UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

Aplikace dopovaného nitridu uhlíku ve fotokatalýze

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	**Helena Del Valle**
Studijní program:	B0531A130030 Aplikovaná chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	**Ing. Mgr. Radka Pocklanová Ph.D.**
Rok:	2025

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval/a samostatně s vyznačením všech použitých pramenů a spoluautorství. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů. Byl/a jsem seznámen/a s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci dne ....

Podpis studenta

Poděkování

Mé poděkování patří především Ing. Mgr. Radce Pocklanové Ph.D. za trpělivost, vstřícnost a cenné rady při vedení mé bakalářské práce. Děkuji také Ioanně Eirini Ph.D. za pořízení snímku ze skenovacího elektronového mikroskopu, Mgr. Josefu Kašlíkovi Ph.D. za pořízení záznamu z rentgenové difrakce a Mgr. Anetě Bužkové za pomoc s fotokatalýzou. Na závěr bych chtěla poděkovat paní laborantce Dagmar Musilové za ochotu a taktéž i celému kolektivu Katedry fyzikální chemie. Tato práce vznikla za finanční podpory projektu Výzkumné infrastruktury NanoEnviCz, podpořeného MŠMT ČR (projekt č. LM2023066).

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Helena Del Valle
Název práce:	Aplikace dopovaného nitridu uhlíku ve fotokatalýze
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Ing. Radka Pocklanová Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2025

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou, charakterizací a fotokatalytickou aktivitou nitridu uhlíku dopovaného sírou, fosforem, kyslíkem a sodíkem. Teoretická část se věnuje nanomateriálům na bázi uhlíku, mezi které patří právě nitrid uhlíku. Další kapitola popisuje dopování nitridu uhlíku a jiné úpravy a na závěr je zmíněna katalytická část. Materiály byly připraveny při různých teplotních rampách se zaměřením na strukturní a morfologické změny, a poté charakterizovány pomocí SEM s EDS, FTIR-ATR a XRD. Byla změřena absorbance práškových materiálů v UV-VIS oblasti a vypočtena šířka zakázaného pásu pomocí metody Tauc plot. Fotokatalytická aktivita materiálů byla otestována na degradaci organického barviva rhodaminu B při bílém světle s využitím spektrofotometrické detekce. Materiál s nejlepšími fotokatalytickými vlastnostmi byl nitrid uhlíku dopovaný sírou, který byl připraven s teplotní rampou 7 °C/min. U tohoto materiálu došlo k degradaci veškerého rhodaminu B na žluté meziprodukty. Naopak nitridu uhlíku dopovaný sodíkem nevykazoval žádnou fotokatalytickou aktivitu.

Klíčová slova:	Nitrid uhlíku, dopace, fotokatalýza, nanomateriály, katalýza
Počet stran:	62
Jazyk:	Český

Bibliographical identification

Autor's first name and surname:	Helena Del Valle
Title:	Application of doped carbon nitride in photocatalysis
Type of thesis:	Bachelor
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	Mgr. Ing. Radka Pocklanová Ph.D.
The year of presentation:	2025

Abstract:

This bachelor thesis deals with the preparation, characterization, and photocatalytic activity of carbon nitride doped with sulfur, phosphorus, oxygen, and sodium. The theoretical part is devoted to carbon-based nanomaterials, which include carbon nitride. The next chapter describes carbon nitride doping and other treatments, and finally, catalysis is mentioned. The materials were prepared at different temperature ramps with with study of structure and morphology dependence, and then characterized by SEM with EDS, FTIR-ATR and XRD. The absorbance of the powder materials was measured in the UV-VIS region, and the width of the bandgap was calculated using the Tauc plot method. The photocatalytic activity of the materials was tested for the degradation of the organic dye rhodamine B under white light using spectrophotometric detection. The material with the best photocatalytic properties was sulfur-doped carbon nitride, which was prepared with a temperature ramp of 7 °C/min. For this material, all rhodamine B was degraded to yellow intermediates. In contrast, sodium-doped carbon nitride showed no photocatalytic activity.

Keywords:	Carbon nitride, doping, photocataysis, nanomaterials, catalysis
Number of pages:	62
Language:	Czech

Obsah

1 ÚVOD 8

2 TEORETICKÁ ČÁST 9

2.1 (Nano)materiály na bázi uhlíku 9

2.1.1 Saze 11

2.1.2 Uhlíkové tečky 11

2.1.3 Grafit 12

2.1.4 Grafen 12

2.1.5 Grafen oxid (GO) 14

2.1.6 Grafitický nitrid uhlíku (gCN) 14

2.2 Dopování 16

2.2.1 Kovové prvky 17

2.2.2 Nekovové prvky 17

2.2.3 Heterojunkce 19

2.2.4 Defekty 19

2.3 Katalýza 20

2.3.1 Homogenní katalýza 20

2.3.2 Heterogenní katalýza 21

2.3.3 Fotokatalýza 22

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 24

3.1 Seznam chemikálií 24

3.2 Seznam přístrojového vybavení 24

3.3 Metody příprav materiálů 25

3.3.1 Syntéza grafitického nitridu uhlíku 25

3.3.2 Syntéza nitridu uhlíku dopovaného sírou 25

3.3.3 Syntéza nitridu uhlíku dopovaného fosforem 26

3.3.4 Syntéza nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem 26

3.3.5 Syntéza nitridu uhlíku dopovaného sodíkem 27
3.4 Aplikace připravených materiálů ve fotokatalýze 28
4 VÝSLEDKY A DISKUZE 28
4.1 SEM a EDS 28
4.2 FTIR-ATR 32
4.3 UV/VIS 34
4.4 XRD 39
4.5 Fotokatalytická reakce 42
4.6 Diskuze 50
5 ZÁVĚR 52
6 SUMMARY 54
7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 56

1 ÚVOD

V současné době se lidstvo potýká s řadou energetických a enviromentálních problémů, které se stávají vážnou hrozbou pro udržitelný rozvoj společnosti. Jedním z řešení je vývoj materiálů a procesů, které jsou šetrné k životnímu prostředí nebo využívají obnovitelné zdroje. Právě fotokatalýza je považována za obnovitelnou, ekonomickou, bezpečnou a čistou technologii. Využitím solární energie lze provádět katalytické reakce pro různé aplikace jako je štěpení vody, redukce CO_2, vývoj vodíku a kyslíku a odstraňování organických nečistot z vody [1].

Pro fotokatalýzu se používají nejrůznější materiály. Běžným a oblíbeným fotokatalyzátorem je TiO_2, který byl poprvé použit v roce 1972 jako fotoanoda při štěpení vody. Nevýhodou TiO_2 je jeho nízká absorbance viditelného záření, a proto se vyvíjí jeho modifikované verze nebo se používají alternativní materiály. Další fotokatalyzátory, o které v nedávné době vzrostl zájem, jsou grafen a nitrid uhlíku. Tyto materiály jsou široce používané v optických a elektronických zařízeních, chemických senzorech a zařízeních pro skladování energie. Zejména nitrid uhlíku má díky svým vlastnostem, slibné využití ve fotochemii a fotokatalýze. I u něj probíhá vývoj modifikovaných verzí například dopováním nebo vznikem kompozitů, aby se zvýšila účinnost fotokatalýzy [1, 2].

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou nitridu uhlíku dopovaného sírou, fosforem, kyslíkem a sodíkem, jejich charakterizací a fotokatalytickou aktivitou. Způsob přípravy dopovaného nitridu uhlíku může mít vliv na jeho vlastnosti, zejména na elektronovou strukturu. Tyto změny mohou zlepšovat fotokatalytickou aktivitu dopovaného nitridu uhlíku a zvyšovat jeho účinnost ve fotokatalytických aplikacích.

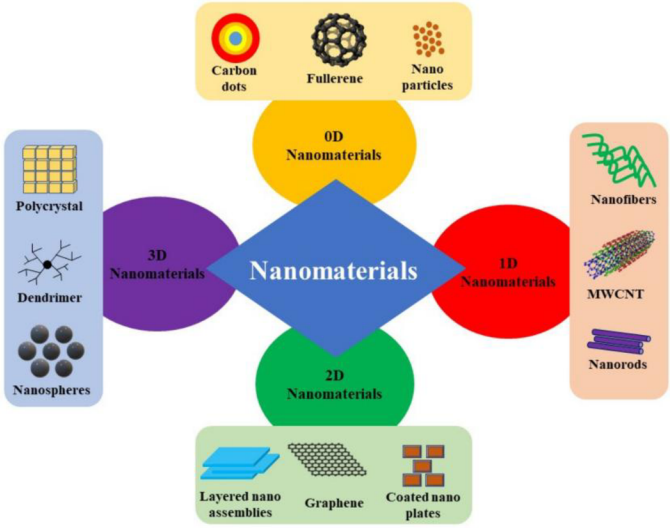
Teoretická část práce se na začátku krátce věnuje nanomateriálům, jejich definici, přípravě a vlastnostem. Poté jsou rozebrány vybrané (nano)materiály na bázi uhlíku, mezi které patří také nitrid uhlíku. Následující kapitola se věnuje dopování nitridu uhlíku různými prvky a dalšími úpravami jako jsou heterojunkce a krystalické defekty. Na závěr je vysvětlen průběh katalýzy, homogenní i heterogenní, a fotokatalýzy. Experimentální část práce se zaměřuje na přípravu nitridu uhlíku a jeho dopovaných verzí. Připravené materiály byly charakterizovány a byla otestována jejich fotokatalytická aktivita.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 (Nano)materiály na bázi uhlíku

Nanomateriály se přirozeně vyskytují všude kolem nás. Lidé je využívají už několik tisíc let, ale vědecké pozornosti se jim dostalo až v 60. letech 20. století [3]. Evropské komise definovala nanomateriál jako „přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nesloučeném tvaru nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm – 100 nm“ [4]. Nanomateriály mohou být rozděleny podle několika kritérií. Rozlišujeme nanomateriály přírodní, vzniklé přirozenou cestou, a umělé, vyrobené člověkem. Dále se mohou částice lišit svou morfologií, tedy mohou nabývat různých tvarů od základních sférických částic po složitější nanokvěty.

Dalším kritériem pro rozdělení nanomateriálů je dimensionalita. Podle počtu dimenzí, které spadají do nanoměřítka se rozlišují 0D, 1D, 2D a 3D nanomateriály (**Obrázek. 1**). 0D nanomateriály mají všechny dimenze v nanoměřítku a patří mezi ně nanočástice, kvantové tečky a fullereny. 1D nanomateriály mají jednu dimenzi mimo nanoměřítko a řadí se mezi ně nanotrubice a nanovlákna. 2D nanomateriály mají dvě dimenze mimo nanoměřítko a patří sem tenké filmy a nanopláty. Poslední kategorie jsou 3D nanomateriály, které nemají žádnou dimenzi v nanoměřítku, ale přesto si zachovávají vlastnosti nanomateriálů. Patří sem například polykrystaly nebo dendrimery [5].



Obrázek. 1 *Klasifikace nanomateriálů podle jejich domensionality. Zdroj: [5]*

Metody přípravy nanomateriálů se obecně dělí do dvou skupin. První skupinou jsou dispergační metody neboli *„top-down“* metody, kdy se počáteční objemný materiál rozmělňuje na požadovanou velikost částic. Tyto metody bývají snadnější na provedení a dobře přizpůsobené současnému průmyslu. Mezi *„top-down“* metody se řadí například mechanické mletí, laserová ablace, litografie nebo naprašování. Druhou skupinou jsou kondenzační metody neboli *„bottom-up“* metody, které využívají chemické a biologické procesy k spojování atomů a molekul do částic o požadované velikosti. Mezi tyto metody patří například chemická redukce, pyrolýza, chemická depozice z plynné fáze nebo hydrotermální techniky [5, 6].

Vlastnosti nanomateriálů se výrazně liší od vlastností klasických *„bulk“* materiálů. Bod tání klasických materiálů se s velikostí nemění, ale u nanomateriálů se snižuje s klesající velikostí částic kvůli neohraničeným atomům na povrchu částice. Nanomateriály mají v poměru ke své velikosti velkou plochu povrchu, což způsobuje vysokou povrchovou energii částic. Jedinečnou optickou vlastností kovových nanomateriálů je lokalizovaný povrchový plasmón, kdy při interakci s elektrickou složkou elektromagnetického záření dochází k asymetrickému vychýlení vodivostních elektronů. Vlivem přitažlivých Coulombických sil mezi elektrony a jádry je elektronový mrak přitažen zpět k původní poloze, což způsobuje jeho oscilaci. Při shodě frekvence elektromagnetického záření a oscilace plasmónu dochází k lokalizované povrchové plasmónové rezonanci. Hlavními efekty lokalizovaného povrchového plasmónu jsou zesílení elektrického pole v blízkosti povrchu částice a posunutí absorpčního maxima k frekvenci lokalizované povrchové plasmónové rezonance. Tato vlastnost je omezena pouze na částice, které jsou menší než vlnová délka použitého elektromagnetického záření. Pravděpodobně nejvýrazněji se tento efekt projevuje u nanočástic zlata a stříbra. Zlaté kulaté nanočástice v roztoku mají při 100 nm žluté zabarvení, ale při zmenšování velikosti se mění na žlutozelené při 50 nm až červené při 25 nm. U stříbrných kulatých nanočástic v roztoku dochází ke změně zabarvení ze žluté (100 nm) na modré (40 nm). Při přechodu do nanoměřítka se mění také elektrické vlastnosti materiálů. Omezením pohybu elektronů se energetické pásy nahrazují diskrétními energetickými stavy, takže vodivé látky se chovají jako polovodiče nebo izolanty. Například uhlíkové nanotrubice mohou být vodiči nebo polovodiči v závislosti na jejich struktuře. U mechanických vlastností se s klesající velikostí částic zvyšuje jejich pevnost a tvrdost. Zlepšení mechanické pevnosti je způsobeno nižší pravděpodobností výskytu vad a větším množstvím nedokonalostí v částici [6].

2.1.1 Saze

Saze jsou pevné částice složené převážně z uhlíku s velikostí částic v submikronové oblasti [7]. Saze vznikají přirozeně jako nežádoucí vedlejší produkt neúplného spalování organických paliv. Saze jsou také vyráběny záměrně v kontrolovaných podmínkách z těžkých aromatických ropných olejů nebo acetylenu. Takto vyrobené saze se skládají z téměř čistého uhlíku. Saze mají široké uplatnění. Přidávají se do pneumatik, plastů, inkoustů, barev a keramiky. Saze zakomponované do struktury běžně používaných předmětů jako jsou pneumatiky nebo inkousty nemají významný vliv na zdraví člověka, ale volné částice sazí, například při výrobě, mohou působit rakovinotvorně v lidském organismu [8].

2.1.2 Uhlíkové tečky

Uhlíkové tečky (CDs) jsou nesourodá skupina 0D nanomateriálů, které sdílejí dvě společné vlastnosti, a to rozměr menší než 100 nm a výraznou fotoluminiscenci. Podle uspořádání obalu a jádra se CDs dělí do čtyř skupin – grafenové kvantové tečky (GQDs), uhlíkové kvantové tečky (CQDs), uhlíkové nanotečky (CNDs) a uhlíkové polymerní tečky (CPDs). GQDs jsou nejkonzistentnější skupinou CDs a skládají se ze spojených vrstev grafen oxidu. GDQ jsou fluorescentní nanočástice rozpustné ve vodě, které si zachovávají grafenové mřížky v rámci defektů mezi vrstvami díky přítomnosti atomů kyslíku. Rozdíly mezi GQDs a CNDs nejsou tak jasné a vychází z odlišných příprav, kdy GQDs se připravují karbonizací prekurzorů a CNDs jinými způsoby. Tato klasifikace není založena na konkrétních chemických vlastnostech, takže materiály spadající do GQDs a CNDs se mohou překrývat s jinými skupinami CDs. CPDs obsahují materiály s různorodými strukturami, které se nepodobají vrstvám grafenu. CPDs se připravují termální a chemickou degradací syntetických nebo přírodních polymerů, nebo kondenzací organických molekul. Dalšími možnostmi klasifikace uhlíkových teček je podle způsobu přípravy na *„bottom-up“* a *„top-down“* nebo podle konkrétních vlastností [9].

Nejvýraznější vlastností uhlíkových teček je vysoká intenzita fluorescence, která vzniká v důsledku kvantového omezení. K tomu dochází, pokud je Bohrův poloměr excitonu větší než průměrná velikost uhlíkových teček. Kvantové tečky jsou příliš malé, aby se v nich vytvořila krystalická vodivost, a zároveň jsou valenční pásy a elektronová hladina oddělené, ačkoliv poněkud rozšířené. Vzdálenost mezi nejvyšším obsazeným molekulovým orbitalem a nejnižším neobsazeným molekulovým orbitalem se zvětšuje se snižující se velikostí uhlíkových teček, což vede k emisi fotonů v ultrafialové oblasti záření a k lepšímu kvantovému výtěžku. U kvantových teček s větším rozměrem π-domén (GQDs) je fluorescence způsobena

především konjugovanými π-elektrony aromatických kruhů a je posunutá k větším vlnovým délkám. Další zajímavou vlastností uhlíkových teček je chemiluminiscence, ke které dochází při rozkladu radikálů během chemické reakce a emisními centry jsou zde zbytky fluoroforů [9]. Kvantové tečky se používají v senzorech k detekci kovů a organických látek, ve speciálních solárních panelech, jako fotokatalyzátory [10] a také vykazují potencionální využití v biomedicíně pro zobrazovací techniky, biosenzory a doručovací systémy léčiv [11].

2.1.3 Grafit

Grafit neboli tuha je lesklý, šedo-černý materiál a je jednou z nejběžnějších modifikací uhlíku. Skládá se z velkého množství vrstev, ve kterých je každý atom uhlíku kovalentně vázán na tři další atomy uhlíku a vytváří tak hexagonální mřížku s hybridizací sp^2. Vazby mezi jednotlivými vrstvami jsou zprostředkovány pomocí van der Waalsových sil, což umožňuje vrstvy posouvat mezi sebou nebo je mechanicky oddělovat [12]. Díky delokalizovaným π elektronům ve vrstvách dobře vede elektrický proud, a to primárně v rovinách jednotlivých vrstev. Grafit je také tepelně vodivý a má dobrou tepelnou stabilitu, avšak při teplotách kolem 420-460 °C začíná reagovat s kyslíkem obsaženým ve vzduchu a tvořit CO a CO_2 [13].

Za standardních podmínek je grafit nejstálejší formou uhlíku. Kromě přírodního grafitu, který se získává těžbou, ho lze také připravit synteticky. Syntetický grafit se vyrábí při teplotách vyšších než 2100 °C z jiných sloučenin uhlíku, například z SiC [14]. Při vysokých teplotách zároveň dochází k odstraňování nečistot, takže připravený grafit má velmi vysokou čistotu. Oproti přírodnímu grafit má ale vyšší porozitu, menší hustotu a nižší elektrickou vodivost [15]. V posledních letech se vedou výzkumy přípravy syntetického grafitu při nižších teplotách s využitím biomasy [16] nebo plastů [17]. Grafit má díky svým vlastnostem velké množství využití. Používá se při výrobě žáruvzdorných materiálů, elektrod a baterií [18], jako náplň tužek, moderátor neutronů v jaderných reaktorech nebo mazivo.

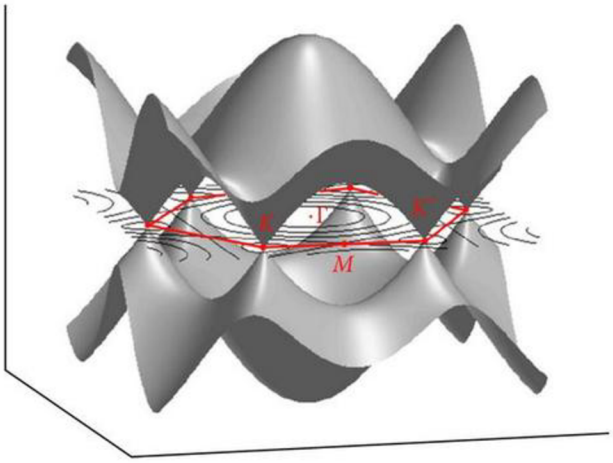
2.1.4 Grafen

Grafen je 2D nanomateriál, který je tvořen jednoatomovou vrstvou uhlíku se stejnou strukturou jako grafit. Poprvé byl připraven K. Novoselovem a A. Geimem v roce 2004 postupným mechanickým oddělováním vrstev grafitu až bylo dosaženo jednoatomové vrstvy grafenu. Za výzkum grafenu byla později v roce 2010 oběma vědcům udělena Nobelova cena za fyziku. Mechanická exfoliace je ovšem velmi časově náročná a používá se převážně pro přípravu malého množství grafenu. Pro výrobu větších množství jsou vhodné například metody chemické depozice z plynné fáze [19, 20], chemická redukce grafen oxidu a epitaxní růst [21].

Nevýhodou je, že pro chemickou redukci grafen oxidu jsou potřeba látky, které jsou nebezpečné pro lidské zdraví. Při chemické depozici z plynné fáze se zase používají chemikálie, které mají nepříznivý vliv na biomateriály, elektrochemická zařízení a polymery, což zvyšuje náklady na výrobu. V současnosti se zkoumá alternativní způsob přípravy grafenu biologickou redukcí pomocí extraktů a mikroorganismů [22].

Krystalová struktura grafenu významně ovlivňuje jeho fyzikálně-chemické vlastnosti. Každý atom uhlíku sdílí s dalšími třemi atomy uhlíku σ vazbu a tvoří tak hexagonální mřížku. Každý atom má ještě čtvrtou π vazbu, která je orientovaná kolmo k rovině mřížky. Tyto vazby spolu hybridizují a vytváří pásy delokalizovaných π elektronů pod a nad rovinou mřížky. Pohyb elektronů v grafenu je tedy omezen jeho krystalovou strukturou na dva rozměry, a taktéž i prostor hybnosti. [23]

Grafen patří mezi polovodiče s nulovou mezerou mezi vodivostním a valenčním pásem. Tyto pásy se setkávají v Diracových bodech na okrajích Brillouinovy zóny (**Obrázek. 2**). Grafen má dva neekvivalentní sety, kdy každý obsahuje 3 Diracovy body. Středem pozornosti u grafenu jsou body K a K‘, zatímco u tradičních polovodičů to je bod Γ s nulovou hybností [23]. Pokud se v Diracových bodech nachází Fermiho hladina, potom je energie potřebná k přesunu elektronů mezi vodivostním a valenčním pásem nulová. Polovodiče s nulovým zakázaným pásem jsou velmi citlivé na vnější vlivy jako jsou například tlak nebo magnetické pole [24].



Obrázek. 2 *První Brillouinova zóna a pásová struktura grafenu. Svislá osa odpovídá energii a horizontální osy vymezují prostor hybnosti na mřížce. První Brillouinova zóna je vyznačena v horizontální rovině červeně. Body K a K‘ jsou krajní Diracovy body dvou neekvivalentních setů a bod M je ve středu jejich spojnice. Γ je střed zóny. Zdroj: [23]*

Grafen má také dobré tepelné [25] a mechanické vlastnosti. Monovrstva grafenu bez defektů je považována za nejpevnější materiál, který byl kdy testován. I při vyšším množství sp^3 defektů si grafen zachovává svou pevnost a tuhost, ale jakmile vzniknou vakance v krystalové struktuře, jeho pevnost výrazně klesá [19]. Grafen našel uplatnění převážně v elektronice, kdy je například součástí tranzistorů, solárních panelů, senzorů a LED diod. Budoucím využitím by mohla být tzv. ohebná elektronika, kdy by se elektrický obvod natisknul grafenovým inkoustem a poté se implementoval například do oblečení nebo ohebných povrchů [26].

2.1.5 Grafen oxid (GO)

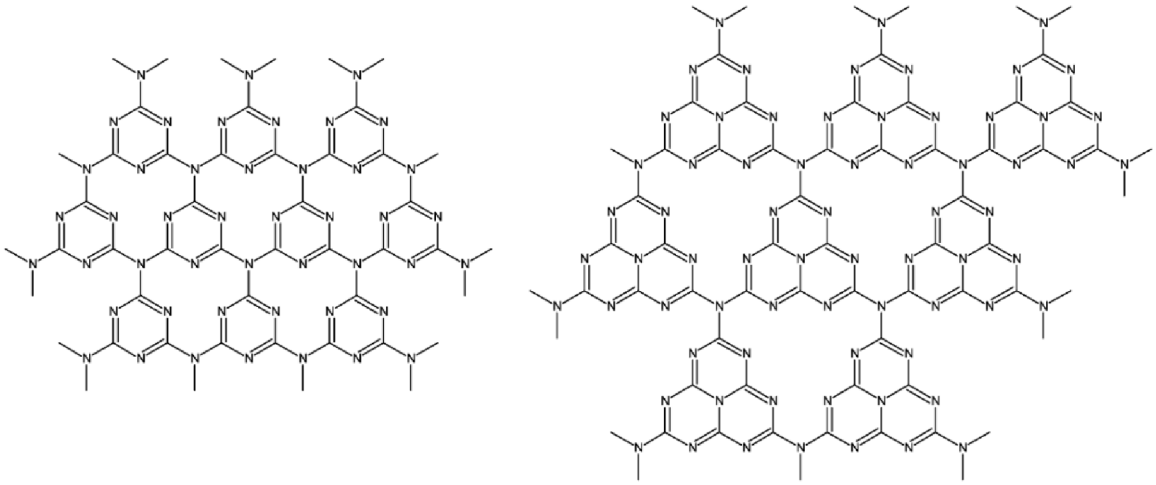
Grafen oxid se strukturně podobá grafenu, avšak navíc obsahuje kyslíkaté funkční skupiny – epoxidové, karbonylové, hydroxylové a fenolové. GO se připravuje reakcí grafitu se silnými oxidačními činidly a kyselinami. Vzniklý grafit oxid je poté dispergován v zásaditém rozpouštědle nebo sonifikován za vzniku grafen oxidu. Nejstarší Brodieho metoda z roku 1859 využívala reakce grafitu s $KClO_3$ a HNO_3. Vedlejším produktem reakce je plynný ClO_2, který je toxický a je náchylný k explozivnímu rozkladu na chlór a kyslík. Později vznikla bezpečnější Hummersova metoda (1957) s použitím směsi H_2SO_4, $NaNO_3$ a $KMnO_4$, která je rychlejší a efektivnější, ale produkt by měl být následně přečištěn kvůli potenciální kontaminaci přebytkem manganistanových iontů [12, 27]. Hydrotermální metodou za použití glukosy lze připravit nanovrstvy GO, u kterých lze navíc ovlivňovat jejich tloušťku. [28]

Přítomnost kyslíkatých funkčních skupin značně ovlivňuje mechanické a elektrochemické vlastnosti GO. Oproti grafenu má nízkou elektrickou a tepelnou vodivost a horší tepelnou stabilitu. Přítomnost kyslíku ve struktuře způsobuje vyšší hydrofilitu a vysokou chemickou aktivitu, takže GO lze efektivně redukovat a funkcionalizovat různými metodami. GO umí tvořit tenké filmy na různých substrátech, které vykazují vysokou optickou průhlednost [29]. GO také vykazuje dobrou fotoluminiscenci ve vlnových délkách od blízké ultrafialové po blízkou infračervenou oblast záření [19].

2.1.6 Grafitický nitrid uhlíku (gCN)

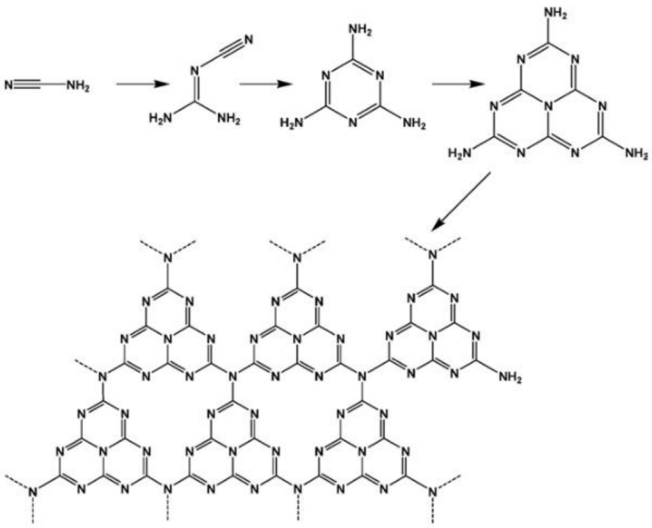
Grafitický nitrid uhlíku je pevná látka s polymerní strukturou, která se skládá z triazinových nebo tris-s-triazinových (heptazinových) kruhů (**Obrázek. 3**). Jde o nejstabilnější alotropickou modifikaci nitridu uhlíku. V ideálním případě se nitrid uhlíku skládá pouze z C-N vazeb bez lokalizace elektronů v π stavu, ale reálné materiály vždy obsahují malé množství vodíku

v primárních nebo sekundárních aminoskupinách. Tento materiál byl poprvé připraven už v roce 1834 pod názvem „melon“, ale až do nedávné doby nebyl jeho potenciál plně pochopen.



Obrázek. 3 *Struktura nitridu uhlíku složená z triazinových (vlevo) a tris-s-triazinových (vpravo) kruhů. Zdroj: [30]*

Grafitický nitrid uhlíku se obecně připravuje polymerizací z prekurzorů, které už mají zabudovanou vazbu C-N ve své struktuře a neobsahují kyslík [31]. Samotná reakce je kombinací polyadice a polykondenzace, kdy prekurzory nejdříve vytváří melamin. Poté dochází k eliminaci amoniaku, kdy se produkty mohou lišit, pokud reakce probíhala v otevřeném nebo uzavřeném systému. Do 350 °C jsou produkty převážně na bázi melaminu, až kolem 390 °C dochází k přeskupení melaminu za vzniku tris-s-triazinu. Finální produkt nitrid uhlíku vzniká kolem teploty 520 °C kondenzací tris-s-triazinových jednotek do polymeru [30]. Reakční cesta je graficky zobrazena na obrázku (**Obrázek. 4**). Dalšími možnostmi přípravy jsou například chemická depozice z plynné fáze [32] nebo pyrolýza [33]. Nanovrstvy nitridu uhlíku se získávají mechanickou, chemickou nebo termální exfoliací [34].



Obrázek. 4 *Reakční cesta při přípravě nitridu uhlíku z kyanamidu. Zdroj: [30]*

Grafitický nitrid uhlíku má řadu vlastností výhodných pro použití v katalýze. Oproti jiným organickým polymerům má grafitický nitrid uhlíku vysokou tepelnou stabilitu až do teploty 600 °C v atmosféře dusíku, kyslíku i vzduchu. Při jeho tepelném rozkladu nedochází k oxidaci, ale k přímému rozpadu převážně na CNH, NH_3 a C_2N_2, což umožňuje jeho použití v oxidativním prostředí za vysokých teplot. Zároveň je chemicky stabilní ve většině běžně používaných rozpouštědlech jako je voda, alkoholy, tetrahydrofuran nebo toluen. Výjimkou jsou koncentrované kyseliny a roztavené alkalické hydroxidy [31]. Grafitický nitrid uhlíku má polovodičový charakter s absorpcí při 420 nm a šířkou zakázaného pásu 2,7 eV. Specifická plocha povrchu nitridu uhlíku je ovlivněna krystalickou strukturou nitridu uhlíku. Přítomnost vodíkových atomů a defektů ve struktuře ji výrazně zvětšuje. Stejně jako u grafenu jsou jednotlivé vrstvy spojeny slabými interakcemi, takže je lze jednoduše mechanicky oddělit. Navíc bez odporu mezi vrstvami mají nanovrstvy nitridu uhlíku větší vodivost a také vykazují silný piezoelektrický jev. Jednovrstvý nitrid uhlíku má zrcadlovou symetrii mimo rovinu, takže piezoelektrický jev se projevuje pouze v rovině vrstvy [34].

Díky svým vlastnostem získal nitrid uhlíku využití zejména v heterogenní katalýze a fotokatalýze. Příkladem je jeho potenciální aplikace při dekompozici NO, redukci CO_2, štěpení vody a degradaci kontaminantů ve vodě. Funkcionalizovaný nitrid uhlíku lze použít pro přípravu malých a stabilních kovových nanočástic [31]. V organické chemii může nitrid uhlíku sloužit jako katalyzátor Friedel-Craftsových reakcí nebo při cyklizaci nitrilů a alkynů [30]. Široké využití elektronických zařízení vyžaduje vývoj zařízení pro skladování energie, která budou přenosná a šetrná k prostředí. Nitrid uhlíku ve spojení s jinými materiály jako je například grafen má potenciální využití jako součást superkapacitorů [34] a také probíhají studie pro jeho využití v rámci lithiových a lithium-iontových baterií [2]. Dále se nitrid uhlíku a jeho kompozity používají pro fotokatalytický vývoj vodíku [35] a kyslíku [2]. Zkoumá se také jeho použití v senzorech těžkých kovů, organických látek, plynů a v biosenzorech [36], a také pro zachytávání par elementární rtuti [37].

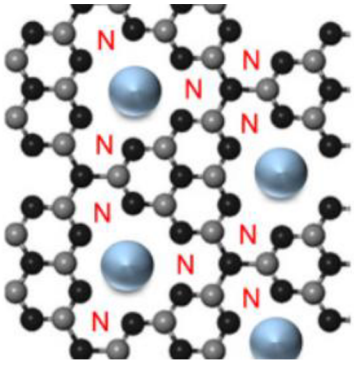
2.2 Dopování

Přestože grafitický nitrid uhlíku má vlastnosti vhodné pro jeho využití v katalýze, je jeho fotokatalytická aktivita poměrně nízká. Může za to nedostatečná absorpce záření, malá plocha povrchu a rychlá rekombinace náboje. Fotokatalytická aktivita nitridu uhlíku může být zvýšena právě dopováním. Dopovat lze kovovými i nekovovými prvky, kombinacemi více prvků nebo vrstvami polovodičových oxidů. Vnášením cizích prvků do nitridu uhlíku dochází k úpravě jeho elektronové a pásové struktury, čímž se značně zvyšuje absorpce záření a separace párů

elektron-díra. Dopování může probíhat v krystalové struktuře intersticiálně (dopant se vsune mezi původní atomy) nebo substitučně (dopant nahradí původní atom) [1].

2.2.1 Kovové prvky

Při dopování kovovými prvky se k prekurzoru přidává příslušná rozpustná sůl. Prvek se tak zavede do struktury během procesu kondenzace. Kovové prvky snižují vzdálenost mezi valenčním a vodivým pásem a zvyšují absorpci viditelného záření. V krystalové struktuře nitridu uhlíku se kovy vážou do tzv. *nitrogen pots*, což jsou místa s šesti volnými elektronovými páry dusíku (**Obrázek. 5**). Je to tím, že kladné kovové ionty jsou zachyceny negativně nabitými atomy dusíku. Nevýhodou dopování kovových prvků je například špatná tepelná stabilita dopovaných iontů [1].



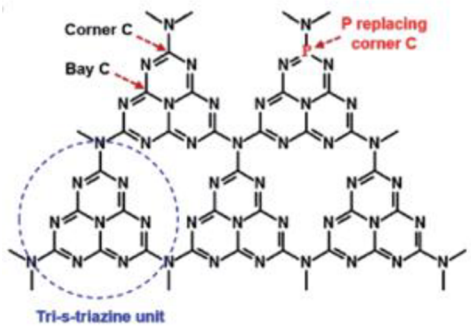
Obrázek. 5 *Grafické schéma "nitrogen pots" Zdroj: [38]*

Z alkalických kovů se draslík váže do prostoru mezi vrstvami nitridu uhlíku a vytváří tak most pro přenos náboje. Nitrid uhlíku dopovaný draslíkem vykazoval mnohem vyšší fotokatalytickou aktivitu než nitrid uhlíku dopovaný sodíkem. Je to pravděpodobně tím, že sodík se váže iontovou vazbou do roviny vrstvy. Při dopaci ušlechtilými kovy jako jsou platina a palladium byla teoreticky vypočtena zvýšena absorpce a fotokatalytická aktivita ve viditelné oblasti, ale kvůli jejich vysoké ceně je jejich použití v praxi značně nevýhodné. Mnohem větší pozornost je věnována neušlechtilým kovům. Například železo v oxidačním stavu +3 působí jako dočasná past generovaných elektronů a děr [1]. Dopování kobaltu do struktury nitridu uhlíku zvyšuje absorpci světla a snižuje rychlost rekombinace párů elektron-díra, ale zároveň při přípravě inhibuje polykondenzaci nitridu uhlíku [39].

2.2.2 Nekovové prvky

Oproti kovům, které tvoří převážně iontovou vazbou, se nekovové prvky váží kovalentně a získávají tak elektrony z jiných sloučenin. Zároveň nedochází ke změně oxidačního stavu dopovaného prvku vlivem tepla jako u kovů [1].

Síra se ve struktuře nitridu uhlíku váže převážně substitučně místo dusíku. Valenční elektrony přinesené sírou obsazují místa ve vodivém pásu a tím snižují velikost zakázaného pásu. Nedopovaná část materiálu má funkci fotoanody, zatímco dopovaná část zachytává elektrony. Modifikací elektronové struktury nitridu uhlíku lze dosáhnout lepší absorpce světla, pohybu nosičů náboje a také lepší fotoreaktivity [40–42]. Dopování fosforem může probíhat intersticiálně i substitučně v závislosti na použitém zdroji fosforu. K substitučnímu dopování dochází v tzv. *corner carbon* a *bay-carbon* místech, kde je uhlík nahrazen fosforem (**Obrázek. 6**). Nitrid uhlíku dopovaný fosforem vykazoval značnou změnu v elektronové struktuře a zvýšenou elektrickou vodivost. Výsledné vlastnosti také závisely na morfologii nitridu uhlíku [1].



Obrázek. 6 *Grafické schéma „corner carbon“ a „bay carbon“ míst, kam se váže fosfor [43]*

Pro zavádění kyslíku do struktury se běžně používají oxidační metody jako je oxidace nitridu uhlíku kyselinami nebo peroxidem vodíku. Při dopaci kyslíkem dochází nejčastěji k nahrazení dusíku a vzniku N-C-O vazeb anebo k přímé vazbě kyslíku na uhlík a vzniku C-O vazeb [44]. N-C-O vazba vykazuje značně snížení elektronové hustoty na atomech uhlíku a zároveň zvýšení elektronové hustoty na atomech dusíku. Kyslík také modifikuje elektronovou strukturu nitridu uhlíku snížením minima vodivého pásu, aniž by se měnilo maximum pásu valenčního [1]. Použitím kombinace močoviny a octanu amonného je dosaženo vzniku C-O-C a C=O vazeb v nitridu uhlíku, které tvoří vnitřní elektrické pole mezi kyslíkem a šestičlenným kruhem. Tento připravený materiál vykazuje mnohem lepší fotokatalytické výsledky než čistý nitrid uhlíku právě díky přítomnosti vnitřního elektrického pole, které zlepšuje separaci a přenos generovaných elektronů [45, 46].

Při přípravě nitridu uhlíku dopovaného borem reaguje B_2O_3 se zbytkovými vazbami C-NH_2 a C=NH, ve kterých jsou vodíky nahrazeny atomy boru. Výsledkem je zúžení zakázaného pásu, lepší absorpce světla a tím i zlepšení fotokatalytické aktivity [1]. Atom bóru delokalizuje π vazby v šestičlenných kruzích a tím zlepšuje pohyb elektronů a snižuje rychlost rekombinace párů elektron-díra [47]. Pro dopování lze také použít halogeny. Díky své vysoké

elektronegativitě se dopovaný fluor jednoduše váže na uhlík a mění tak jeho hybridizaci z sp^2 na sp^3. Z teoretických výpočtů vyplývá, že jód bude raději nahrazovat sp^2 hybridizovaný dusík ve struktuře nitridu uhlíku [1].

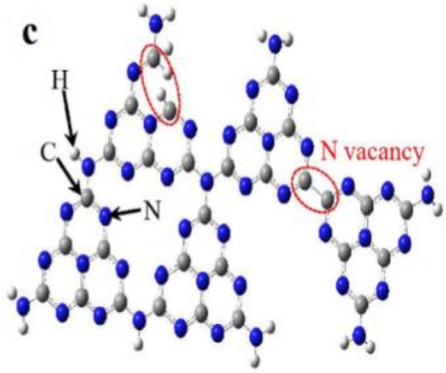
Speciálním druhem dopace je tzv. *self-doping*, kdy se nahrazují atomy uhlíku za dusík a opačně. Při vkládání uhlíku do struktury se nahrazuje přemosťující atom dusíku, což vytváří delokalizované π vazby mezi substituovanými uhlíky a šestičlennými kruhy a zlepšuje tak separaci generovaných elektronů. Zároveň se zvyšuje elektrická vodivost materiálu, zužuje se šířka zakázaného pásu a zlepšuje se absorpce viditelného záření. Při vkládání dusíku se nahrazuje uhlík s hybridizací sp^2 za dusík s pěti elektrony ve vnějším obalu. Vložený atom dusíku podporuje účinnost separace a pohybu nosičů náboje. Nitrid uhlíku dopovaný dusíkem vykazuje mnohem lepší výsledky při fotokatalytickém vývoji vodíku než čistý nitrid uhlíku. Přesto dopování dusíkem není moc časté, protože se při přípravě používají látky nestabilní a nešetrné k životnímu prostředí nebo jsou postupy příliš komplikované [1, 44].

2.2.3 Heterojunkce

Další možností, jak upravovat vlastnosti už dopovaného nitridu uhlíku je heterojunkce, která je určená hlavně pro zlepšení separace generovaných elektronů a zpomalení rekombinace párů elektron-díra. Heterojunkce funguje na spojení širokopásových anorganických polovodičů a dopovaného nitridu uhlíku. Nejčastěji používaným polovodičem je TiO_2, který tvoří chemické vazby s dopovaným nitridem uhlíku a pomáhá tak efektivněji přenášet generované elektrony. Dalším používanými polovodiči jsou Al_2O_3 nebo CeO_2. Kromě toho je zkoumáno i využití nových polovodičů nebo kombinace dopovaného a nedopovaného nitridu uhlíku [1]. Tyto materiály našli využití zejména ve fotokatalýze [48] a fotoelektrochemických aplikacích [49]. Potenciál mají také v biomedicíně pro léčbu rakoviny, hojení ran nebo jako biosenzory [50].

2.2.4 Defekty

Alternativním způsobem úpravy elektronové struktury nitridu uhlíku je tvorba uhlíkových nebo dusíkových vakancí v krystalové struktuře (**Obrázek. 7**). Běžné postupy pro přípravu defektního nitridu uhlíku jsou úpravy v atmosféře H_2 nebo Ar po zahřátí, polymerizace v různých atmosférách nebo použití redukčního činidla. Dusíkové vakance zmenšují zakázaný pás a zlepšují přenos náboje. Záleží také na tom, zda se vakance nacházejí uvnitř triazinových kruhu (mívají menší vliv na zakázaný pás) nebo mezi triazinovými kruhy (mívají větší vliv na zakázaný pás). Uhlíkové vakance vykazují pomalejší rekombinaci náboje díky zachytávání elektronů v místě vakance [44].



Obrázek. 7 *Strukturní model nitridu uhlíku s dusíkovými vakancemi [44]*

2.3 Katalýza

Uhlíkové materiály mají uplatnění v široké oblasti aplikací. V energetice se využívají jako součásti superkapacitorů [34], lithiových baterií [2] a grafit se speciálně používá jako moderátor v jaderných elektrárnách. Dalšími aplikacemi jsou senzory a detektory [49], v biomedicíně pro léčbu rakoviny [50] nebo jako součást elektroniky [26]. Nejrozsáhlejší oblastí využití uhlíkových materiálů je katalýza a fotokatalýza. Uhlíkové materiály se používají jako katalyzátory například při štěpení vody, vývoje vodíku, redukce CO_2 nebo odstraňování kontaminantů z vody [1].

Katalýza je proces, který iniciuje nebo urychluje chemickou reakci. Katalyzátor vstupuje do chemické reakce a nezměněný zase vystupuje. Katalyzovaná reakce probíhá s nižší aktivační energií, než by probíhala reakce bez použití katalyzátoru. Velkou část katalyzovaných reakcí nelze bez katalyzátoru vůbec provést. Katalýzu můžeme dělit na homogenní, kdy katalyzátor má stejné skupenství jako reakční směs, a na heterogenní, kdy je katalyzátor v jiné fázi než reakční směs. Látky s opačným účinkem, než katalyzátory se označují jako inhibitory nebo katalytické jedy a způsobují snížení účinnosti katalyzátoru nebo úplné zastavení reakce. Inhibice může být vratná, kdy se po odstranění inhibitoru obnoví aktivita katalyzátoru, nebo nevratná, kdy nedojde k obnovení aktivity katalyzátoru ani po odstranění inhibitoru [51].

2.3.1 Homogenní katalýza

Rozpuštěním katalyzátoru v reakční směsi je zajištěn přímý kontakt katalyzátoru s reagujícími látkami. Mezi klasické příklady homogenní katalýzy patří kyselá a bazická katalýza, esterifikace organických kyselin nebo hydrolýza. Při kyselé katalýze je většinou prvním krokem přenos protonu z kyseliny na reagující látku, který je rychlý a vratný. V druhém kroku reaguje protonovaná látka s druhým reakčním partnerem za vzniku produktů. Bazická katalýza probíhá opačně, tedy v prvním kroku se proton přenáší z reagující látky na bázi. Nevýhoda

homogenní katalýzy je mnohdy složité oddělení katalyzátoru od produktů po ukončení reakce. Homogenní katalyzátory ve většině případů nelze používat opakovaně [51].

Speciálním typem homogenních katalyzátorů jsou enzymy. Enzymy jsou biologické katalyzátory, které mají velkou selektivitu. Často katalyzují pouze jednu reakci nebo malou skupinu velmi podobných reakcí. Enzymy se skládají z bílkovinné části (apoenzymu) a nebílkovinné části (kofaktoru). Enzymy vážou výchozí látku (substrát) do aktivního místa, kde dochází k její přeměně na produkty a po odloučení se aktivní místo vrací do původního stavu. Struktura a tvar aktivního místa určuje katalyzovanou reakci, nebo dokonce jaký konkrétní substrát se do místa naváže. Mezi substrátem a aktivním místem dochází k slabým mezimolekulárním interakcím, například k tvorbě vodíkových můstků, k elektrostatickým nebo van der Waalsovým interakcím [51].

Existují dva modely pro enzymatickou katalýzu, které popisují navázání substrátu do aktivního místa. Model „zámek a klíč“ předpokládá, že aktivní místo má stejný tvar jako substrát a zapadají tak do sebe jako klíč do zámku, aniž by došlo k výrazným změnám uspořádání. Model indukovaného přizpůsobení pracuje na principu, že při přiblížení substrátu dochází k úpravě tvaru aktivního místa tak, aby aktivní místo bylo kompatibilní se substrátem. Kromě katalýzy může docházet také k inhibici reakcí. Inhibitory se vážou na aktivní místa enzymu nebo na komplexy enzym-substrát a zabraňují katalytickému působení. Existují tři hlavní typy inhibicí. Při kompetitivní inhibici se do aktivního místa enzymu váže inhibitor a brání navázání substrátu. Inhibitor a substrát soutěží o aktivní místa na enzymu. Při akompetitivní inhibici se inhibitor váže na již obsazená aktivní centra substrátem a blokuje přeměnu komplexu enzym-substrát na produkty. Při nekompetitivní (nezávislé) inhibici se inhibitor neváže do aktivního místa, ale na jiné místo, čímž způsobuje konformační změny, takže substrát není schopen se do aktivního místa navázat [51].

2.3.2 Heterogenní katalýza

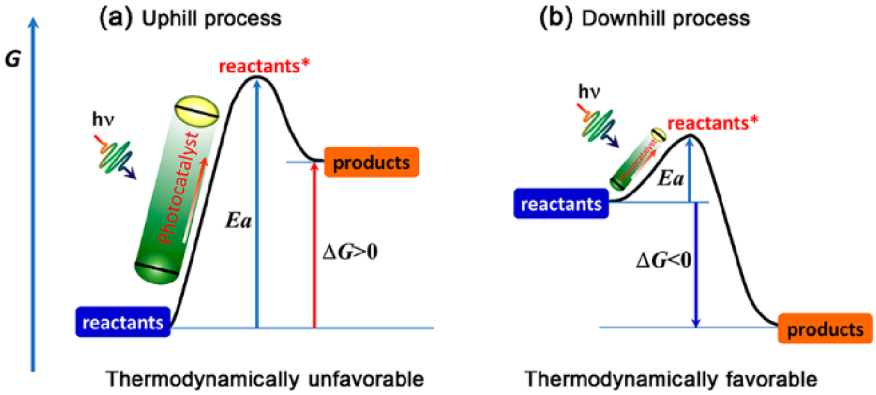
Heterogenní katalyzátor je ve většině případů pevná látka a reakční směsi jsou plyny nebo kapaliny. Při heterogenní katalýze dochází k adsorpci látek na povrch katalyzátoru, kde se přeměňují na produkty. Rozlišujeme dva způsoby adsorpce. Při fyzikální adsorpci se adsorbované látky zachytávají na povrch pomocí van der Waalsových interakcí, které mají velký dosah, ale jsou slabé. Při chemisorpci se mezi povrchem a adsorbovanou látkou tvoří kovalentní vazba, takže k adsorpci dochází jenom na některých místech povrchu, která jsou pro

to vhodná. Molekuly se při chemisorpci vážou podstatně blíž k povrchu a v některých případech může dojít až k jejich roztržení [51].

Existují dva mechanismy heterogenní katalýzy. Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus předpokládá, že ke katalytické reakci dochází mezi atomy nebo molekulami adsorbovanými na povrchu pevné látky. Eleyův-Ridealův mechanismus pracuje na principu, že ke katalytické reakci dochází při srážce volné molekuly s molekulou adsorbovanou na povrchu pevné látky. Většina katalytických reakcí probíhá Langmuirovým-Hinshelwoodovým mechanismem [51].

2.3.3 Fotokatalýza

Fotokatalýza má svůj obraz ve fotosyntéze. Pojem fotokatalýza se v literatuře používá pro dva odlišné procesy (**Obrázek. 8**). Pokud se světelná energie používá pro pohánění reakce s kladnou změnou Gibbsovy energie, měl by se tento proces nazývat fotosyntézou. Materiál pro tyto reakce může být označován jako fotokatalyzátor pouze v případech, kdy je foton jedním z reaktantů. Příkladem takových reakcí je například štěpení vody nebo redukce CO_2. Naopak pokud materiál používá světlo k usnadnění reakce se zápornou změnou Gibbsovy energie tím, že mění pouze kinetiku reakce, a nikoliv její termodynamiku, tak splňuje definici fotokatalyzátoru [52]. Příkladem může být oxidace fenolu na hydrochinon nebo jeho kompletní oxidace na CO_2 a vodu. V obou případech sdílejí fotokatalyzátory stejné vlastnosti jako jsou absorpce světla, separace a přenos náboje. Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii definuje fotokatalyzátor jako katalyzátor schopný po absorpci světla vyvolat chemickou přeměnu reaktantů [53].



Obrázek. 8 *Schémata reakcí s kladnou změnou Gibbsovy energie (vlevo) a se zápornou změnou Gibbsovy energie (vpravo). Zdroj: [53]*

Pro fotokatalýzu mohou být použity různé typy materiálů. Při použití polovodičových částic jako fotokatalyzátoru probíhá redukční i oxidační reakce na povrchu stejné částice

v těsné blízkosti. Tento systém obvykle vyžaduje míchání, aby se zabránilo srážení částic fotokatalyzátoru. Po ozáření se generované elektrony a díry přemisťují po povrchu na místa, kde dochází k redukci a oxidaci. Podobné systémy se používají při degradaci barviv. Generované elektrony reagují s kyslíkem a tvoří kyslíkaté radikály, zatímco díry oxidují vodu na hydroxylové radikály. Oba tyto radikály reagují s molekulami barviv nebo s jinými organickými nečistotami a degradují je. Výhody tohoto systému jsou velká plocha povrchu, velká hustota aktivních míst a jednoduchost pro použití ve velkém měřítku. Nevýhodou je rychlá rekombinace nábojů kvůli vzájemné blízkosti redukčních a oxidačních míst. Dalším systémem jsou fotoelektrochemické polovodičové fotokatalyzátory, které se běžně používají v tenkých vrstvách. Tyto systémy se skládají s fotoelektrody, elektrolytu a vnějšího elektrického obvodu. Ozářením jsou ve fotoelektrodě excitovány elektrony, které přeskočí do vodivého pásu a zanechají kladné díry v pásu valenčním. Výhodou tohoto systému je lepší separace náboje, naopak nevýhodou může být drahá příprava tenkých vrstev. Obecným problémem polovodičových fotokatalyzátorů je jejich nízká efektivita. [53].

V současné době je ožehavým tématem globální krize v oblasti energetiky a životního prostředí. Ve snaze najít řešení, které by bylo efektivní, nízkonákladové a zároveň šetrné k přírodě, se vědci obrátili k využití fotokatalýzy. Fotokatalýza využívá solární energii, která patří mezi obnovitelné zdroje, k pohánění chemických reakcí. Příkladem je fotokatalytické štěpení vody, které by mohlo sloužit nejen k uchovávání energie [2], ale také k čisté výrobě vodíku a kyslíku [2, 39, 46, 54–56], aniž by docházelo k produkci CO_2. Nevýhodou této reakce je, že vyžaduje vysoké nároky na výběr materiálu. Fotokatalytická redukce CO_2 ze vzduchu [2, 41] by mohla zmírnit změnu klimatu. Další důležitou aplikací fotokatalýzy je odstraňování barviv [57] a dalších organických nečistot z odpadních vod [45, 58, 59]. Jedná se zejména o zbytky antibiotik, která představují riziko pro vodní organismy a podporují vznik rezistence u bakterií [60].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Seznam chemikálií

Tabulka 1: *Seznam použitých chemikálií*

Název/vzorec	M [g/mol]	Čistota	Výrobce
Melamin	126,12	99 %	Sigma-Aldrich
Thiomočovina	76,12	99 %	Penta
Kyselina šťavelová dihydrát	126,07	100,6 %	Lachner
$(NH_4)H_2PO_4$	115,03	99,5 %	Lachema
$NaBH_4$	37,83	98 %	Sigma-Aldrich
Rhodamin B	479,01	95 %	Sigma-Aldrich
Oxid hořečnatý	40,31	98 %	Lachner

3.2 Seznam přístrojového vybavení

Tabulka 2: *Seznam přístrojového vybavení*

Název a výrobce přístroje	Podmínky/techniky při práci s přístroji
Analytické váhy KERN 770	-
Elektrická laboratorní pec LE	Teplotní program s rampou na 550 °C
Fotochemický reaktor PhotoCube	Bílé světlo
UV-VIS spektroskop Specord S600	Spektroskop kapalných materiálů
UV-VIS spektroskop Specord 250	Spektroskop práškových materiálů a solů
FT-IR spektroskop Nicolet	Metoda zeslabeného úplného odrazu ATR
Skenovací elektronový mikroskop	5 kV, Cu mřížka, EDS analýza
Rentgenový difraktometr Aeris	Rozsah 5-105° 2θ, celková doba měření 64 min/vzorek
Automatické pipety Finnpipette	-
Magnetická míchačka s ohřevem SI Analytics	-

3.3 Metody příprav materiálů

Pro přehlednost byla vytvořena tabulka (**Tabulka 3**) příprav jednotlivých materiálů.

Tabulka 3: *Přehled příprav jednotlivých materiálů*

Produkt	Prekurzor	Zdroj prvku	Teplota žíhání	Teplotní rampa [°C/min]	Délka žíhání [h:min]
gCN	Melamin	-	550 °C	3	4:00
SCN	Thiomočovina		550 °C	3	1:47
				7	3:31
				10	3:55
PCN	Melamin	$(NH_4)H_2PO_4$	550 °C	3	5:32
				7	7:16
				10	7:40
OCN	Melamin	Kyslina šťavelová	550 °C	3	5:00
				7	6:44
				10	7:08
NaCN	gCN	$NaBH_4$	400 °C	3	0:27
				7	1:43
				10	2:00

3.3.1 Syntéza grafitického nitridu uhlíku

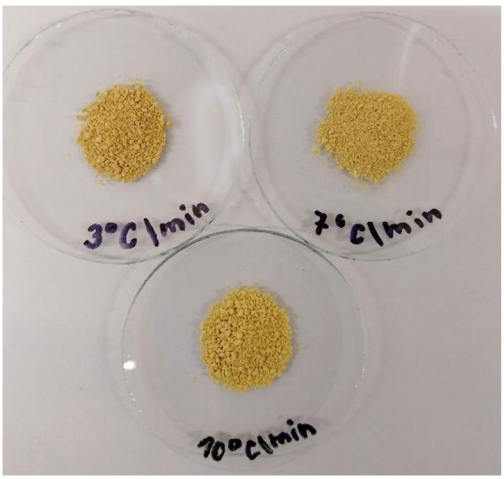
Do žíhacího kelímku bylo naváženo 5 g melaninu a ten byl následně vyžíhán při 550 °C po dobu 4 hodin s teplotní rampou 3 °C/min. Připravený materiál (**Obrázek. 9**) byl rozdrcen na prášek v achátové třecí misce.

Obrázek. 9 *Fotografie připraveného nitridu uhlíku*

3.3.2 Syntéza nitridu uhlíku dopovaného sírou

5 g thiomočoviny bylo rozemleto v achátové třecí misce. Jemný prášek byl převeden do žíhacího kelímku a následně vyžíhán při teplotě 550 °C po dobu 3 hodin s teplotní rampou 5 °C/min. Postup byl následně zopakován s teplotními rampami 3 °C/min, 7 °C/min a 10 °C/min, vždy s adekvátní úpravou času tak, aby celkový čas žíhání i s rampou odpovídal

původnímu postupu. Připravené materiály (**Obrázek. 10**) byly rozdrceny na prášek v achátové třecí misce.



Obrázek. 10 *Fotografie nitridu uhlíku dopovaného sírou připraveného při různých teplotních rampách*

3.3.3 Syntéza nitridu uhlíku dopovaného fosforem

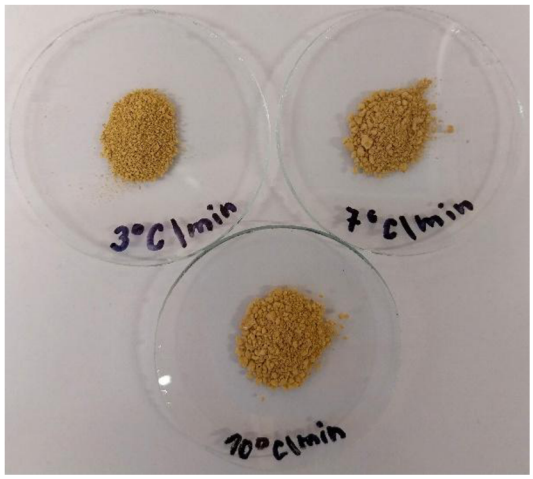
V 25 ml vody bylo rozpuštěno 0,5 g $(NH_4)H_2PO_4$ a následně bylo přidáno 5 g melaminu. Ze vzniklé disperze byla při teplotě 80 °C odpařena přebytečná voda. Směs byla převedena do žíhacího kelímku a vyžíhána při teplotě 550 °C po dobu 4 hodin s teplotní rampou 2 °C/min. Postup byl následně zopakován s teplotními rampami 3 °C/min, 7 °C/min a 10 °C/min, vždy s adekvátní úpravou času tak, aby celkový čas žíhání i s rampou odpovídal původnímu postupu. Připravené materiály (**Obrázek. 11**) byly rozdrceny na prášek v achátové třecí misce.

Obrázek. 11 *Fotografie nitridu uhlíku dopovaného fosforem připraveného při různých teplotních rampách*

3.3.4 Syntéza nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem

5 g melaminu a 1 g kyseliny šťavelové byly rozemlety v achátové třecí misce. Jemný prášek byl převeden do žíhacího kelímku a následně vyžíhán při teplotě 550 °C po dobu 5 hodin s teplotní rampou 3 °C/min. Postup byl následně zopakován s teplotními rampami 3 °C/min,

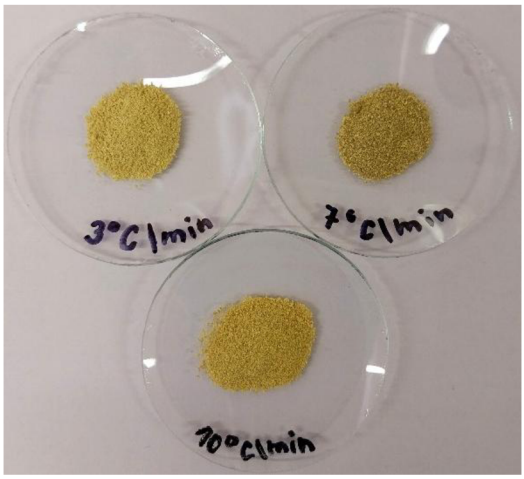
7 °C/min a 10 °C/min, vždy s adekvátní úpravou času tak, aby celkový čas žíhání i s rampou odpovídal původnímu postupu. Připravené materiály (**Obrázek. 12**) byly rozdrceny na prášek v achátové třecí misce.



Obrázek. 12 *Fotografie nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem připraveného při různých teplotních rampách*

3.3.5 Syntéza nitridu uhlíku dopovaného sodíkem

2 g nitridu uhlíku a 0,8 g $NaBH_4$ byly rozemlety v achátové třecí misce. Jemný prášek byl převeden do žíhacího kelímku a následně vyžíhán při teplotě 400 °C po dobu 2 hodin s teplotní rampou 10 °C/min. Postup byl následně zopakován s teplotními rampami 3 °C/min, 7 °C/min a 10 °C/min, vždy s adekvátní úpravou času tak, aby celkový čas žíhání i s rampou odpovídal původnímu postupu. Připravené materiály (**Obrázek. 13**) byly rozdrceny na prášek v achátové třecí misce.



Obrázek. 13 *Fotografie nitridu uhlíku dopovaného sodíkem připraveného při různých teplotních rampách*

3.4 Aplikace připravených materiálů ve fotokatalýze

Do vialky byl navážen katalyzátor o celkové koncentraci 0,5 mg/l a bylo napipetováno 20 ml roztoku rhodaminu B o koncentraci 20 mg/l. Disperze stála 30 minut ve tmě, aby se ustálila rovnováha a poté byla 90 minut ozařována bílým světlem. Vzorky byly odebrány ihned po smíchání (-30 minut), před začátkem ozařování (0 minut) a poté po 10 minutách, 20 minutách, 30 minutách, 45 minutách, 60 minutách a 90 minutách, celkem tedy 8 vzorků. V daných časových intervalech bylo odebráno 500 µl vzorku, který byl zcentrifugován. Do kyvety se poté smíchalo 300 µl vzorku a 1700 µl destilované vody a byla změřena absorbance.

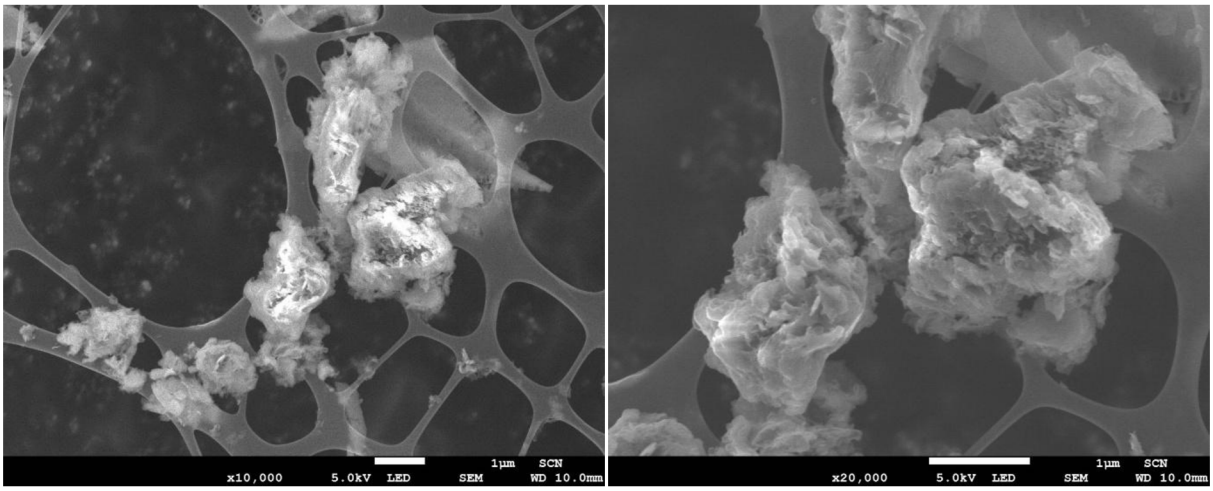
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 SEM a EDS

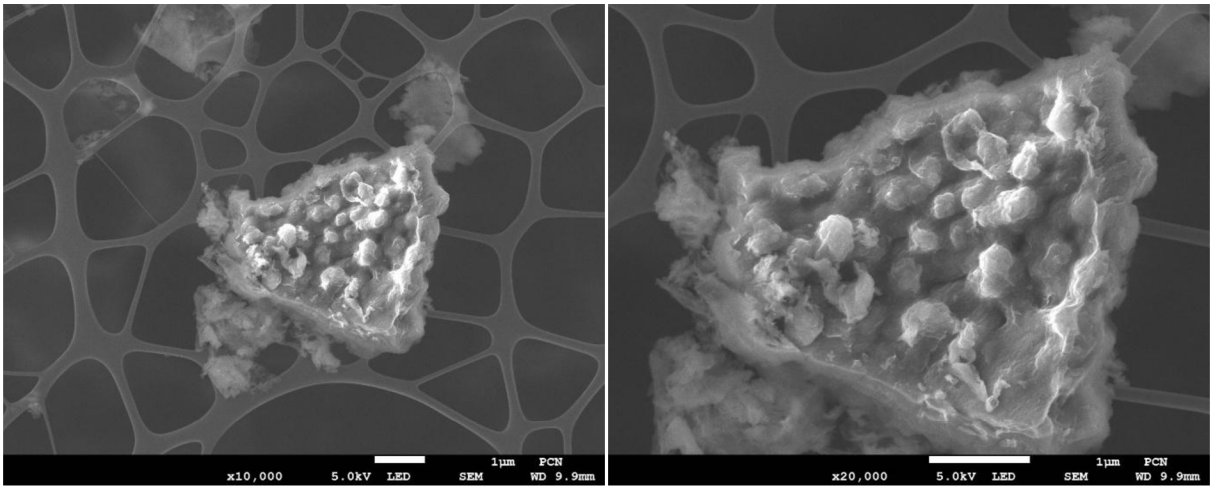
Skenovacím elektronovým mikroskopem byla zjištěna struktura povrchu materiálů připravených s teplotní rampou 10 °C/min. Snímky byly pořízeny s urychlovacím napětím 5 kV a s přiblížením 1500x až 50000x. Pro měření byla použita měděná mřížka. Na snímcích (**Obrázek. 14**, **Obrázek. 15**, **Obrázek. 16**, **Obrázek. 17** a **Obrázek. 18**) je vždy uvedeno urychlovací napětí, přiblížení a měřítko. Zároveň byla provedena energiově disperzní spektroskopie pro určení chemického složení materiálů. Měření bylo provedeno s urychlovacím napětím 15 kV. V grafech (**Obrázek. 19**, **Obrázek. 20**, **Obrázek. 21**, **Obrázek. 22** a **Obrázek. 23**) jsou k píkům přiřazeny odpovídající prvky.

Na SEM snímcích lze pozorovat vrstevnatou strukturu typickou pro nitrid uhlíku. Snímky nitridu uhlíku dopovaného sírou (**Obrázek. 14**), sodíkem (**Obrázek. 17**) a čistého nitridu uhlíku (**Obrázek. 18**) jsou si velmi podobné a mají jasně viditelné vrstvy. U nitridu uhlíku dopovaného fosforem (**Obrázek. 15**) a kyslíkem (**Obrázek. 16**) se na povrchu vytvořily kopulovité útvary. Připravené materiály vykazují porézní strukturu.

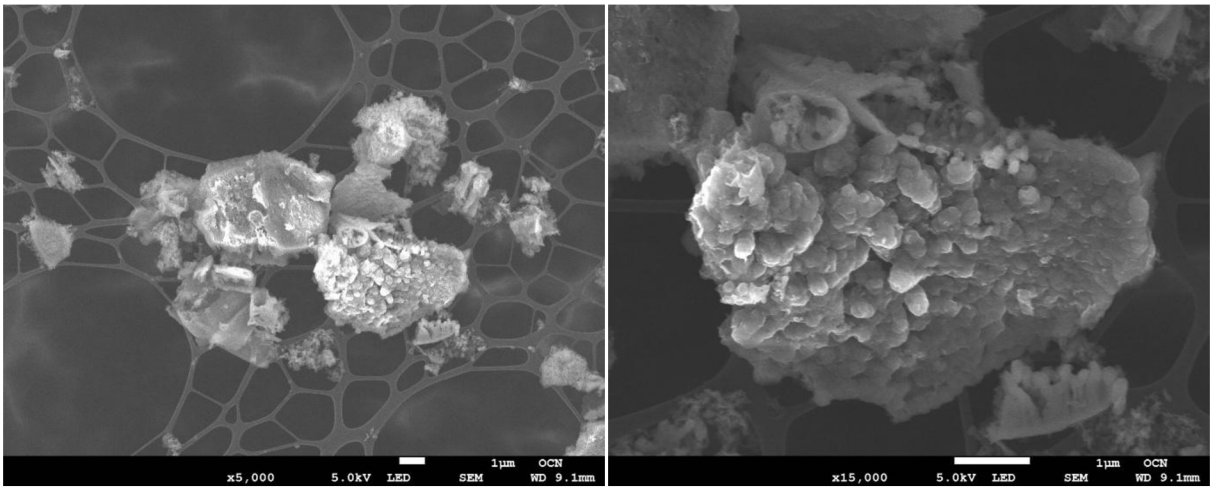
V EDS spektrech (**Obrázek. 19**, **Obrázek. 20**, **Obrázek. 21**, **Obrázek. 22** a **Obrázek. 23**) jsou výrazné píky uhlíku a dusíku, které jsou stavební jednotky nitridu uhlíku. V struktuře připravených materiálu byly detekovány dopované prvky, což potvrzuje, že k došlo k úspěšné dopaci. Dále se ve spektru objevují píky mědi, které pochází z mřížky použité při měření. Píky kyslíku a křemíku pochází ze SiO_2, který se do materiálu pravděpodobně dostal při manipulaci s žíhacím kelímkem.



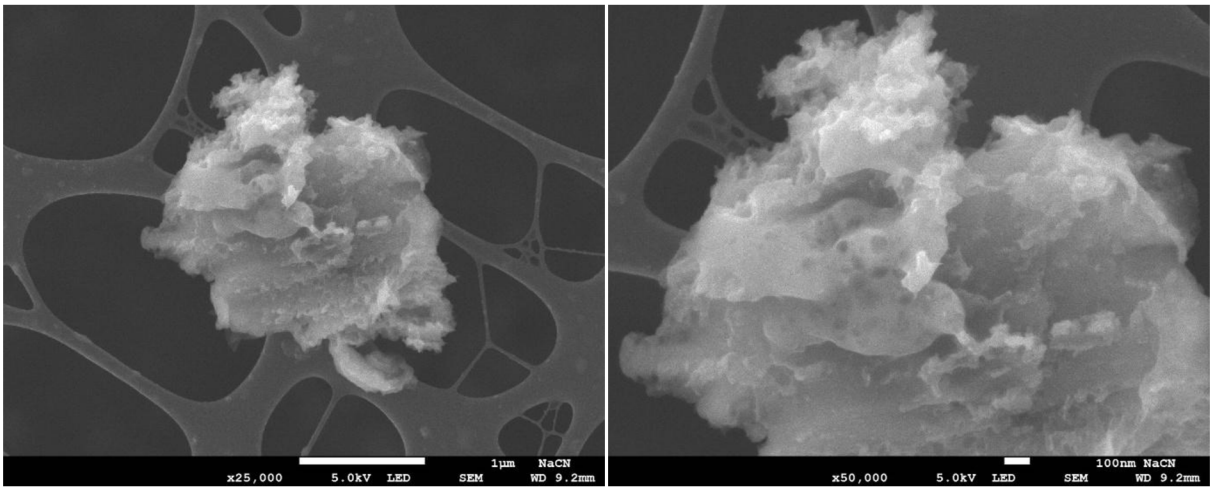
Obrázek. 14 *SEM snímky nitridu uhlíku dopovaného sírou*



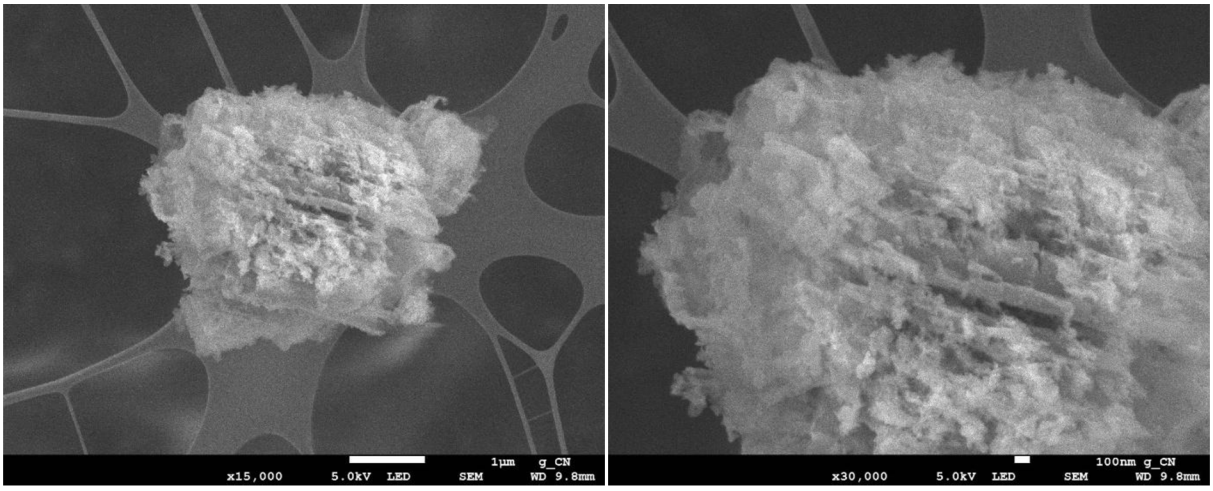
Obrázek. 15 *SEM snímky nitridu uhlíku dopovaného fosforem*



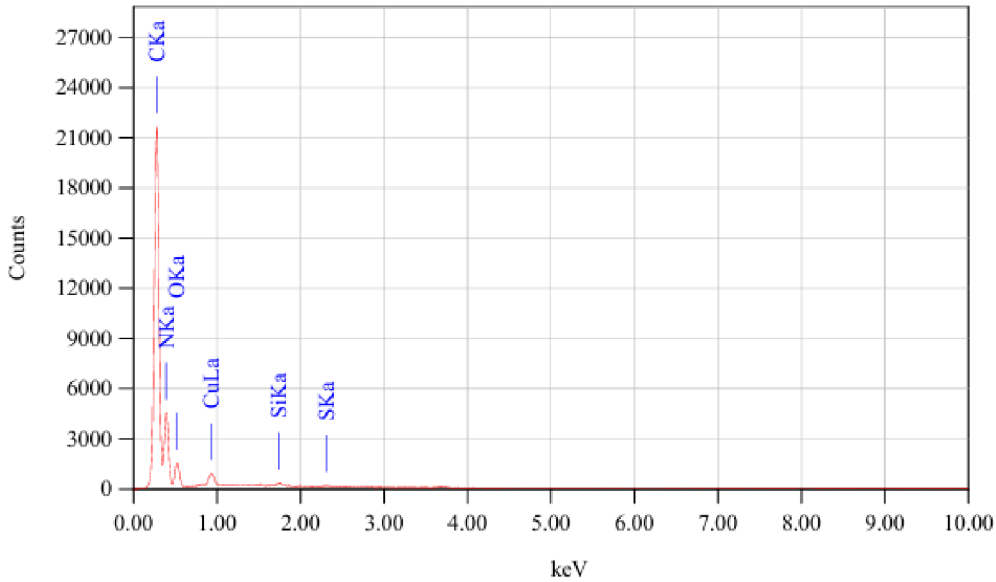
Obrázek. 16 *SEM snímky nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem*



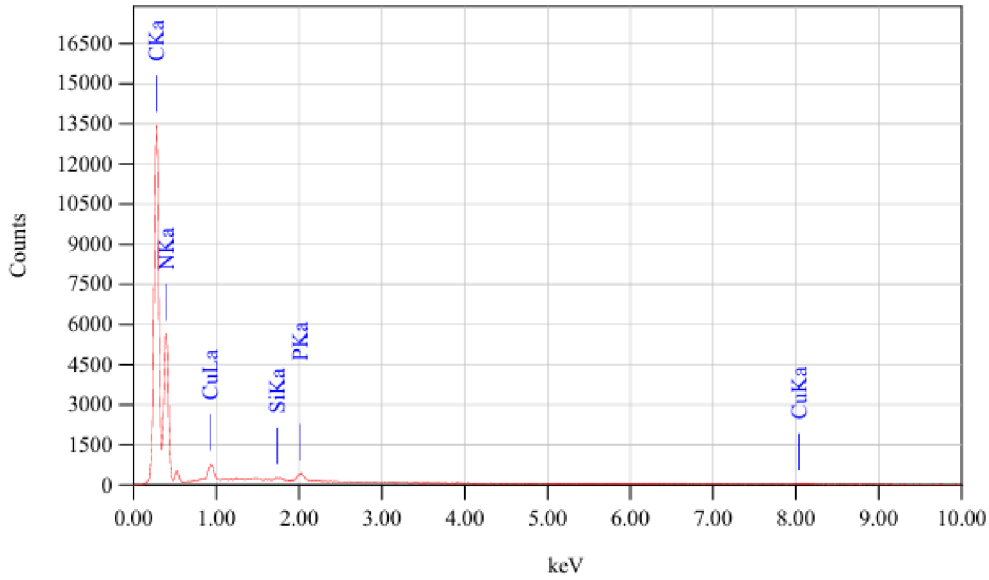
Obrázek. 17 *SEM snímky nitridu uhlíku dopovaného sodíkem*



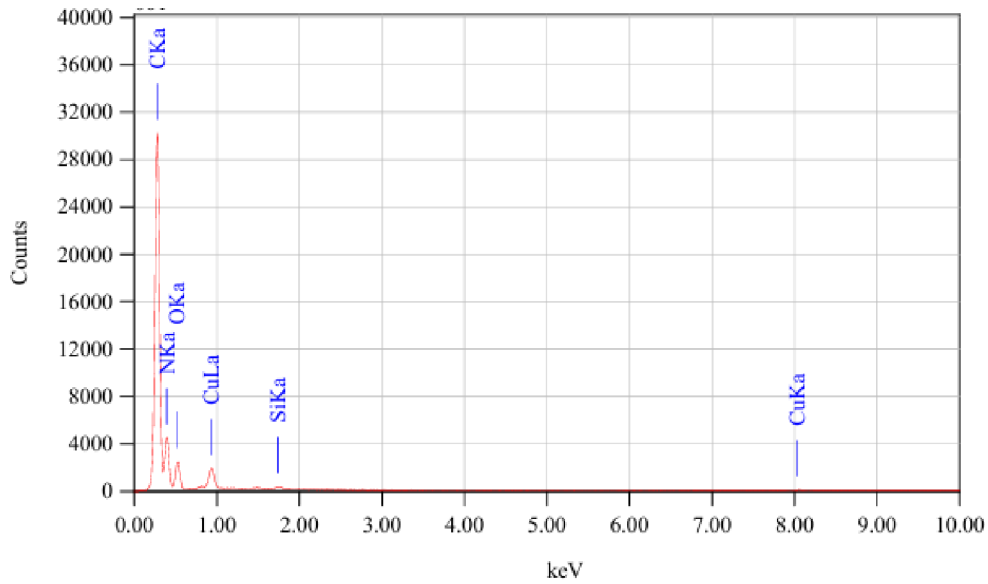
Obrázek. 18 *SEM snímky čistého nitridu uhlíku*



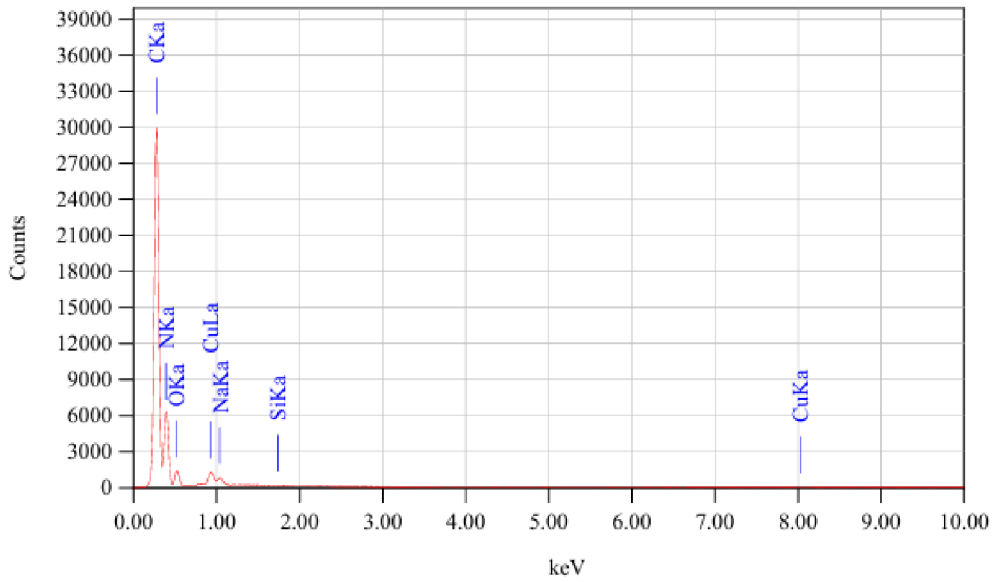
Obrázek. 19 *EDS spektrum nitridu uhlíku dopovaného sírou*



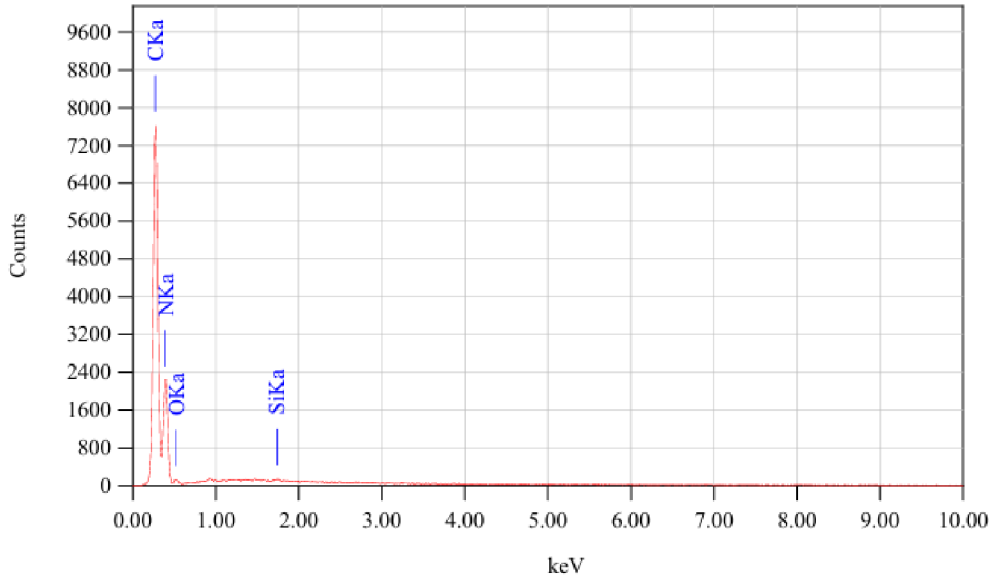
Obrázek. 20 *EDS spektrum nitridu uhlíku dopovaného fosforem*



Obrázek. 21 *EDS spektrum nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem*



Obrázek. 22 *EDS spektrum nitridu uhlíku dopovaného sodíkem*

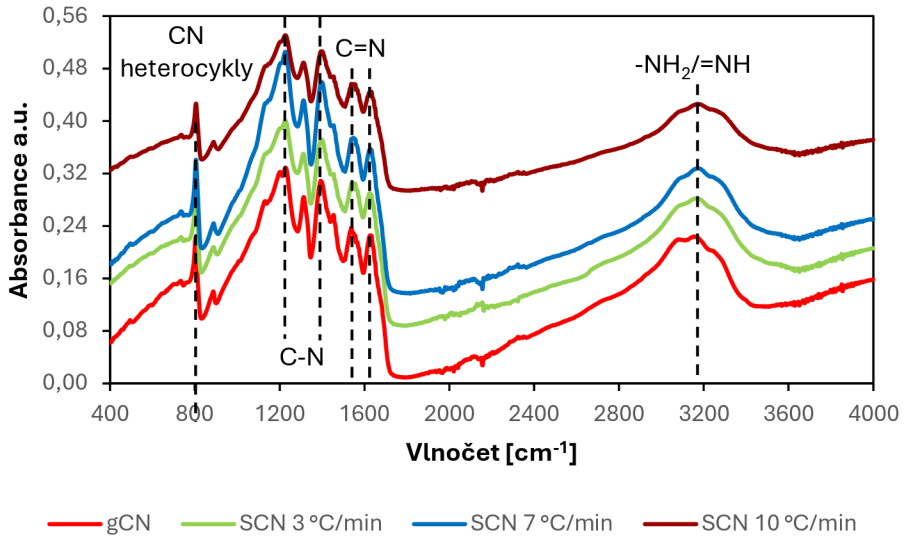


Obrázek. 23 *EDS spektrum čistého nitridu uhlíku*

4.2 FTIR-ATR

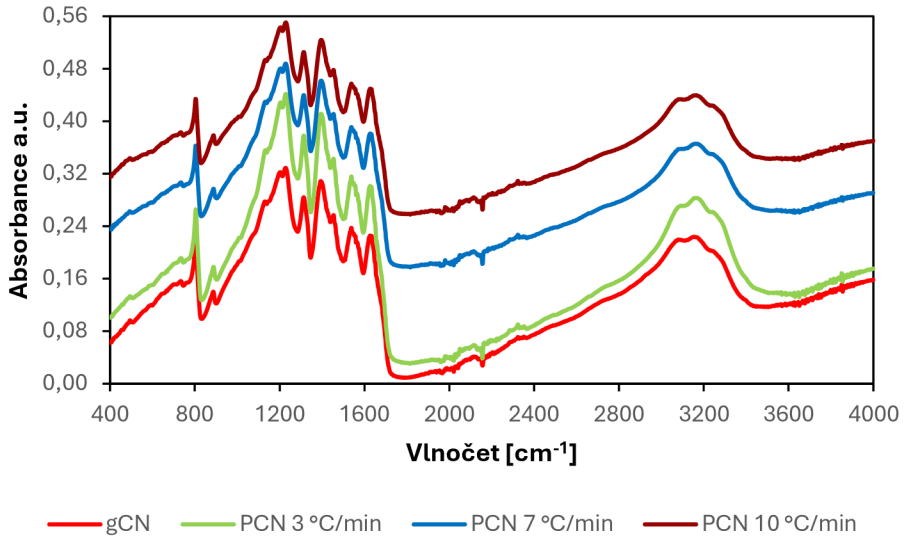
Struktura připravených materiálů byla analyzována pomocí infračervené spektroskopie (FTIR) metodou zeslabeného úplného odrazu (ATR). Spektrum bylo měřeno v rozsahu 400 cm^{-1} až 4000 cm^{-1}. Na obrázku **Obrázek. 24** jsou zobrazena infračervená (IR) spektra nitridu uhlíku (gCN) a nitridu uhlíku dopovaného sírou (SCN), který byl připraven při různých teplotních rampách. Všechna IR spektra vykazovala skupinu silných píků v rozmezí 1200-1650 cm^{-1}, samostatný pík při 804 cm^{-1} a široký pík přibližně při 3163 cm^{-1}. Pík pozorovaný při 804 cm^{-1} odpovídá kondenzovaným CN heterocyklům. Píky pozorované přibližně při 1228 cm^{-1}, 1313 cm^{-1} a 1394 cm^{-1} odpovídají valenčním vibracím jednoduchých C-N vazeb, zatímco píky

při 1539 cm^{-1} a 1628 cm^{-1} patří valenčním vibracím C=N vazeb. Široký pík pozorován přibližně při 3155 cm^{-1} by mohl patřit valenčním vibracím $-NH_2$ nebo =NH skupin [61].

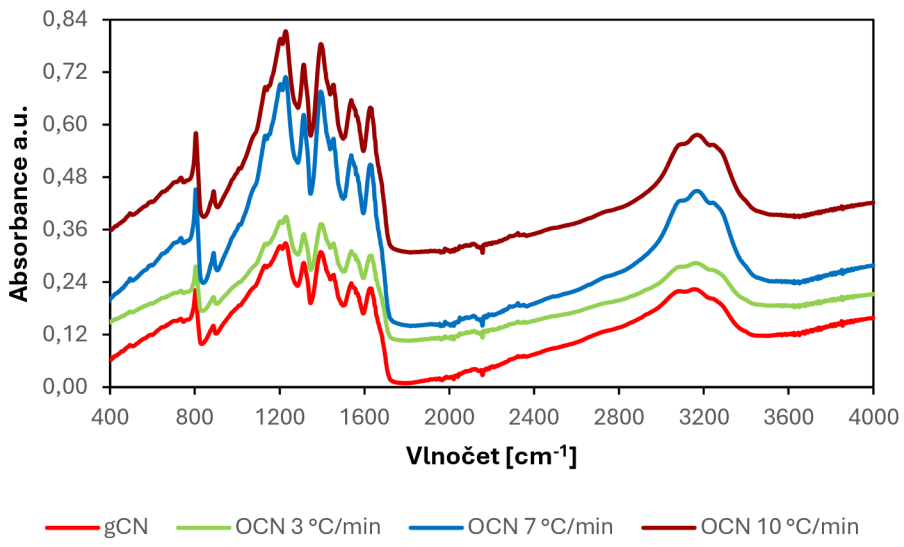


Obrázek. 24 *IR spektra čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného sírou, který byl připraven s různými teplotními rampami*

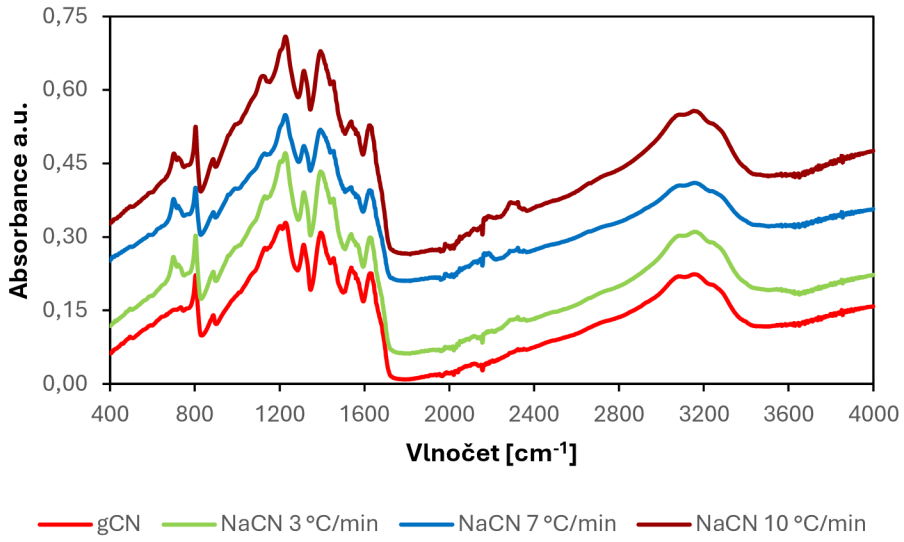
Na obrázcích **Obrázek. 25**, **Obrázek. 26** a **Obrázek. 27** jsou zobrazena IR spektra nitridu uhlíku dopovaného fosforem (PCN), kyslíkem (OCN) a sodíkem (NaCN), které byly připraveny při různých teplotních rampách. Pro srovnání bylo k těmto IR spektrům přidáno spektrum čistého nitridu uhlíku. Lze pozorovat, že spektra jsou si velmi podobná a mají charakteristické píky ve stejných polohách. Můžeme tedy usoudit, že byly připraveny materiály s chemickou strukturou odpovídající nitridu uhlíku.



Obrázek. 25 *IR spektra čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného fosforem, který byl připraven s různými teplotními rampami*



Obrázek. 26 *IR spektra čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem, který byl připraven s různými teplotními rampami*

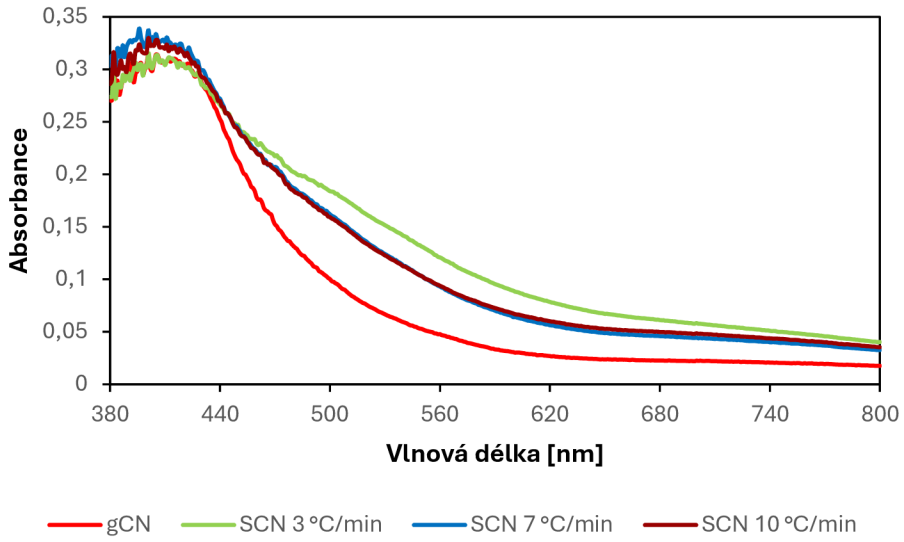


Obrázek. 27 *IR spektra čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného sodíkem, který byl připraven s různými teplotními rampami*

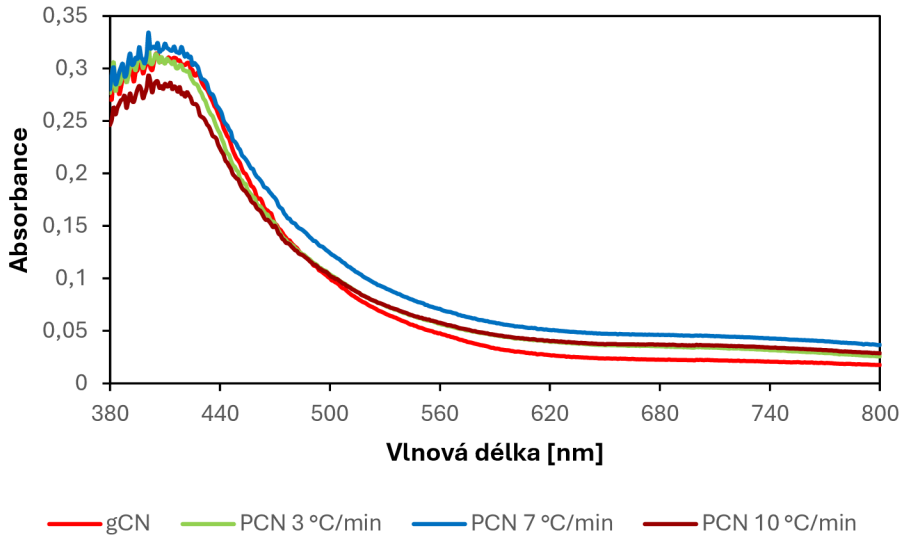
4.3 UV/VIS

Byla změřena spektra práškového materiálu v oblasti ultrafialového a viditelného záření (UV/VIS). Spektrum bylo měřeno v rozsahu 380-800 nm a jako výplň byl použit oxid hořečnatý. Na obrázcích (**Obrázek. 28**, **Obrázek. 29**, **Obrázek. 30** a **Obrázek. 31**) je zobrazeno spektrum čistého nitridu uhlíku a jeho dopovaných variant. Největší rozdíl oproti čistému nitridu uhlíku byl pro dopaci kyslíkem (OCN). Absorpční křivka OCN klesala mnohem pomaleji, takže materiál byl schopen absorbovat záření v širším intervalu vlnových délek. Lepší absorpci vykazoval také nitrid dopovaný sírou a u nitridu dopovaného sodíkem byly rozdíly i

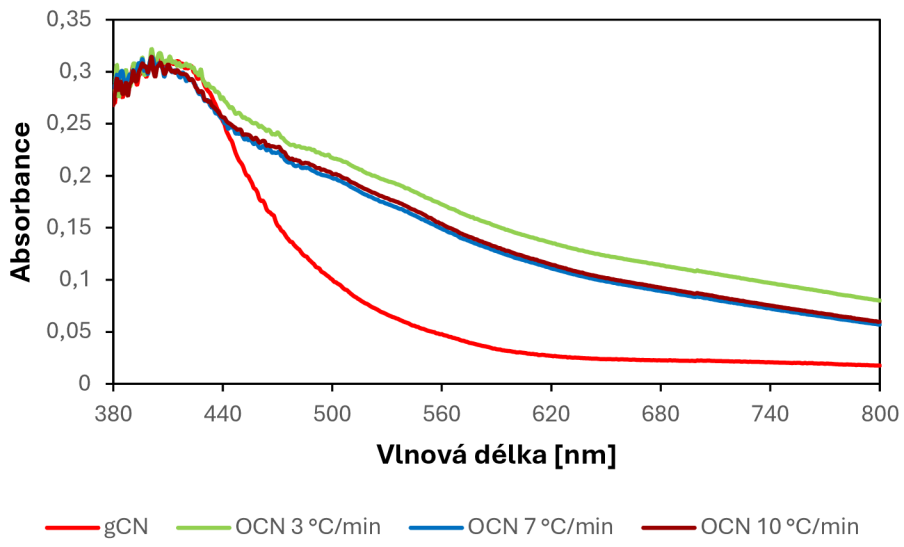
mezi jednotlivými variantami. Naopak u nitridu dopovaného fosforem nedošlo k výrazné změně hodnoty absorbance.



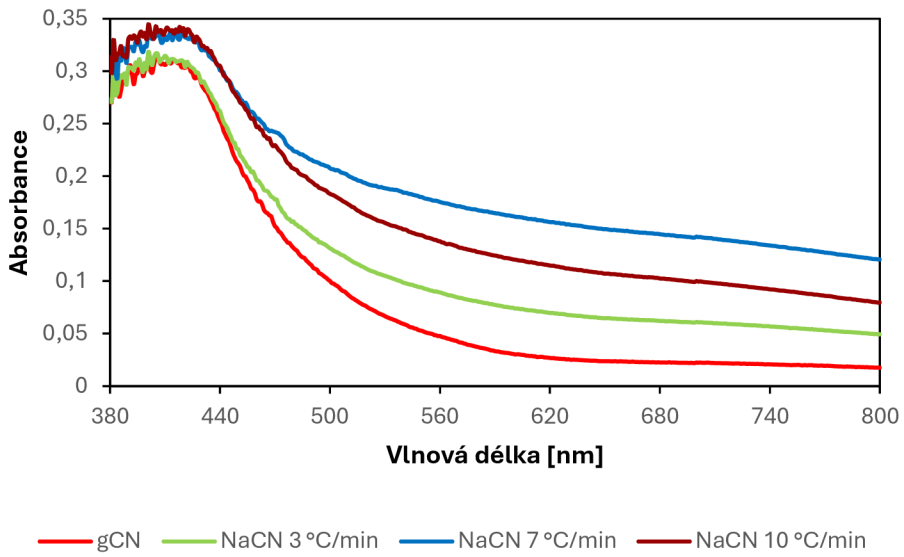
Obrázek. 28 *Absorpční spektra čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného sírou, který byl připraven s různými teplotními rampami*



Obrázek. 29 *Absorpční spektra čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného fosforem, který byl připraven s různými teplotními rampami*



Obrázek. 30 *Absorpční spektra čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem, který byl připraven s různými teplotními rampami*



Obrázek. 31 *Absorpční spektra čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného sodíkem, který byl připraven s různými teplotními rampami*

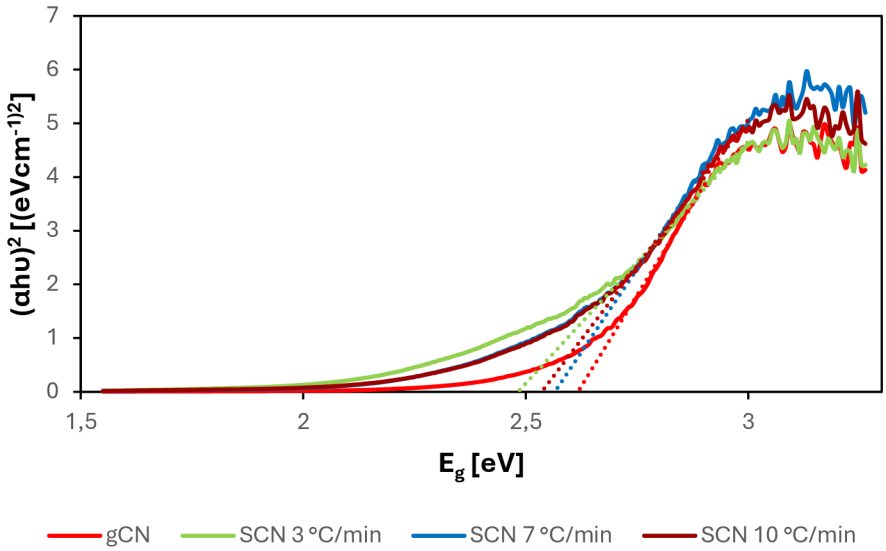
Z těchto spekter byla vypočtena metodou Tauc plot šířka zakázaného pásu pomocí rovnice (1), kde α je absorpční koeficient, h je Planckova konstanta, υ je frekvence záření, γ je druh elektronového přechodu, A je absorbance a E_g odpovídá šířce zakázaného pásu. V grafu závislosti $\alpha h\upsilon^{\gamma}$ na E_g se provede extrapolace v lineární oblasti křivky přes horizontální osu, na které se v místě průsečíku odečte hodnota E_g. Na obrázcích **Obrázek. 32**, **Obrázek. 33**, **Obrázek. 34** a **Obrázek. 35** jsou zobrazené grafy závislosti $\alpha h\upsilon^{\gamma}$ na E_g s vynesenými extrapolacemi pro připravené materiály doplněné čistým nitridem uhlíku pro porovnání. Vypočtené hodnoty šířky zakázaného pásu jsou uvedeny v tabulce (**Tabulka 4**).

$$\alpha h\upsilon^{\gamma} = A(h\upsilon - E_g) \quad (1)$$

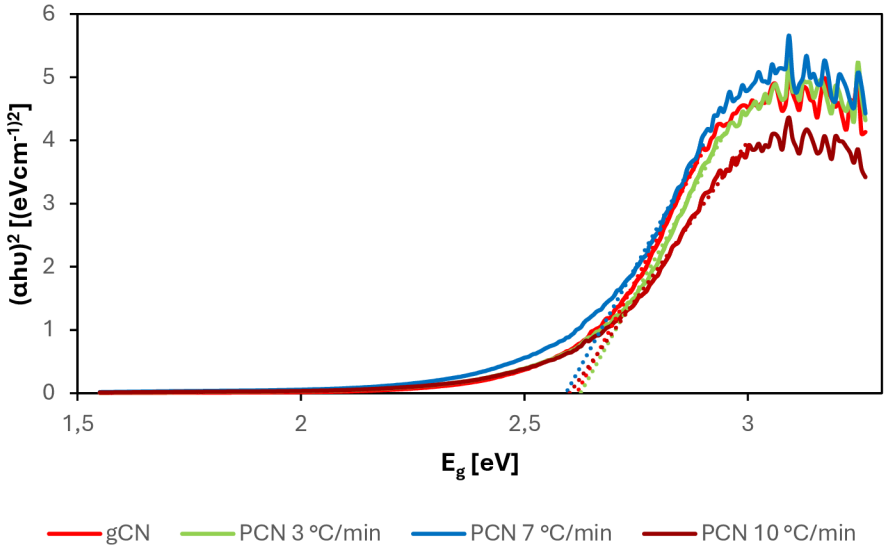
Šířka zakázaného pásu pro čistý nitrid uhlíku byla vypočtena na 2,62 eV. U nitridu uhlíku dopovaného sírou byla nejmenší šířka zakázaného pásu 2,48 eV pro materiál připravený s teplotní rampou 3 °C/min. Materiály s teplotními rampami 7 °C/min a 10 °C/min vyšly velmi podobně 2,57 eV a 2,54 eV, pořád tedy došlo k zúžení oproti čistému nitridu uhlíku. Pro nitrid uhlíku dopovaného fosforem vyšly všechny tři materiály velmi podobně a to 2,63 eV, 2,59 eV a 2,60 eV a prakticky nedošlo k žádné výrazné změně oproti čistému nitridu uhlíku. K největší změně v šířce zakázaného pásu došlo u nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem, kdy hodnoty pro tyto tři materiály vyšly 2,46 eV; 2,51 eV a 2,49 eV. K výrazné změně došlo také u nitridu uhlíku dopovaného sodíkem, kdy se šířka zakázaného pásu zmenšila na 2,59 eV; 2,46 eV a 2,51 eV.

Tabulka 4: *Vypočítané hodnoty šířky zakázaného pásu pro jednotlivé materiály*

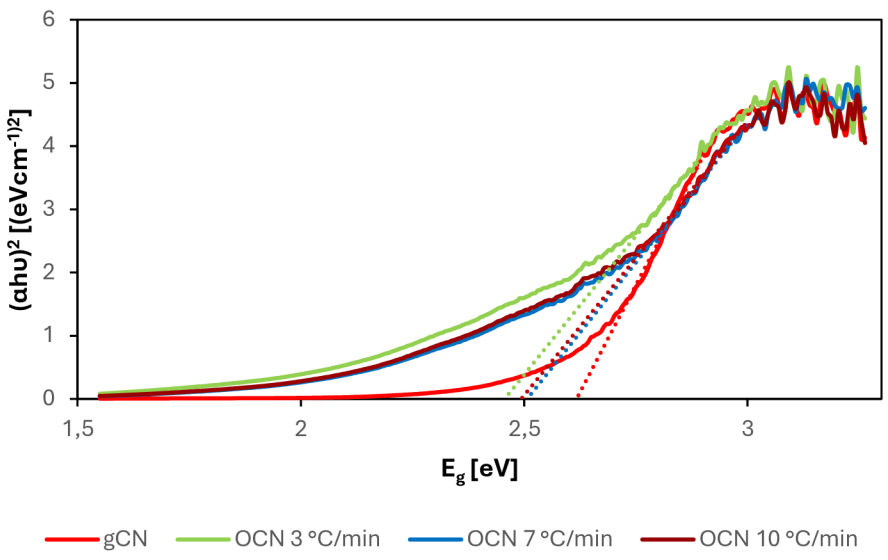
Materiál	**Teplotní rampa [°C/min]**	**Šířka zakázaného pásu [eV]**
gCN	3	2,62
SCN	3	2,48
	7	2,57
	10	2,54
PCN	3	2,63
	7	2,59
	10	2,60
OCN	3	2,46
	7	2,51
	10	2,49
NaCN	3	2,59
	7	2,46
	10	2,51



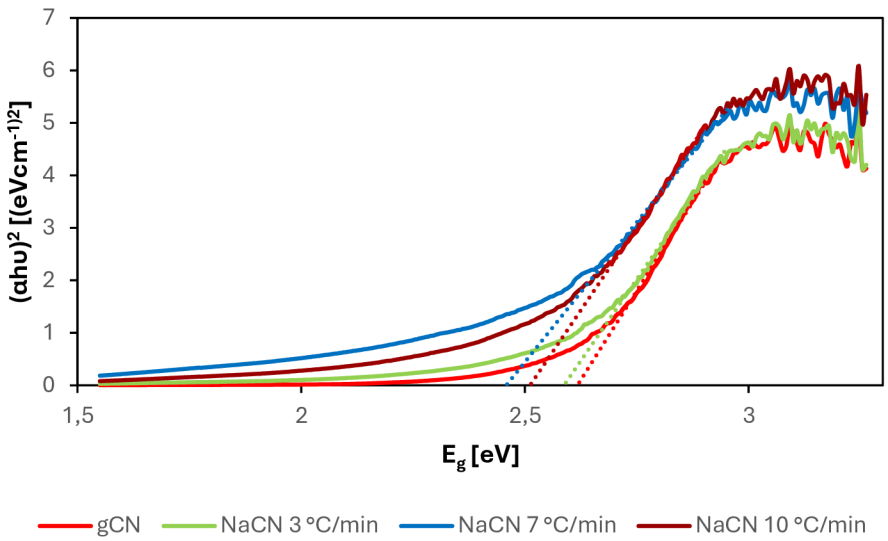
Obrázek. 32 *Graf závislosti αhν² na E_g čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného sírou, který byl připraven s různými teplotními rampami, s vynesenými extrapolacemi lineárních částí křivek*



Obrázek. 33 *Graf závislosti αhν² na E_g čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného fosforem, který byl připraven s různými teplotními rampami, s vynesenými extrapolacemi lineárních částí křivek*



Obrázek. 34 *Graf závislosti αhν² na E_g čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem, který byl připraven s různými teplotními rampami, s vynesenými extrapolacemi lineárních částí křivek*

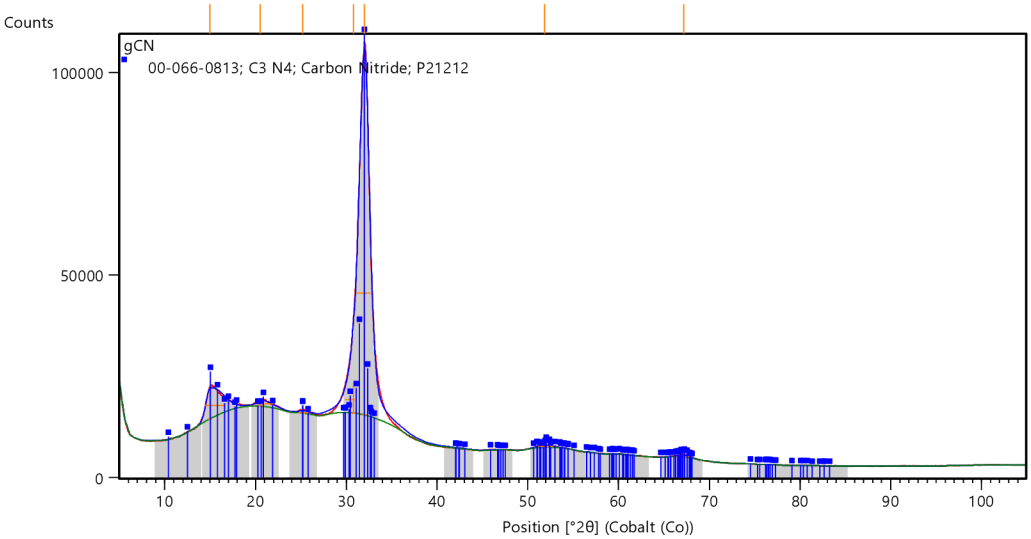


Obrázek. 35 *Graf závislosti αhν² na E_g čistého nitridu uhlíku a nitridu uhlíku dopovaného sodíkem, který byl připraven s různými teplotními rampami, s vynesenými extrapolacemi lineárních částí křivek*

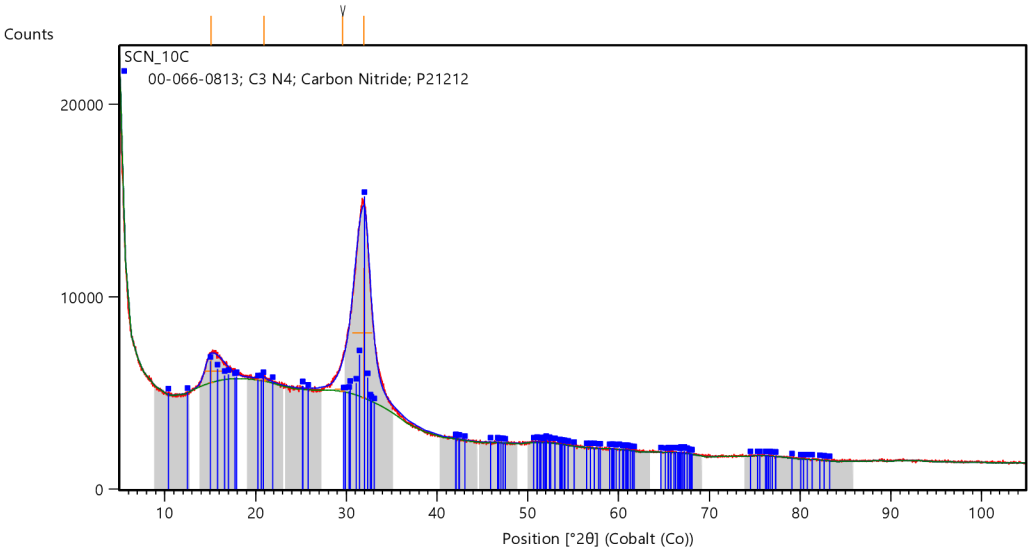
4.4 XRD

Pro čistý nitrid uhlíku a materiály připravené s teplotní rampou 10 °C/min byla provedena rentgenová difrakce (**Obrázek. 36**, **Obrázek. 37**, **Obrázek. 38**, **Obrázek. 39** a **Obrázek. 40**). Rentgenová difrakce byla provedena v rozsahu 5-105° 2θ a každý materiál byl měřen 64 minut. Čistý nitrid uhlíku, nitrid uhlíku dopovaný sírou, fosforem a kyslíkem si byly vzájemně velmi podobné a vykazovaly ortorombickou strukturu nitridu uhlíku s prostorovou grupou P21212. Nitrid uhlíku dopovaný sírou se mírně lišil od ostatních, protože vykazoval širší difrakční čáry, což znamená, že šlo o hůře krystalický materiál. Nekovová dopace tedy nijak výrazně

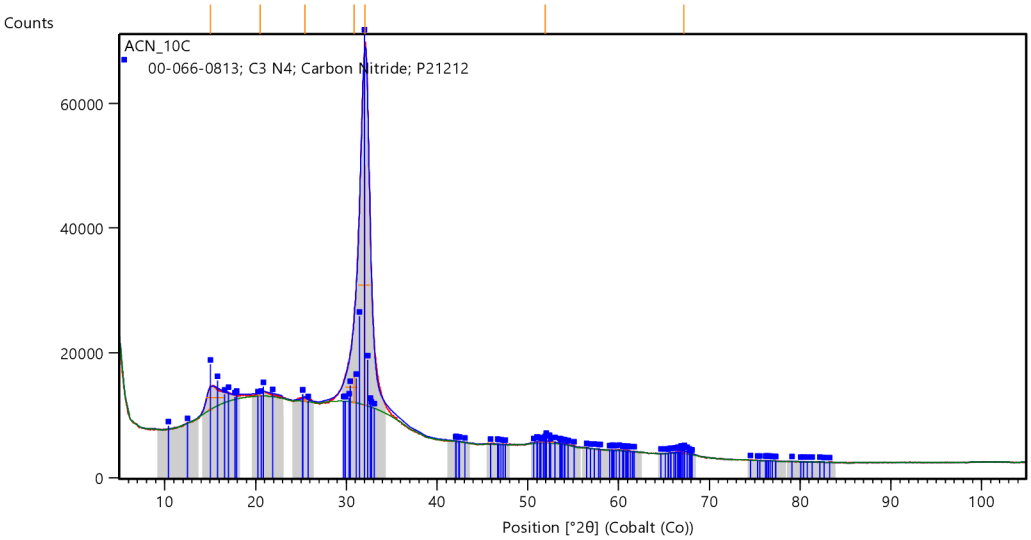
neovlivňovala krystalovou strukturu nitridu uhlíku. U nitridu uhlíku dopovaného sodíkem se ve spektru objevili další velmi úzké difrakční čáry, které by mohly patřit sodíkovým iontům.



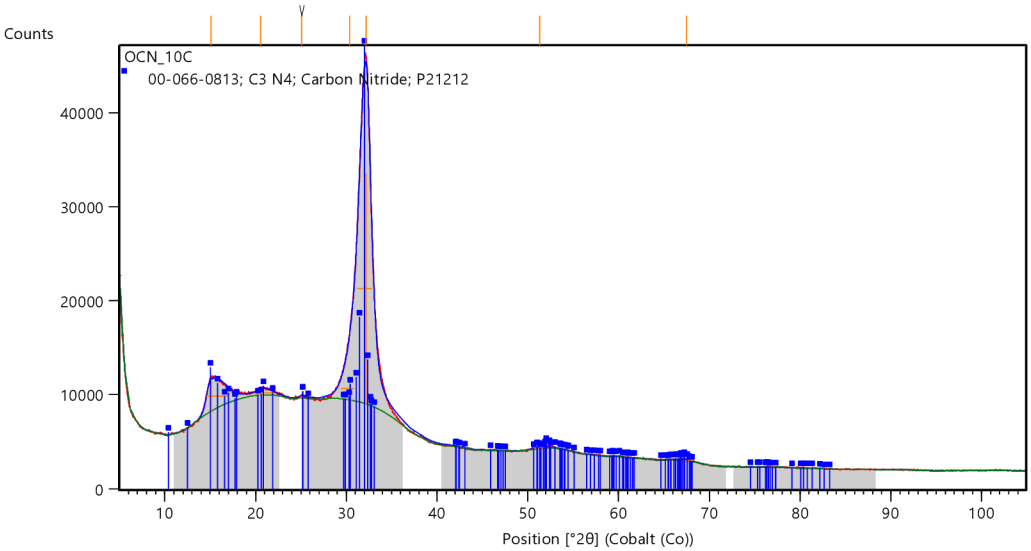
Obrázek. 36 *Difrakční spektrum čistého nitridu uhlíku*



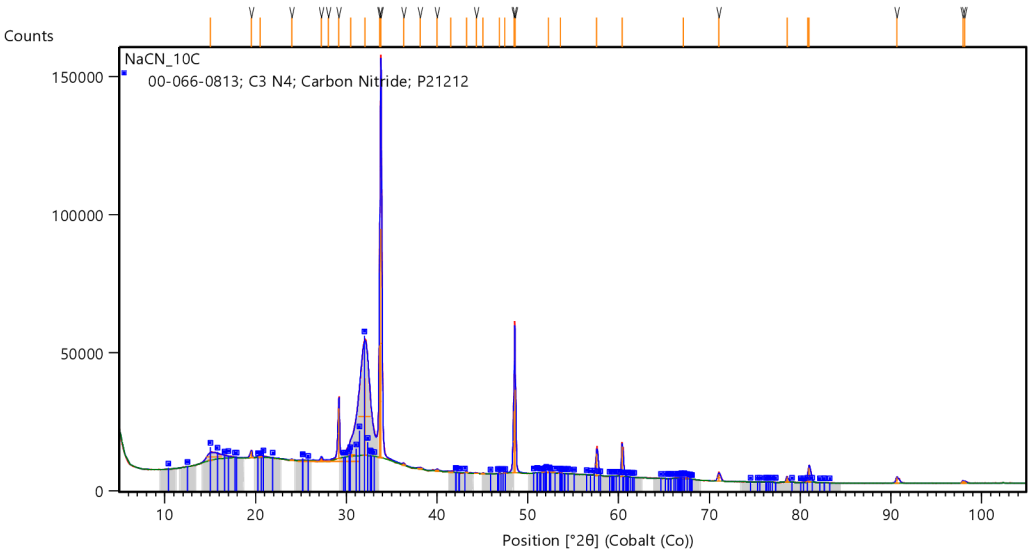
Obrázek. 37 *Difrakční spektrum nitridu uhlíku dopovaného sírou, který byl připraven s teplotní rampou 10 °C/min*



Obrázek. 38 *Difrakční spektrum nitridu uhlíku dopovaného fosforem, který byl připraven s teplotní rampou 10 °C/min*



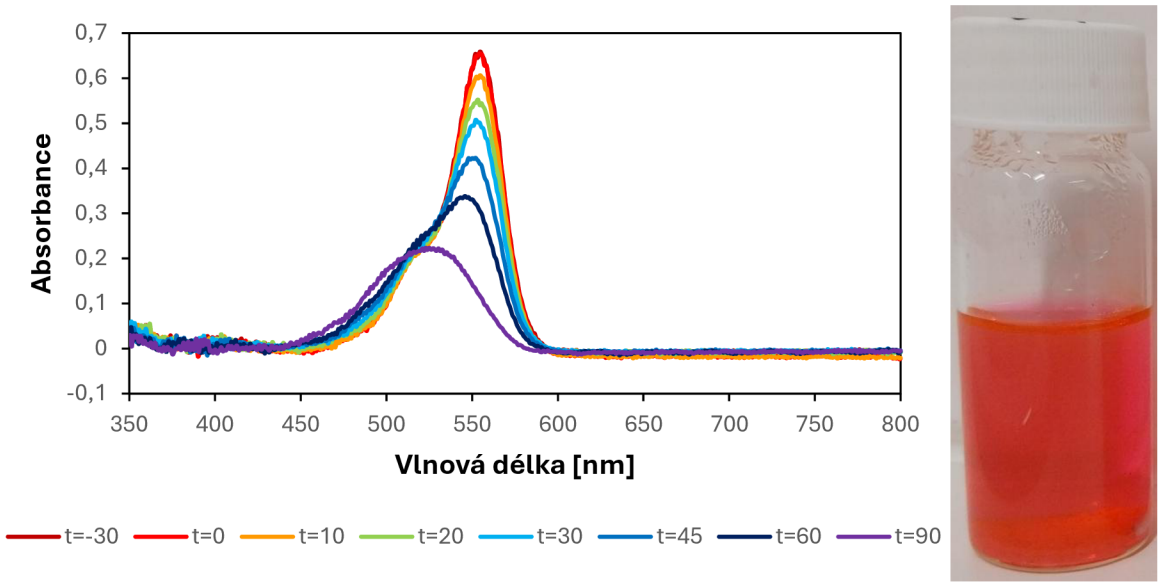
Obrázek. 39 *Difrakční spektrum nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem, který byl připraven s teplotní rampou 10 °C/min*



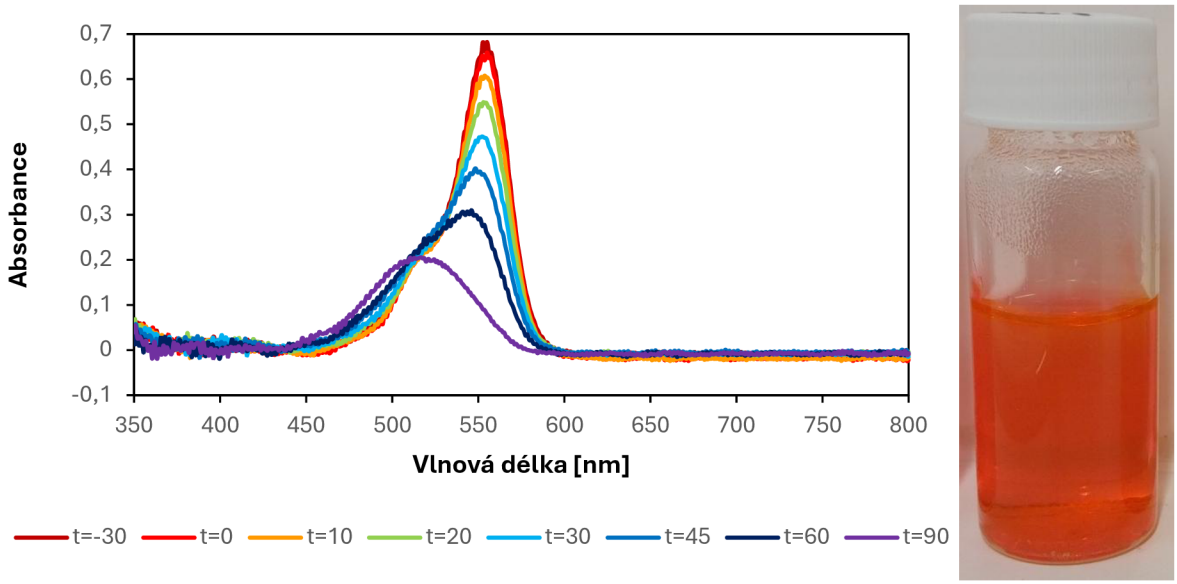
Obrázek. 40 *Difrakční spektrum nitridu uhlíku dopovaného sodíkem, který byl připraven s teplotní rampou 10 °C/min*

4.5 Fotokatalytická reakce

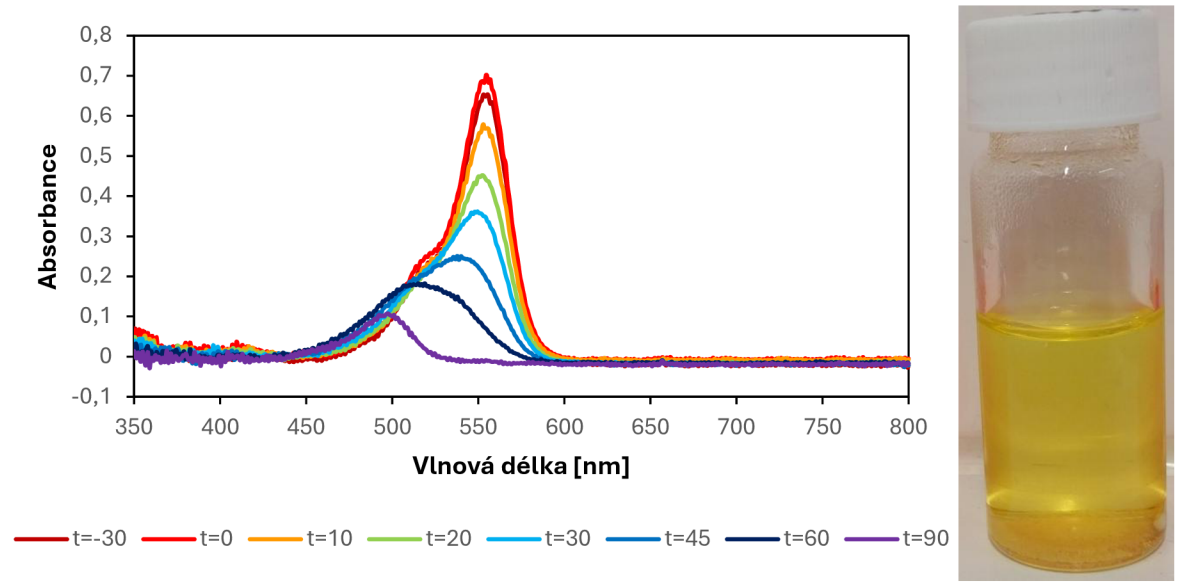
Na závěr byla otestována fotokatalytická aktivita připravených materiálů na degradaci organického barviva rhodaminu B, který má v základním stavu růžovo-fialovou barvu. Postup měření je popsán v kapitole 3.4. Pro každý materiál byl vytvořen graf absorbancí pro jednotlivé odběry s fotografií zabarvení roztoku na konci reakce (**Obrázek. 41**-**Obrázek. 53**) a graf snižování absorbance při vlnové délce 554,5 nm, která byla určena jako absorpční maximum rhodaminu B.



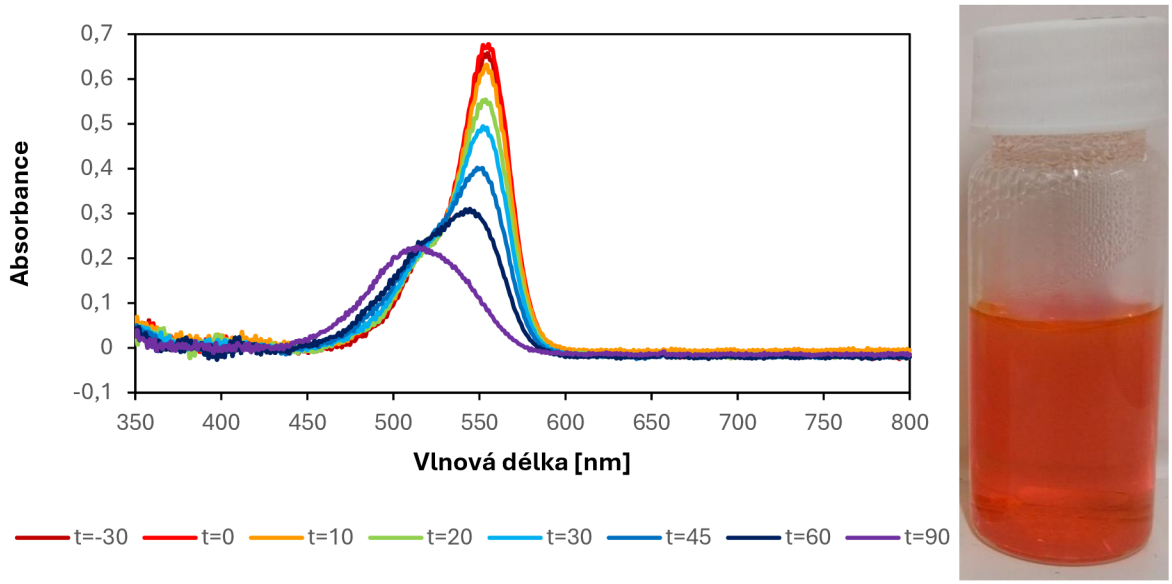
Obrázek. 41 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro čistý nitrid uhlíku (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



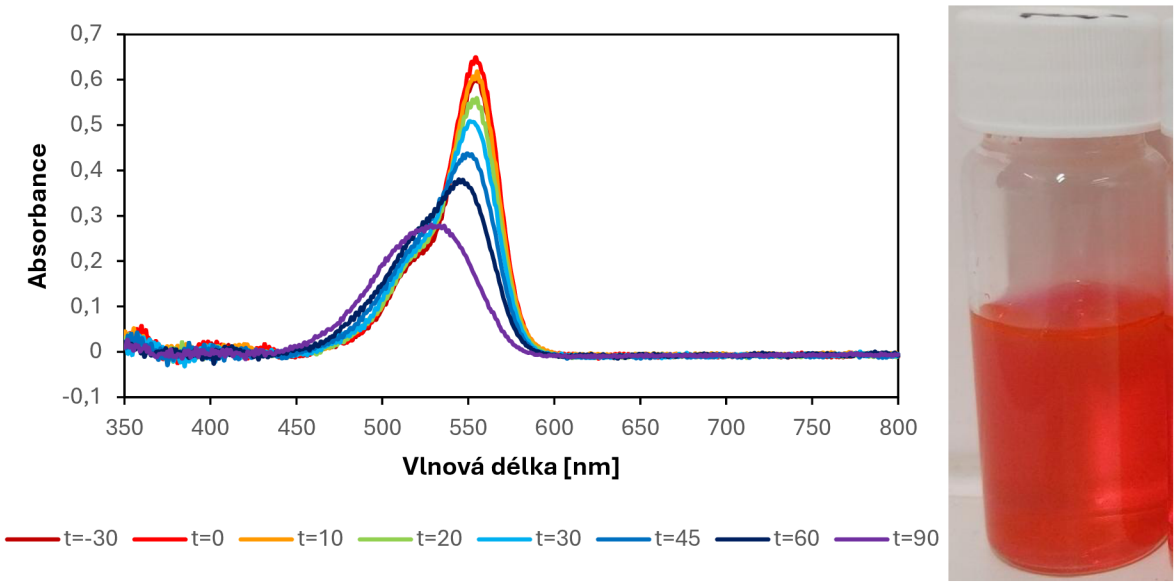
Obrázek. 42 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný sírou, který byl připraven s teplotní rampou 3 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



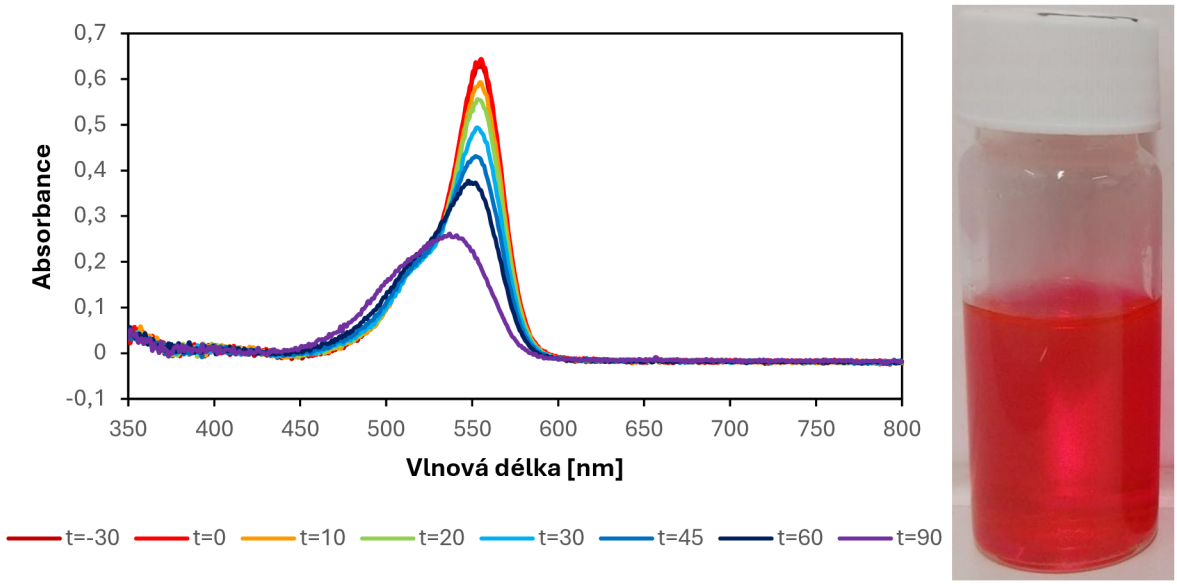
Obrázek. 43 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný sírou, který byl připraven s teplotní rampou 7 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



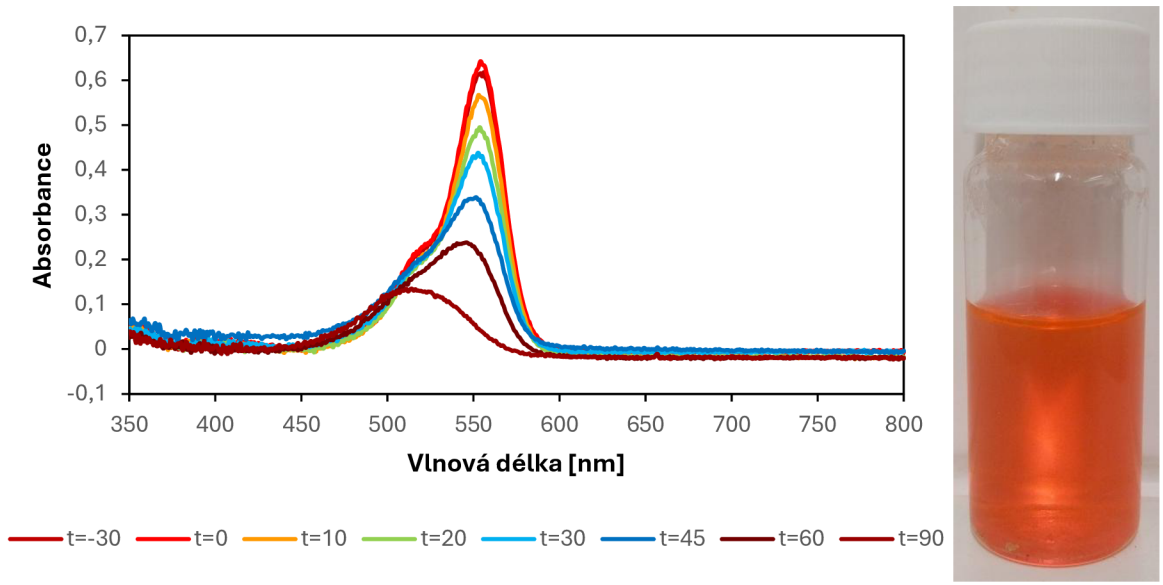
Obrázek. 44 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný sírou, který byl připraven s teplotní rampou 10 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



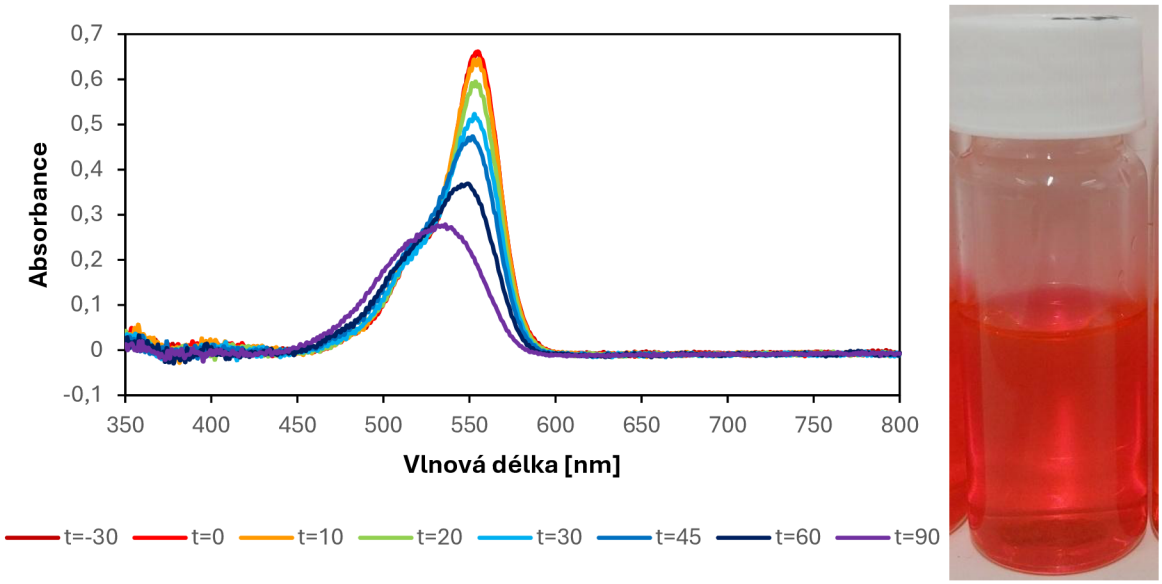
Obrázek. 45 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný fosforem, který byl připraven s teplotní rampou 3 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



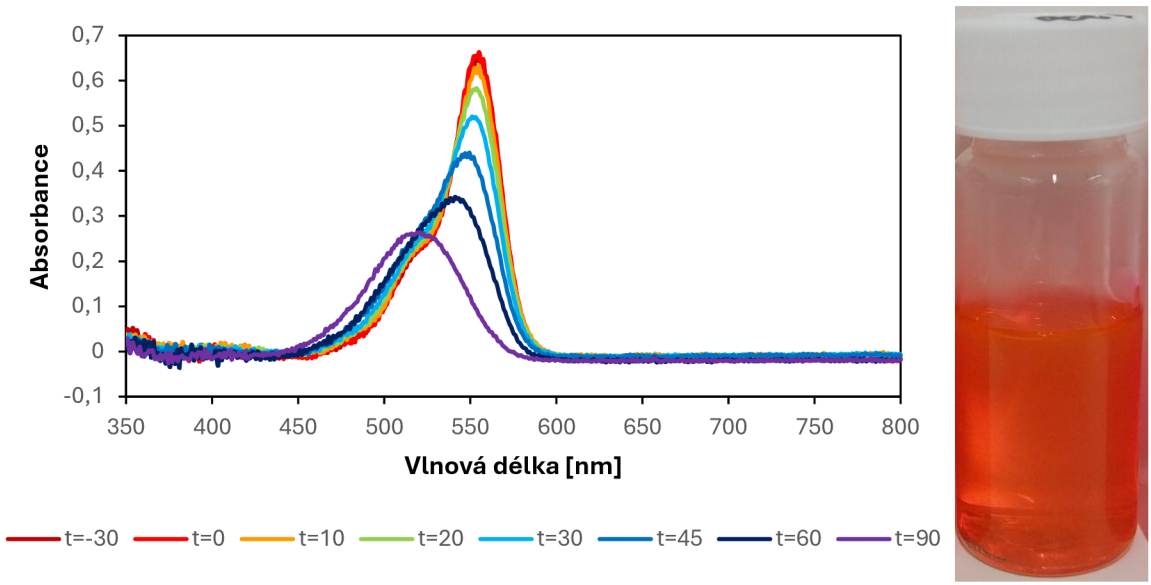
Obrázek. 46 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný fosforem, který byl připraven s teplotní rampou 7 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



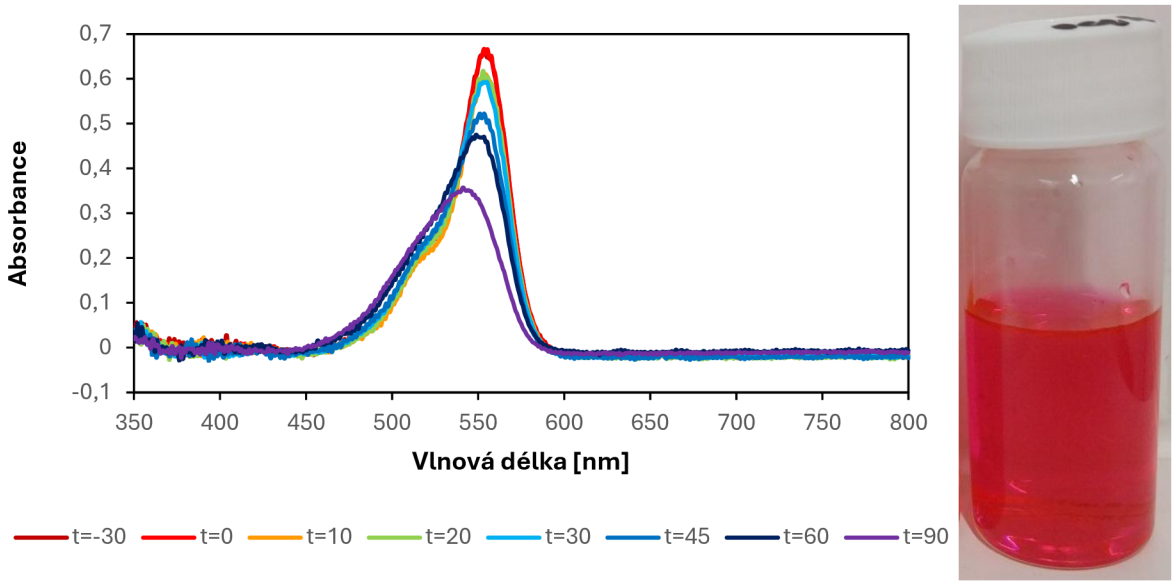
Obrázek. 47 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný fosforem, který byl připraven s teplotní rampou 10 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



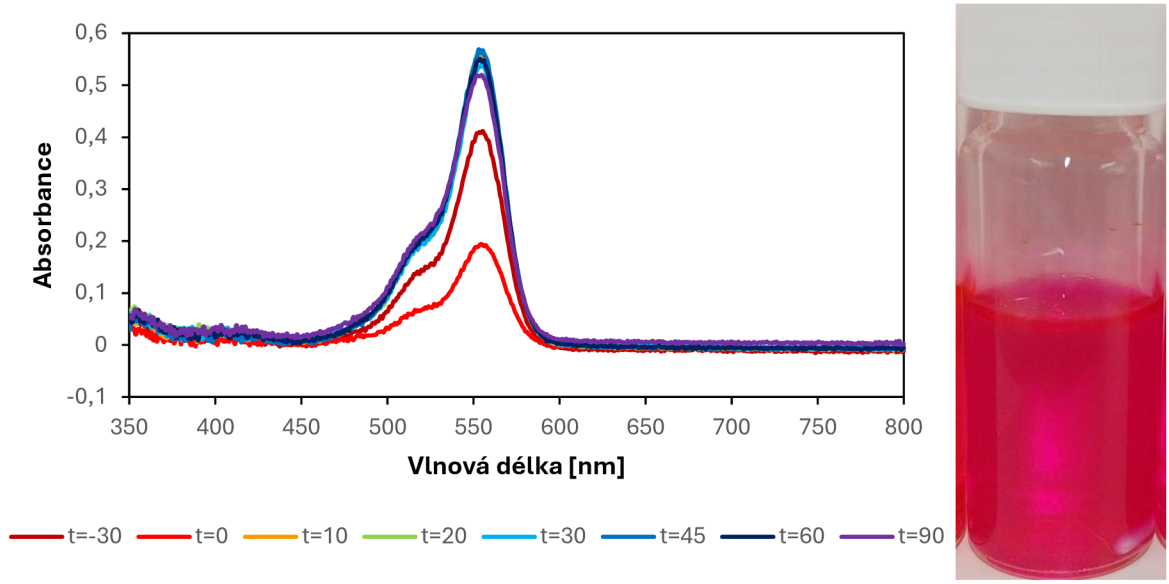
Obrázek. 48 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný kyslíkem, který byl připraven s teplotní rampou 3 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



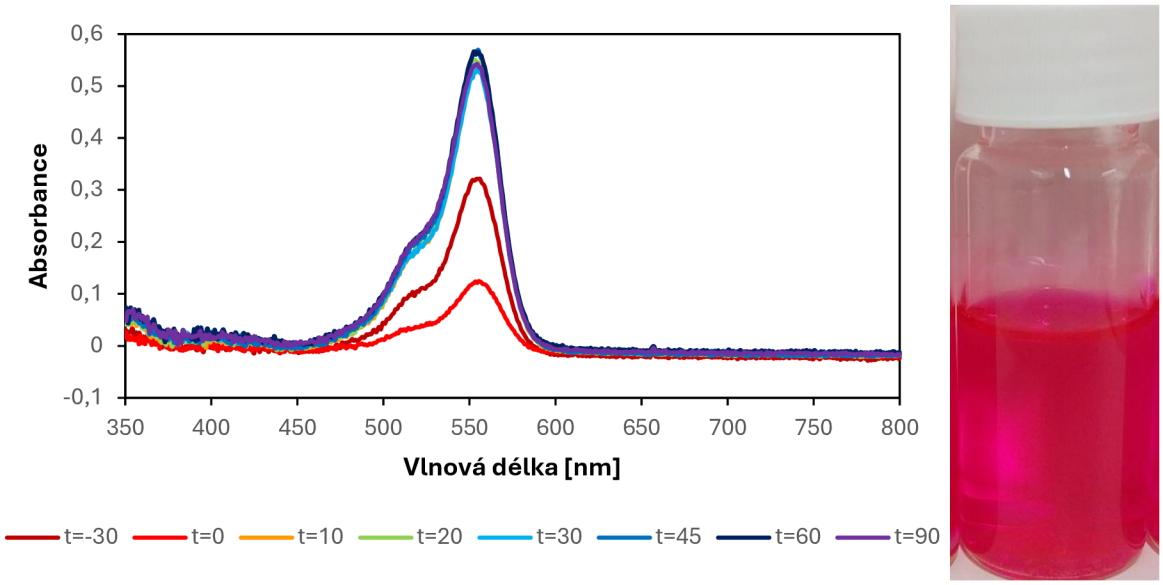
Obrázek. 49 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný kyslíkem, který byl připraven s teplotní rampou 7 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



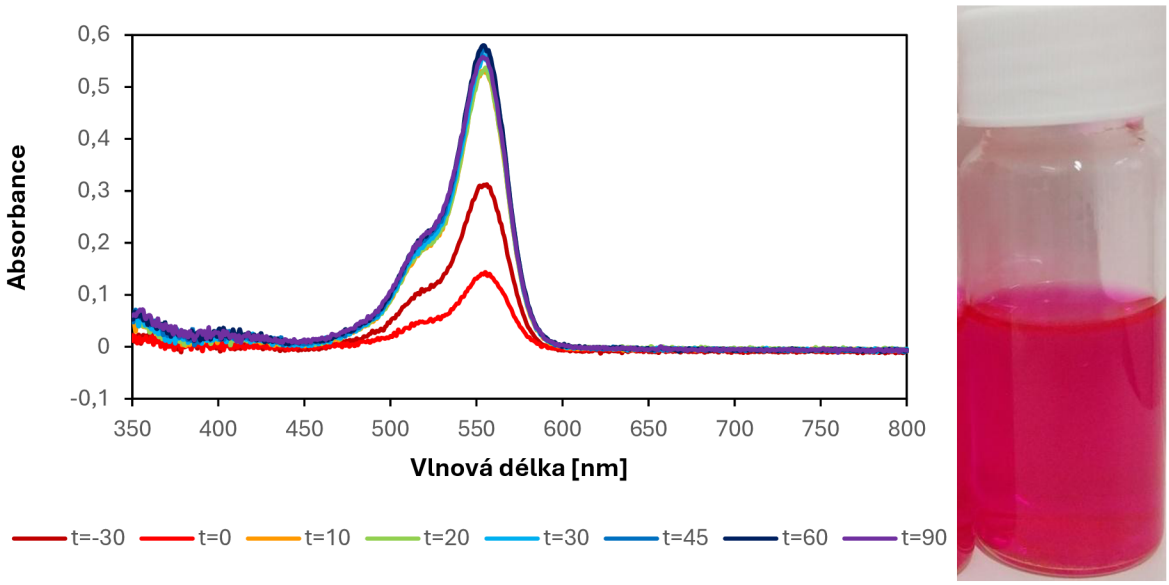
Obrázek. 50 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný kyslíkem, který byl připraven s teplotní rampou 10 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



Obrázek. 51 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný sodíkem, který byl připraven s teplotní rampou 3 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



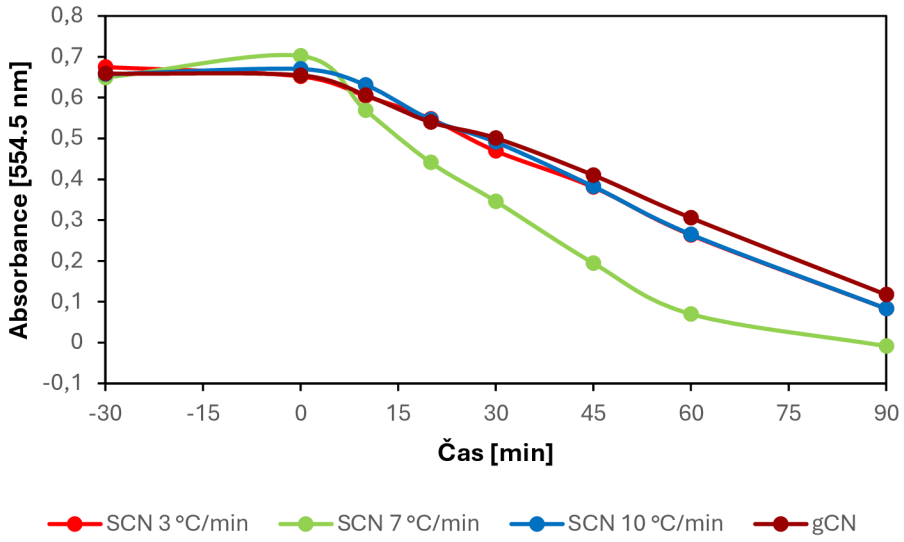
Obrázek. 52 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný sodíkem, který byl připraven s teplotní rampou 7 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*



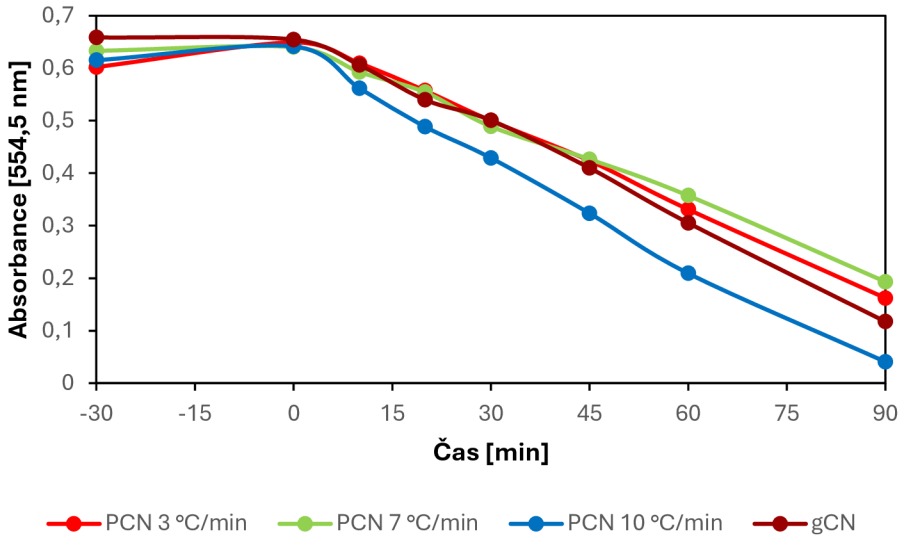
Obrázek. 53 *Absorpční spektra během fotokatalytické reakce v daných časových intervalech pro nitrid uhlíku dopovaný sodíkem, který byl připraven s teplotní rampou 10 °C/min (vlevo) a vizuální změna zbarvení roztoku na konci reakce (vpravo)*

Během fotokatalytické reakce se absorpční maximum posouvalo od 554,5 nm ke 497,5 nm, což značí vznik žlutých meziproduktů degradace rhodaminu B. Degradace probíhala u všech připravených materiálů kromě nitridu uhlíku dopovaného sodíkem. U něj došlo v prvních 30 minutách pravděpodobně k adsorpci barviva na materiál, který se při ozařování uvolnil zpět

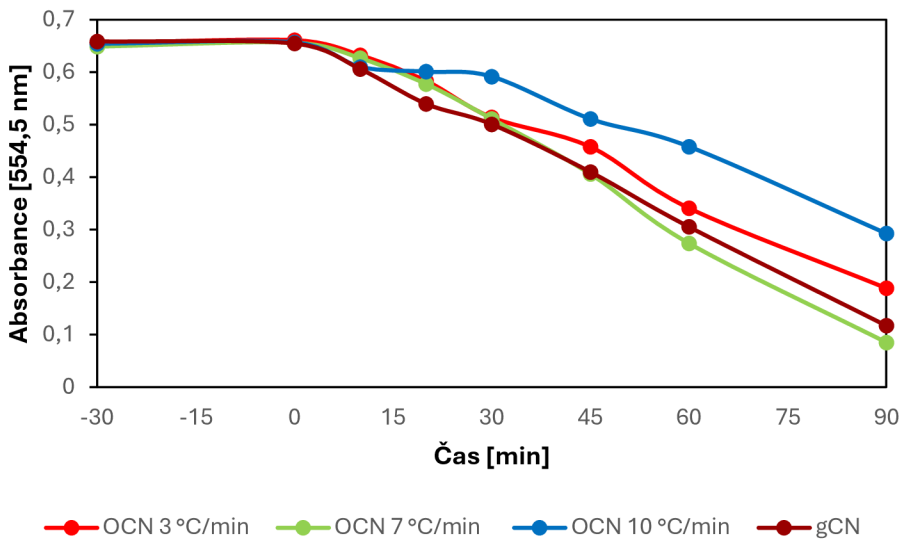
do roztoku a k žádné degradaci nedošlo. Nejúspěšnější byla degradace s použitím nitridu uhlíku dopovaného sírou, který byl připraven s teplotní rampou 7 °C/min. Zde došlo k rozkladu veškerého rhodaminu B na žluté meziprodukty a kdyby byla reakce prováděna delší dobu, tak by pravděpodobně došlo k jeho kompletní degradaci. Pokles množství rhodaminu B v čase je zobrazen v grafech (**Obrázek. 54**, **Obrázek. 55**, **Obrázek. 56** a **Obrázek. 57**).



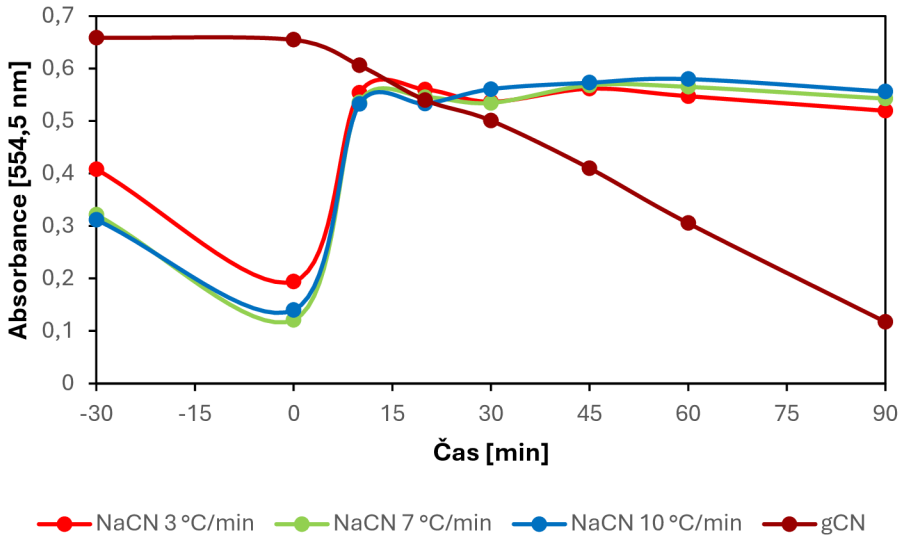
Obrázek. 54 *Změna absorbance v čase při vlnové délce 554,5 nm pro čistý nitrid uhlíku a nitrid uhlíku dopovaný sírou, který byl připraven s různými teplotními rampami*



Obrázek. 55 *Změna absorbance v čase při vlnové délce 554,5 nm pro čistý nitrid uhlíku a nitrid uhlíku dopovaný fosforem, který byl připraven s různými teplotními rampami*



Obrázek. 56 *Změna absorbance v čase při vlnové délce 554,5 nm pro čistý nitrid uhlíku a nitrid uhlíku dopovaný kyslíkem, který byl připraven s různými teplotními rampami*



Obrázek. 57 *Změna absorbance v čase při vlnové délce 554,5 nm pro čistý nitrid uhlíku a nitrid uhlíku dopovaný sodíkem, který byl připraven s různými teplotními rampami*

4.6 Diskuze

Připravené materiály se na první pohled lišily zabarvením. Čistý nitrid uhlíku měl světle žluté zabarvení a velmi podobný odstín si zachoval také nitrid uhlíku dopovaný fosforem. Nitrid uhlíku dopovaný sírou a kyslíkem měly spíše hnědou barvu. Nitrid uhlíku dopovaný sodíkem byl směs žlutých a tmavých částic a oproti ostatním připraveným materiálům nevyžadoval velké úsilí při drcení. Při změně teplotní rampy nedošlo k větším změnám zabarvení připravených materiálů. Při porovnání snímků ze SEM vykazovaly čistý nitrid uhlíku, nitrid uhlíku dopovaný sírou a nitrid uhlíku dopovaný sodíkem velmi podobnou vrstevnatou strukturu. U nitridu uhlíku

dopovaného kyslíkem a nitridu uhlíku dopovaného fosforem došlo k většímu narušení vrstev a vzniku kopulovitých útvarů na povrchu. Z EDS spekter lze vyčíst, že se do struktury nadopovalo relativně malé množství daných prvků.

Dopace ani změna teplotní rampy neměly vliv na infračervené spektrum připravených materiálů, takže všechny měly chemickou strukturu a funkční skupiny nitridu uhlíku. Dopace také zásadně neovlivnila krystalovou strukturu materiálů, jen nitridu uhlíku dopovaný sodíkem měl navíc píky odpovídající pravděpodobně sodíkovým iontům. Kromě nitridu uhlíku dopovaného fosforem došlo u připravených materiálů k rozšíření intervalu absorpce. Šířka zakázaného pásu čistého nitridu uhlíku byla vypočtena na 2,62 eV, což je podobně jako uvádí literatura s obdobnými podmínkami přípravy [62, 63]. Při dopaci došlo většinou ke zmenšení šířky zakázaného pásu, kromě nitridu uhlíku dopovaného fosforem, který měl téměř stejné hodnoty jako čistý nitrid uhlíku. Nejmenší šířku zakázaného pásu měly nitrid uhlíku dopovaný sírou a kyslíkem. Se změnou teplotní rampy se lehce měnila i šířka zakázaného pásu.

Nakonec byly otestovány fotokatalytické vlastnosti připravených materiálů. Kromě nitridu uhlíku dopovaného sodíkem byla u všech připravených materiálů zaznamenána degradace rhodaminu B. Nejvýrazněji proběhla degradace u nitridu uhlíku dopovaného sírou připraveného s teplotní rampou 7 °C/min, kdy se roztok zbarvil do žluta. U ostatních materiálů došlo ke změně zbarvení roztoku do oranžových odstínů. Teplotní rampa měla vliv na výsledek fotokatalytické reakce. U každé dopace byla jedna teplotní rampa, která výrazně lépe degradovala rhodamin B. Nitrid uhlíku dopovaný sodíkem nevykazoval fotokatalytickou aktivitu a roztok rhodaminu B měl na konci reakce intenzivnější zabarvení než na začátku.

Dopovaný nitrid uhlíku má využití převážně ve fotokatalýze. Kromě degradace organického znečištění, což je asi nejběžnější aplikace, se dopovaný nitrid uhlíku používá pro vývoj vodíku. Nitrid uhlíku dopovaný sírou byl také testován na redukci CO_2, UO_2^{2+} a Cr^{6+} [1, 44]. U nitridu uhlíku dopovaného kyslíkem je potenciální využití pro fixaci dusíku a redukci CO_2 [44].

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce byla příprava nitridu uhlíku dopovaného sírou, fosforem, kyslíkem a sodíkem, jejich charakterizace a otestování jejich fotokatalytických vlastností. Materiály byly připraveny při teplotních rampách 3 °C/min, 7 °C/min a 10 °C/min, aby se ověřil vliv této změny na strukturu a fotokatalytické vlastnosti materiálu. Zároveň byl připraven také čistý nitrid uhlíku pro porovnání výsledků.

Materiály byly charakterizovány infračervenou spektroskopií pomocí metody zeslabeného úplného odrazu, která slouží ke stanovení chemické struktury a funkčních skupin. Byly ověřovány připravené materiály, zda jejich vlastnosti odpovídají základnímu nitridu uhlíku. Pomocí rentgenové difrakce byla zjištěna krystalická struktura materiálů a jestli ji dopované heteroatomy ovlivňují. Byly pořízeny snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu spolu se spektrem z energiově disperzní spektroskopie, kterou byly získány informace o prvkovém zastoupení v materiálu. Byla změřena absorpční spektra pro práškové materiály v ultrafialové a viditelné oblasti, ze kterých byla vypočtena šířka zakázaného pásu metodou Tauc plot.

Nakonec byly otestovány fotokatalytické vlastnosti materiálů na degradaci organického barviva rhodaminu B. Nejlepší výsledek vykazoval nitrid uhlíku dopovaný sírou, který byl připraven s teplotní rampou 7 °C/min. Při reakci došlo k přeměně veškerého rhodaminu B na jeho žluté meziprodukty. Lepší výsledky degradace, než čistý nitrid uhlíku měly také nitrid uhlíku dopovaný fosforem s teplotní rampou 10 °C/min a nitrid uhlíku dopovaný kyslíkem s teplotní rampou 7 °C/min. U ostatních materiálů dopovaných sírou, fosforem nebo kyslíkem také probíhala degradace rhodaminu B, ale s podobnou nebo menší účinností než čistý nitrid uhlíku. Naopak připravené materiály nitridu uhlíku dopovaného sodíkem nevykazovaly žádnou fotokatalytickou aktivitu a k degradaci prakticky nedocházelo.

Teplotní rampa neměla vliv na chemickou a krystalickou strukturu materiálů. Projevovala se ovšem v šířce zakázaného pásu, zejména u nitridu uhlíku dopovaného sírou a sodíkem. Šířka zakázaného pásu má značný vliv na fotokatalytickou aktivitu. Příliš široký zakázaný pás snižuje efektivitu absorpce fotonů viditelného záření. Naopak výrazný úzký zakázaný pás podporuje rekombinaci párů elektron-díra, které tak nemají prostor reagovat s okolním prostředím za vzniku volných radikálů.

Výhledem do budoucna této práce je ověřit nejvhodnější teplotní závislost přípravy dopovaného nitridu uhlíku se zaměřením také na kvantitu dopace, při které lze připravit materiál

s nejvýhodnějšími strukturními a fotokatalytickými vlastnostmi, a otestovat jejich vliv na další fotokatalytické reakce.

6 SUMMARY

The aim of this bachelor thesis was the preparation of carbon nitride doped with sulfur, phosphorus, oxygen and sodium, their characterization and testing of their photocatalytic properties. The materials were prepared at temperature ramps of 3 °C/min, 7 °C/min and 10 °C/min to verify the effect of this change in process on the material. At the same time, pure carbon nitride was also prepared for comparison.

The materials were characterized by infrared spectroscopy using the attenuated total reflection method to determine the chemical structure and functional groups, and to verify that the prepared materials corresponded to carbon nitride. X-ray diffraction was used to determine the crystal structure of the materials and whether the doped heteroatoms affect it. Scanning electron microscope images were taken along with spectra from energy-dispersive spectroscopy to obtain information on the elemental abundance in the material. Absorption spectra for the powdered materials in the ultraviolet and visible regions were also measured, from which the width of the band gap was calculated using the Tauc plot method.

Finally, the photocatalytic properties of the materials were tested for the degradation of the organic dye rhodamine B. The best result was shown by sulfur-doped carbon nitride, which was prepared with a temperature ramp of 7 °C/min. The reaction converted all rhodamine B to its yellow intermediates. Phosphorus-doped carbon nitride with a temperature ramp of 10 °C/min and oxygen-doped carbon nitride with a temperature ramp of 7 °C/min also had better degradation results than pure carbon nitride. Other materials doped with sulphur, phosphorus, or oxygen also degraded rhodamine B, but with similar or less efficiency than pure carbon nitride. In contrast, the prepared sodium-doped carbon nitride materials showed no photocatalytic activity and practically no degradation occurred.

The temperature ramp did not affect the chemical and crystalline structure of the materials. However, it was evident in the width of the band gap, especially for carbon nitride doped with sulfur and sodium. The width of the band gap has a significant effect on the photocatalytic activity. An excessively wide band gap reduces the efficiency of absorption of visible photons. Conversely, an overly narrow band gap promotes the recombination of electron-hole pairs, which thus have no room to react with the surrounding environment to form free radicals.

The future prospect of this work is to find the most suitable temperature ramp at which the material with the best structure, quantitative and photocatalytic properties can be prepared and possibly tested in other photocatalytic reactions.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] JIANG, Longbo, Xingzhong YUAN, Yang PAN, Jie LIANG, Guangming ZENG, Zhibin WU a Hou WANG. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2017, **217**, 388–406. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2017.06.003

[2] IQBAL, Obaid, Hamid ALI, Nian LI, Ahlam I. AL-SULAMI, Khaled F ALSHAMMARI, Hisham S. M. ABD-RABBOH, Yas AL-HADEETHI, Israf Ud DIN, Abdulrahman I. ALHARTHI, Rashid ALTAMIMI, Amir ZADA, Zhenyang WANG, Asif HAYAT a Mohd ZAHID ANSARI. A review on the synthesis, properties, and characterizations of graphitic carbon nitride (g-C3N4) for energy conversion and storage applications. *Materials Today Physics* [online]. 2023, **34**, 101080. ISSN 2542-5293. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtphys.2023.101080

[3] *Historie nanomateriálů a nanotechnologií - ECHA* [online]. [vid. 2025-03-30]. Dostupné z: https://euon.echa.europa.eu/cs/url

[4] *Definice nanomateriálu - Doporučení Komise 2011/696/EU | MPO* [online]. [vid. 2025-03-29]. Dostupné z: https://mpo.gov.cz/cz/prumysl/chemicke-latky-a-smesi/reach-registrace-latek/definice-nanomaterialu---doporuceni-komise-2011-696-eu--91738/

[5] PARAS, Kushal YADAV, Prashant KUMAR, Dharmasanam Ravi TEJA, Sudipto CHAKRABORTY, Monojit CHAKRABORTY, Soumya Sanjeeb MOHAPATRA, Abanti SAHOO, Mitch M. C. CHOU, Chi-Te LIANG a Da-Ren HANG. A Review on Low-Dimensional Nanomaterials: Nanofabrication, Characterization and Applications. *Nanomaterials* [online]. 2023, **13**(1), 160. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano13010160

[6] MEKUYE, Bawoke a Birhanu ABERA. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select* [online]. 2023, **4**(8), 486–501. ISSN 2688-4011. Dostupné z: doi:10.1002/nano.202300038

[7] OMIDVARBORNA, Hamid, Ashok KUMAR a Dong-Shik KIM. Recent studies on soot modeling for diesel combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2015, **48**, 635–647. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2015.04.019

[8] LONG, Christopher M., Marc A. NASCARELLA a Peter A. VALBERG. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution* [online]. 2013, **181**, 271–286. ISSN 0269-7491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2013.06.009

[9] GIORDANO, Marco Giuseppe, Giulia SEGANTI, Mattia BARTOLI a Alberto TAGLIAFERRO. An Overview on Carbon Quantum Dots Optical and Chemical Features. *Molecules* [online]. 2023, **28**(6), 2772. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules28062772

[10] *Carbon Quantum Dots and Applications in Photocatalytic Energy Conversion | ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. [vid. 2025-04-17]. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b00448

[11] WANG, Youfu a Aiguo HU. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2014, **2**(34), 6921–6939. ISSN 2050-7534. Dostupné z: doi:10.1039/C4TC00988F

[12] SENGUPTA, Rajatendu, Mithun BHATTACHARYA, S. BANDYOPADHYAY a Anil K. BHOWMICK. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science* [online]. 2011, **36**(5), Special Issue on Conducting Polymers, 638–670. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003

[13] LEE, Sang-Min, Dong-Su KANG a Jea-Seung ROH. Bulk graphite: materials and manufacturing process. *Carbon letters* [online]. 2015, **16**(3), 135–146. ISSN 1976-4251. Dostupné z: doi:10.5714/CL.2015.16.3.135

[14] KIM, Min Il, Jong Hoon CHO, Jin Ung HWANG, Byong Chol BAI a Ji Sun IM. Preparation of high-crystallinity synthetic graphite from hard carbon-based carbon black. *Applied Physics A* [online]. 2021, **127**(2), 156. ISSN 1432-0630. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-021-04300-7

[15] JR, Gilpin R. Robinson, Jane M. HAMMARSTROM a Donald W. OLSON. *Graphite* [online]. 1802-J. B.m.: U.S. Geological Survey. 2017 [vid. 2025-03-03]. Dostupné z: doi:10.3133/pp1802J

[16] KARIM, N. A., Muhammad M. RAMLI, C. M. R. GHAZALI a M. N. MOHTAR. Synthetic graphite production of oil palm trunk chip at various heating rate via pyrolisis process. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2019, **16**, Conference on Biomedical and Advanced Materials, 28-29 November 2017, 2088–2095. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.06.096

[17] KO, Seunghyun, Yeon Ju KWON, Jea Uk LEE a Young-Pyo JEON. Preparation of synthetic graphite from waste PET plastic. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2020, **83**, 449–458. ISSN 1226-086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2019.12.018

[18] KULKARNI, Sameer, Tai-Yuan HUANG, Bishnu Prasad THAPALIYA, Huimin LUO, Sheng DAI a Fu ZHAO. Prospective Life Cycle Assessment of Synthetic Graphite Manufactured via Electrochemical Graphitization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2022, **10**(41), 13607–13618. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.2c02937

[19] PAPAGEORGIOU, Dimitrios G., Ian A. KINLOCH a Robert J. YOUNG. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science* [online]. 2017, **90**, 75–127. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004

[20] CHOI, Wonbong, Indranil LAHIRI, Raghunandan SEELABOYINA a Yong Soo KANG. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State*

and Materials Sciences [online]. 2010, **35**(1), 52–71. ISSN 1040-8436. Dostupné z: doi:10.1080/10408430903505036

[21] GUTIÉRREZ-CRUZ, Adrián, Ali Roberto RUIZ-HERNÁNDEZ, José Fernando VEGA-CLEMENTE, Daniela Guadalupe LUNA-GAZCÓN a Jessica CAMPOS-DELGADO. A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Materials Science* [online]. 2022, **57**(31), 14543–14578. ISSN 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-022-07514-z

[22] OLATOMIWA, Agbolade Lukman, Tijjani ADAM, Subash C. B. GOPINATH, Sanusi Yekinni KOLAWOLE, Oyeshola Hakeem OLAYINKA a U. HASHIM. Graphene synthesis, fabrication, characterization based on bottom-up and top-down approaches: An overview. *Journal of Semiconductors* [online]. 2022, **43**(6), 061101. ISSN 1674-4926. Dostupné z: doi:10.1088/1674-4926/43/6/061101

[23] *Experimental Review of Graphene - Cooper - 2012 - International Scholarly Research Notices - Wiley Online Library* [online]. [vid. 2025-03-04]. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.5402/2012/501686

[24] WANG, Xiao-Lin, Shi Xue DOU a Chao ZHANG. Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. *NPG Asia Materials* [online]. 2010, **2**(1), 31–38. ISSN 1884-4057. Dostupné z: doi:10.1038/asiamat.2010.7

[25] *Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters* [online]. [vid. 2025-03-09]. Dostupné z: https://www.mdpi.com/2311-5629/7/2/41

[26] CAPASSO, A., A. E. DEL RIO CASTILLO, H. SUN, A. ANSALDO, V. PELLEGRINI a F. BONACCORSO. Ink-jet printing of graphene for flexible electronics: An environmentally-friendly approach. *Solid State Communications* [online]. 2015, **224**, 53–63. ISSN 0038-1098. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssc.2015.08.011

[27] COMPTON, Owen C. a SonBinh T. NGUYEN. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small* [online]. 2010, **6**(6), 711–723. ISSN 1613-6829. Dostupné z: doi:10.1002/smll.200901934

[28] TANG, Libin, Xueming LI, Rongbin JI, Kar Seng TENG, Guoan TAI, Jing YE, Changsong WEI a Shu Ping LAU. Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(12), 5676–5683. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/C2JM15944A

[29] DIDEIKIN, Artur T. a Alexander Y. VUL'. Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family. *Frontiers in Physics* [online]. 2019, **6** [vid. 2025-03-10]. ISSN 2296-424X. Dostupné z: doi:10.3389/fphy.2018.00149

[30] THOMAS, Arne, Anna FISCHER, Frederic GOETTMANN, Markus ANTONIETTI, Jens-Oliver MÜLLER, Robert SCHLÖGL a Johan M. CARLSSON. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2008, **18**(41), 4893–4908. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/B800274F

[31] ZHU, Junjiang, Ping XIAO, Hailong LI a Sónia A. C. CARABINEIRO. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2014, **6**(19), 16449–16465. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am502925j

[32] WU, Qinke, Taehwan JEONG, Seong Heon KIM a Young Jae SONG. Synthesis of large area graphitic carbon nitride nanosheet by chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2022, **900**, 163310. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2021.163310

[33] ZHANG, Jian, Yingai LI, Pinwen ZHU, Dahai HUANG, Si WU, Qiliang CUI a Guangtian ZOU. Graphitic carbon nitride materials synthesized via reactive pyrolysis routes and their properties. *Diamond and Related Materials* [online]. 2011, **20**(3), 385–388. ISSN 0925-9635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2011.01.028

[34] CHEN, Yunxuan a Chao LU. Graphitic carbon nitride nanomaterials for high-performance supercapacitors. *Carbon Neutralization* [online]. 2023, **2**(5), 585–602. ISSN 2769-3325. Dostupné z: doi:10.1002/cnl2.87

[35] AN, Xiaohan, Yiqun CAO, Qi LIU, Lu CHEN, Zheguan LIN, Yangen ZHOU, Zizhong ZHANG, Jinlin LONG a Xuxu WANG. Graphitic carbon/carbon nitride hybrid as metal-free photocatalyst for enhancing hydrogen evolution. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2017, **546**, 30–35. ISSN 0926-860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2017.07.046

[36] IDRIS, Azeez O., Ekemena O. OSEGHE, Titus A. M. MSAGATI, Alex T. KUVAREGA, Usisipho FELENI a Bhekie MAMBA. Graphitic Carbon Nitride: A Highly Electroactive Nanomaterial for Environmental and Clinical Sensing. *Sensors* [online]. 2020, **20**(20), 5743. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s20205743

[37] LU, Cheng, Jiang WU a Dongjing LIU. Graphitic carbon nitride for elemental mercury capture. *Materials Letters* [online]. 2018, **227**, 308–310. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2018.05.081

[38] AZAMI, M. S., A. A. JALIL, F. F. A. AZIZ, N. S. HASSAN, C. R. MAMAT a N. M. IZZUDIN. Influence of the nitrogen pots from graphitic carbon nitride with the presence of wrinkled silica-titania for photodegradation enhancement of 2-chlorophenol. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2023, **48**(17), The hydrogen-based catalyst for degradation of hazardous pollutants, 6532–6545. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.11.202

[39] CHEN, Pei-Wen, Kui LI, Yu-Xiang YU a Wei-De ZHANG. Cobalt-doped graphitic carbon nitride photocatalysts with high activity for hydrogen evolution. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **392**, 608–615. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.086

[40] ZUO, Mingxin, Xueying LI, Yunshan LIANG, Feixia ZHAO, Haibo SUN, Chao LIU, Xiaomin GONG, Pufeng QIN, Hui WANG, Zhibin WU a Lin LUO. Modification of sulfur doped carbon nitride and its application in photocatalysis. *Separation and Purification Technology* [online]. 2023, **308**, 122875. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2022.122875

[41] SHCHERBAN, Nataliya D., Svitlana M. FILONENKO, Mykhailo L. OVCHAROV, Andriy M. MISHURA, Mykola A. SKORYK, Atte AHO a Dmitry Yu. MURZIN. Simple method for preparing of sulfur–doped graphitic carbon nitride with superior activity in CO2 photoreduction. *ChemistrySelect* [online]. 2016, **1**(15), 4987–4993. ISSN 2365-6549. Dostupné z: doi:10.1002/slct.201601283

[42] MOHAMMAD, Akbar, Prakash CHANDRA, Mohammad Ehtisham KHAN, Chang-Hyung CHOI a Taeho YOON. Sulfur-doped graphitic carbon nitride: Tailored nanostructures for photocatalytic, sensing, and energy storage applications. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2023, **322**, 103048. ISSN 0001-8686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2023.103048

[43] ZHANG, Wenjun, Datong XU, Fengjue WANG a Meng CHEN. Element-doped graphitic carbon nitride: confirmation of doped elements and applications. *Nanoscale Advances* [online]. 2021, **3**(15), 4370–4387. ISSN 2516-0230. Dostupné z: doi:10.1039/D1NA00264C

[44] STARUKH, Halyna a Petr PRAUS. Doping of Graphitic Carbon Nitride with Non-Metal Elements and Its Applications in Photocatalysis. *Catalysts* [online]. 2020, **10**(10), 1119. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10101119

[45] LI, Fan, Muen HAN, Yang JIN, Lili ZHANG, Tong LI, Yaowen GAO a Chun HU. Internal electric field construction on dual oxygen group-doped carbon nitride for enhanced photodegradation of pollutants under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2019, **256**, 117705. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2019.05.007

[46] HUANG, Jiangnan, Hongjuan WANG, Hao YU, Qiao ZHANG, Yonghai CAO a Feng PENG. Oxygen Doping in Graphitic Carbon Nitride for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemSusChem* [online]. 2020, **13**(18), 5041–5049. ISSN 1864-564X. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.202001317

[47] TRIPATHI, Alok a Sheeba NARAYANAN. Structural modification of a 2D π-conjugated polymeric material (g-C3N4) through boron doping for extended visible light absorption. *Synthetic Metals* [online]. 2020, **260**, 116284. ISSN 0379-6779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2019.116284

[48] WU, Liting, Dingyi YANG, Yalin DONG, Ze WANG, Yu ZHANG, Tingting WANG, Liang CHENG, Yong WANG a Yizhang WU. Enhanced CO2 Reduction via S-Scheme Heterojunction of Amorphous/Crystalline Metal-free Carbon Nitride Photocatalysts. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2024, **500**, 156777. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2024.156777

[49] CHEN, Yun, Yuming WANG, Pengcheng YAN, Qingqing OUYANG, Jintao DONG, Junchao QIAN, Jianping CHEN, Li XU a Henan LI. Co3O4 nanoparticles/graphitic carbon nitride heterojunction for photoelectrochemical aptasensor of oxytetracycline. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2020, **1125**, 299–307. ISSN 0003-2670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2020.05.038

[50] JIA, Ruilong, Chengen HE, Shanshan WANG, Yuting GAO, Lijuan SONG, Peng WANG, Guangfu LIAO a Xinli SHI. Recent advances in graphitic carbon nitride-based

heterojunction for biomedical applications. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2024, **500**, 157464. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2024.157464

[51] ATKINS, Peter a Julio DE PAULA. *Fyzikální chemie*. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.

[52] TEICHNER, S. J. The origins of photocatalysis. *Journal of Porous Materials* [online]. 2008, **15**(3), 311–314. ISSN 1573-4854. Dostupné z: doi:10.1007/s10934-006-9091-1

[53] YANG, Xiaogang a Dunwei WANG. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Applied Energy Materials* [online]. 2018, **1**(12), 6657–6693. Dostupné z: doi:10.1021/acsaem.8b01345

[54] YAN, Bo a Guowei YANG. Enhancing electron density of bulk g-C3N4 through phosphorus doping for promoting photocatalytic hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science* [online]. 2021, **570**, 151186. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2021.151186

[55] ZHU, Yun-Pei, Tie-Zhen REN a Zhong-Yong YUAN. Mesoporous Phosphorus-Doped g-C3N4 Nanostructured Flowers with Superior Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, **7**(30), 16850–16856. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.5b04947

[56] NALDONI, Alberto, Marco ALTOMARE, Giorgio ZOPPELLARO, Ning LIU, Štěpán KMENT, Radek ZBOŘIL a Patrik SCHMUKI. Photocatalysis with Reduced TiO2: From Black TiO2 to Cocatalyst-Free Hydrogen Production. *ACS Catalysis* [online]. 2019, **9**(1), 345–364. Dostupné z: doi:10.1021/acscatal.8b04068

[57] BOORBOOR AZIMI, Elham, Alireza BADIEI a Jahan B. GHASEMI. Efficient removal of malachite green from wastewater by using boron-doped mesoporous carbon nitride. *Applied Surface Science* [online]. 2019, **469**, 236–245. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.017

[58] IBHADON, Alex Omo a Paul FITZPATRICK. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* [online]. 2013, **3**(1), 189–218. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal3010189

[59] MISHRA, Shilpa a Baranidharan SUNDARAM. A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2024, **102**, International Conference on Advances in Smart Materials, Chemical & Biochemical Engineering, 393–409. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2023.07.147

[60] IMWENE, K. O., E. NGUMBA a P. K. KAIRIGO. Emerging technologies for enhanced removal of residual antibiotics from source-separated urine and wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* [online]. 2022, **322**, 116065. ISSN 0301-4797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2022.116065

[61] KIM, Minsik, Sohee HWANG a Jong-Sung YU. Novel ordered nanoporous graphitic C_3N_4 as a support for Pt–Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell. *J. Mater. Chem.* [online]. 2007, **17**(17), 1656–1659. ISSN 0959-9428, 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/B702213A

[62] DEVTHADE, Vidyasagar, Dinesh KULHARI a Suresh S UMARE. Role of precursors on photocatalytic behavior of graphitic carbon nitride. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2018, **5**(3, Part 1), 6th National Conference on Nanomaterials and Nanotechnology, 11 to 13 February 2017, 9203–9210. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2017.10.045

[63] ZHENG, Yu, Zisheng ZHANG a Chunhu LI. A comparison of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors through pyrolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2017, **332**, 32–44. ISSN 1010-6030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2016.08.005