SERRS). Tyto metody s vysokou citlivostí slouží ke studiu organických molekul a biologicky významných látek. Laserem rozmělněné kovové koloidní částice jsou chemicky čisté a vhodné v oblasti SERS, jelikož přítomnost zbytkových iontů na povrchu těchto částic výrazně ovlivňuje jejich stabilitu, absorpční procesy i reprodukovatelnost měření. S využitím optických vlastností lze nanočástice stříbra použít i v optoelektronice a nanosenzorech.^{28,29}

3.2 Příprava nanočástic stříbra

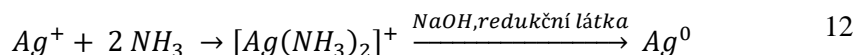
Obecně se koloidní soustavy mohou připravit dvěma druhy metod. První jsou metody kondenzační (bottom up), u kterých se seskupují atomy či molekuly za vzniku požadovaného koloidního systému. Z hlediska regulace velikosti částic jsou vhodnější. Druhým způsobem syntézy koloidních soustav jsou metody dispergační (top down), u kterých se velké částice dispergují na malé pomocí mechanických mlýnů, ultrazvuku, elektrického rozprašovače či laseru.^{3,9}

U nanočástic stříbra převládají metody kondenzační. Způsob přípravy má velký vliv na jejich vlastnosti, a to především na jejich velikost a tvar. Nejčastěji jsou připravovány redukcí stříbrné soli z roztoku, kde může být morfologie částice výrazně ovlivněna výběrem redukčního nebo stabilizačního činidla. Dále mají vliv na kvalitu připravených částic podmínky reakce, hlavně pH reakce, reakční teplota a poměr reaktantů.^{11,25,29}

Kondenzace lze provést buď fyzikálními metodami anebo chemickými reakcemi. Fyzikální kondenzační postupy jsou založeny na změně rozpustnosti látek. Přípravu většího počtu koloidních soustav různého chemického složení však umožňují chemické postupy.^{3,4}

V případě nanočástic stříbra nejčastěji využíváme chemickou redukci anorganickými i organickými látkami. Jako výchozí látku se běžně volí dusičnan stříbrný, který se převádí na kationt diamin stříbrný přidávkem amoniaku. Z anorganických látek se k redukci využívá tetrahydridoboritan sodný nebo vodík, z organických látek se používá kyselina askorbová, citrát sodný a cukry. Jako stabilizační činidlo je možné přidat například Tween 80, CTAC nebo SDS.³⁰

Nejjednodušším a nejtypičtějším příkladem této chemické redukce je Tollensova syntéza, kdy se stříbro redukuje z diaminstříbrného komplexu v alkalickém prostředí pomocí maltózy, glukózy či jiných redukujících cukrů. Použitím silnějších redukujících cukrů (aldosy) jsou vytvářeny menší nanočástice. Obecně slabšími redukčními cukry jsou ketosy. Tímto postupem lze získat nanočástice o velikosti 25-450 nm. Využitím maltózy můžeme získat 25 nm částice, které vykazují vysokou antimikrobiální a baktericidní aktivitu.^{11,30,31}



Dalším příkladem kondenzačních metod s využitím redukčního anorganického činidla je příprava AgNPs pomocí redukce dusičnanu stříbrného borohydridem sodným. Touto metodou vznikají nanočástice s velikostí 5-20 nm. Díky vyšší stabilitě (stabilní až několik měsíců) se takto připravené částice stříbra využívají v experimentech povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie (SERS).³¹

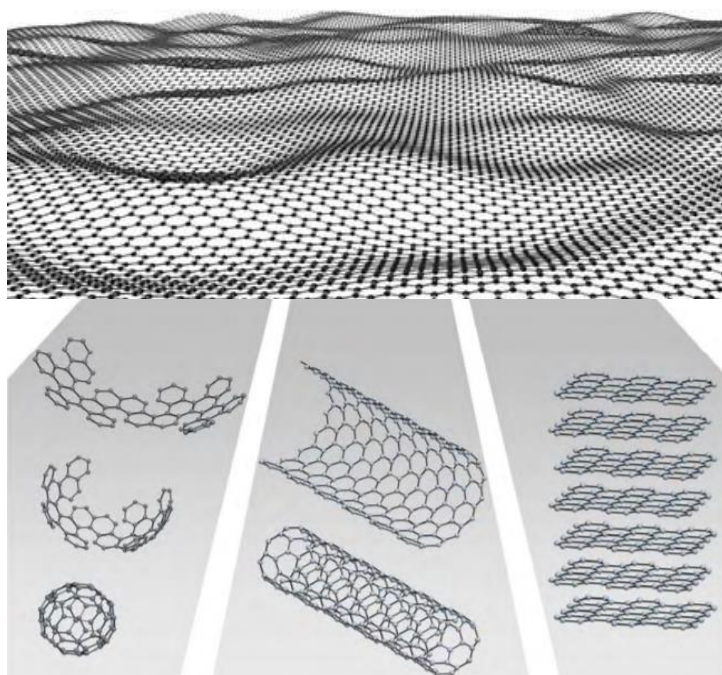
U dispergačních metod se využívá mechanické síly (mlýny), tepelného či chemického působení. Těmito faktory se naruší struktura objemového materiálu a vznikne menší částice. Je však obtížné touto metodou kontrolovat velikost a tvar vznikajících částic. Pro snadnější přípravu jsou aplikovány prekurzory. Mezi dispergační metody řadíme laserovou ablaci, při níž je na prekurzor soustředěn paprsek pulzního laseru. Dochází tak k lokálnímu přehřátí vzorku až nad teplotu 1300 K, což má za následek odtrhávání částic na povrchu vzorku. Výsledkem jsou velmi čisté částice bez zbytkového chemického činidla. Dále lze rozklad prekurzoru uskutečnit pomocí ultrazvuku, elektrického proudu a gama nebo UV záření.^{3,4,32}

Anizometrické nanočástice stříbra, u nichž převládá jeden nebo dva z jejich rozměrů (mohou se lišit o několik řádů) a mezi něž patří například tyčinky, destičky nebo lamely, lze připravit dvěma způsoby. Prvním způsobem je přímá jednostupňová metoda umožňující kontrolovat směr růstu vznikajících částic použitím surfaktantů. Druhou možností představuje dvoustupňová metoda, při níž vznikají malé kulovité částice. Ty pak rostou do větších částic s požadovaným tvarem. Lze tak docílit částic o různé velikosti a tvaru pomocí různých stabilizátorů, redukčních činidel a změnou jejich koncentrací, dále změnou pH, zvýšením či snížením teploty či působením záření.^{33,34}

4 Grafen

Grafen patří mezi nanoalotropy uhlíku a je „základním stavebním kamenem“ nanotrubiček, fullerenu i grafitu samotného. Je tvořen vrstvou atomů uhlíku, které jsou uspořádány do vrcholů pravidelných šestiúhelníků, plynule na sebe navazující, bez přítomnosti defektů. Navzdory tomu, že jej řadíme mezi dvoudimenzionální (2D) krystaly, nepředstavuje zcela rovný plát, nýbrž spíše vlnící se síť. Toto jemné vlnění ve třetím rozměru struktury, které dosahuje velikosti maximálně 1 nm, způsobuje potlačení vibrací a následné snížení celkové energie systému. Třetí dimenze, výška, se považuje za irelevantní.³⁵

Poprvé byl termín grafen použit v roce 1986 Hannsem-Peterem Boehmem. Už ve 40. letech 20. století naznačovala série výzkumů, že pokud se tyto jednotlivé vrstvy, které jsou v grafitu spojeny van der Waalsovými silami, izolují, mohou vykazovat výjimečné elektronické vlastnosti. Avšak až roku 2004 byl grafen připraven mikromechanickou exfoliací a publikován v časopise Science Geimem a Novoselovem, kteří za toto znovuobjevení grafenu získali v roce 2010 Nobelovu cenu za fyziku.^{36,37}



Obrázek 5 Struktura grafenu, „základního kamene“ fullerenu, nanotrubiček i grafitu^{38,39}

4.1 Vlastnosti grafenu

Grafen je jedinečný v mnoha ohledech. Díky své velké síle v tahu patří mezi nejpevnější materiály na světě. Na roztržení grafenu je nutné vyvinout sílu $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Grafenová membrána vykazuje vysokou hodnotu Youngova modulu pružnosti v tahu kolem 1 TPa, což platí pro grafen v ryzí formě i pro CVD grafen (Chemical Vapor Deposition). Tloušťka monovrstvy je rovna v průměru jednomu atomu uhlíku. Velkou výhodou je také jeho poměr hmotnost/plocha, který se rovná $0,77 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$.^{40,41}

Ve své podstatě je grafen polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu. Nevidaná je pohyblivost elektronů v jeho krystalové struktuře. Už při pokojové teplotě dosahuje pohyblivost elektronů nejvyšších známých hodnot $15\,000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ až $200\,000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, přičemž nezávisí na teplotě od $263 \text{ }^\circ\text{C}$ do $173 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro srovnání tyto hodnoty 450krát převyšují pohyblivost elektronů mědi. Díky těmto vlastnostem je grafenu předpovídán velký přínos v oblasti elektroniky.^{39,42,43}

Nepochybně stojí za zmínku fotokonduktivita a kvantový Hallův efekt, které grafen vykazuje. Kvantový Hallův efekt je jev, při kterém dochází ke vzniku elektrického pole při působení elektrického a magnetického pole. Vzniká tak napětí mezi zformovaným kladným a záporným pólem. Je pozoruhodné, že tento jev probíhá u grafenu při pokojové teplotě, avšak při vysoké hodnotě magnetické indukce 45 T .^{44,45}

Ohledně optických vlastností, grafen je téměř transparentní, propouští $97,7 \%$ světla. Kdybychom jej suspendovali ve vodě, byl by bezbarvý. V tomto směru má potenciální využití například jako filtry nebo modulátory.⁴⁶

4.2 Deriváty grafenu

Deriváty grafenu mohou být připraveny jeho funkcionalizací, kdy hlavním cílem této přípravy je pozměnění vlastností grafenu pro budoucí aplikace. Řadí se zde například deriváty grafan, grafen oxid, fluorografen či kyanografen.

Grafan představuje hydrogenovaný derivát grafenu. Na každý atom uhlíku váže jeden atom vodíku, což má za následek snížení hydrofobicity. Dále je hydrogenace grafenu zodpovědná za změny elektronických a mechanických vlastností. Grafan je izolantem, ale částečnou hydrogenací můžeme také regulovat šířku zakázaného pásu a získat tak magnetický polovodič.^{47,48}

Další ze skupiny derivátů grafenu, grafen oxid, má svůj povrch náhodně pokrytý kyslíkatými skupinami, čímž se mění hybridizace z sp^2 na sp^3 . Tato změna má za následek snížení vodivosti, ale také vylepšení mechanických vlastností – vykazuje větší plasticitu. Zajímavá je jeho vlastnost fluorescence, díky níž nachází využití v optických aplikacích. ^{49,50}

Fluorografen má atom fluoru na rozdíl od grafen oxidu navázán na každý uhlíkový atom ve struktuře. Dochází tak ke změně hybridizace na uhlíkových atomech na sp^3 . Tento derivát je tedy oproti grafenu skvělým vodičem tepla i elektrického proudu a považuje se za nejtenčí izolant na světě. Dá se také využít na přípravu dalších grafenových derivátů, například kyanografenu, grafen oxidu či grafenové kyseliny. ^{50,51}

Grafen s rovnoměrně navázanými kyanoskupinami nazýváme kyanografen. Díky snížení šířky zakázaného pásu se využívá jako polovodič. Jeho reaktivita se touto funkcionalizací také zvýšila, tudíž se může také použít k přípravě dalších látek, jako je grafenová kyselina či aminy. ^{52,53}

5 Fotokatalýza

Fotokatalýza je proces urychlující chemickou reakci působením světla na fotokatalyzátor. Fotokatalyzátor je materiál, jenž po ozáření světlem o stejné nebo vyšší energii, než je energie zakázaného pásu, funguje jako reaktor využívající získanou energii k degradaci chemických látek. K jeho aktivaci se při fotokatalytických reakcích využívá světelného záření s vhodnou vlnovou délkou, po aktivaci následně urychluje chemické reakce vlastní interakcí se substrátem v základním nebo excitovaném stavu, anebo s primárním fotoproduktem. Světelné záření se může nacházet v UV nebo Vis oblasti podle požadavků a vlastností fotokatalyzátoru. Během těchto reakcí dochází k přenosu elektronů mezi reagujícími částicemi, tudíž na povrchu fotokatalyzátoru probíhá současně oxidační a redukční reakce. Nejznámějším příkladem fotokatalytických účinků je rozklad barvy na světle, kdy se rozloží její organické složky a barva zkřídovává.⁵⁴

V praxi lze fotokatalytické procesy využít v mnoha oblastech, jak v průmyslu, potravinářství, tak i v běžném životě. V průmyslu se například používá fotokatalyzátor na bázi nanočástic TiO_2 při čištění vody znečištěné ropou, kdy se přítomné uhlovodíky za působení UV záření rozloží na vodu a oxid uhličitý. Elektroprůmysl využívá fotokatalýzu k odstraňování otisků prstů z citlivých elektronických a optických zařízení. Dále mají fotokatalyzátory svou roli ve zdravotnictví a potravinářství ve formě tenkých nátěrů, které mají po aplikaci samo dezinfekční vlastnosti. Využívají se i k dezinfekci vody nebo se s nimi setkáváme v běžném životě ve formě tenké vrstvy na samočisticím skle, což představuje například sklo do brýlí, které se nemlíží.⁵⁵

Současným trendem je možnost využití fotokatalyzátorů pro čištění vod a ovzduší od znečišťujících škodlivých látek. Fotokatalytickou degradací můžeme rozložit široké spektrum organických látek jako jsou například barviva, alkoholy nebo i pesticidy a herbicidy. Degradace organických barviv také umožňuje přesný popis průběhu fotochemické reakce.

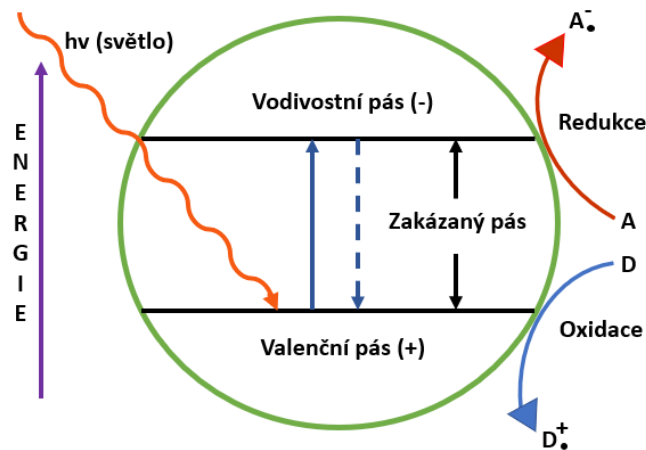
Krystalické látky mají atomy tak těsně u sebe, že jejich valenční elektrony tvoří jednotný energetický systém elektronů, tedy pásy. Typické pásy mají šířku několika elektron voltů (eV). Jako valenční pás se označuje nejvyšší zaplněný energetický pás, zatímco nejnižší neobsazený energetický pás se označuje jako vodivostní pás. V pevné látce může elektron nabývat pouze těch energií, které jsou uvnitř jednotlivých pásů. Tyto pásy jsou odděleny intervalem energií, jež nemůže žádný elektron dosáhnout, a nazýváme jej zakázaným pásem. Šířka zakázaného pásu mezi nejvyšší obsazenou hladinou a nejnižší neobsazenou hladinou je jeden z nejdůležitějších parametrů, podle kterého se látky dělí na izolanty, vodiče a polovodiče.

U izolantů je valenční pás zcela zaplněn a jejich zakázaný pás je tak široký (většinou nad 5 eV), že elektrony nemohou být dostatečně aktivovány, aby došlo k jejich přesunu do vyšší energetické hladiny. Po přiložení elektrického napětí tak izolátory nemohou vést elektrický proud ani při vysokých teplotách.

Vodiče mohou vést elektrický proud ve dvou případech. Pokud je valenční pás zaplněn jen z části a po přiložení elektrického napětí elektrony mohou přecházet na vodivostní pás. Anebo pak ve druhém případě, kdy je sice valenční pás zcela zaplněn, ale překrývá se s vodivostním pásem, takže elektrony mohou přecházet na vyšší energetickou hladinu. Mezi vodiče řadíme nejčastěji kovy.

A nakonec se dostáváme k polovodičům, u nichž je zakázaný pás široký 1 až 3 eV. Aby polovodič mohl vést elektrický proud, musí dojít k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního. Toho lze docílit dodáním tepla nebo světla. Polovodičové materiály se zakázaným pásem o šíři 3 až 3,5 eV mohou elektrické vodivosti dosáhnout přidáním vhodného prvku, čímž vzniká tzv. příměsový vodič, který se dělí na typ n a typ p , podle toho, zda je příměs donorem nebo akceptorem elektronů.

Jako vhodné fotokatalyzátory se ukázaly polovodiče. Schéma principu fotokatalýzy je znázorněno na obrázku 6. Pokud je energie excitačního fotonu (záření) větší, než je energie zakázaného pásu polovodiče, polovodič (fotokatalyzátor) tento foton absorbuje a dochází tak k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního. Současně dochází ke vzniku díry ve valenčním pásu, čímž je vygenerován pár elektron-díra. V přítomnosti vhodného donoru (D) nebo akceptoru (A), jenž by zachytil elektron či díru, probíhá redoxní reakce. K popisu těchto reakcí je zapotřebí znát velikosti a pozice zakázaných pásů použitých polovodičů. Jestliže potenciál spodního okraje vodivostního pásu je větší než redukční potenciál redukovaných částic, pak probíhá redukce. V případě, kdy je však potenciál horního okraje valenčního pásu nižší než velikost oxidačního potenciálu oxidovaných částic, probíhá oxidace.⁵⁶



Obrázek 6 Princip fotokatalýzy

Při fotokatalytických procesech je nežádoucí rekombinace elektron-děrových párů, protože tento děj konkuruje přenosu náboje k adsorbovaným částicím a snižuje tak účinnost fotokatalytické degradace. Dochází při něm k uvolnění energie do okolí ve formě tepla. Může k ní docházet na povrchu i v objemu polovodiče. Rekombinace může být omezena malou velikostí částic (velkým povrchem katalyzátoru) a použitím vhodného dopantu.⁵⁷

5.1 Fotokatalýza pomocí kompozitu Ag@grafen

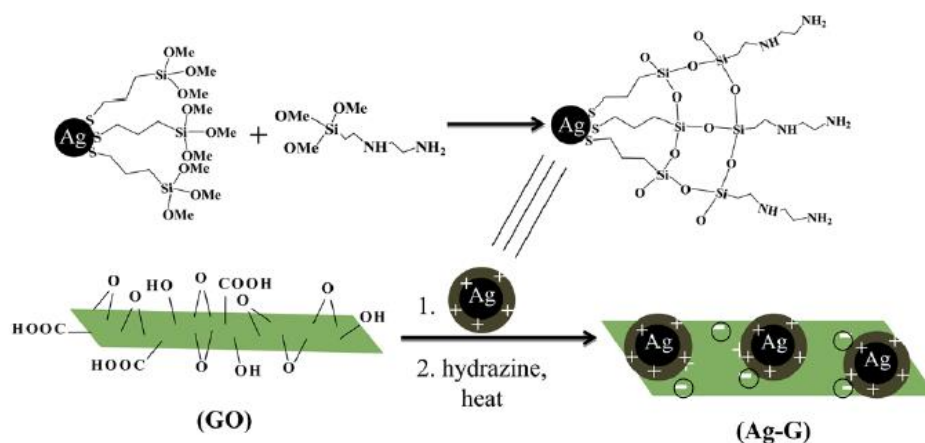
5.1.1 Kompozity nanočástic stříbra a grafenu

Nanokompozity jsou materiály složené alespoň ze dvou složek, z nichž minimálně jedna má nanometrové rozměry. Grafen lze využít jako substrát (matrice) k depozici nanočástic, čímž zabráníme agregaci, při té totiž dochází ke ztrátě typických vlastností a k synergickému působení obou složek vlivem zmenšování celkového povrchu. Kompozity obsahující nanočástice stříbra jsou typické pro svou antibakteriální vlastnost, dále však vykazují také katalytické účinky a ve formě substrátu mohou být využity například jako syntetické nebo přírodní polymery.⁵⁸⁻⁶⁰

Z uhlíkových nanostruktur lze použít na přípravu nanokompozitu Ag@grafen jak uhlíkové nanotrubičky, uhlíkové kvantové tečky, grafen oxid, tak i kyanografen. Kompozit lze z kyanografenu a stříbra připravit například pomocí mezivrstvy polymeru PDDA, který se díky svému kladnému náboji elektrostatickými silami váže na povrch grafenu a následně pak také díky elektrostatické interakci na sebe pevně váže záporně nabitě nanočástice stříbra.⁶¹

Tyto nanokompozity lze syntetizovat pomocí grafenu (GO) za použití praktické fotochemické funkcionizace stříbra. Fotoimpregnací může být GO funkcionizován AgNPs redukcí dusičnanu stříbrného na suspenzi GO v ethanolu za použití UV-C ozáření. Získáme tak AgNPs-GO, kde jsou nanočástice stříbra o velikosti v průměru 10-15 nm homogenně ukotveny na grafenových vrstvách. Tato metoda fotoredukce použitá pro funkcionizaci je praktická, netoxická a ekonomická bez nutnosti dalších chemických redukčních činidel.⁶²

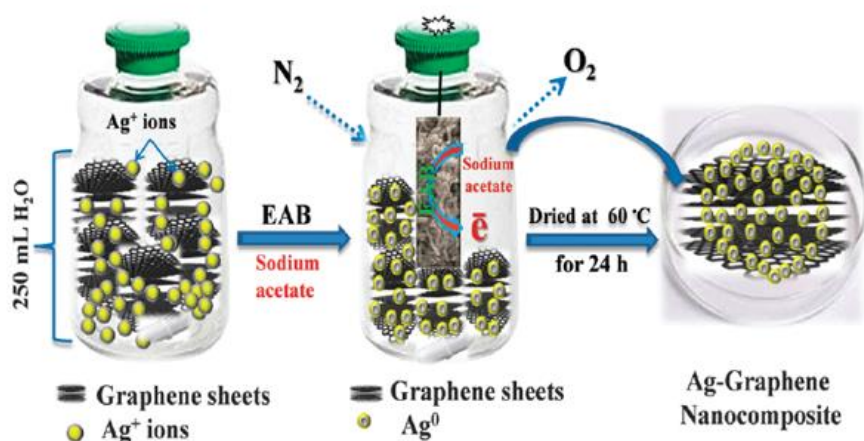
Salam *et al.* uvedli další způsob přípravy kompozitu na bázi grafenu. Celý postup je znázorněn na obrázku 7. Za stálého míchání vodného roztoku nanočástic stříbra s roztokem GO jsou kationty AgNPs připojeny k aniontovému povrchu GO elektrostatickou interakcí. Kromě toho se nukleofilním útokem aminových skupin, které jsou přítomny na povrchu stříbra, tvoří kovalentní vazby s epoxidovými skupinami GO. Pak je GO redukován hydrazinem na grafen. Tento kompozit lze využít jako katalyzátor, je na vzduchu stabilní, levný, snadno se připravuje a lze jej snadno a bez problémů pětikrát obnovit a znovu použít bez významného snížení katalytické aktivity.⁶³



Obrázek 7 Syntéza kompozitu Ag@grafen⁶³

Nanokompozit složený z nanočástic stříbra a redukovaných vrstev grafenu oxidu lze dle Menga *et al.* syntetizovat jednostupňovou hydrotermální metodou za použití glukózy jako redukčního činidla. Analýza vzniklých kompozitů Ag-rGO ukázala silnou interakci mezi AgNPs a redukovanými oxidy grafenu (rGO). Distribuce AgNPs o velikosti v rozmezí 15-165 nm je poměrně rovnoměrná.⁶⁴

Pokud hledáme jednoduchý, jednokrokový, ekologický postup s nízkými náklady a bez použití povrchově aktivní látky, můžeme uvést například biogenní syntézu nanokompozitu Ag@grafen pomocí elektrochemicky aktivního biofilmu (EAB). Ten v tomto postupu slouží k redukcí stříbra na grafenu. EAB poskytuje přebytek elektronů biologickým rozkladem octanu sodného a tyto elektrony pomáhají nanočásticím stříbra ukotvit se na povrchu grafenu. Celý postup této metody probíhá v reakční lahvi a je znázorněn na obrázku 8. Výsledkem jsou tak stabilní nanokompozity s využitím v optoelektronických zařízeních, fotoelektrodách i v efektivní fotodegradaci organických polutantů. Výhodou této metody je, že nevyžaduje vnější vstup energie nebo dráždivé chemikálie, což činí tuto syntézu účinnou a docela užitečnou.⁶⁵



Obrázek 8 Model biogenní syntézy nanokompozitu pomocí EAB⁶⁵

5.1.2 Ag@grafen jako fotokatalyzátor

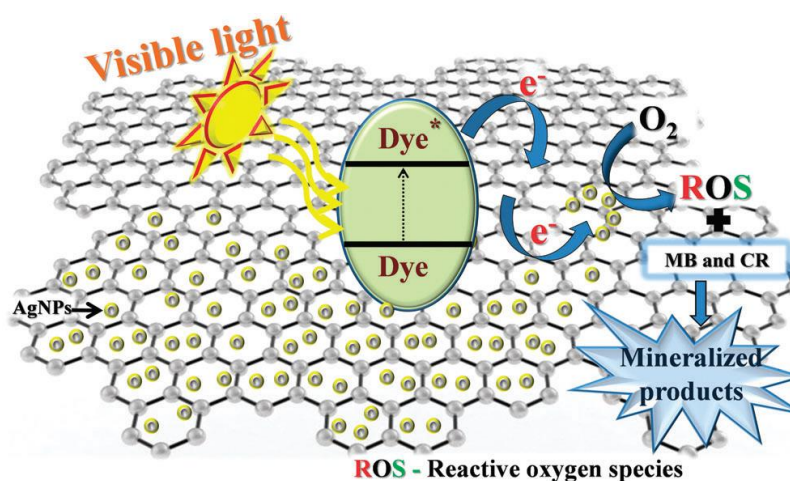
K určení fotokatalytické aktivity se často využívá degradace organických barviv, jako jsou methylenová modř, Kongo červen, methylovanž, rhodamin B nebo indigokarmín. Využívají se z toho důvodu, že je možné určit stupeň jejich rozkladu pomocí UV-VIS spektroskopie, kdy se měří jejich absorpce. Navíc má degradace škodlivých organických látek potenciální praktické využití.

Fotokatalytická degradace škodlivých znečišťujících látek se postupně stala pro čištění vody a vzduchu významným procesem. Tento proces má schopnost rozkládat škodlivé látky na neškodné přímo ze zdroje kontaminantu při ozáření viditelným světlem. Pro praktické využití jsou však zapotřebí vysoce účinné fotokatalyzátory. Kovy, jako je zlato (Au) nebo stříbro (Ag), jsou pozoruhodnými kokatalyzátorovými materiály pro fotokatalýzu díky své výrazné povrchové plasmonové rezonanci.^{66,67}

Grafen, dvourozměrný (2D) materiál na bázi uhlíku, je široce používán pro podporu katalyzátoru ve fotokatalytických procesech kvůli jeho velké ploše povrchu, vysoké pohyblivosti elektronů při pokojové teplotě, značné tepelné vodivosti a šířce vrstvy v rozměrech desetin nanometrů.⁶⁸

Při fotokatalýze za ozáření viditelným světlem se tvoří reaktivní druhy kyslíku (ROS), jako je například radikál superoxidu (O_2^{\bullet}), radikál hydroxyly ($\bullet OH$) a peroxid vodíku (H_2O_2), které se formují in situ a iniciují aktivitu fotodegradace. Tyto radikály jsou produkovány fotokatalytickou redukcí kyslíku a oxidací vody.⁶⁹⁻⁷¹

Obrázek 9 představuje přenos elektronů mechanismem fotoindukovaného oddělení náboje, migrace a fotodegradačního procesu pod viditelným světelným zářením. V přítomnosti viditelného záření může barvivo působit jako fotosenzibilátor, látka iniciující fotochemickou reakci, a excitované elektrony jsou vpraveny na povrch grafenu (akceptor elektronů). Současně při tomto procesu dochází k degradaci barviva nebo k jeho rozkladu absorbovaným kyslíkem. Vpravené elektrony na grafenový povrch se mohou následně přesunout na nanočástice stříbra (AgNPs), čímž se výhradně oddělí barvivo a elektrony, což zpomalí rekombinační proces. Kromě toho grafen významně zlepšuje přenos a separaci fotogenerovaných elektronů díky vysoké pohyblivosti elektronů na jeho povrchu při pokojové teplotě. Díky tomu je grafen akceptorem elektronů a tzv. dálnicí pro elektronový transport v kompozitu fotokatalytického systému. Pokles akumulace elektronů na povrchu grafenu evidentně zlepšil nepřetržitý přenos elektronů z barviva na grafen. Dále může ozařování vyvolat tvorbu volných radikálů ($\cdot\text{OH}$) v roztoku, které snadněji oxidují barvivo. Jelikož jsou AgNPs elektronovým mediátorem pro oddělování náboje, povrch absorbovaného kyslíku může navíc zachytit elektrony od AgNPs a tvořit různé ROS, a tak se provedení fotodegradace velmi zlepší. Obecně je tedy nejprve barvivo excitováno, což následuje přenos elektronu z barviva na grafen. Poté se elektron dále přesouvá na nanočástice stříbra a je uvězněn kyslíkem pro výrobu různých ROS.^{62,72–77}

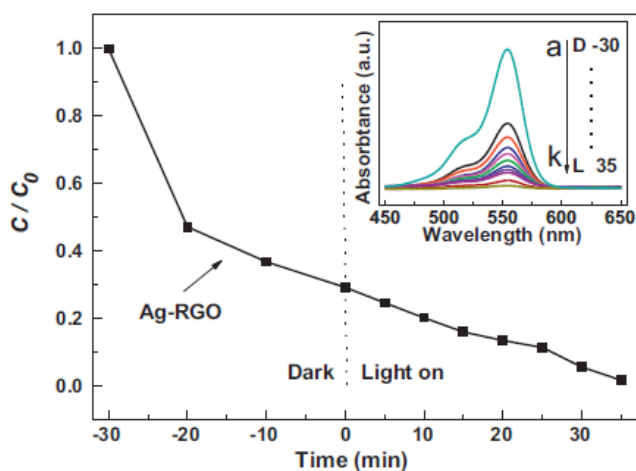


Obrázek 9 Mechanismus fotosenzitizované degradace barviv přes kompozit Ag@grafen při ozáření viditelným světlem⁶⁵

Vyšší fotokatalytickou aktivitu nanokompozitu Ag@grafen lze připsat vysoké adsorpční schopnosti barviva, silné π - π interakci s chromoforickými skupinami barviva, efektivnímu fotocitlivému vpravení elektronů a zpomalené rekombinaci elektronů. Výše uvedené vlastnosti dělají z nanokompozitu Ag@grafen dobrý fotokatalyzátor pro degradaci organických polutantů.⁷⁶⁻⁷⁸

Výše zmíněné přípravy nanokompozitu vedly k produktům, u kterých byly zkoumány také fotokatalytické vlastnosti. U kompozitu připraveného fotochemickou funkcionalizací stříbra byla hodnocena jeho fotokatalytická aktivita pomocí fotodegradace dvou barviv, a to rhodaminu B a indigokarmínu, za ozáření viditelným světlem. Rychlosti fotokatalytického rozkladu těchto barviv však byly velmi nízké, a to z důvodu silné adsorpce barviv na kompozit. U rhodaminu B byla uvedená rychlostní konstanta rovna $0,46 \text{ min}^{-1}$ a u indigokarmínu $0,001 \text{ min}^{-1}$.⁶²

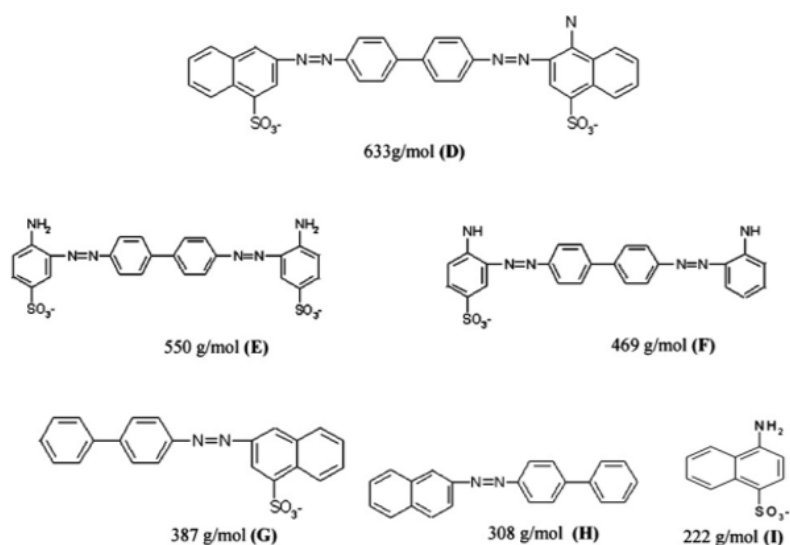
U již zmíněného kompozitu složeného z nanočástic stříbra a redukováných vrstev grafen oxidu připraveného podle studie Menga *et al.* byla jeho katalytická aktivita testována také pomocí fotodegradace barviva rhodamin B (RhB) za ozáření viditelným světlem. Na obrázku 10 vidíme jeho vyhodnocení v podobě grafu závislosti koncentrace RhB (C je koncentrace barviva v čase t a C_0 je původní koncentrace barviva v roztoku) na čase a v pravém horním rohu jsou znázorněna absorpční spektra RhB v reálném čase. Po 30 minutách míchání roztoku barviva s kompozitem ve tmě došlo k absorpci barviva na kompozit, kdy koncentrace RhB klesla z 65 % na 29 %. Od tohoto bodu byl systém vystaven záření viditelného světla. Již po 35 minutách po ozáření klesla koncentrace barviva až na 1,5 %. Výsledky tak ukazují, že je tento kompozit slibným kandidátem jako fotokatalyzátor pro fotodegradaci polutantu RhB.⁶⁴



Obrázek 10 Závislost koncentrace RhB na čase a absorpční spektra RhB⁶⁴

Fotokatalytická aktivita nanokompozitu, který vznikl biogenní syntézou za pomoci elektrochemicky aktivního biofilmu, byla testována fotodegradací methylenové modři (MB) a Kongo červeně (CR) při ozáření viditelným světlem. V přítomnosti kompozitu intenzita absorbance postupně klesala se zvyšující se reakční dobou, přičemž přibližně 65 % MB a 90 % CR bylo degradováno po šesti hodinách za ozáření viditelným světlem. Bez kompozitu degradovalo pod světlem pouhých 16 % MB a 19 % CR. Přítomností nanokompozitu Ag@grafen se degradace barviv významně zrychlila.⁶⁵

V této bakalářské práci měřím fotokatalytickou aktivitu připraveného nanokompozitu Ag@grafen pomocí degradace organických barviv – methylenové modři (MB) a Kongo červeně (CR), což jsou dobře známé látky znečišťující vodu. Fotodegradace MB vede k přeměně organického uhlíku na neškodný plynný oxid uhličitý, na heteroatomy dusíku a síry a na anorganické ionty, jako je asnitrát a amonium, respektive síranové ionty. CR degraduje na další aromatické sloučeniny uvedené na obrázku 11 doprovázené kompletním odbarvením. Rovněž může docházet až k mineralizaci, kdy vzniká i voda a oxid uhličitý.^{79,80}



Obrázek 11 Možné produkty degradace Kongo červeně po ozáření⁷⁹

III. Experimentální část

6 Materiál a experimentální vybavení

6.1 Chemikálie

Na přípravu anizometrických nanočástic stříbra byly použity tyto chemikálie: dusičnan stříbrný AgNO_3 (Sigma-Aldrich), amoniak NH_3 (p.a., 28–30% vodný roztok, Sigma-Aldrich), dihydrát dihydrogen citran draselný $\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Lachema), hydrazin monohydrát N_2H_4 (p.a., 64–65% vodný roztok, Sigma-Aldrich) a tetrahydridoboritan sodný NaBH_4 ($\geq 98,0\%$, Sigma-Aldrich). K přípravě nanokompozitu byl použit kyanografen, grafenová kyselina a grafen oxid (syntetizováno na pracovišti RCPTM), grafitický g- C_3N_4 (syntetizován na VŠB, Technická univerzita Ostrava) a poly(diallyldimethylammonium chlorid) PDDA (p.a., 20% vodný roztok, Sigma-Aldrich). Na měření katalytické aktivity připravených kompozitů byla pak použita organická barviva methylenová modř $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (Lachema) a Kongo červeně $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (Lachema).

6.2 Přístrojové vybavení

U připravených částic a kompozitů byla změřena UV/VIS spektra i jejich katalytické účinky pomocí spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena, Německo) a vzorky byly před měřením absorpčních spekter centrifugovány v ultracentrifuze Sigma 3-16 KL (Sigma, Německo). Díky metodě AAS bylo stanoveno množství stříbra v jednotlivých kompozitech, a to na atomovém absorpčním spektrofotometru ContrAA 600 (Analytik Jena, Německo).

7 Příprava anizometrických částic stříbra

Anizotropní částice byly připraveny pomocí dvoustupňové redukce amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, který byl získán reakcí dusičnanu stříbrného a amoniaku. Redukce byla provedena dvěma redukčními činidly, a to tetrahydridoboritanem sodným (dále borohydrid) a hydrazinem. Celá reakce probíhala v kádince za neustálého míchání v přítomnosti dihydrátu dihydrogencitranu draselného (dále citran).

Jako první byly připraveny zásobní roztoky jednotlivých reakčních komponent o následujících koncentracích:

- 50 ml roztoku AgNO_3 s koncentrací $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l
- 50 ml roztoku NH_3 s koncentrací 0,1 mol/l
- 50 ml 1% (w/w) roztoku $\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 100 ml roztoku NaBH_4 s koncentrací $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l
- 50 ml roztoku N_2H_4 s koncentrací $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Z takto připravených reakčních komponent byla za laboratorní teploty připravena série 9 disperzí anizometrických nanočástic stříbra. Pořadí jednotlivých roztoků a jejich množství v tomto postupu je znázorněno v tabulce 2.

Tabulka 2 Objemy a pořadí reakčních komponent k přípravě anizometrických nanočástic stříbra

1	2	3	4	5	6
AgNO_3	NH_3	$\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	NaBH_4	N_2H_4
5 ml	1,25 ml	0,25 ml	14,425 ml	75 μl	4 ml
		0,5 ml	14,175 ml		
		0,75 ml	13,925 ml		
		1 ml	13,675 ml		
		1,75 ml	12,925 ml		
		2,75 ml	11,925 ml		
		3,75 ml	10,925 ml		
		4,75 ml	9,925 ml		
		5,75 ml	8,925 ml		

Výsledný objem disperzí činil vždy 25 ml a celá reakce probíhala 1-5 minut podle přidaného množství citranu, který zde působí jako stabilizátor. Jednotlivé vzorky se lišily množstvím citranu a vody. Všechny 9 připravených disperzí bylo změřeno na spektrofotometru, abychom získali UV/VIS spektra. Pro toto měření byly disperze do jednotlivých kyvet 10x zředěny.

8 Příprava kompozitu Ag@grafen

Kompozity nanočástic stříbra a grafenu a $g-C_3N_4$ byly připraveny pomocí mezivrstvy polymeru PDDA (=poly(diallyldimethylammonium chlorid)), který se se svým kladným nábojem elektrostaticky váže na povrch záporně nabitého grafenu, resp. $g-C_3N_4$ a následně pak na sebe pevně váže elektrostatickou interakcí záporně nabitě nanočástice stříbra. Nejprve byl připraven 0,01% zásobní roztok PDDA. Z něj pak bylo odměřeno 25 ml do čtyř Erlenmayerových baněk, přičemž do každé byl přidán 1,2 ml roztoku kyanografenu (s koncentrací 12,5 mg/ml), 0,888 ml grafenové kyseliny (s koncentrací 16,9 mg/ml), 1 ml c (s koncentrací 15 mg/ml) nebo 1,071 ml grafen oxidu (s koncentrací 14 mg/ml). Směsi pak byly třepány na třepačce po dobu 90 minut. Po protřepání byly roztoky rozděleny do skleněných zkumavek, odstředěny po dobu 10 minut na 6 000 otáček/min v odstředivce. Následně byly roztoky 4x přečištěny a doplněny destilovanou vodou na 4 ml. Přečištěný kyanografen, grafenová kyselina, grafen oxid nebo $g-C_3N_4$ pak byli po 1 ml přidány do 25 ml připravených disperzí anizometrických nanočástic stříbra (disperze s objemem citranu 1 ml). Tyto směsi byly znovu třepány po dobu 90 minut, odstředěny, 4x přečištěny a poté byl každý vzorek zkoncentrován destilovanou vodou na 4 ml.

V případě kyanografenu, grafenové kyseliny, grafen oxidu i $g-C_3N_4$ byl připraven od každého jeden kompozit za využití disperze nanočástic stříbra s množstvím citranu 1 ml. U takto připravených kompozitů byly pořízeny snímky z elektronového mikroskopu, stanovena koncentrace kompozitu v disperzi a koncentrace stříbra v disperzi. Koncentrace stříbra pak byla přepočtena na 1 g kompozitu.

9 Měření katalytické aktivity připraveného nanokompozitu

Katalytická aktivita nanokompozitu Ag@grafen byla měřena pomocí fotokatalytické degradace organických barviv, methylenové modři (MB) a Kongo červeně (CR), pod viditelným světlem halogenové žárovky (výkon: 105 W, světelný tok: 1870 lm). Degradaci těchto barviv lze sledovat spektrofotometricky pomocí poklesu absorbance barviv, kdy MB má charakteristický pík v oblasti 665 nm a CR má dva charakteristické píky v oblasti 350 nm a 500 nm. Jako katalyzátor fotodegradace těchto barviv byl použit připravený nanokompozit Ag@kyanografen.

První byly připraveny zásobní roztoky barviv, každé o koncentraci 10 mg/l, poté u nich byla změřena absorpční spektra. Byly připraveny 4 kádinky, každá s míchátkem položená na elektromagnetické míchačce. 20 ml roztoku daného barviva bylo odpipetováno do dvou kádinek, z nichž do jedné byl přidán kompozit Ag@kyanografen o konečné koncentraci stříbra 10 mg/l a druhá kádinka s roztokem dané barvy byla referenční bez přídavku katalyzátoru. Po přídavku kompozitu do roztoku barviv byla ihned změřena spektra barviv. Aby byla měřena pouze spektra barviv zbavených kompozitu, bylo odpipetované množství barviv s kompozitem před změřením na spektrofotometru zcentrifugováno po dobu 2 minut na 15 300 otáček/min a k měření bylo odpipetováno jen barvivo bez kompozitu. Po přídavku kompozitu byla barviva míchána ve tmě po dobu 30 minut, aby byla zajištěna adsorpce barviva na povrch kompozitu. Poté byly všechny čtyři kádinky s roztoky ozářeny světlem halogenové lampy. Průběh fotokatalýzy byl zaznamenán pomocí absorpčních spekter všech čtyř roztoků, která byla měřena každých 30 minut po dobu 3 hodin od ozáření.

10 Stanovení množství stříbra v nanokompozitech pomocí metody AAS

Pomocí metody atomové absorpční spektroskopie bylo určeno množství stříbra v každém kompozitu. Z připravených vzorků bylo odebráno 0,25 ml do 50 ml odměrných baněk, poté byly přidány 2 ml kyseliny dusičné a destilovanou vedou byla každá odměrná baňka doplněna po rysku. Pak byly odměrné baňky ponechány na ultrazvuku po dobu 15 minut. Část směsi byla zfiltrována přes stříkačkový filtr. Tímto způsobem byly jednotlivé disperze kompozitů připraveny na měření metodou AAS.

11 Výsledky a diskuse

11.1 Anizometrické nanočástice stříbra

Anizometrické nanočástice stříbra byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. V prvním kroku byl přidán tetrahydridoboritan sodný, jako silnější redukční činidlo. Umožňuje vznik malých zárodků nanočástic stříbra a vznikají tak malé nanočástice kulovitého tvaru. V druhém kroku je přidáno slabší redukční činidlo, hydrazin, díky němuž částice rostou a vyredukuje se tak anizotropní nanočástice. Použitím různého množství stabilizátoru dihydrátu dihydrogencitranu draselného pak bylo dosaženo různých tvarů anizotropních částic stříbra.

Objem stabilizátoru citranu má vliv nejen na průběh redukce, ale i na vlastnosti vzniklých částic. Se zvyšujícím se objemem citranu se prodlužuje doba redukce. S přidavkem 0,25 ml citranu ve směsi proběhla redukce po dodání druhého redukčního činidla hydrazinu za 30 vteřin, kdežto s přidavkem 5,75 ml redukce proběhla až za 5 minut. Čas redukce souvisí se vznikem komplexu citranu a stříbra, který je stabilnější při vyšším objemu citranu. Také pH má vliv na tento čas – čím vyšší pH, tím rychleji reakce proběhne.

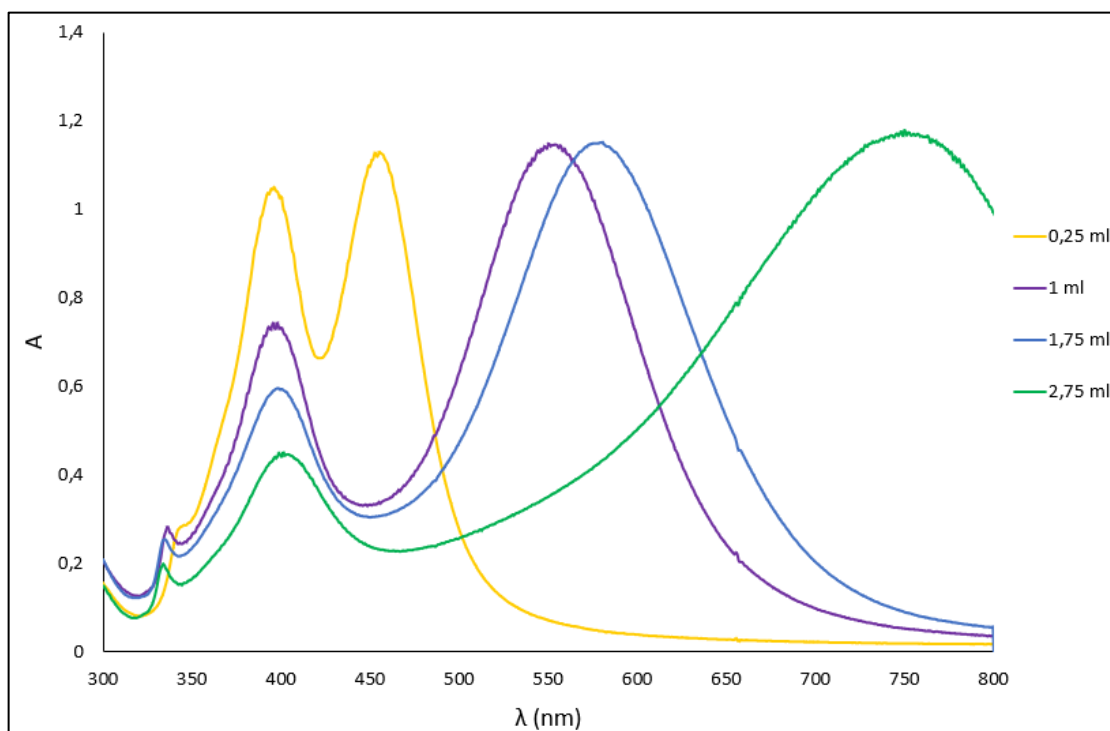
Jak už bylo řečeno, množství citranu ovlivňuje i vlastnosti vzniklých částic. Zvýšíme-li objem citranu, sníží se pH vzniklých disperzí, a to z důvodu jeho kyselé povahy. Co se týče optických vlastností, obměnou množství citranu můžeme získat rozsáhlou paletu barev připravených disperzí – od žluté přes oranžovou, červenou, fialovou, modrou až po zelenou. To je způsobeno různým tvarem částic, které se liší absorpcí záření v různých oblastech spektra. Tento vliv citranu můžeme pozorovat na obrázku 12, kde je zobrazeno výsledné zbarvení série 9 připravených disperzí anizotropních nanočástic stříbra. Pro kvalitnější odlišení odstínů jednotlivých disperzí byly koloidy v kyvetách 10x zředěny.



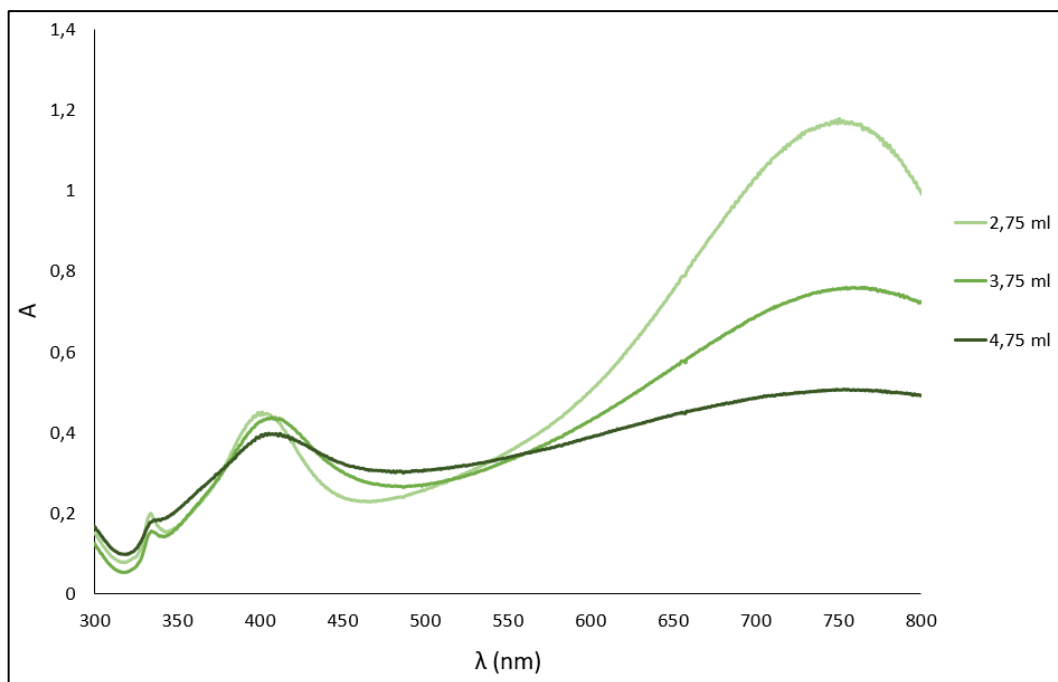
Obrázek 12 Výsledné zbarvení disperzí stříbra v závislosti na objemu přidaného citranu (množství citranu uvedené nad kyvetami)

Odlíšná absorpce záření částic různých tvarů se projevuje i na absorpčních spektrech. V níže uvedeném grafu 1 můžeme pozorovat spektra jednotlivých připravených disperzí. Všechna mají 2 absorpční maxima, a to okolo 400 nm, což odpovídá přítomnosti kulovitých částic, a druhý pík pak v rozmezí 450-750 nm, který odpovídá přítomnosti anizometrických částic. Pro měření na spektrofotometru byly všechny disperze 10x naředěny.

Absorpční spektra ukazují, že čím větší množství citranu disperze obsahovaly, tím víc se snižovalo absorpční maximum v oblasti 400 nm a absorpční maximum druhého píku se posouvá k vyšším vlnovým délkám a zároveň se rozšiřuje. Znamená to, že se s rostoucím objemem přídavku citranu zmenšuje počet kulovitých částic v disperzi a množství anizometrických částic v ní naopak vzrůstá. Zároveň se mění i zbarvení disperzí. Barva první disperze se vyznačuje žlutou barvou, typickou pro disperze sférických nanočástic, v oblasti 400 nm dochází totiž k absorpci modré a fialové barvy, jež jsou doplňkové barvy ke žluté. Druhý pík anizometrických částic je poměrně úzký, to znamená, že disperze neobsahuje velké množství odlišně tvarovaných nanočástic, takže není příliš heterodisperzní. Postupně dochází k barevné změně na modrou, způsobuje to absorpce jejích doplňkových barev v oblastech 400 a 600 nm, a to fialové a červené barvy. Zároveň se zvýšil i stupeň heterodisperzity s rostoucí šířkou druhého absorpčního maxima.



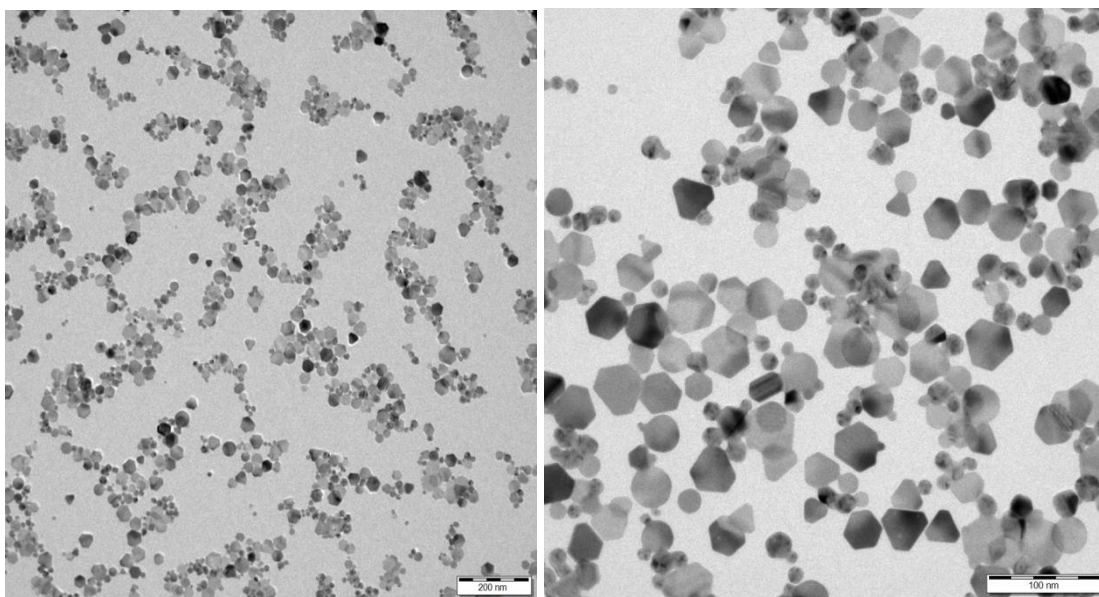
Graf 1 Absorpční spektra disperzí stříbra s přídavkem citranu 0,25; 1; 1,75 a 2,75 ml



Graf 2 Absorpční spektra disperzí stříbra s přidavkem citranu 2,75; 3,75 a 4,75 ml

U absorpčních spekter disperzí s vyšším obsahem citranu už dochází k takovému rozšíření druhého absorpčního maxima, že je špatně rozlišitelný a pokrývá velký rozsah vlnových délek. Při různých vlnových délkách nabývají částice mnoha různých tvarů a velikostí částic. Zvyšuje se množství přibližně 50 nm dlouhých tyčinek a množství nepravidelných mnohoúhelníků. Podle prvního absorpčního maxima však můžeme usoudit, že se v disperzích stále vyskytují i malé kulovité částice.

Přítomnost anizotropních částic stříbra byla potvrzena elektronovou mikroskopií. Na obrázku 13 lze pozorovat destičkovité částice stříbra společně s kulovitými připravenými redukcí amoniakálního komplexu stříbra s hydrazinem za přidavku 1 ml citranu.

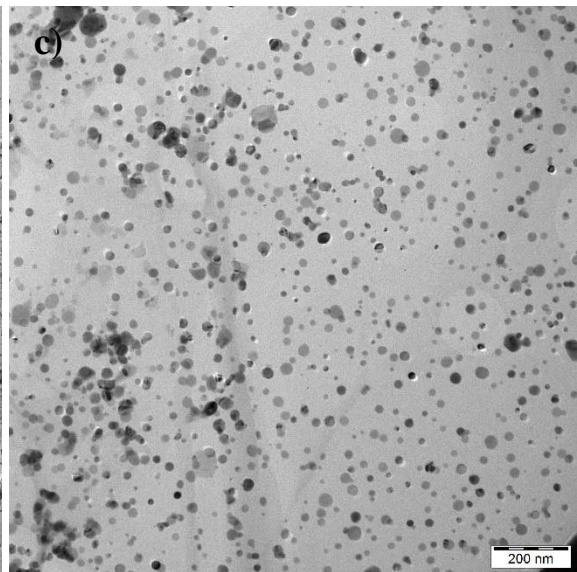
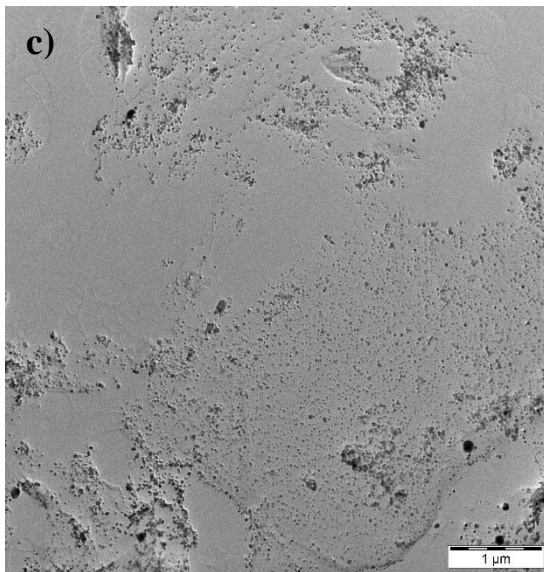
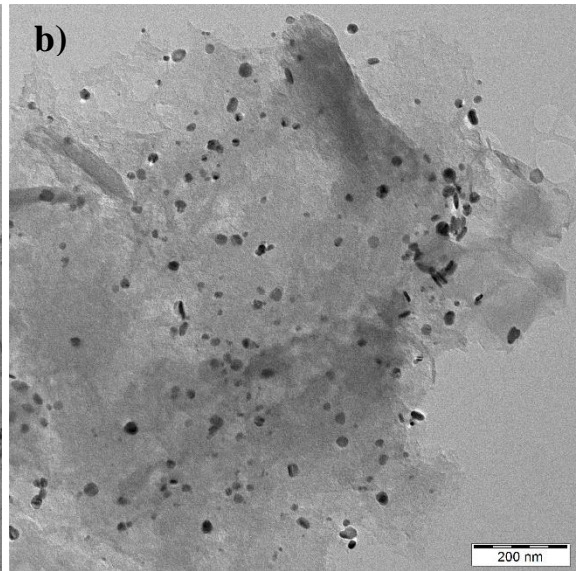
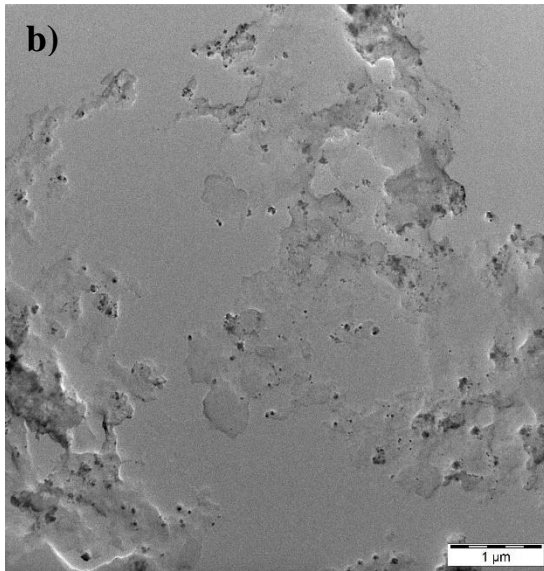
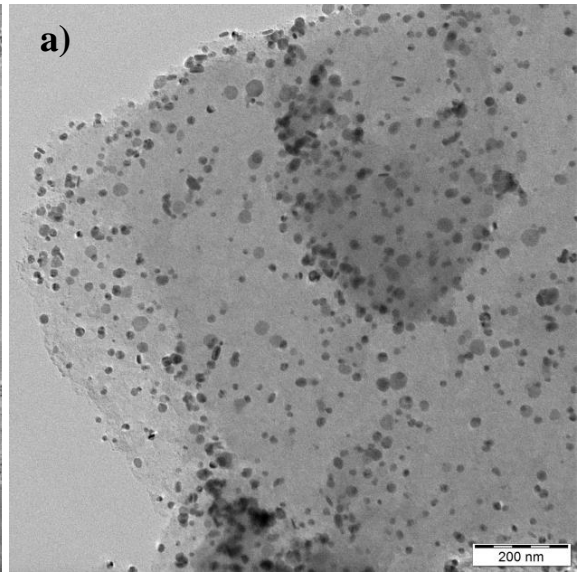
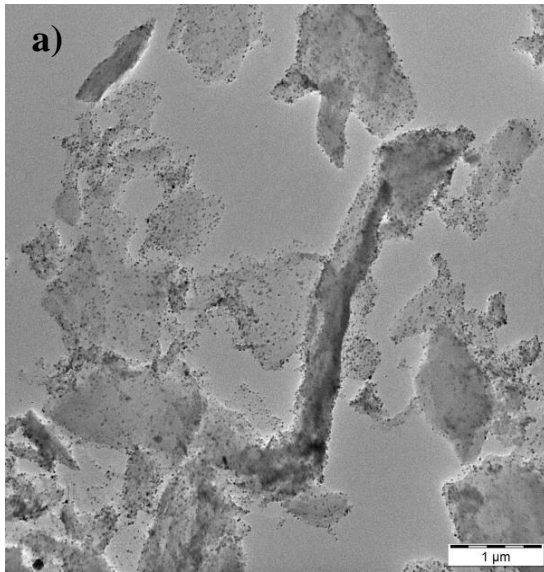


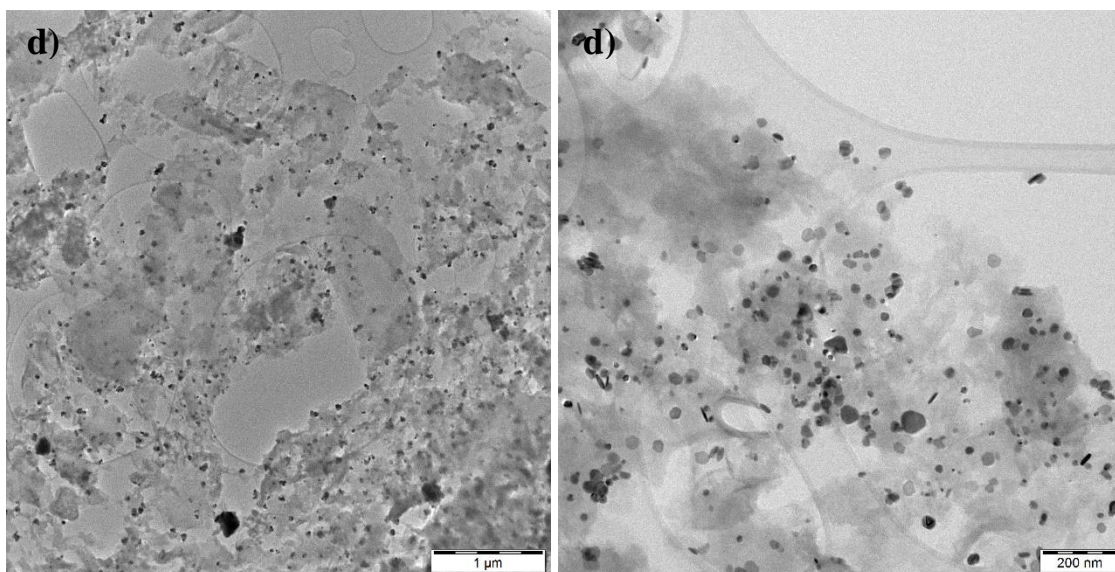
Obrázek 13 TEM snímky nanočástic Ag připravených za přídavku 1 ml citranu

11.2 Příprava kompozitu Ag@grafen

Nanokompozity Ag@grafen byly připraveny pomocí mezivrstvy polymeru PDDA. Nejprve se roztok PDDA s přídavkem kyanografenu, grafenové kyseliny, $g-C_3N_4$ nebo grafen oxidu nechal důkladně třepat na třepačce k zajištění adsorpce PDDA na povrch zvoleného substrátu, pak bylo přidáno 25 ml disperze anizotropních nanočástic stříbra. Na rozdíl od samotných disperzí stříbra kompozity nevykazovaly žádné zbarvení. Všechny kompozity se vyznačovaly šedou barvou, která byla způsobena rozdispergovanými částicemi nanokompozitu. Z toho lze usuzovat, že se nanočástice stříbra pevně navázaly na vrstvy grafenu díky PDDA a došlo při přečišťování k odstranění volných barevných nanočástic stříbra.

Úspěšné navázání nanočástic stříbra na zvolených substrátech potvrdily snímky z elektronového mikroskopu. Na obrázku 14 jsou zobrazeny kompozity připravené pomocí kyanografenu, grafenové kyseliny, grafen oxidu a $g-C_3N_4$, na nichž jsou patrné navázané anizotropní částice stříbra. Snímky potvrdily, že opravdu vznikají kompozity s nízkou mírou agregace. U všech kompozitů lze vidět sférické a destičkovité kulaté nanočástice, destičky trojúhelníkovité, hexagonální nebo i mnohoúhelníkovité. U kompozitů z kyanografenu a grafen oxidu převažují spíše částice kulovitého tvaru, zatímco u kompozitů z grafenové kyseliny a $g-C_3N_4$ lze vidět spíše nepravidelné mnohoúhelníky a tyčinky. Velikost připravených nanokompozitních částic se pohybovala okolo 20 nm, tedy až na kompozit vytvořený z $g-C_3N_4$, u něhož se velikost částic pohybovala okolo 30 nm.





Obrázek 14 TEM snímky kompozitů připravených pomocí kyanografenu (a), grafenové kyseliny (b), grafen oxidu (c) a g-C₃N₄ (d)

Připraveny byly celkem 4 kompozity, a to z kyanografenu, grafenové kyseliny, grafen oxidu a g-C₃N₄, každý za použití disperze anizotropních nanočástic stříbra s množstvím citranu 1 ml. Byla u nich změřena koncentrace stříbra pomocí metody AAS, celková koncentrace jednotlivých kompozitů a obsah stříbra na 1 g kompozitu, výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

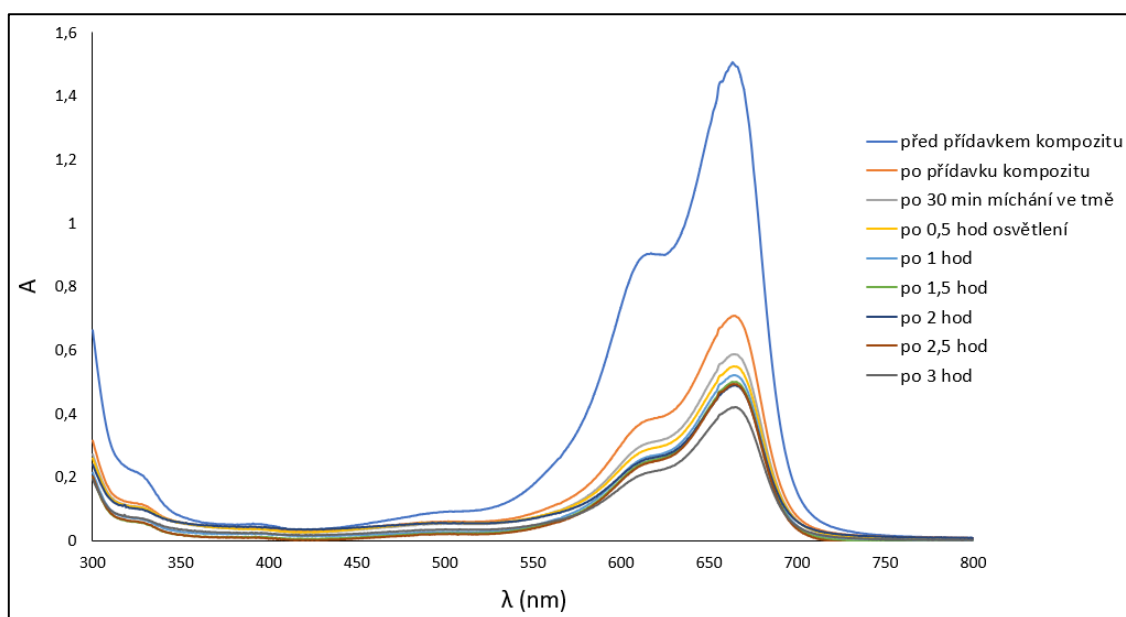
Tabulka 3 Množství stříbra obsažené v kompozitech, koncentrace kompozitů v jednotlivých disperzích a koncentrace stříbra na 1 g kompozitu

Použitý substrát	Koncentrace stříbra	Koncentrace kompozitu	Koncentrace stříbra na 1 g kompozitu
kyanografen	459,6 mg/l	2 100 mg/l	218,86 mg/g
grafenová kyselina	525,25 mg/l	3 100 mg/l	169,44 mg/g
grafen oxid	486,4 mg/l	3 300 mg/l	147,39 mg/g
g-C ₃ N ₄	468,75 mg/l	4 200 mg/l	111,61 mg/g

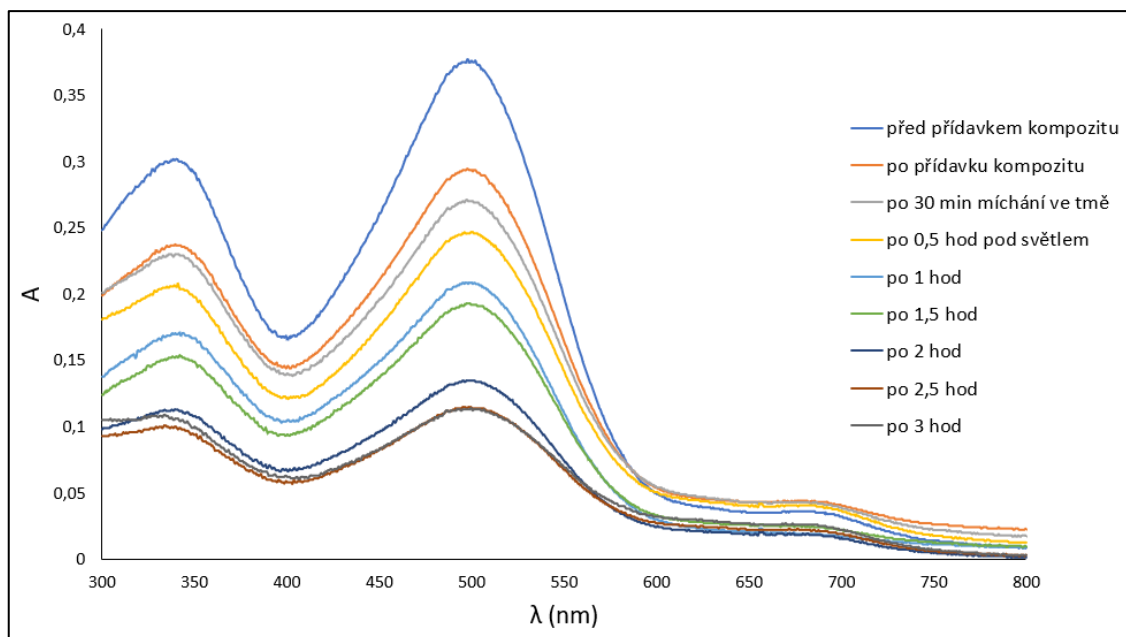
11.3 Katalytická aktivita kompozitu Ag@grafen

Katalytická aktivita nanokompozitu Ag@grafen byla měřena pomocí fotokatalytické degradace organických barviv, methylenové modři (MB) a Kongo červeně (CR), pod viditelným světlem halogenové žárovky (výkon: 105 W, světelný tok: 1870 lm). Jako katalyzátor k této degradaci byl použit kompozit Ag@kyanografen, který byl připraven z kyanografenu pomocí PDDA a s přísávkem 1 ml citranu v disperzi anizotropních nanočástic stříbra. Průběh fotodegradace uvedených barviv byl sledován spektrofotometricky, protože koncentrace barviv, a tedy i absorpční maxima u MB $\lambda_{\max} = 665$ nm a u CR $\lambda_{\max} = 500$ nm postupně při degradaci klesají.

Jednotlivá UV/VIS spektra popisující průběh fotokatalytické degradace MB a CR s kompozitem jsou znázorněna na následujících grafech 3 a 4. Lze pozorovat postupné snižování absorbance u obou barviv.



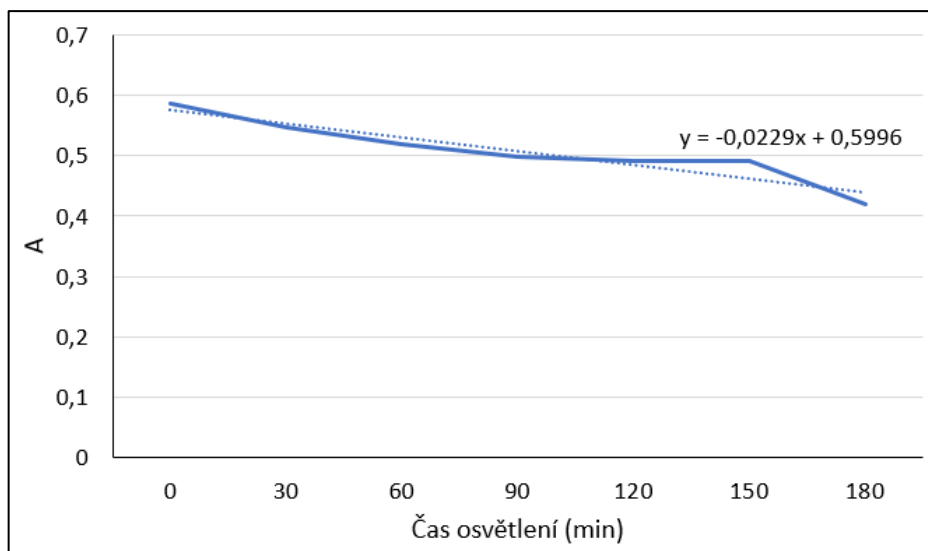
Graf 3 Absorpční spektra průběhu fotodegradace methylenové modři s přísávkem kompozitu Ag@grafen jako katalyzátoru



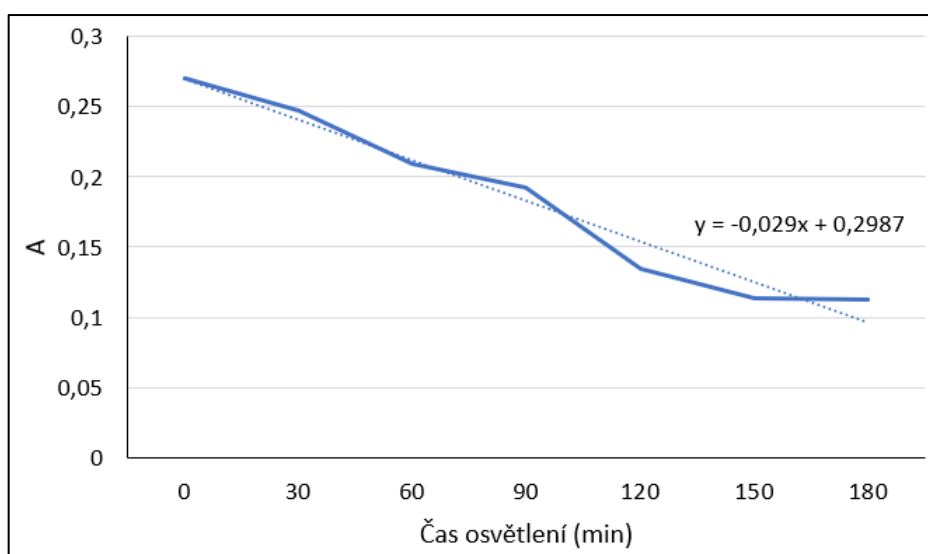
Graf 4 Absorpční spektra průběhu fotodegradace Kongo červeně s přidavkem kompozitu Ag@grafen jako katalyzátoru

Z vyhodnocených dat lze vidět, že ihned po přidavku kompozitu dochází k adsorpci barviva na povrch kompozitu. Aby bylo dosaženo rovnováhy a obě barviva se dostatečně adsorbovala, byly roztoky míchány ve tmě po dobu 30 minut. Porovnáme-li absorpční spektra v grafech 3 a 4, zjistíme, že se methylenová modř adsorbuje na povrch připraveného kompozitu mnohem lépe než Kongo červeně. Teprve pak jsou roztoky ozářeny viditelným světlem halogenové žárovky a začíná fotokatalytická degradace.

K vyhodnocení katalytické aktivity kompozitu u jednotlivých barev lze využít rychlostní konstantu katalyzované reakce. Jako první byly sestrojeny grafy závislosti poklesu absorbance při vlnové délce 665 nm u MB a 500 nm u CR v závislosti na čase osvětlení a z něj byla pak určena rychlostní konstanta. Tato závislost byla u fotokatalyzovaných degradací barviv lineární, což ilustrují grafy 5 a 6. Reakce tedy probíhaly dle kinetiky 0. řádu. Rychlostní konstanta je rovna směrnici přímky proložené grafem závislosti poklesu absorbance na čase osvětlení a rychlost reakce nezávisí na koncentraci reaktantů.



Graf 5 Pokles absorbance methylenové modři v čase osvětlení při použití kompozitu Ag@grafen



Graf 6 Pokles absorbance Kongo červeně v čase osvětlení při použití kompozitu Ag@grafen

Následně byly z vyhodnocených dat u obou barviv s kompozitem určeny rychlostní konstanty k , jež jsou znázorněny v tabulce 4. Jejich hodnoty jsou přímo úměrné rychlosti reakce, a tudíž u kompozitu vyjadřují i jeho katalytickou aktivitu.

Tabulka 4 Hodnoty rychlostních konstant u jednotlivých fotokatalytických degradací

Fotodegradace	Rychlostní konstanta
MB s přidavkem kompozitu	0,0229 mol·dm ⁻³ ·min ⁻¹
CR s přidavkem kompozitu	0,0290 mol·dm ⁻³ ·min ⁻¹

Kompozit připravený z kyanografenu pomocí PDDA jak u methylenové modři, tak u Kongo červeně vykazuje podobnou fotokatalytickou aktivitu s rychlostními konstantami 0,0229 mol·dm⁻³·min⁻¹ u MB a 0,0290 mol·dm⁻³·min⁻¹ u CR. Porovnáme-li tyto rychlostní konstanty s těmi uvedenými v již zmíněné studii Martínez-Orozca *et al.*, kde byly rychlostní konstanty rovny 0,46 min⁻¹ u rhodaminu B a 0,001 min⁻¹ u indigokarmínu, katalytická aktivita připraveného kompozitu byla také velmi malá, což může být způsobeno vysokou adsorpcí barviva na kompozit. Samozřejmě záleží na způsobu přípravy daného kompozitu a také záleží jaká barviva vystavujeme fotokatalytické degradaci.

IV. Závěr

Cílem této bakalářské práce byla syntéza nanokompozitních částic Ag@grafen a jejich využití jako katalyzátoru. Tyto nanokompozity byly připraveny pomocí kyanografenu, grafenové kyseliny, grafen oxidu nebo grafitického nitridu uhlíku a anizometrických nanočástic stříbra.

Anizometrické nanočástice stříbra, u nichž převládá jeden nebo dva z jejich rozměrů (patří mezi ně například tyčinky, destičky nebo lamely), byly připraveny dvoustupňovou redukcí amoniakálního komplexu stříbra za použití dvou redukčních činidel – tetrahydridoboritanu sodného a hydrazinu. Stabilizátorem v této redukcí byl dihydrát dihydrogencitrantu draselného. Pozměněním jeho množství v reakční směsi pak bylo dosaženo různých tvarů anizometrických částic, a tak i barvy připravených disperzí. U jednotlivých disperzí byla změřena UV/VIS spektra a pro potvrzení přítomnosti anizotropních částic stříbra byly pořízeny také snímky z transmisního elektronového mikroskopu.

V absorpčních spektrech připravených disperzí nanočástic stříbra se nacházely dvě absorpční maxima – v oblasti 400 nm, které představuje přítomnost kulovitých částic, a v oblasti 450-750 nm, které představuje přítomnost anizotropních částic a jeho poloha se mění v závislosti na tvarech těchto částic. UV/VIS spektra jednotlivých disperzí se lišila intenzitou a polohou těchto píků, a to v důsledku různého přídávku citranu v disperzi. Se zvyšujícím se objemem přídávku citranu se druhé absorpční maximum posunovalo k delším vlnovým délkám a pík se rozšiřoval, což naznačuje zvýšení stupně heterodisperzity (zvýšení množství odlišně tvarovaných nanočástic v disperzi).

Nanokompozitní částice Ag@grafen byly připraveny adsorpcí s mezivrstvou PDDA polymeru mezi povrchem grafenu a částicemi stříbra. Kompozity se skládaly z kyanografenu, grafenové kyseliny, grafen oxidu nebo grafitického nitridu uhlíku a anizometrických nanočástic stříbra s přídávkem 1 ml citranu. U všech došlo k několikanásobnému přečistění, aby došlo k odstranění částic stříbra, jež nebyly navázány na povrch grafenu. Pro potvrzení úspěšného navázání nanočástic stříbra na zvolených substrátech byly pořízeny snímky z transmisního elektronového mikroskopu. Koncentrace stříbra v jednotlivých kompozitech byla určena metodou atomové absorpční spektroskopie.

Katalytická aktivita kompozitu byla měřena pomocí fotokatalytické degradace organických barviv, methylenové modři (MB) a Kongo červeně (CR), pod viditelným světlem. Jako katalyzátor k této degradaci byl použit kompozit Ag@kyanografen. Ze závislosti poklesu absorbance MB a CR na čase osvětlení byly určeny rychlostní konstanty rozkladu jednotlivých barviv, které byly velice podobné. Katalytická aktivita připraveného kompozitu však byla velmi malá, což mohlo být způsobeno vysokou adsorpcí barviva na kompozit.

V. Summary

The aim of this bachelor thesis was the synthesis of Ag@graphene nanocomposites and their use as a catalyst. These nanocomposites were prepared using cyanographene, graphenic acid, graphene oxide or graphitic carbon nitride and anisometric silver nanoparticles.

Anisometric silver nanoparticles, particles with one or two of their dimensions prevailing over the others (for example, rods, plates or lamellae), were prepared by two-step reduction of the ammonia silver complex using two reducing agents - sodium borohydride and hydrazine. The stabilizer in this reduction was potassium dihydrogen citrate dihydrate. By varying its amount in the reaction mixture, different shapes of anisometric particles were obtained, as well as the color of the prepared dispersions. Prepared samples were analysed by means of UV/VIS spectrometry and transmission electron microscope imaging to confirm the presence of anisotropic silver particles.

Two absorption maxima were observed in the absorption spectra of the prepared silver nanoparticle dispersions - in the region of 400 nm, which represents the presence of spherical particles, and in the region of 450-750 nm, which represents the presence of anisotropic particles and its position varies depending on the shapes. The UV/VIS spectra of the individual dispersions differed in the intensity and position of these peaks, due to the different addition of citrate in the dispersion. As the volume of citrate addition increased, the second absorption maximum shifted to longer wavelengths and the peak widened, indicating an increase in the degree of heterodispersity (increase in variety of different shapes of nanoparticles in the dispersion).

The Ag@graphene nanocomposites were prepared by adsorption with an interlayer of PDDA polymer between the graphene surface and the silver particles. The composites consisted of cyanographene, graphenic acid, graphene oxide or graphitic carbon nitride and anisometric silver nanoparticles with the addition of 1 ml of citrate. All were purified several times to remove silver particles that were not bound to the graphene surface. Transmission electron microscope images were taken to confirm the successful binding of silver nanoparticles on selected substrates. The silver concentration in the individual composites was determined by atomic absorption spectroscopy.

The catalytic activity of the composite was measured by photocatalytic degradation of organic dyes, methylene blue (MB) and Congo red (CR), under visible light. The Ag@cyanographene composite was used as a catalyst for this degradation. From the dependence of the decrease in the absorbance of MB and CR on the illumination time, the rate constants of the degradation of individual dyes were determined. Rate constants were very similar for both dyes. However, the catalytic activity of the prepared composite was very low, which could be due to the high adsorption of the dye on the composite.

Seznam použité literatury

1. D., K. *Vybrané Kapitoly Z Koloidnej Chémie*. (Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, 2011).
2. Bartovská, L. & Šišková, M. *Fyzikální Chemie Povrchů a Koloidních Soustav*. (5th ed. Praha : VŠCHT Praha, 2005).
3. Kvítek, L. & Panáček, A. *Základy koloidní chemie*. (UP Olomouc, 2007).
4. Vojuckij, S. S. *Kurs koloidní chemie*. (1st ed. SNTL Praha, 1984).
5. Pouchlý, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. (3rd ed. Praha : VŠCHT, 2008).
6. Atkins, P. & De Paula, J. *Fyzikální chemie*. (Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013).
7. Novák, J. *Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz*. (VŠCHT Praha, 2008).
8. Holubová, R. *Základy reologie a reometrie kapalin*. (UP Olomouc, 2014).
9. Kvítek, L. *Metody studia koloidních soustav*. (Prozatímní učební text, Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc, 2006).
10. Modely elektrické dvojvrstvy. Available at: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html. (viděno dne: 11.11 2019)
11. Panáček, A. *et al.* Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *J. Phys. Chem. B* **110**, 16248–16253 (2006).
12. Agnihotri, S., Mukherji, S. & Mukherji, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Adv.* **4**, 3974–3983 (2014).
13. Wei, L. *et al.* Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug Discov. Today* **20**, 595–601 (2015).
14. Chen, X. & Schluesener, H. J. Nanosilver: A nanoparticle in medical application. *Toxicol. Lett.* **176**, 1–12 (2008).
15. Kvítek, L. *et al.* Antibacterial activity and toxicity of silver – nanosilver versus ionic silver. *J. Phys. Conf. Ser.* **304**, 012029 (2011).
16. Martínez-Gutiérrez, F. *et al.* Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **6**, 681–688 (2010).
17. LAMBERT, P. Bacterial resistance to antibiotics: Modified target sites. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **57**, 1471–1485 (2005).
18. Grossman, A., Bobrowska-Gresik, E. & Ciba, J. *Chemical Elements Compendium*. (2013).
19. Tran, Q. H., Nguyen, V. Q. & Le, A.-T. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **4**, 033001 (2013).
20. Rai, M., Yadav, A. & Gade, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol. Adv.* **27**, 76–83 (2009).
21. Garrell, R. L. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* **61**, 401A–411A (1989).

22. Pucek, R. & Kilianová, M. *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie*. (VUP Olomouc, 2013).
23. Aziz, S., Abdulwahid, R., Rasheed, M., Abdullah, O. & Ahmed, H. Polymer Blending as a Novel Approach for Tuning the SPR Peaks of Silver Nanoparticles. *Polymers (Basel)*. **9**, 486 (2017).
24. Schaadt, D. M., Feng, B. & Yu, E. T. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063106 (2005).
25. Panáček, A. *et al.* Polyacrylate-Assisted Size Control of Silver Nanoparticles and Their Catalytic Activity. *Chem. Mater.* **26**, 1332–1339 (2014).
26. Suchomel, P., Panacek, A., Pucek, R., Zboril, R. & Kvitek, L. Synthesis of small silver nanoparticles and their catalytic activity in 4-nitrophenol reduction. *NANOCON 2013 - Conf. Proceedings, 5th Int. Conf.* 225–231 (2013).
27. Xu, R., Wang, D., Zhang, J. & Li, Y. Shape-Dependent Catalytic Activity of Silver Nanoparticles for the Oxidation of Styrene. *Chem. – An Asian J.* **1**, 888–893 (2006).
28. Procházka, M., Mojzeš, P., Štěpánek, J., Vlčková, B. & Turpin, P.-Y. Probing Applications of Laser-Ablated Ag Colloids in SERS Spectroscopy: Improvement of Ablation Procedure and SERS Spectral Testing. *Anal. Chem.* **69**, 5103–5108 (1997).
29. Pastoriza-Santos, I. & Liz-Marzán, L. M. Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N, N -Dimethylformamide. *Langmuir* **15**, 948–951 (1999).
30. Yin, Y. *et al.* Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process Electronic supplementary information (ESI) available: photographs of silver mirror, and of stable dispersions of silver nanoparticles from mixi. *J. Mater. Chem.* **12**, 522–527 (2002).
31. Kvitek, L. *et al.* The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis. *J. Mater. Chem.* **15**, 1099–1105 (2005).
32. Abou El-Nour, K. M. M., Eftaiha, A., Al-Warthan, A. & Ammar, R. A. A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arab. J. Chem.* **3**, 135–140 (2010).
33. Khodashenas, B. & Ghorbani, H. R. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. *Arab. J. Chem.* **12**, 1823–1838 (2019).
34. Vishnyakova, E. A., Saikova, S. V., Nikolaeva, R. B. & Mikhlin, Y. L. Synthesis of anisotropic silver nanoparticles and investigation of their sensory properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* **57**, 152–159 (2012).
35. Palacios, J. J., Fernández-Rossier, J., Brey, L. & Fertig, H. A. Electronic and magnetic structure of graphene nanoribbons. *Semicond. Sci. Technol.* **25**, 033003 (2010).
36. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. **306**, 666–669 (2004).
37. Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947).
38. O’Neal, B. Graphene 3D Lab Announces Gil Mayron, Founder of BotMill, as Chief Marketing Officer. Available at: 3dprint.com/17789/graphene-3d-lab-gil-mayron/. (viděno dne 19.11. 2019)

39. GEIM, A. K. & NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. in *Nanoscience and Technology* 11–19 (Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009). doi:10.1142/9789814287005_0002
40. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science (80-.)*. **321**, 385–388 (2008).
41. Lee, G.-H. *et al.* High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries. *Science (80-.)*. **340**, 1073–1076 (2013).
42. Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. & Fuhrer, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206–209 (2008).
43. Cheng, S.-H. *et al.* Reversible fluorination of graphene: Evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor. *Phys. Rev. B* **81**, 205435 (2010).
44. Frenzel, A. J., Lui, C. H., Shin, Y. C., Kong, J. & Gedik, N. Semiconducting-to-Metallic Photoconductivity Crossover and Temperature-Dependent Drude Weight in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 056602 (2014).
45. Novoselov, K. S. *et al.* Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science (80-.)*. **315**, 1379–1379 (2007).
46. Kumar, R. *et al.* Graphene as a transparent conducting and surface field layer in planar Si solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 349 (2014).
47. Vanzo, D., Bratko, D. & Luzar, A. Wettability of pristine and alkyl-functionalized graphane. *J. Chem. Phys.* **137**, 034707 (2012).
48. Berashevich, J. & Chakraborty, T. Sustained ferromagnetism induced by H-vacancies in graphane. *Nanotechnology* **21**, 355201 (2010).
49. Zhu, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
50. Matochová, D. *et al.* 2D Chemistry: Chemical Control of Graphene Derivatization. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3580–3585 (2018).
51. Zbořil, R. *et al.* Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene. *Small* **6**, 2885–2891 (2010).
52. Bakandritsos, A. *et al.* Cyanographene and Graphene Acid: Emerging Derivatives Enabling High-Yield and Selective Functionalization of Graphene. *ACS Nano* **11**, 2982–2991 (2017).
53. Langer, R. *et al.* Anchoring of single-platinum-adatoms on cyanographene: Experiment and theory. *Appl. Mater. Today* 100462 (2019). doi:10.1016/j.apmt.2019.100462
54. FUJISHIMA, A., ZHANG, X. & TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
55. Ola, O. & Maroto-Valer, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **24**, 16–42 (2015).
56. Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **53**, 115–129 (1999).
57. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. & Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* **44**, 2997–3027 (2010).

58. Marambio-Jones, C. & Hoek, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J. Nanoparticle Res.* **12**, 1531–1551 (2010).
59. Shankar, S. & Rhim, J.-W. Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar/silver nanoparticles composite films. *Carbohydr. Polym.* **130**, 353–363 (2015).
60. Lu, J., Moon, K.-S., Xu, J. & Wong, C. P. Synthesis and dielectric properties of novel high-K polymer composites containing in-situ formed silver nanoparticles for embedded capacitor applications. *J. Mater. Chem.* **16**, 1543 (2006).
61. Tang, J. *et al.* Graphene Oxide–Silver Nanocomposite As a Highly Effective Antibacterial Agent with Species-Specific Mechanisms. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 3867–3874 (2013).
62. Martínez-Orozco, R. D., Rosu, H. C., Lee, S. W. & Rodríguez-González, V. Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* **263**, 52–60 (2013).
63. Salam, N. *et al.* Synthesis of silver-graphene nanocomposite and its catalytic application for the one-pot three-component coupling reaction and one-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles in water. *RSC Adv.* **4**, 10001–10012 (2014).
64. Meng, X. H. *et al.* One-step hydrothermal synthesis, characterization and visible-light catalytic property of Ag-reduced graphene oxide composite. *Mater. Res. Bull.* **48**, 1453–1457 (2013).
65. Khan, M. E., Khan, M. M. & Cho, M. H. Biogenic synthesis of a Ag-graphene nanocomposite with efficient photocatalytic degradation, electrical conductivity and photoelectrochemical performance. *New J. Chem.* **39**, 8121–8129 (2015).
66. Chatterjee, D. & Dasgupta, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **6**, 186–205 (2005).
67. Cheng, H., Fuku, K., Kuwahara, Y., Mori, K. & Yamashita, H. Harnessing single-active plasmonic nanostructures for enhanced photocatalysis under visible light. *J. Mater. Chem. A* **3**, 5244–5258 (2015).
68. Xiang, Q., Yu, J. & Jaroniec, M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 782–796 (2012).
69. Lü, X., Shen, J., Wang, J., Cui, Z. & Xie, J. Highly efficient visible-light photocatalysts: reduced graphene oxide and C₃N₄ nanosheets loaded with Ag nanoparticles. *RSC Adv.* **5**, 15993–15999 (2015).
70. Rajesh, R., Kumar, S. S. & Venkatesan, R. Efficient degradation of azo dyes using Ag and Au nanoparticles stabilized on graphene oxide functionalized with PAMAM dendrimers. *New J. Chem.* **38**, 1551 (2014).
71. Khan, M. M. *et al.* Electrochemically active biofilm assisted synthesis of Ag@CeO₂ nanocomposites for antimicrobial activity, photocatalysis and photoelectrodes. *J. Colloid Interface Sci.* **431**, 255–263 (2014).
72. Xiong, Z., Zhang, L. L., Ma, J. & Zhao, X. S. Photocatalytic degradation of dyes over graphene–gold nanocomposites under visible light irradiation. *Chem. Commun.* **46**, 6099 (2010).
73. Zhang, J., Xiong, Z. & Zhao, X. S. Graphene–metal–oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation. *J. Mater. Chem.* **21**, 3634 (2011).

74. Zhao, D. *et al.* Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on Al(III)-Modified TiO₂: Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 308–314 (2008).
75. Lightcap, I. V., Murphy, S., Schumer, T. & Kamat, P. V. Electron Hopping Through Single-to-Few-Layer Graphene Oxide Films. Side-Selective Photocatalytic Deposition of Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1453–1458 (2012).
76. Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H. & Serpone, N. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions. *J. Phys. Chem. B* **102**, 5845–5851 (1998).
77. Haldorai, Y., Kim, B.-K., Jo, Y.-L. & Shim, J.-J. Ag@graphene oxide nanocomposite as an efficient visible-light plasmonic photocatalyst for the degradation of organic pollutants: A facile green synthetic approach. *Mater. Chem. Phys.* **143**, 1452–1461 (2014).
78. Khan, M. M. *et al.* Visible light-induced enhanced photoelectrochemical and photocatalytic studies of gold decorated SnO₂ nanostructures. *New J. Chem.* **39**, 2758–2766 (2015).
79. Erdemoğlu, S. *et al.* Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC–MS. *J. Hazard. Mater.* **155**, 469–476 (2008).
80. Houas, A. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl. Catal. B Environ.* **31**, 145–157 (2001).