

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Diplomová práce

Studium katalytické aktivity nanočástic ušlechtilých kovů

Autor: Bc. **Jan Stehlík**

Studijní obor: Fyzikální chemie

Vedoucí práce: prof. RNDr. **Libor Kvítek**, CSc.

Konzultantka: Ing. et Mgr. **Radka Pocklanová**

Rok odevzdání: 2023

Prohlášení

Byv vychován v respektu ku cti, coby nejvyšší ctnosti osobní, a rovněž maje ve velké úctě odkaz mistra Jana, pravím vám, že jako jest Bůh nade mnou, jsem tuto práci sepsal sám, v součinnosti se svou konzultantkou, data zpracoval podle svého nejlepšího vědomí a svědomí a není mi známo žádného pochybení v oblasti vědecké etiky, jehož bych se byl dopustil.

V Olomouci dne 23. dubna 2023

Jan Stehlík

Poděkování

O tuto práci se zasloužila řada osob, a proto se sluší, bych jim na tomto místě poděkoval. V první řadě patří obrovský dík mé konzultantce Ing. et Mgr. Radce Pocklanové za všechny těžkosti spojené s vedením mé práce i samotné spolupráce s mou osobou, jež však tak skvěle zvládala. Děkuji svému vedoucímu práce, vedoucímu Katedry fyzikální chemie, profesoru Liboru Kvítkovi a z Katedry organické chemie doc. Petru Cankařovi, dr. Lukáši Jedinákovi a Mgr. Davidu Profousovi, kteří stáli u vytvoření myšlenky celé práce i jejího plánu. Dále děkuji všem zaměstnancům Katedry fyzikální chemie za veškerou pomoc, již se mi od nich dostalo, jakož i za příjemné pracovní prostředí. Za měření vzorků či pomoc se zpracováním dat děkuji jmenovitě RNDr. Barboře Štefkové, Mgr. Janě Stráské, Mgr. Alexandře Rancové, doc. Vítu Procházkovi, Bc. Alžbětě Andryškové a svému otci za pomoc s formátováním a matce za odbornou pomoc s překlady do angličtiny.

K práci je pro mne nezbytná intelektuální stimulace, dobré rozpoložení mysli, včetně jejího čištění, a inspirace. Děkuji tímto všem, kdož mi je v době práce zajistili, předně pak oběma Magdalénám, celé střeďeční skupině, jakož i ostatním lidem ze svého okolí, svým drahým Spektrům, soupeřům (nejen) v šermu, všem spolužačkám, především Bc. Zuzaně Kovářové, za veškerou spolupráci a Kateřině za to, že mi ukázala smysl poctivé vědecké práce.

Na závěr děkuji všem svým předkům žijícím – za neutuchající podporu – i dávným – za vybudování země, v níž mi možno studovati. Nakonec pak daňovým poplatníkům, již mou práci i studium tak štědře sponzorují. Děkuji ještě jednou všem.

Jan Stehlík

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Jan Stehlík
Název Práce:	Studium katalytické aktivity nanočástic ušlechtilých kovů
Typ práce:	diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Odborná konzultantka:	Ing. et Mgr. Radka Pocklanová
Rok obhajoby práce:	2023
Počet stran:	96
Klíčová slova:	nanočástice mědi, grafen, fotokatalýza
Počet příloh:	0
Jazyk:	český

Abstrakt:

Práce se zabývá přípravou a charakterizací nanočástic mědi na grafenovém nosiči, jichž je dále užíváno ke katalytickým reakcím. Teoretická část přináší úvod do problematiky nanomateriálů, pokračuje obecným popisem přípravy volných i vázaných nanočástic kovů, přes něž se dostává k mnoha konkrétním způsobům přípravy nanočástic mědi, jejich charakterizaci i možnostem studia katalytické aktivity a jejího praktického využití. V rámci experimentální části byla optimalizována syntéza nanočástic mědi vázaných na redukovaném oxidu grafenu a tento kompozit byl použit k fotodegradaci methylenové modři.

Bibliographical identification

Name and surname of the author:	Bc. Jan Stehlík
Title:	Study of catalytic activity of noble metals nanoparticles
Type of thesis:	Master
Department:	Department of physical chemistry UPOL
Supervisor:	prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Consultant:	Ing. et Mgr. Radka Pocklanová
The year of presentation:	2023
Number of pages:	96
Keywords:	copper nanoparticles, graphene, photocatalysis
Number of appendices:	0
Language:	Czech

Abstract:

This thesis deals with the preparation and characterization of copper nanoparticles on graphene support, which are further used for catalytic reactions. The theoretical part follows up the introduction of nanomaterials, continues with a general description of the preparation of hollow and bound metal nanoparticles, and then it moves to copper nanoparticles synthesis, their characterization, possibilities of catalytic activity studies and their practical application. In frame of the experimental part, the synthesis of copper nanoparticles bound on reduced graphene oxide was studied and optimized and this composite was used for photocatalytic reaction, photodegradation of methylene blue.

Obsah

Úvod.....	10
Teoretická část	11
1 Obecné pojednání o nanomateriálech	11
2 Nanočástice kovů a způsoby jejich přípravy	13
2.1 Ultrazvuková syntéza	15
2.2 Mikrovlnná syntéza	16
2.3 Vlivy reakčních podmínek a modifikací na výsledný produkt.....	16
3 Specifické syntézy nanočástic mědi	18
3.1 Syntéza volných nanočástic mědi.....	18
3.1.1 Syntéza nanoCu.....	18
3.1.2 Cu ₂ O nanostruktury získané redukcí cukry.....	18
3.1.3 Příprava nanoCu ₂ O metodou obrácených micel	19
3.1.4 Polyakrylátová metoda přípravy nanoCu a Cu ₂ O	19
3.1.5 Příprava nanočástic mědi metodou obloukového výboje.....	20
3.2 Syntéza kompozitních materiálů	21
3.2.1 Syntéza nanokompozitu Cu ₂ O/Cu.....	21
3.2.2 Sonochemická syntéza nanomědi vázané na oxid kovu	21
3.2.3 Syntéza nanoCu ₂ O vázaného na SiO ₂	22
3.3 Syntéza nanočástic mědi vázaných na uhlíkatých nosičích	22
3.3.1 Syntéza kovové mědi vázané na grafenu	22
3.3.2 Syntéza Cu ₂ O na hydrotermálním uhlíku	24
3.3.3 Syntéza nanoCu vázané na aktivním uhlí (Cu/ACC).....	24
4 Metody pro charakterizaci nanomateriálů	26
4.1 Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti - UV-Vis	26
4.2 Infračervená spektroskopie - IČ (IR).....	26
4.3 Ramanova spektroskopie.....	27

4.4	Atomová absorpční spektrometrie – AAS.....	28
4.5	Elektronová mikroskopie - TEM a SEM.....	28
4.6	Dynamický rozptyl světla – DLS	31
4.7	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie – XPS	32
4.8	Rentgenová difrakce – XRD	33
4.9	Brunauer-Emmett-Tellerova metoda – BET	34
5	Reakční kinetika a katalýza	35
5.1	Úvod	35
5.2	Katalýza.....	36
6	Katalytické využití materiálů.....	38
6.1	Katalyzátory v praxi	38
6.1.1	Haberův-Boschův proces	38
6.1.2	Zieglerovy-Nattovy katalyzátory	38
6.1.3	Katalytická hydrogenace.....	39
6.1.4	Trojcestný katalyzátor výfukových plynů.....	39
6.2	Katalyzátory na bázi mědi	40
6.2.1	Sandmayerova reakce.....	40
6.2.2	Huisgenova cykloadice	40
6.2.3	Redukce <i>p</i> -nitrofenolu.....	41
6.2.4	Oxidativní karbonylace	41
6.2.5	Chanova-Lamova reakce.....	42
6.2.6	Rozklad chloristanu amonného.....	42
7	Fotokatalýza.....	43
7.1	Fotokatalytické odbourávání polutantů	44
	Experimentální část.....	49
8	Použité vybavení.....	49
9	Přípravy.....	50

9.1	Příprava oxidu grafenu (GO).....	50
9.2	Příprava redukováného oxidu grafenu (rGO).....	50
9.3	Příprava vázaných nanočástic.....	51
9.3.1	Chemická syntéza.....	51
9.3.2	Sonochemická syntéza	52
9.3.3	Syntéza za využití mikrovlnného záření	52
9.4	Analýza připravených nanomateriálů.....	53
10	Studium fotokatalytické aktivity.....	54
11	Výsledky	55
11.1	Porovnání jednotlivých syntéz.....	55
11.1.1	Koncentrační závislost syntézy Cu/G.....	55
11.1.2	Ultrazvuková syntéza	58
11.1.3	Teplotní závislost a mikrovlnná syntéza	59
11.1.4	Časový průběh reakce.....	61
11.1.5	Reprodukovatelnost vybraného kompozitu	63
11.2	Cu/G kompozit používaný k fotokatalýze	64
11.3	Fotokatalytické experimenty.....	72
12	Diskuze	77
13	Závěr	78
14	Summary.....	79
	Literatura.....	82
	Seznam rovnic.....	92
	Seznam použitých symbolů a zkratk.....	93

Motto

„Poznání – to bude překonáno. Vždyť naše poznání je jen částečné, i naše prorokování je jen částečné; až přijde plnost, tehdy to, co je částečné, bude překonáno.“

Svatý Pavel

Úvod

Byť nevědomě užívány od starověku, teprve v nedávné době se nanomateriály a nanotechnologie dostaly do popředí zájmu, neboť dříve nebylo metod, jimiž by mohly být spolehlivě studovány. Přibližně od přelomu tisíciletí však zažívá jejich studium mimořádně dynamický rozvoj trvajícím dodnes. Neustále vychází nepřehledné množství publikací, zahrnující nové možnosti syntéz či jejich následné využití.

Bez kovových katalyzátorů by historie chemického průmyslu nejen byla k nepoznání, ale ubírala by se zřejmě zcela odlišným směrem a možná nikdy by nedosáhla současné úrovně. Předpona nano- pak dodala katalyzátorům zcela nový rozměr. Nanokatalyzátory svým o několik řádů větším poměrem povrchu vůči objemu vykazují mnohem větší katalytickou aktivitu oproti běžným materiálům. Zdaleka však nejde jen o posvátnou touhu po poznání, jsou studovány i pro své perspektivy do praxe. Vyjma již zmíněného usnadňování syntéz, nabízí využití v environmentální chemii, kupříkladu při odbourávání organických polutantů, skleníkových plynů či spalin, čištění vody a v dalších aplikacích. Pro medicínu představují novou metodu k cílené léčbě nádorů, rovněž pak k transportu léčiv v organismu, umožňují samočištění povrchů, vykazují antibakteriální aktivitu, i pozoruhodné optické, elektrické a reologické vlastnosti.

Tato práce se bude zabývat studiem přípravy nanočástic ušlechtilých kovů a jejich kompozitů, následnou charakterizací a využitím katalytických vlastností. V této práci hlavní důraz připadá na nanočástice mědi, z pohledu variací metod přípravy nanočástic mědi vázaných na grafenu (přesněji redukovaném grafen oxidu), a to klasickou chemickou cestou, ultrazvukovou syntézou a postupem využívajícím mikrovlnného záření. Vyjma toho je sledován vliv různých reaktantů, redukčního činidla, teploty a doby reakce na výsledný kompozit.

Teoretická část

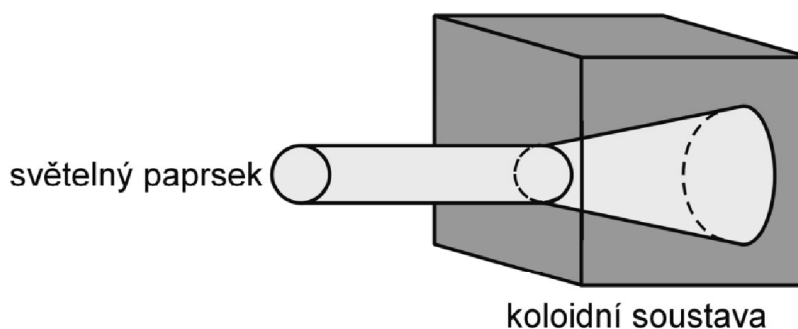
1 Obecné pojednání o nanomateriálech

Předpona nano- náleží takovému materiálu, který spadá některým ze svých rozměrů do škály 1-100 nm. Dle počtu nanorozměrů se dělí do skupin 1D (destičky, grafen), 2D (vlákna, jednorozměrné vodiče) a 3D (příkladně volné kulové nanočástice).

Obecně se vyznačují velkým měrným povrchem (tedy poměrem S/m či S/V , kde S značí povrch, m hmotnost a V objem).

V případě disperzní soustavy, v níž je koloidní složka rozptýlena, jsou pozorovány vlastnosti, neodpovídající ani hrubé ani analytické disperzi, Příkladem budiž pohyb nanočástic. Vlivem Brownova pohybu (viz 4.6) dochází k jejich difúzi (což odpovídá analytické disperzi), ovšem vedle tohoto jevu se projevuje i sedimentace v tíhovém poli (typická spíše pro hrubé disperze). Výsledkem působení obou sil je ustanovení *sedimentační rovnováhy*, kde těžší částice přibližuje ke dnu, zatímco lehčí se drží ve vyšších hladinách.

Dalšími význačnými vlastnostmi disperzní soustav jsou optické. Koloidní soustavy vykazují jak absorpci záření, tak i Rayleighův rozptyl. Jedním z rozhodujících faktorů o tom, který efekt bude dominovat je velikost částic. Příkladem experimentu dokládajícím rozptyl záření koloidní soustavou je prosvícení koloidní soustavy světelným paprskem (příkladně zředěného mléka laserem), při němž dochází k vzniku takzvaného Tyndallova kužele¹ (**Obr. 1**).

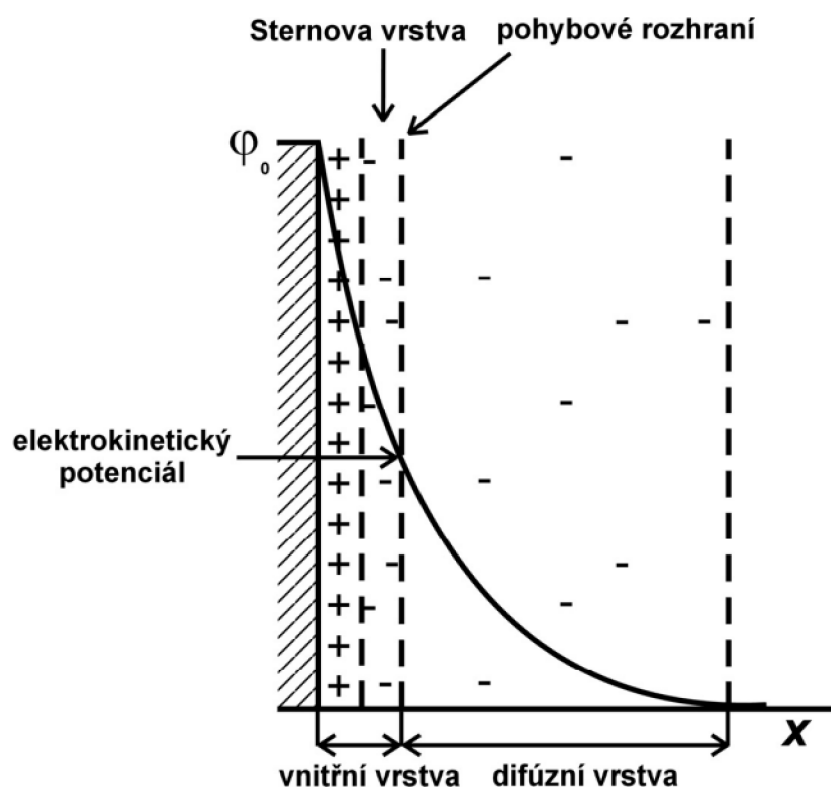


Obr. 1: Tyndallův jev²

Pro svou velikost, menší než je vlnová délka viditelného světla či ultrafialového záření (a záření menších vlnových délek by již mohlo působiti destruktivně), musí

být nanomateriály zobrazovány jinými metodami. Příkladem je elektronová mikroskopie (viz 4.5), metody mikroskopie skenovací sondou (SPM) či mikroskopie atomárních sil (AFM).

Pro stabilitu nanočástic jsou klíčové i jejich elektrické vlastnosti. Částice v disperzi nese na povrchu náboj, který jí dodávají pevně adsorbované ionty a vytváří takzvanou Sternovu vrstvu. Ta k sobě (na základě Coulombova zákona) přitahuje zase protionty, s nimiž dohromady tvoří elektrickou dvojvrstvu, které však již nejsou vázány tak pevně a dělí se do dvou částí. První se nazývá kompaktní a při pohybu částice se pohybuje spolu s ní, vzdálenější pak difúzní, jejíž ionty jsou vlivem pohybu částice strhávány okolím. Místo, v němž přechází kompaktní vrstva v difúzní, se nazývá pohybovým rozhraním (**Obr. 2**). Elektrokinetický potenciál se vzdáleností od povrchu částice klesá³. Pro stabilitu částice je nejdůležitější jeho hodnota v místě pohybového rozhraní, která se nazývá elektrokinetický neboli ζ -potenciál. Nanomateriály jsou dále studovány pro svou vodivost (například uhlíkové), biocidní či katalytické a fotokatalytické vlastnosti⁴.



Obr. 2: Sternův model elektrické dvojvrstvy⁵

2 Nanočástice kovů a způsoby jejich přípravy

V následujícím textu budou popsány obecné způsoby přípravy nanočástic kovů a jejich sloučenin a dále faktory ovlivňující průběh syntézy. Jedná se o předstupeň k další kapitole, kde budou uvedeny konkrétní příklady syntéz.

Způsoby přípravy nanočástic kovů se obecně rozdělují do dvou velkých skupin, na metody fyzikální a metody chemické. Do první z nich se řadí mechanické zmenšování kovového tělesa (mletí či užití ultrazvuku), laserová ablace, elektrické rozprašování (vlivem obloukového výboje), redukce užívající elektromagnetického záření a další metody. Ve všech zmíněných případech se jedná o postupy dispergační (tedy získávání menších částic z většího prekurzoru). Existují však i fyzikální kondenzační postupy, jejichž podstatou je rozdílná rozpustnost látek v různých rozpouštědlech. Tyto jevy jsou již na hranici fyziky a chemie, což vede k poslední a nejužívanější skupině příprav – k metodám chemickým. U nich dochází k změně chemické formy prekurzorů, obvykle k reakcím oxidačně-redukčním, jež budou základem i této práce, či srážecím. Dále existují i postupy založené na hydrolýze.

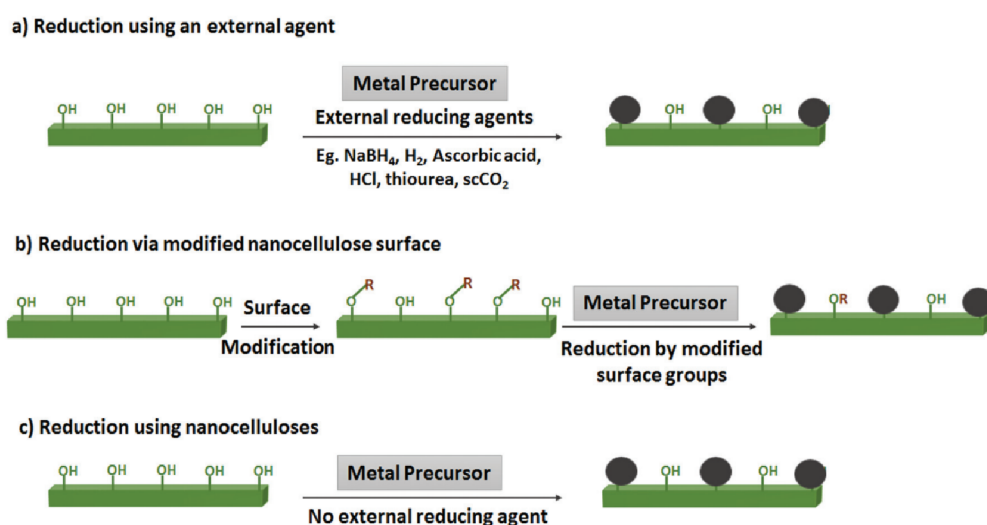
Kovové nanočástice ve volné disperzi však velmi snadno podléhají samovolné agregaci, čemuž se zabráňuje přidavkem vhodného činidla, které částici buď stericky brání, nebo upraví ζ -potenciál (tzv. elektrostatická stabilizace). Sterické bránění umožňují polymerní látky, například polyethyenglykol, polyvinilpyrrolidon či taninová kyselina. Elektrostatickou stabilizaci pak zprostředkovávají iontové povrchově aktivní látky, hojně užívaným příkladem je dodecylsulfát sodný.

Konkrétním příkladem přípravy volných kovových nanočástic je redukce síranu měďnatého kyselinou askorbovou, při níž vzniká „nanoměď“ (nanoCu). Nanočástice některých kovů (jež mají nízký či přímo záporný redukční potenciál), včetně právě mědi, jsou náchylné nejen k agregaci, leč i k oxidaci a kyselina askorbová (použitá v přebytku) zde plní funkci nejen redukčního, ale následně i antioxidačního (tedy stabilizačního) činidla. Možných redukčních činidel existuje celá řada, a to jak organických (zmíněná kyselina askorbová, kyselina citronová, cukry), tak i anorganických (tetrahydroboritan sodný, hydrazin). Vliv má také i použité rozpouštědlo, koncentrace reaktantů, teplota a pH².

Vazba nanočástic na nosič poskytuje několik praktických výhod. Mezi nimi zvýšení stability nanočástic, možnost získání většího množství vlastního katalyzátoru – kovu – v produktu oproti volným částicím v kapalně disperzi a jednoduchá separace z reakčního systému.

Vazba může být realizována buď prostou fyzisorpcí, kovalentní vazbou přímo k nosiči či kovalentní vazbou přes mediátor.

Příkladem onoho nosiče je nanocelulóza³. Mezi výhody tohoto materiálu patří velký měrný a dobře funkcionalizovatelný povrch, tepelná stabilita, stabilita v roztoku (jak nosiče tak na něm navázaných nanočástic), chiralita (jež může být využitelná), dostupnost z obnovitelných zdrojů i biodegradovatelnost a nízká toxicita. Existují 3 základní způsoby vazby nanočástic kovů na povrch nanocelulózy. Prvním je užití samostatného redukčního činidla (komplexního hydridu), druhým užití modifikovaných funkčních skupin na povrchu nanocelulózy (kupříkladu polyfunkcionalizace dopaminem) a nakonec redukce samotnými povrchovými hydroxyskupinami celulózy. Tato třetí cesta užívá solvotermálních podmínek v soustavách, jakými jsou nadkritický CO₂-voda (**Obr. 3**).



Obr. 3: Různé způsoby tvorby kovových nanočástic na povrchu nanocelulózy. a) S užitím samostatného redukčního činidla. b) Redukcí pomocí modifikovaných funkčních skupin. c) Redukcí samotnou nanocelulózou³.

Dalším takovým nosičem je grafen, tedy monovrstva grafitu. Lze si jej představit jako mnoho konjugovaných jader benzenu tvořících rozlehlou homogenní dvojrozměrnou strukturu. Konjugace se promítá do vlastností grafenu, jakými jsou jeho vysoká elektrická vodivost (proudová hustota dosahuje⁴ 10^8 A cm⁻²). Jeho

monovrstevnost má zase za následek ohromnou velikost měrného povrchu (teoreticky⁵ až 2418 m²/g), který je využitelný právě k vázání kovových nanočástic. Je třeba poznamenat, že oproti právě popsanému ideálnímu grafenu vykazuje reálný (v závislosti na způsobu přípravy) některé nedokonalosti. Jednak se u něj občas projevuje nedokonalost sp²-hybridizace, coby důsledek navázaných funkčních skupin (namísto ideální benzenové plástve) a jiným častým jevem je jeho vícevrstevnost, kdy je namísto jedné tvořen dvěma či vícero (i více než deseti) vrstvami.

Další možnost představuje nitrid uhlíku (g-C₃N₄, přičemž písmeno „g“ znamená „grafitický“), který bývá připravován z grafitu a dusíkatých organických prekurzorů. Stejně jako v případě grafenu se jedná o dvojrozměrnou, chemicky stabilní strukturu. Má polovodičovou povahu, což se jeví velmi vhodnou vlastností pro využití tohoto nosiče k tvorbě nanokompozitů pro fotokatalýzu⁶.

Využíváno bývá i oxidů železa, coby nosičů, zvláště v enviromentálních či medicínálních aplikacích (neboť železo dokáže být lidským organismem rozloženo a využito). Výhodu představují jeho magnetické vlastnosti, jichž je možno využít pro cílený transport kompozitu či pro jeho oddělení z reakční směsi⁷ a případnou regeneraci katalyzátoru. V některých případech bývá i samotná nanočástice oxidu železa v nanoformě a vázána na polymerní nosič⁸.

Existuje řada dalších nosičů, příkladně SiO₂⁹, hydrotermální uhlík¹⁰, porézní materiály¹¹ i další varianty, kdy vznikají nanočástice přímo na povrchu kovu (viz. kapitola 3.2). Pro úplnost existuje ještě skupina takzvaných bimetalických nanočástic, tvořených dvěma či více různými prvky. Zde se však již nejedná o nosič, naopak mohou být samy na některý navázány¹².

2.1 Ultrazvuková syntéza

Ultrazvuk představuje způsob, jak připravit nanočástice i bez přítomnosti redukčního činidla. Vlivem ultrazvuku se hlásí o slovo jev zvaný akustická kavitace, při němž nejprve vznikají a rostou bubliny, které se následně implozivně hroutí, v důsledku čehož dochází k lokálnímu velmi výraznému přehřátí a zvýšení tlaku v malé části roztoku, což vede k rozkladu prekurzoru i vody a vzniku radikálů, které kovový ion redukují. Rovněž se této metody užívá jako způsobu k urychlení reakce¹³.

2.2 Mikrovlnná syntéza

Označení „mikrovlnné“ nese v názvu elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 10^{-3} až 10^{-1} m. Svým působením excituje rotační stupně volnosti molekuly. Díky právě této schopnosti je možné jej využít pro rychlý záhřev soustavy v celém jejím objemu, který je vystaven i působení záření současně. Molekula totiž přijme v daném okamžiku velké množství energie, kterou není schopna rotací zužítkovat, pročež ji přemění v tepelnou. Vlivem srážek ji pak předá ostatním (méně absorbujícím) molekulám. Aby byl mikrovlnný ohřev účinný, je nutno užít dobře absorbujícího rozpouštědla. Jeho příkladem je voda.

Mikrovlnného reaktoru může být využito jak k přípravě samotného grafenu, tak nanočástic na něm vázaných.

Přeměna grafitu na grafen je z termodynamického hlediska sice preferována entropicky, avšak nevýhodná energeticky, neb nekovalentní interakce mezi jednotlivými vrstvami snižují celkovou energii molekuly. V polárním rozpouštědle pak navíc i celkovou energii systému, snížením kavitační energie. Překonání této bariéry – a tedy i samotnou exfoliaci - umožní právě mikrovlnné záření. Experimentální uspořádání popsané v článku¹⁴ vychází z oxidu grafitu a azodikarbonamidu (ADC), coby pěnícího činidla, jež se interkaluje mezi jednotlivé monovrstvy, a působením mikrovlnného záření se rozkládá na plynné složky, čímž zprostředkovává oddělování monovrstev.

Tato metoda umožňuje i jedнокrokovou syntézu přímo grafitu funkcionalizovaného nanočásticemi kovů. Pro zmíněné využití obsahuje totožná reakční soustava navíc vhodný kovový prekurzor a ADC zde hraje roli redukčního činidla, rozkládajíc se na amoniak a močovinu.

Jiný způsob využití mikrovlnného reaktoru pro přípravu vázaných nanočástic představuje postup vycházející z oxidu grafenu, kovového prekurzoru a redukčního činidla. Zde se tedy jedná jen o alternativní způsob ohřevu oproti běžné chemické syntéze (popsané v bodě 2.1)¹⁴.

2.3 Vlivy reakčních podmínek a modifikací na výsledný produkt

Vlivů určujících výsledky syntéz je řada a bylo v tomto směru odvedeno mnoho experimentální práce, pro jejíž vyčerpávající přehled zde není prostoru. Některými

z nich jsou použitý prekurzor, redukční činidlo (cukry, dioly, vodík, komplexní hydridy, organické kyseliny, hydrazin, trimethylsilan, fosforečnany, boran, oxid uhelnatý, redukovaný glutathion a další) či rozpouštědlo. Z nich je nejběžnějším voda, ovšem občas bývá vyžadováno například striktně bezvodého prostředí, aby se zabránilo oxidaci povrchu vzniklých nanočástic. Mezi běžná organická rozpouštědla, jež se vzájemně liší svou mísitelností s vodou, dipólovým momentem, reaktivitou, hustotou či teplotou varu, patří ethanol, methanol, toluen, ethylenglykol, tetrahydrofuran, aceton, případně jejich poměrové směsi. S rozpouštědly souvisí pH, které má na vznik nanočástic rovněž výrazný vliv, neboť působí na povrch vznikající částice ovlivňující její náboj a sklon k agregaci. Byly popsány syntézy, využívající coby rozpouštědla roztok kyseliny chlorovodíkové či naopak příkladně trojmolárního hydroxidu sodného. Další možnosti vnějšího působení na reakci patří teplota, tlak (zejména v případě redukce vodíkem), atmosféra, doba reakce, stabilizátor (viz. kapitola 2.1) i samotné reakční uspořádání. Krom běžné chemické syntézy a syntéz fyzikálních byly popsány syntézy ultrazvuková či mikrovlnná, elektrochemická, solvotermální, metoda obrácené micely, a mnoho dalších. Vybrané metody byly popsány v dřívější kapitole.

Výsledkem působení těchto vlivů může být odlišný výtěžek reakce, velikost, tvar či struktura vzniklých nanočástic, jejich stabilita, separovatelnost a fyzikálně-chemické vlastnosti¹⁵.

3 Specifické syntézy nanočástic mědi

Tato kapitola je rozdělena do tří menších celků, v nichž budou postupně probrány přípravy volných nanočástic mědi, bimetalických kompozitů a nanočástic vázaných na nosičích. Metody v základu vycházejí z obecných principů popsaných výše. Coby zdroje měďnatých iontů bývá užíváno obvykle síranu, dusičnanu, octanu či chloridu. Krom chemických metod je zde na ukázkou uveden i jeden postup fyzikální, a sice metoda obloukového výboje.

3.1 Syntéza volných nanočástic mědi

Nanočástice mědi se připravují především chemickou syntézou za vzniku nanočástic tohoto kovu a jejich oxidů v kapalně disperzi. Konkrétní příklady a nejčastěji používané syntézy jsou uvedeny v podkapitolách této části.

3.1.1 Syntéza nanoCu

Základní metodou přípravy, jež již byla nastíněna v kapitole 2.1, je smíchání prekursoru měďnatých iontů a redukčního činidla ve vodném prostředí s přidavkem stabilizátoru. V případě tohoto postupu dochází nejprve k přidavku stabilizátoru, kterým je polyakrylová kyselina o molekulové hmotnosti 1200, do roztoku síranu měďnatého, po němž následuje přidavek tetrahydroboritanu sodného, coby činidla redukčního. Celá reakce probíhá velmi rychle. Alternativu představuje příkladně použití kyseliny askorbové, která plní funkci jak redukčního činidla, tak i antioxidantu².

3.1.2 Cu₂O nanostruktury získané redukcí cukry

Tato syntéza vychází z octanu měďnatého jako prekursoru měďnatých iontů. Funkci redukčního činidla plní různé cukry (glukóza, galaktóza, ribóza). Ty jsou obecně mírným redukčním činidlem, přičemž je měď redukována pouze jedoelektronově ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$) a výsledným produktem tak byly nanostruktury Cu_2O . Samotná reakce probíhala při 70 °C po dobu dvou hodin. Produkt byl filtrován a sušen. Hodnoty pH se držely na neutrální hodnotě, vyjma dvou syntéz,

kde byly upraveny hydroxidem sodným na 14. Konkrétní variace syntéz i s jejich výsledky se nacházejí v následující tabulce (**Tab. 1**) převzaté z původního článku¹⁶.

Tab. 1 Reakční podmínky a výsledky přípravy nanoCu₂O¹⁶

Sample	Cu(OAc) ₂ · H ₂ O (mmol)	Reductant (mmol)	Solvent (ml)	pH	Morphology	Size (nm)	Band gap (eV)
S1	1	Glucose (1)	10	7	Truncated octahedral	46	1.44
S2	1	Glucose (1)	30	7	Nanorod-Nanoparticle	34	1.90
S3	2	Glucose (2)	30	7	Octahedral	31	1.89
S4	1	Glucose (4)	30	7	Nanoparticle	35	1.97
S5	1	Glucose (1)	30	14	Nanosheet-like	41	2.0
S6	1	Glucose (2)	30	14	Nanorod-Nanoparticle	47	2.08
S7	1	Galactose (1)	30	7	Nanoparticle	32	1.96
S8	1	Ribose (1)	30	7	Nanoparticle	18	1.92
S9	2	Ribose (2)	30	7	Nanoparticle	22	1.96

3.1.3 Příprava nanoCu₂O metodou obrácených micel

Emulze využitá k reakci byla připravena smísením *n*-heptanu, vody a neiontové povrchově aktivní látky Brij30® a následnou sonikací. Reakce byla sonikována několikrát i po přidavku roztoku chloridu měďnatého, pro podporu jeho průniku do reverzní micely, a po přidání redukčního činidla, jímž byl tetrahydroboritan sodný. Reakce probíhala dalších deset minut na vodní lázni a po změně barvy (z původní modré přes žlutou na tmavě hnědou) byla emulze rozražena acetonem K odstranění organických složek byla posloužita směs acetonu s ethanolem, sonikace a centrifugace při 6000 rpm. Následovalo několikanásobné promytí vodou a sušení v argonové atmosféře¹⁷.

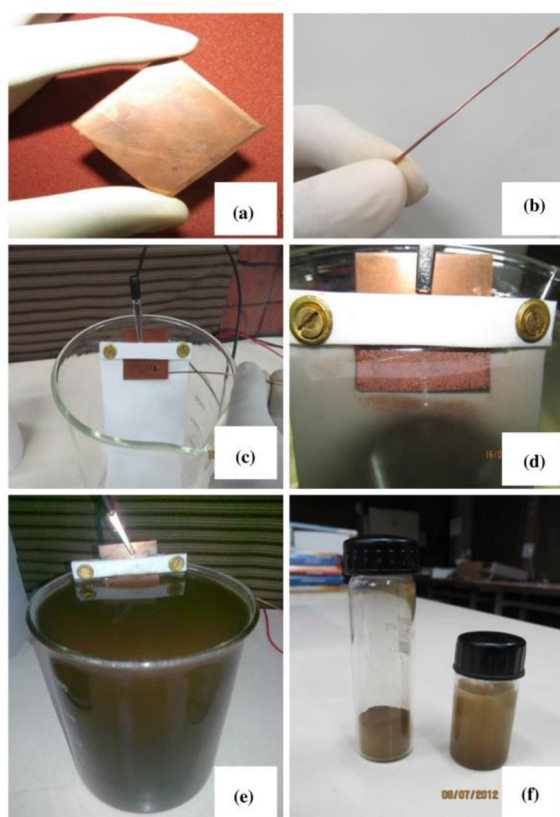
3.1.4 Polyakrylátová metoda přípravy nanoCu a Cu₂O

Tato metoda je založena na redukci síranu měďnatého tetrahydroboritanem sodným při laboratorní teplotě. V roli stabilizátoru zde vystupuje polyakrylát s krátkým řetězcem (v rozsahu 1200 – 15000 monomerních jednotek). Vzniklé nanočástice

kovové mědi dosahují velikosti 14 nm a jsou stabilní v inertní atmosféře. Přidavek siřičitanu sodného zajišťuje disperzi stabilitu i na vzduchu. V jeho nepřítomnosti na vzduchu nanočástice samovolně oxidují na Cu_2O . Řízené provzdušnění disperze vede ke krychlovým nanočásticím Cu_2O o délce hrany 18 nm, které bývají rovněž využívány jako katalyzátory¹⁸.

3.1.5 Příprava nanočástic mědi metodou obloukového výboje

Metoda EWT, z anglického názvu Exploding Wire Technique (v češtině se používá název obloukový výboj) patří mezi zástupce fyzikálních způsobů přípravy nanočástic a je založena na vložení napětí (v článku, z něhož je čerpáno, použito 12 V) na soustavu tvořenou měděným plíškem a drátem, což vede k explozivnímu uvolnění nanočástic ve formě prášku. Ten je pak zachycen, promyt, centrifugován a sušen. Výsledný produkt tvoří nanočástice chemické formy Cu^0 , Cu_2O a v menší míře i CuO . Průběh této přípravy je graficky znázorněn na obrázku (**Obr. 4**)¹⁹.



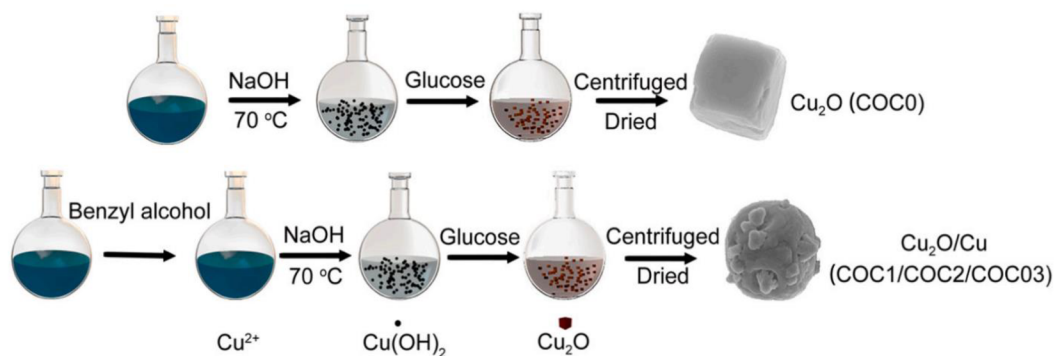
Obr. 4: Příprava nanočástic mědi metodou EWT¹⁹. a) měděný plíšek, b) měděný drátek, c) zapojení obvodu, d) soustava po obloukovém výboji, e) smytí vzniklých nanočástic, f) centrifugované a vysušené nanočástice.

3.2 Syntéza kompozitních materiálů

Zaměřením této kapitoly jsou kompozitní materiály, tedy bimetalické nanočástice či nanočástice vázané na nosiči.

3.2.1 Syntéza nanokompozitu $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$

Obdobně jako v podkapitole 2.6.3 i článek, z něhož čerpá tato stať, užívá k redukcí cukru, konkrétně glukózy a produktem je částečně redukovaný nanomateriál Cu_2O . Syntézy jsou v něm popsány dvě. První analogická se zmíněnou podkapitolou. Ve druhém případě je postup obohacen o užití benzylalkoholu, který část mědi zredukuje až na kovovou formu a vytvoří tak kompozitní materiál $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ²⁰ (Obr. 5).



Obr. 5: Schéma tvorby kompozitu nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ²⁰

3.2.2 Sonochemická syntéza nanomědi vázané na oxid kovu

První částí této syntézy je příprava nosiče, tedy nano FeO , z chloridu železnatého a kyseliny šťavelové v N,N -dimethylacetamidu, dále následuje termický rozklad vzniklého šťavelanu. Následně je vytvořena vodná disperze vzniklého nosiče s roztokem síranu měďnatého při pH 10. Redukci zajišťuje hydrazin a samotná reakce probíhá po dobu 10 minut v ultrazvuku o ekvivalentní intenzitě $25,37\text{ kJ}^{21}$. Dalším z nosičů nanočástic mědi může být ZnO . Jedna z možných syntéz využívá rostlinného materiálu. Konkrétně se jedná o extrakt z listů *Synadium grantii*, jenž byl získán šestihodinovou extrakcí v soxhletově extraktoru. V extraktu byly rozpuštěny dusičnany měďnatý a zinečnatý a reakční směs vložena do pece temperované na $500\text{ }^\circ\text{C}$. Výsledkem byl prášek nanočástic ZnO dopovaných 3-9 %

mědi (v závislosti na poměru koncentrací reaktantů), jehož bylo užito pro fotokatalytickou degradaci organických polutantů. Organické látky obsažené v extraktu plní funkci redukčního činidla a stabilizátorů²².

3.2.3 Syntéza nanoCu₂O vázaného na SiO₂

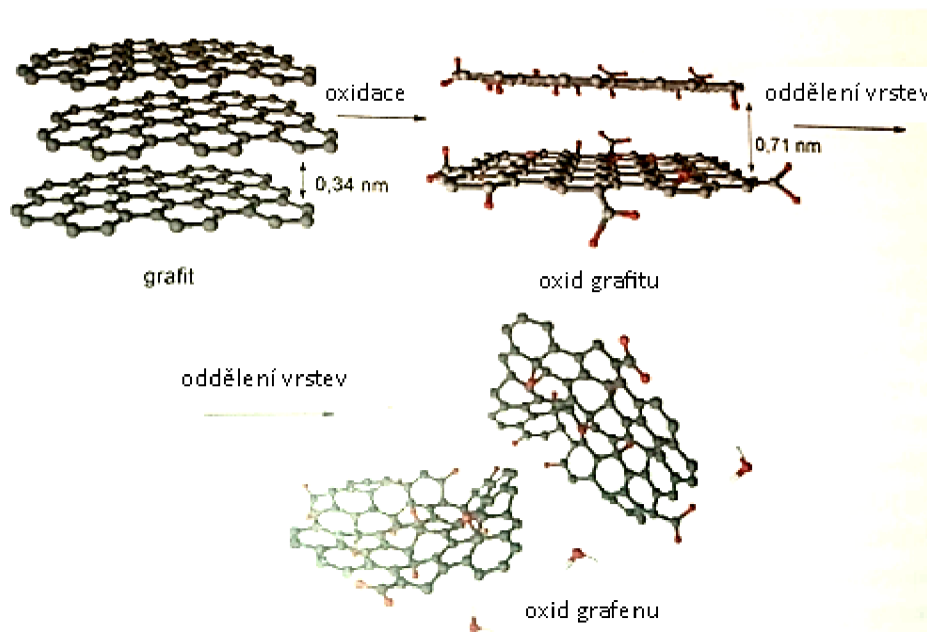
Prvním krokem v tvorbě kompozitu byla příprava nanoSiO₂ Stoberovou metodou, která je založena míchání roztoku tetraethylorthosilikátu ve směsném rozpouštědle tvořeném vodou a ethanolem a následné redukce hydroxylaminem pod refluxem s výsledným pH 12.. Výsledkem byly kulové nanočástice o průměru v řádu desetin nanometru⁹.

3.3 Syntéza nanočástic mědi vázaných na uhlíkatých nosičích

Tato podkapitola se zabývá nanočásticemi mědi vázanými na uhlíkatých nosičích. Vybranými příklady jsou redukovaný oxid grafenu, hydrotermální uhlík a in situ připravené aktivní uhlí.

3.3.1 Syntéza kovové mědi vázané na grafenu

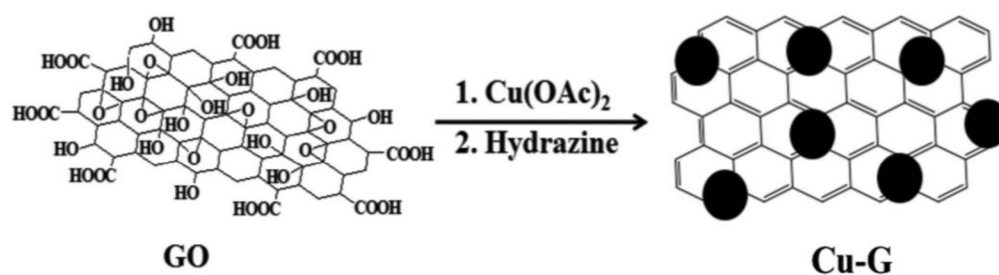
Základním krokem je příprava oxidu grafenu (GO). Zde bývá užíváno modifikované Hummersovy metody, která spočívá v postupné oxidaci grafitu různými oxidačními činidly (**Obr. 6**). Konkrétně se jedná o dusičnan sodný, koncentrovanou kyselinu sírovou, manganistan draselný a 30% peroxid vodíku. V jednotlivých krocích bývá roztok zahříván, přičemž konkrétní teplota závisí na dané modifikaci syntézy. Existuje i řada jiných, včetně fyzikálních, metod, jimž může být získán.



Obr. 6: Mechanismus vzniku oxidu grafenu. Nejprve dochází k oxidaci, jež způsobí oddálení a následné oddělení jednotlivých vrstev. (pozn.: obrázek převzatý, popisky vlastní)²³

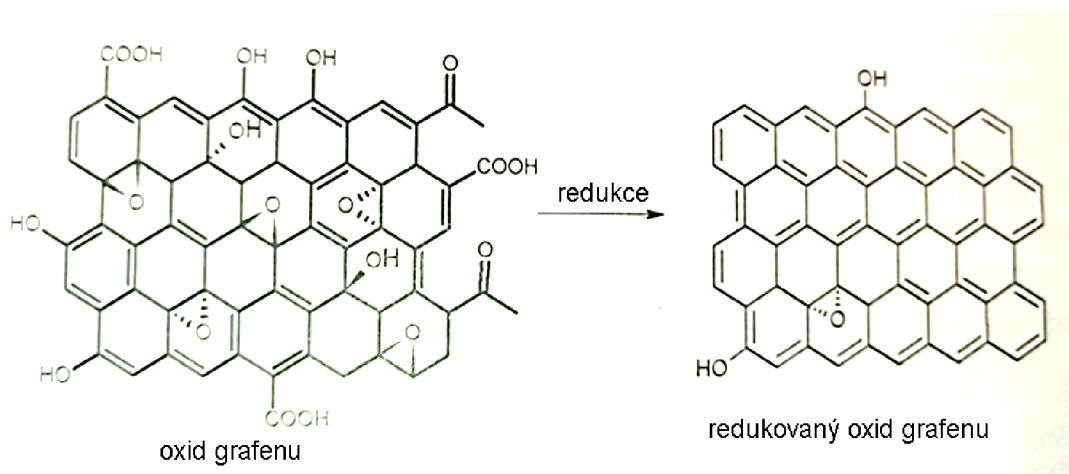
Samotné ukotvení je možné uskutečnit buď fyzisorpcí již vzniklých nanočástic na grafen nebo přímou sorpcí chemickou. Třetí možnost představuje užití mediátoru, neboli linkeru.

V témže článku, z něhož byla převzata příprava oxidu grafenu²⁴, se uvádí následující postup přípravy, který bude zároveň základem praktické části této práce. Dle něj je GO dispergován ve vodě v prostředí ultrazvukové lázně a směs po přidavku roztoku octanu měďnatého hodinu míchána při laboratorní teplotě. Po zahřátí směsi na 80 °C je přidán hydrazin a směs dále zahřívána, vzniklý kompozit pak promyt vodou, ethanolem a sušen (Obr. 7).



Obr. 7: Reakční schéma tvorby měděných nanočástic vázaných na grafenu²⁴

Na tomto místě je vhodné poznamenat, že redukcí vzniklý uhlíkatý nosič nevykazuje dokonalou strukturu grafenu (G), byť se jí blíží, protože se vhodnějším označením než grafen jeví v tomto případě redukovaný oxid grafenu (rGO). Jedná se však o cílený efekt, protože rGO vykazuje lepší dispergaci a reaktivitu než G. Ten samotný bývá rovněž připravován, a to nejen pro vlastní využití, nýbrž i jako referenční materiál pro charakterizaci kompozitů kov/rGO. Syntéza probíhá jednoduše redukcí GO rozličnými činidly, příkladně kyselinou askorbovou, hydrazinem či komplexními hydridy²⁴.



Obr. 8: Vznik redukovaného oxidu grafenu z GO (pozn.: obrázek převzatý, popisky vlastní)²³

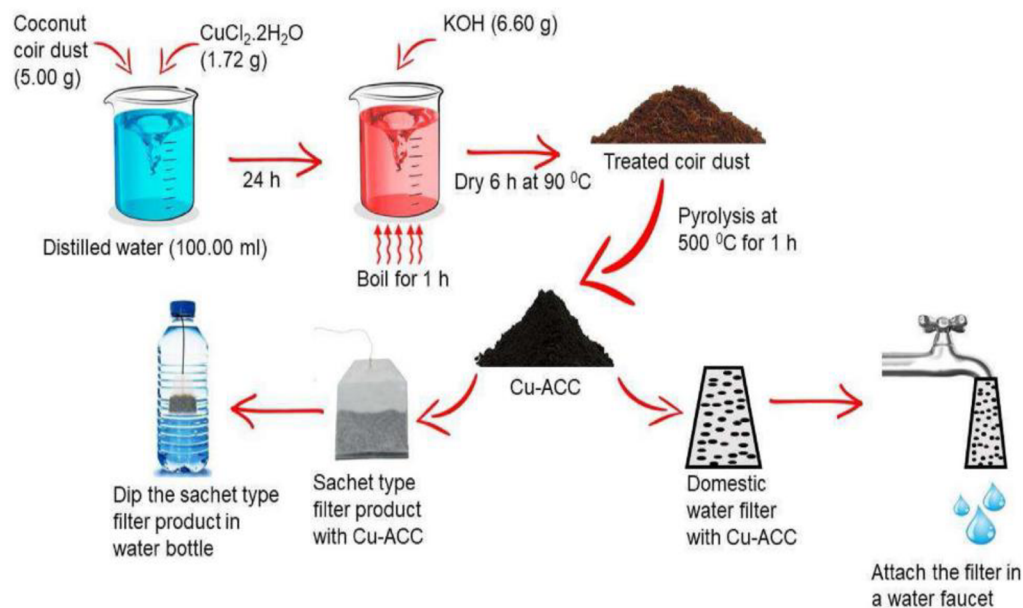
3.3.2 Syntéza Cu₂O na hydrotermálním uhlíku

Tento typ kompozitu byl syntetizován z chloridu měďnatého a hydrotermálního uhlíku (HTC). Po hodinovém míchání byl přidán hydrazin a reakce dále probíhala po dobu tří hodin. Teplota byla po celý čas laboratorní. Aplikační potenciál tohoto kompozitu byl v katalytických reakcích, konkrétně k propargylaminové syntéze¹⁰.

3.3.3 Syntéza nanoCu vázané na aktivním uhlí (Cu/ACC)

Publikace²⁵, z které postup pochází, je založen na principech zelené chemie. Příprava nosiče vychází z kokosových vláken – obnovitelného zdroje – a katalyzátor slouží k čištění vody.

Z hlediska syntézy samotné je nejprve nutné vysušit práškovou formu kokosových vláken (105 °C, 24 h), následně ji nechat reagovat s roztokem CuCl_2 . Vysušený kompozit se disperguje za varu v 1M roztoku KOH . Tuhý produkt je separován a hodinu pyrolyzován při 500 °C v dusíkové atmosféře. Nakonec je promyt do neutrálního pH. Celý postup přípravy i následného využití produktu je znázorněn na **Obr. 9**²⁵.



Obr. 9: Syntéza a využití Cu/ACC ²⁵

4 Metody pro charakterizaci nanomateriálů

Klíčovým požadavkem pro studium nejen katalytického využití materiálu je vedle syntézy i jeho správná charakterizace. Konkrétně se zkoumá celkové chemické složení, chemická forma obsažených prvků, homogenita, velikost částic, velikost povrchu či fyzikálně chemické vlastnosti. K tomu slouží řada technik a výběr z nich, používaných při práci na diplomové práci, přináší tato kapitola.

4.1 Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti - UV-Vis

Povrchový plasmon nanočástice rezonuje s viditelným či ultrafialovým zářením určitých vlnových délek, jež závisí na chemické povaze vzorku (tedy nanočástice i okolí), velikosti částice a jejím tvaru. Pro vzorky téže chemické a strukturní (tvarové) povahy platí, že červený posuv absorpčního maxima ukazuje na větší velikost částic. Šířka píku pak hovoří o velikostní distribuci – zjednodušeně řečeno platí, že čím užší, tím monodisperznější koloid.

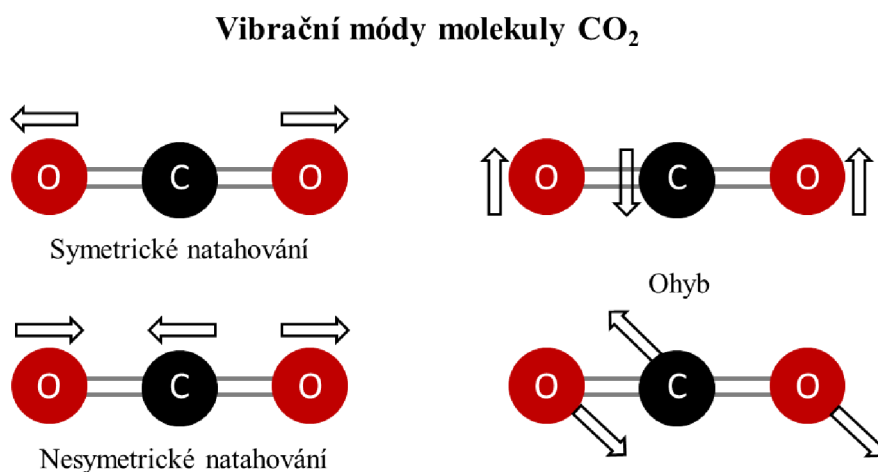
Tato metoda se hodí k charakterizaci nanočástic v kapalných disperzích, tzv. lyosolů.

Nutno však dodat, že se zdaleka nejedná o jediné využití této metody. V klasickém uspořádání prochází paprsek pravým roztokem a jeho fotony interagují s rozpuštěnými látkami tak, že svou absorpcí vyvolávají excitaci elektronů, což se projevuje barevností daného roztoku (ovšem jen v případě viditelného světla). Podle Lambertova-Beerova-Bouguerova zákona závisí absorbance (tj. míra absorpce záření) na koncentraci lineárně, což ovšem platí pouze pro dostatečně zředěné roztoky. Toho bývá hojně využíváno v analytické chemii a rovněž při studiu reakční kinetiky²³.

4.2 Infračervená spektroskopie - IČ (IR)

Experimentální uspořádání infračervené spektroskopie je ve své podstatě takřka shodné s UV-vis. Opět se jedná o absorpční spektroskopii a opět se sleduje míra absorpce záření v závislosti na jeho energii. Rozdíl je v rozsahu absorpčního záření a počtu stupňů volnosti, jež jsou excitovány. Zatímco v minulém případě šlo o elektronové stavy, zde se jedná o vibrační, případně rotačně-vibrační pohyby molekul, přičemž pozorovatelné jsou ty vibrační módy, u nichž dochází ke změně

dipólového momentu molekuly. Ve spektru jsou vidět především vazby mezi atomy různých prvků. Pro ilustraci je zde uveden obrázek (Obr. 10), znázorňující vibrace molekuly CO₂.



Obr. 10 Vibrační módy molekuly CO₂. Autorka obrázku: Bc. Zuzana Kovářová

Infračervené spektrum se skládá z oblastí funkčních skupin, v níž se nacházejí pásy charakteristické právě pro dané funkční skupiny a umožňují rozpoznat chemickou podstatu molekuly, a z takzvané oblasti otisku palce, v níž jsou signály mnohem hůře čitelné, ale jsou pro každou molekulu unikátní, což představuje dobrý nástroj kvalitativní analýzy. Pro kvantifikaci však bývá infračervené spektroskopie užíváno jen velmi zřídka⁴.

4.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie (známá též pod názvem spektroskopie kombinovaného rozptylu) představuje vhodný doplněk k spektroskopii infračervené podle známé poučky: „Co je špatně vidět v IČ, půjde dobře v Ramanovi a naopak“. I tato metoda užívá infračerveného záření, mechanismus je však odlišný. Nesleduje absorpci, nýbrž neelastický rozptyl záření, který se projevuje rozdílem v energiích mezi původním záření a částí rozptýleného záření (tzv. Stokesův a anti-Stokesův posun). V případě této metody jsou aktivní vibrační módy měnící polarizaci molekuly a dobře k vidění jsou vazby mezi atomy téhož prvku. Velkou výhodou Ramanovy

spektroskopie je, že se jedná o metodu nedestruktivní, jež v mnohých případech poskytuje validní výsledky i při měření přes obalový materiál⁴.

4.4 Atomová absorpční spektrometrie – AAS

Tato metoda neposkytuje informace o struktuře, leč i tak plní velmi důležitou charakterizační funkci, vypovídající o koncentraci prvku v daném vzorku.

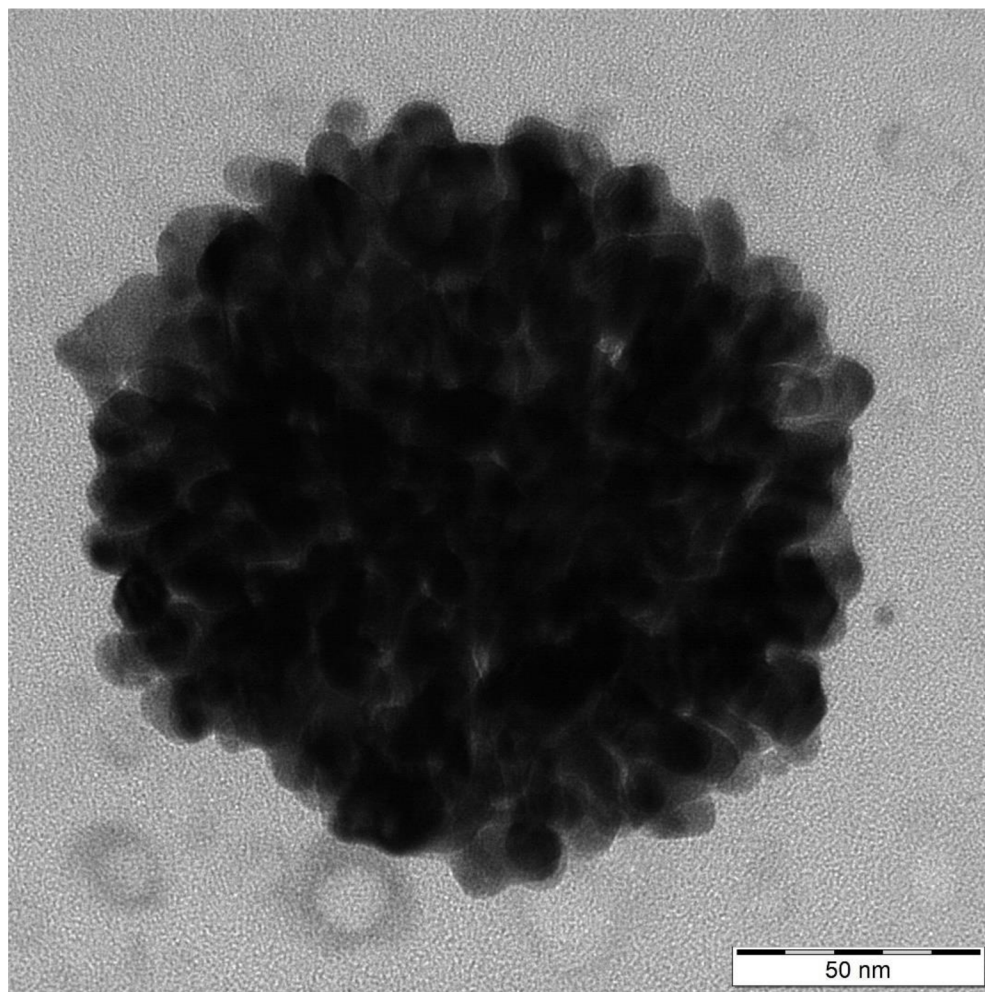
Je založena na atomizaci vzorku a měření spektrálních absorpčních čar, jež jsou pro jednotlivé prvky charakteristické.

Prakticky jde o experimentální ověření množství mědi navázaného na definovaném množství grafenu (tedy o hmotnostní zlomek). Přesně zvážený vzorek kompozitu je (nejlépe v prostředí ultrazvukových vln) rozpuštěn v kyselém prostředí (2% kyselině dusičné), přefiltrován přes mikrofiltr (pokud se jedná o nanočástice vázané na nosiči) a atomizován plamenem. Z intenzity vyzářených spektrálních čar je (obvykle metodou kalibrační přímky) určena koncentrace iontů daného kovu v připraveném vzorku⁴.

4.5 Elektronová mikroskopie - TEM a SEM

Transmisní elektronový mikroskop představuje základní charakterizační metodu pro tuto oblast výzkumu. Umožňuje pohled na syntetizované částice, a podává tak hlavní informaci o struktuře vzorku. Ukazuje velikost nanočástic, jejich interakce (klastry), tvar i rozložení na nosiči.

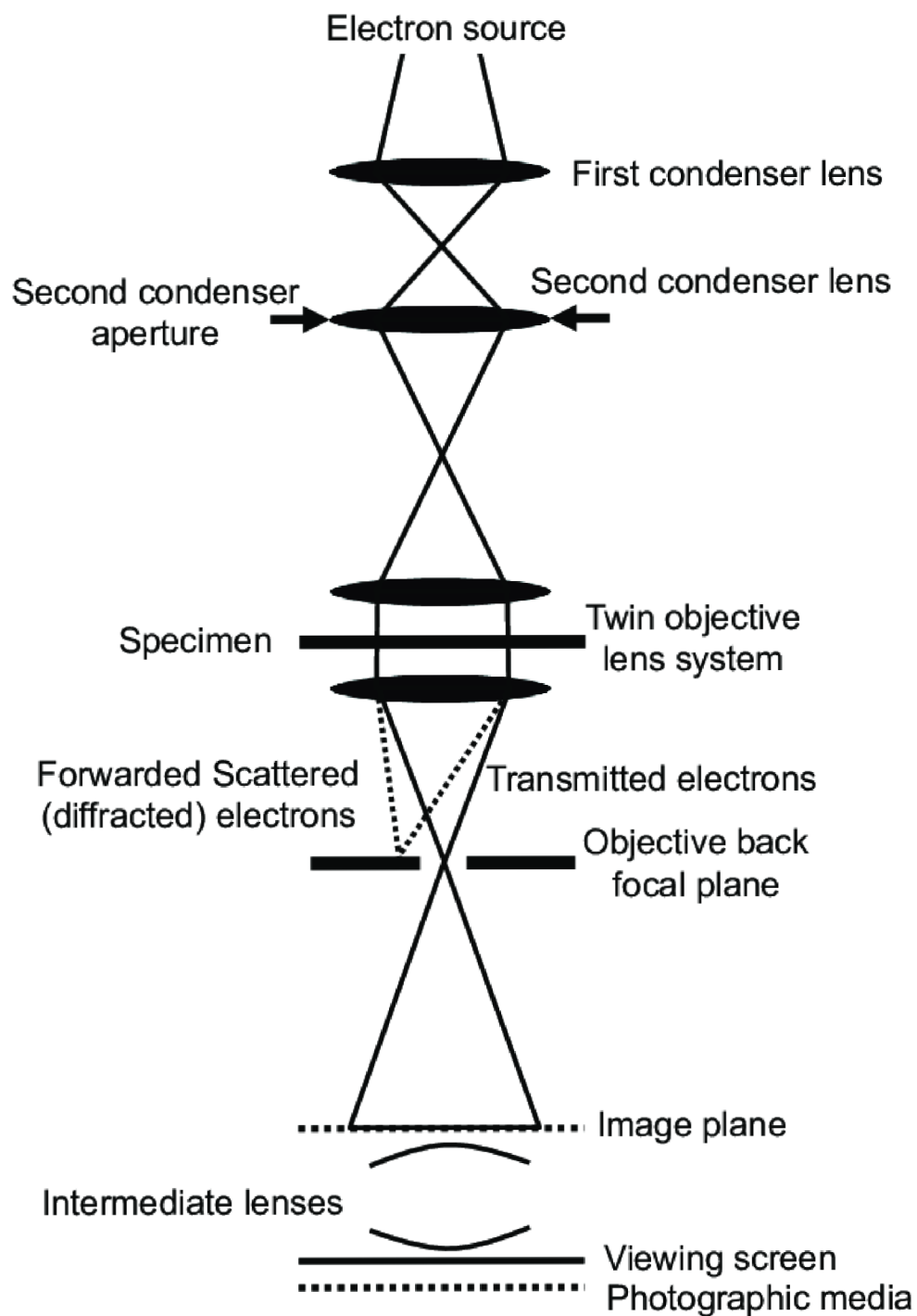
Ze strany mechanismu se jedná o přesnou analogii klasické optické mikroskopie s tím rozdílem, že celá „optika“ je elektromagnetická, místo zdroje světla je zde elektronový zdroj a místo čoček cívký. Na čím vyšší rychlost jsou elektrony urychleny, tím lepší rozlišení poskytují. Limitaci optické mikroskopie představuje rozsah vlnových délek viditelného světla, limitaci mikroskopie elektronové vlnová délka použitého elektronu (závislá na jeho energii) a na druhé straně i stabilita vzorku (energeticky příliš bohaté elektrony by jej rozložily). Krom stability vzorku je dalším požadavkem pro měření přísné udržování vakua, a tedy měření suchých vzorků.



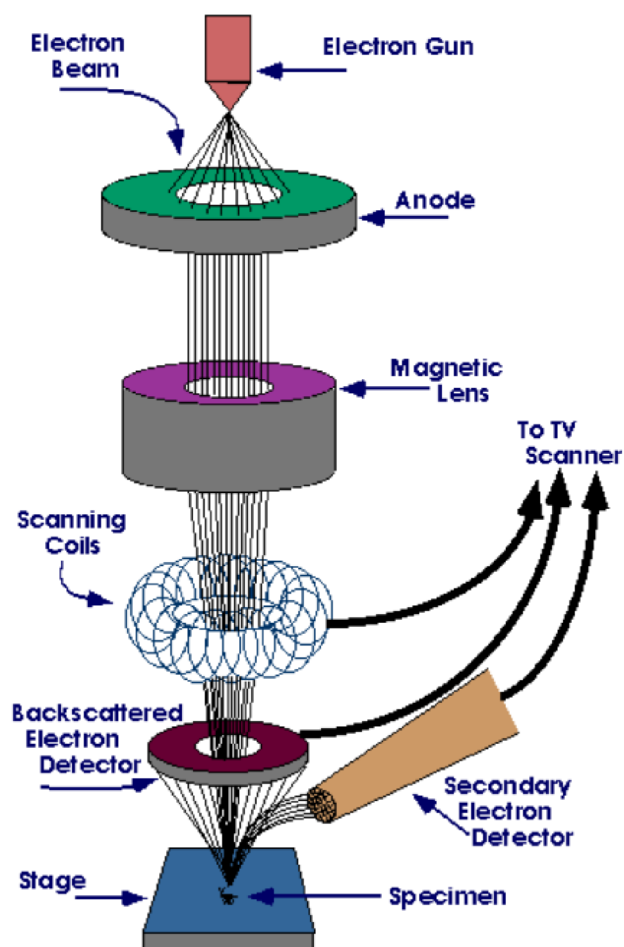
Obr. 11: Agregované nanočástice zlata, k jejichž spojení došlo pravděpodobně během sušení kapalného vzorku (Pořízeno pro účely bakalářské práce²⁶, nepublikováno v ní.)

Vrstvy grafenu omezují intenzitu prošlého (elektronového) záření, čímž získávají na viditelnosti, kovy pak elektrony absorbují, pročež se v obraze projevují coby černé tečky.

Alternativu představuje příbuzná metoda – skenovací elektronová mikroskopie (SEM), která se liší mechanismem pořizování obrazu. Ten spočívá v případě skenovací elektronové mikroskopie ve využití proudu sekundárních primárních elektronů, které vyrazí tzv. sekundární elektrony, jejichž energie je dále zaznamenána a obraz rekonstruován pixel po pixelu²³.



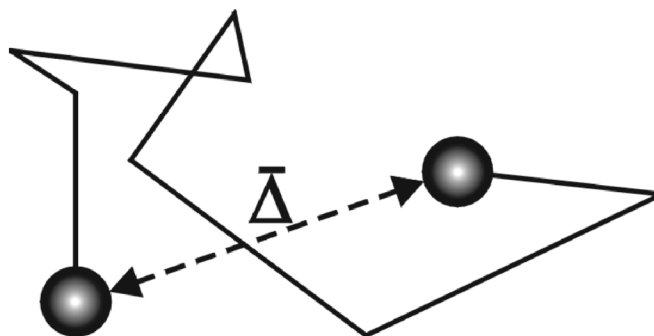
Obr. 12: Schéma transmisního elektronového mikroskopu²⁷



Obr. 13: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu²⁸

4.6 Dynamický rozptyl světla – DLS

Metoda měření dynamického rozptylu světla vypovídá o velikosti nanočástic v disperzi a jejich velikostní distribuci. Jedná se o metodu nepřímou. Je založena na dvou fyzikálně-chemických jevech: Brownově pohybu a Tyndalově rozptylu. Vlivem narážení pohybujících se molekul rozpouštědla do plovoucí částice dochází k náhodným změnám jejího vektoru hybnosti, což se projevuje neuspořádaným pohybem. Pro účely této metody nemá smysl jeho přesné mapování, ale zkoumání rozdílů polohy v různých časech. S rostoucí velikostí (hmotností) částice se statisticky tato vzdálenost zmenšuje. Veličina popisující tento jev se nazývá střední posuv částice a řídí se Einsteinovou-Smoluchowského rovnicí¹.



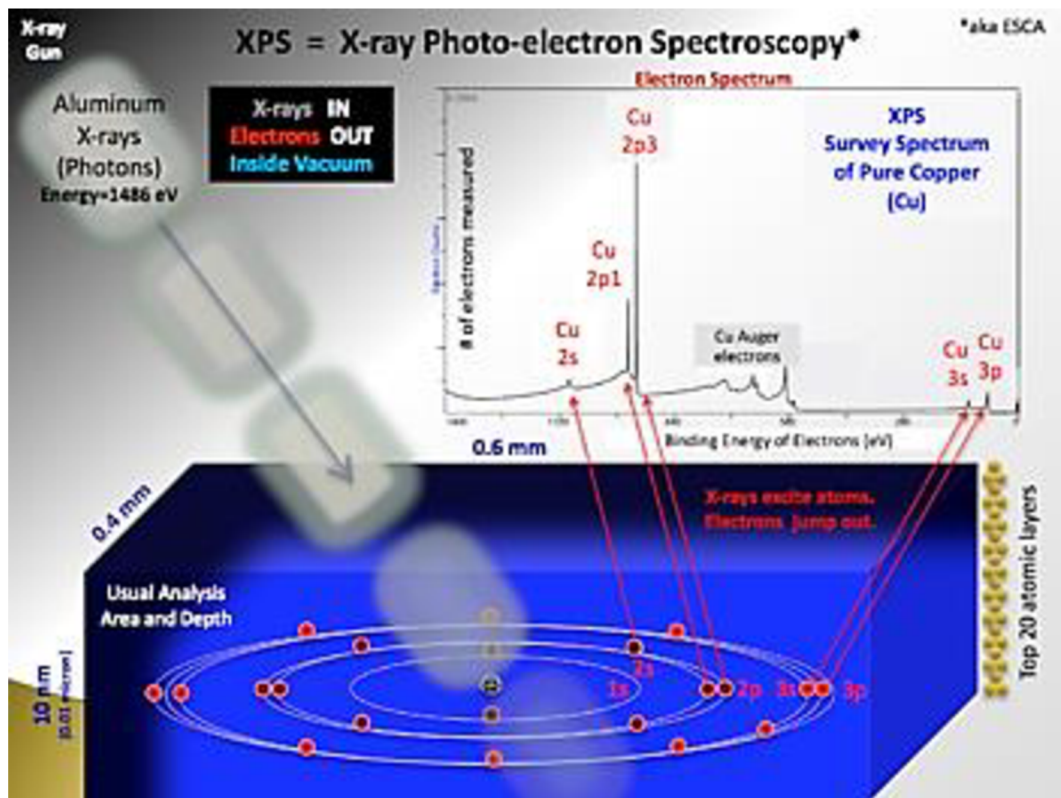
Obr. 14: Střední posuv částice¹

Výstupem je korelační funkce. Ač se jedná o metodu rychlou a užitečnou, nelze informace z ní získané považovat za dostatečně hodnověrné bez dalšího ověření jinou metodou (obvykle elektronovou mikroskopií). Rovněž se nehodí pro nanočástice vázané na nosiči¹.

4.7 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie – XPS

Jedná se o charakterizační metodu využívající rentgenové záření a založenou na fotoelektrickém jevu. Foton vyrazí z vnitřní slupky částice elektron (tzv. fotoelektron), jenž vyletí z elektronového obalu s přesnou určitou energií, jež je sledována a na jejímž základě je posléze vypočítáno, o který atom se jedná a jaký je jeho oxidační stav, což přináší velice důležitou informaci například o průběhu redukční reakce a možnost ověření, v jakém oxidačním stavu se produkt nachází. Rovněž je možno touto metodou studovat korozi materiálů.

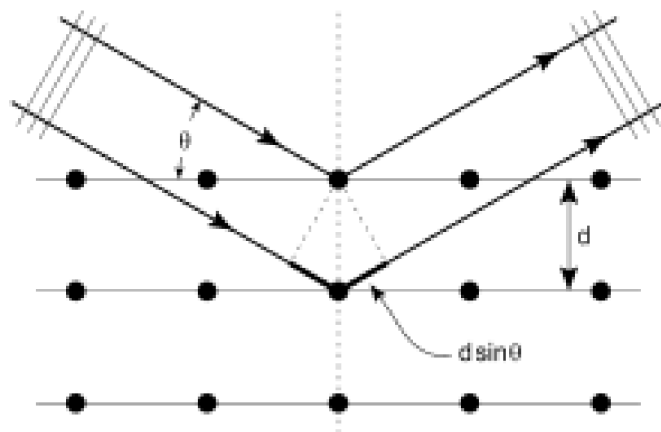
Blízká této metodě je Augerova spektroskopie. Vyražený fotoelektron je nahrazen elektronem, který přejde na místo původního z vyšší energetické vrstvy. Tento přechod však uvolní energii ve formě záření, které vyrazí jiný elektron – Augerův elektron, jehož pohyb je podobným způsobem jako v případě XPS sledován právě Augerovou spektroskopií. Zpravidla dochází k uvolnění obou elektronů – jak Augerova, tak fotoelektronu. Jejich energie jsou však natolik odlišné, že se vzájemně neinterferují. Právě rozsah sledovaných energií je hlavním faktorem rozlišujícím mezi oběma metodami, XPS a Augerovou spektroskopií^{4, 29}.



Obr. 15: Princip měření XPS²⁹

4.8 Rentgenová difrakce – XRD

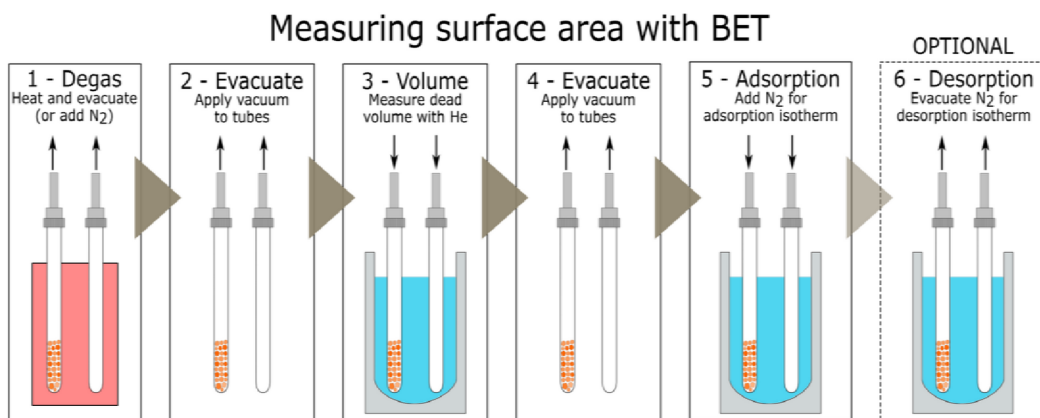
Jedná se o metodu zkoumající krystalovou strukturu nejsvrchnějších vrstev materiálu. Je založena na difrakci rentgenového záření na krystalové mřížce. Úhel, pod nímž záření dopadá, se postupně mění a právě úhel (přesněji jeho dvojnásobná hodnota) je u tohoto typu měření vynášen jako parametr na x-ovou osu. Vedle XPS představuje XRD další dobrý způsob pro určení oxidačního stavu prvku v materiálu. Experimenty se rozdělují do dvou základních kategorií na základě toho, zda je měřen materiál ve formě monokrystalu či prášku⁴.



Obr. 16: Difrakce rentgenového záření na krystalové mřížce³⁰

4.9 Brunauer-Emmett-Tellerova metoda – BET

Metoda pojmenována po svých objevitelích: Brunauerovi, Emmettovi, a Tellerovi slouží k určení velikosti měrného povrchu (zejména porézních) materiálů. Je založena na adsorpci plynu³¹ (obvykle dusíku či argonu) za nízkých teplot. Předpokládá se, že dojde k pokrytí celého povrchu monovrstvou plynu, a jelikož je velikost atomů tohoto plynu známa, lze na základě naadsorbovaného množství spočítat i velikost povrchu. Průběh jednoho typu měření (možností existuje více) je znázorněn na **Obr. 17**³¹.



Obr. 17: Měření povrchu metodou BET³¹

5 Reakční kinetika a katalýza

Katalytické využití nanomateriálů je založeno na snižování bariéry aktivační energie katalyzované reakce, změnou jejího mechanismu a sledování kinetických parametrů. Proto bude tato kapitola zasvěcena reakční kinetice. Nejprve úvodním informacím o této disciplíně, následně katalýze a nakonec bude nahlédnuto do možností jejího studia.

5.1 Úvod

Kinetika se zabývá průběhem reakce v čase a jejím mechanismem. Hlavním parametrem je rychlostní konstanta, jíž lze získat z Arrheniovy či přesnější Eyringovy rovnice. Je nutné mít na paměti, že je teplotně závislá. Může z ní být vypočítána rychlost reakce za užití následujícího vztahu:

$$v = -\frac{1}{r} \frac{dc_R}{dt} = \frac{1}{p} \frac{dc_P}{dt} = k(T) c_R^\rho \quad (1)$$

v představuje rychlost reakce, ρ její dílčí řád, $k(T)$ rychlostní konstantu (se zdůrazněním, že se jedná o funkci teploty), c koncentraci t čas a r, p stechiometrické koeficienty reaktantů, respektive produktů, a d označuje derivaci.

Celkový řád reakce je součtem řádů dílčích. Rozlišují se reakce prvního, pseudoprvního, druhého i vyšších řádů, avšak tam kde to je možné, bývá kinetika studované reakce zjednodušována a aproximována na první řád, popsany rovnicí:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k(T) c_A \quad (2)$$

Významy symbolů jsou stejné jako v předchozí rovnici.

Pro detailní popis je však nutné znát všechny reakce probíhající v soustavě, jejich rychlostní konstanty a užití Laplaceovy transformace.

Pro kinetické experimenty bývá volena, coby modelová, dobře známá a dobře charakterizovatelná reakce a parametr, který lze v čase přesně kvantifikovat. Většina kinetických studií bývá založena na metodách spektroskopických (obvykle UV-Vis), potenciometrických či konduktometrických. Podle rychlosti průběhu reakcí – a s nimi spojenými chybami přesného určení – se postupy rozdělují do tří skupin: statické, průtočné a relaxační. V případě statických metod může v přesně určených časových intervalech být odebírán vzorek reakční směsi a (po případné úpravě) samostatně analyzován nebo může být průběžně sledována přímo celá reakční směs. V případě průtočných a relaxačních metod pak připadá v úvahu pouze druhý postup.

5.2 Katalýza

Katalyzátor mění svou přítomností mechanismus reakce a zpravidla snižuje (nejedná-li se o negativní katalyzátor – inhibitor) bariéru aktivační energie, čímž urychluje či vůbec umožňuje průběh reakce. Katalyzátory se rozdělují na homogenní, jež jsou v téže fázi jako reaktanty a heterogenní, u nichž se fáze liší. Mezi výhody druhého případu patří mimo jiné snadnější oddělitelnost z reakční soustavy. Specifickým případem heterogenních katalyzátorů jsou i biokatalyzátory zvané enzymy (enzymatická katalýza). Do stejné kategorie pak patří nanokatalyzátory.

V případě heterogenní katalýzy dochází v průběhu reakce na povrchu katalyzátoru. Jsou zde rozlišovány dva mechanismy Langmuirův-Hinshelwoodův, u něhož dochází k adsorpci obou reaktantů na katalyzátor, následné reakci a desorpci produktu, a mechanismus Eleyův-Ridealův, v jehož případě se (selektivně) adsorbuje pouze jeden z reaktantů a druhý následně reaguje s komplexem substrát-katalyzátor. Pro každý z těchto mechanismů platí poněkud odlišná kinetika, popsaná následujícími rovnicemi. Jejich pořadí zůstává zachováno ve shodě s popisem.

$$v = \frac{k(T)K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (3)$$

K představuje adsorpční rovnovážnou konstantu reaktantů A a B a p jejich parciální tlaky. Ostatní symboly si zachovávají předchozí význam.

$$v = \frac{k(T)K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A} \quad (4)$$

Značení veličin zůstává oproti předchozím rovnicím neměnné.

6 Katalytické využití materiálů

Tato kapitola navazuje na předchozí teoretický text o kinetice a popisuje konkrétní způsoby využití katalyzátorů.

6.1 Katalyzátory v praxi

O tom, že katalyzátory plní pro syntézu nenahraditelné služby nejen ve výzkumu, nýbrž i v průmyslu, se všeobecně ví již dlouhou dobu. Než bude pokročeno k hlavní náplni této kapitoly, jeví se užitečným, pro podtržení klíčové úlohy katalyzátorů, připomenout několik průmyslových syntéz, na nichž stojí dnešní svět.

6.1.1 Haberův-Boschův proces

Jeden z nejdůležitějších objevů počátku dvacátého století, který nejenže zajistil (alespoň teoreticky) dostatek potravin pro celou tehdejší populaci, nýbrž i umožnil mohutnou globální populační explozi, jež se nesla zbytkem století a jejíž dozvuk pokračuje dodnes.

Jde o syntézu amoniaku z vodíku a dusíku. Tato reakce je energeticky tak extrémně náročná, že ji za normálních okolností prakticky není možno provést. A zde právě vstupuje na scénu katalyzátor, jenž energetickou bariéru výrazným způsobem snižuje. Obvykle bývá pro tuto reakci používáno železa, ovšem kovů, jež zastanou stejnou práci existuje více. Podobně jako u katalytické hydrogenace zde katalyzátor převádí inertní molekuly výchozích plynů na reaktivnější radikálové formy³².

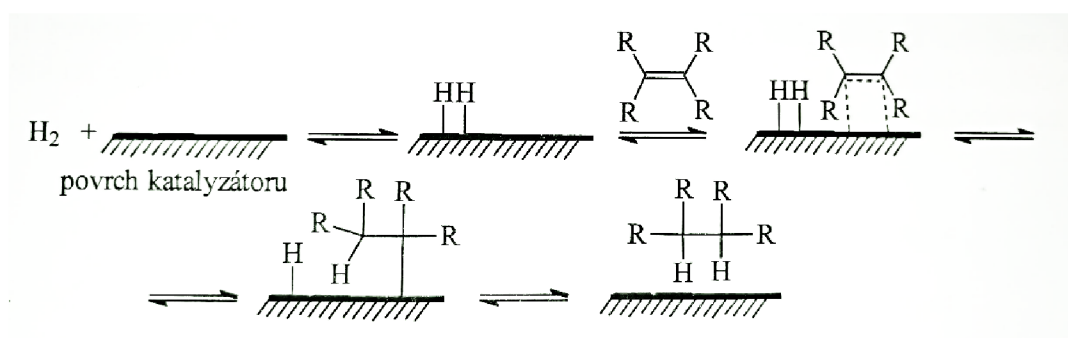
6.1.2 Zieglerovy-Nattovy katalyzátory

Tyto katalyzátory znamenaly revoluci v průmyslu syntetických polymerů. Jejich funkce spočívá v aktivaci monomerů k polymerační reakci, a to buď kationtovým nebo aniontovým způsobem (podle toho, zda elektrony monomeru poskytují či odebírají). Bývají zpravidla dvousložkové, přičemž jednu složku představuje alkylkov I.-III.A skupiny a druhou halogenid přechodného kovu z IV.-VIII.B skupiny. Konkrétní katalyzátor se v závislosti na připravovaném polymeru liší. Jedním příkladem je $\text{Et}_3\text{Al/TiCl}_4$, sloužící k přípravě polyethylenu³³.

6.1.3 Katalytická hydrogenace

Redukce plyným vodíkem v přítomnosti katalyzátoru představuje jednu ze základních metod organické syntézy. Optimalizace podmínek a katalyzátoru dává možnost selektivní redukce na molekule, kde se nachází více redukovatelných skupin. Typickým katalyzátorem je paladium na aktivním uhlí či Lindlarův katalyzátor, ovšem bývá hojně užíváno rovněž platiny, niklu a celé řady dalších kovů.

Mechanismus je postaven na adsorpci molekuly vodíku na povrch a její „rozpuštění v kovu“, jak to někdy bývá pro názornost nazýváno. Molekula zkrátka díky své interakci s kovem homolyticky disociuje, což prudce zvýší reaktivitu vodíku a k reakci s druhým naadsorbovaným reaktantem tak dochází mnohem snadněji než v případě reakce nekatalyzované³⁴.



Obr. 18: Schéma mechanismu katalytické hydrogenace³⁴

6.1.4 Trojcestný katalyzátor výfukových plynů

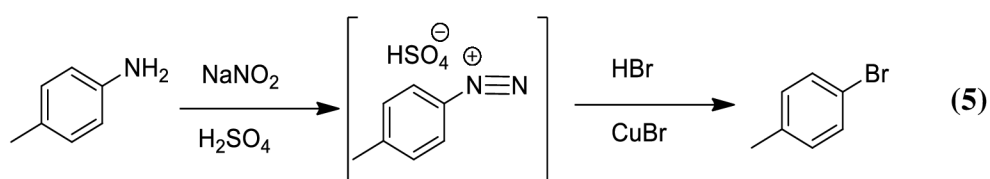
Tyto katalyzátory výrazně omezují únik toxických spalin z automobilových motorů (zejména oxidů dusíku a nespálených uhlovodíků) do atmosféry. Jsou obvykle tvořeny platinou a iridiem a jejich funkcí jest přeměna odpadních látek na oxid uhličitý, vodu a dusík. Oxidy dusíku – významná skupina odpadních látek - zde plní funkci oxidačního činidla, pro uhlikaté reaktanty (tedy vyšší uhlovodíky, oxid uhelnatý, popřípadě elementární uhlík)⁴.

6.2 Katalyzátory na bázi mědi

V následujícím textu budou probrány reakce, u nichž bývá standardně užíváno mědi coby katalyzátoru, jsou vhodné pro studium katalytické aktivity nanočástic zkoumaných v rámci této práce, anebo představují potenciál pro jejich praktické využití. Měď se od většiny jiných takto studovaných a využívaných kovů liší zejména svým nižším redukčním potenciálem, polohou v první přechodné řadě periodické soustavy a také nižší cenou.

6.2.1 Sandmayerova reakce

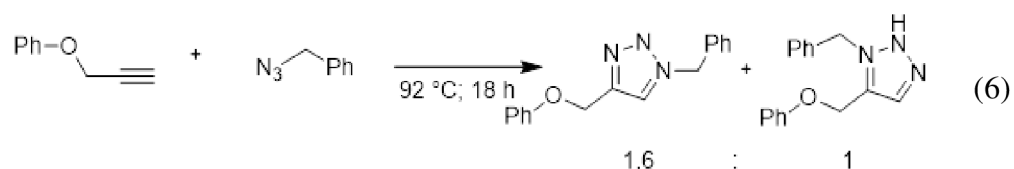
Tato reakce představuje způsob zavedení halogenu, vyjma fluoru, do aromatického jádra. Jedná se o rozklad diazoniové soli katalyzovaný měďnou solí. Jde o starou a opodud hojně využívanou metodu, díky níž se měď coby katalyzátor proslavila.



Je-li namísto měďného iontu (Cu^+) použita čerstvě připravená elementární měď (Cu^0), je řeč o Gattermannově reakci³⁴.

6.2.2 Huisgenova cykloadice

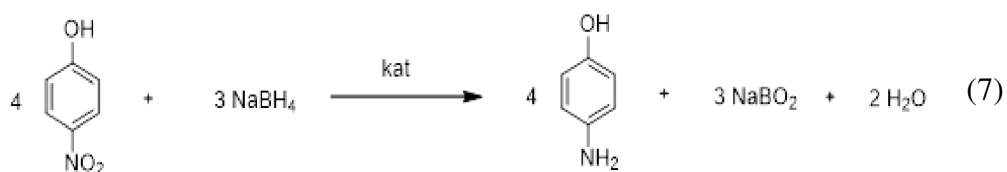
Jedná se o 1,3-dipolární cykloadici, sloužící k přípravě pětičlenných heterocyklů s třemi heteroatomy v polohách 1,2,3-, ačkoli analogické reakce dávají vzniknout i jiným typům heterocyklů. Reakce je založena na blízké energii orbitalů HOMO a LUMO a svým mechanismem se podobá Dielsově-Alderově reakci. Pro svou jednoduchost nachází uplatnění v tzv. *click-chemistry*.



V nastíněném případě vznikají izomery v poměru 1,6 : 1. Byly však popsány i modifikace zvyšující regioselektivitu. Jen pro připomenutí, regioselektivita označuje jev, kdy substrát obsahuje dvě či více totožných funkčních skupin, ale činidlo reaguje přednostně s jednou z nich. K jejímu zlepšení se využívá sterických a elektronových efektů blízkých částí molekuly³⁵.

6.2.3 Redukce *p*-nitrofenolu

Jedná se o jednu z nejjednodušších reakcí pro studium katalytické aktivity nanočástic kovů^{36, 37}. Je vhodná pro široké spektrum katalyzátorů schopných přenosu elektronů. Při správném reakčním uspořádání trvá provedení jedné reakce řádově minuty a dobře se u ní sleduje průběh. V oblasti UV-Vis poskytuje výchozí látka – na rozdíl od produktu (*p*-aminofenolu) - silnou odezvu při vlnové délce 400 nm, kterážto skutečnost svědčí o možnosti studia katalytické aktivity s použitím této reakce právě pomocí UV-Vis spektroskopie. Předchozí práce s touto reakcí ukázala na vhodnost úpravy pH na bazické²⁶.



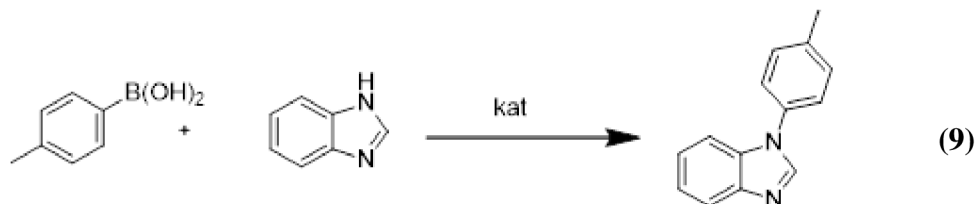
6.2.4 Oxidativní karbonylace

Jedná se o reakci vhodnou pro studium katalytické aktivity, pro enviromentální využití a samozřejmě i pro potenciální syntézy. Z pohledu mechanismu dochází nejprve k adsorpci methanolu na povrch katalyzátoru a jeho jednoelektronové oxidaci, následuje inserce molekuly CO a spojení s další methoxidovou skupinou³⁸.



6.2.5 Chanova-Lamova reakce

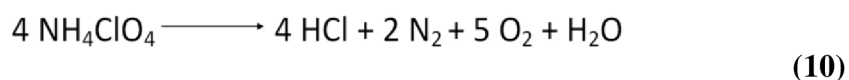
Mezi oblasti, v nichž by mohly nanokatalyzátory na bázi mědi nalézt významné uplatnění, patří i Chan-Lam coupling reakce, hojně využívaná v moderní organické syntéze³⁹. Jedná se o reakci boronových kyselin s dusíkatými nukleofily.



Nejde však zdaleka o jediný typ syntetických reakcí, s potenciálním uplatněním nanočástic mědi a jejích sloučenin. Za zmínku stojí příprava N-arylamidů, pro níž již bylo zkoumáno využití kompozitního materiálu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ koloidních velikostí⁴⁰, Suzukiho reakce⁴¹, sloužící například k přípravě substituovaných bifenyľů, O-arylace fenolů s arylhalogenidy²⁴ či propargylaminová syntéza¹⁰.

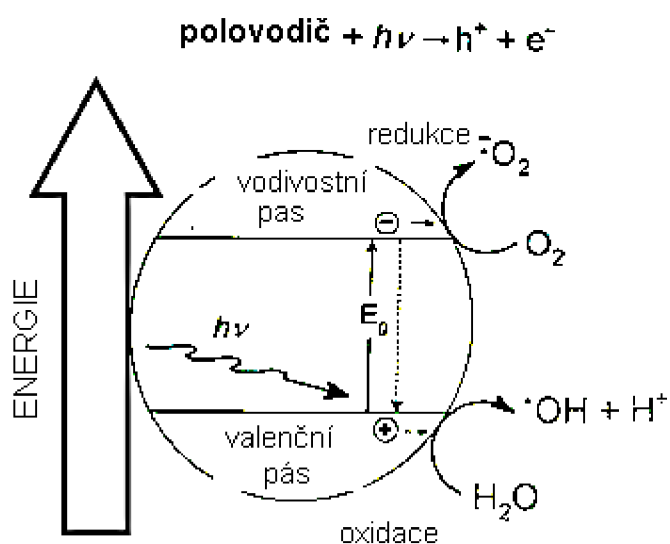
6.2.6 Rozklad chloristanu amonného

Tato reakce probíhá i samovolně, prostým zahřátím látky. Nemá tedy příliš praktického významu, ale jeví se velmi vhodnou pro studium katalytické aktivity. V případě těchto studií bývá vynášena konverze reakce v závislosti na teplotě⁴².



7 Fotokatalýza

Na předchozí podkapitolu volně navazuje téma fotokatalýzy. Řeč je o reakcích iniciovaných zářením, u nichž hraje významnou roli katalyzátor, který ono záření přijímá a jeho energii přenáší do reakce – fotokatalyzátor. Funkci fotokatalyzátoru plní materiály dobře pohlcující viditelné světlo nebo UV záření, a které umožňují adsorpci reaktantů. Typickým příkladem je oxid titaničitý, který patří mezi nejúčinnější známé fotokatalyzátory vůbec, zvláště pak jeho nanoforma anatazové struktury. Důležitou charakteristikou je energetická bariéra (tedy rozdíl energií) mezi valenčním a vodivostním pásem. Z její hodnoty může být snadno spočtena vlnová délka, určující horní hranici pro záření, jež je schopno přenosu elektronu mezi těmito dvěma hladinami – jeho excitace²³. Vzniklá díra ve valenčním pásu se přesune na povrch částice, kde reaguje s vodou, z níž tvoří hydroxylový radikál odebírající jí jeden elektron. Excitovaný elektron je zase předán kyslíku rozpuštěnému v reakční směsi, čímž vzniká anion-radikál, a pak následuje řada reakcí, využitelných zejména v případě degradace polutantů. Je vhodné si uvědomit význam adsorpce, která zajišťuje přítomnost reaktantu přímo, což průběh reakce ještě výrazně urychluje.

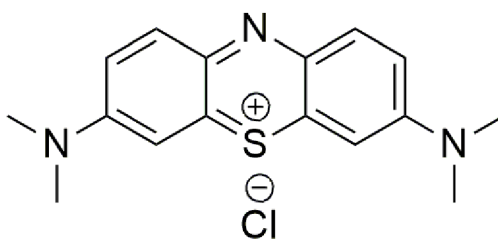


Obr. 19: Mechanismus fotokatalytické reakce (pozn.: obrázek převzatý²³, popisky vlastní)

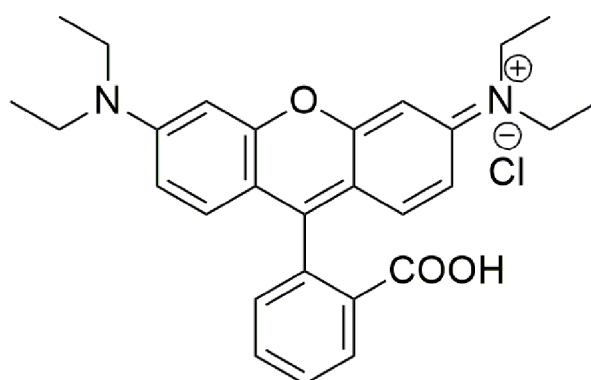
7.1 Fotokatalytické odbourávání polutantů

Polutanty vody představují zátěž pro životní prostředí, jejich odbourávání je věnována řada výzkumů. Patří mezi ně i organická barviva, která bývají často volena coby modelové příklady pro studie katalytické degradace, neboť umožňují snadné sledování průběhu reakce metodou UV-Vis.

Vhodná modelová reakce, odbourávání methylové modři, je založena na fotolýze a probíhá smísením roztoku methylenové modři s katalyzátorem (ve tmě) a umístění do fotoreaktoru. V čase jsou odebírány vzorky reakční směsi a analyzovány pomocí kapalinové chromatografie s UV/Vis detekcí. Klíčové je odstranění katalyzátoru (centrifugací) z každého odebraného vzorku. V rámci experimentu bývá užíváno rozličných vlnových délek použitého světla, jejich kombinace a porovnávání. Příkladem jiného obdobně studovaného polutantu je rhodamin. Následující obrázky (**Obr. 20 a Obr. 21**) znázorňují strukturu methylenové modři a rhodaminu b.



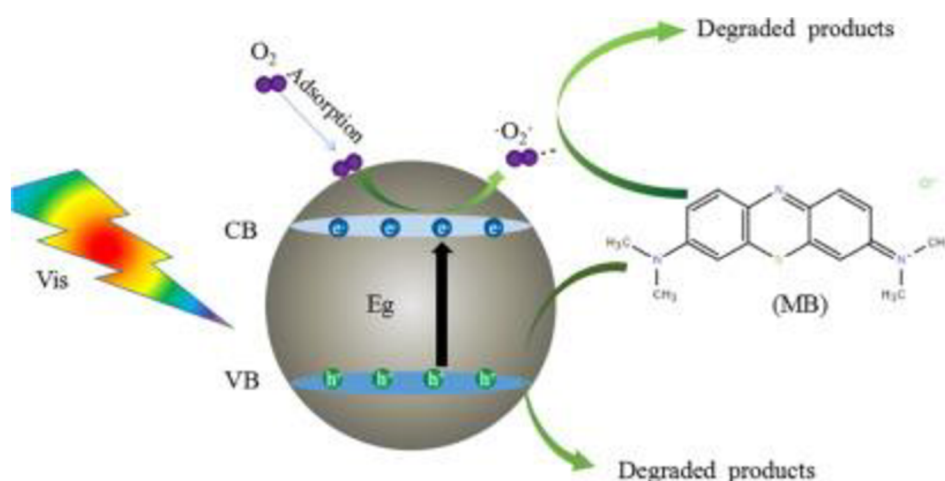
Obr. 20: Struktura methylenové modři



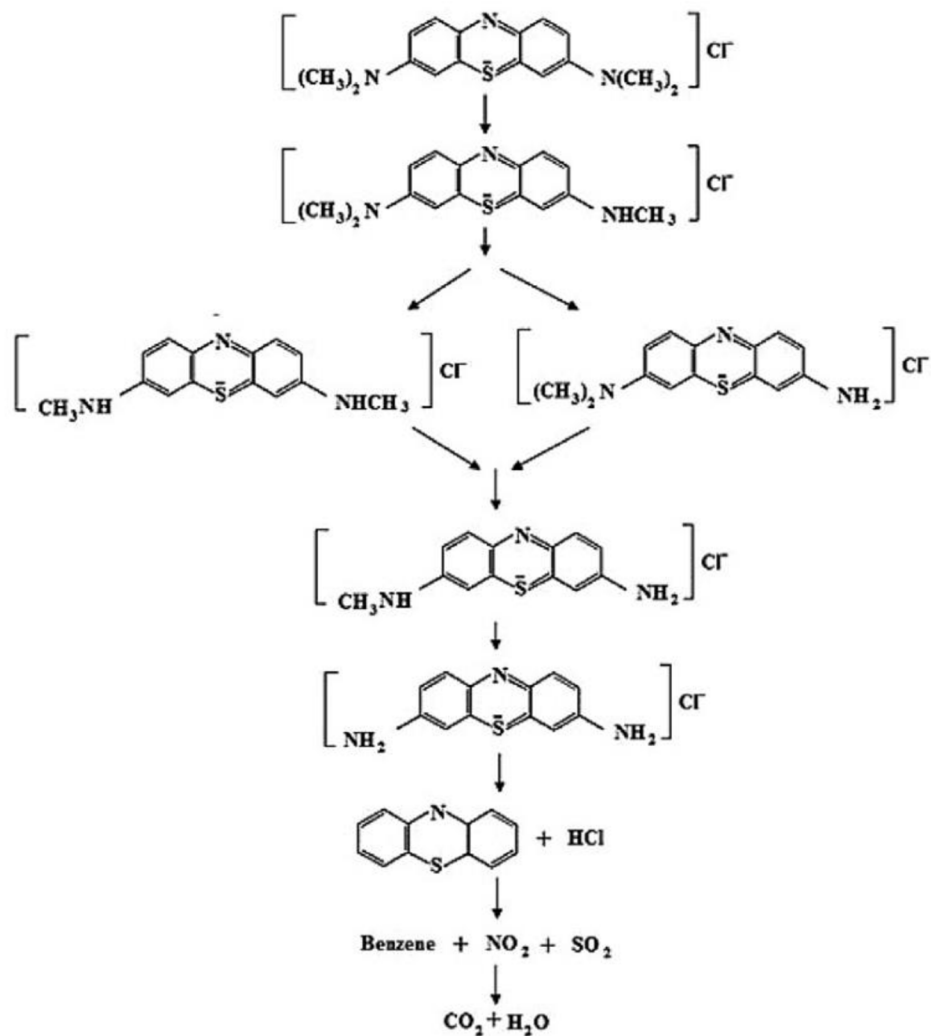
Obr. 21: Struktura rhodaminu b

Vyjma mědi bývají katalyzátorem i jiné kovy, příkladně stříbro⁴⁴, platina⁴⁵ či titan⁴⁶ a jejich kompozity.

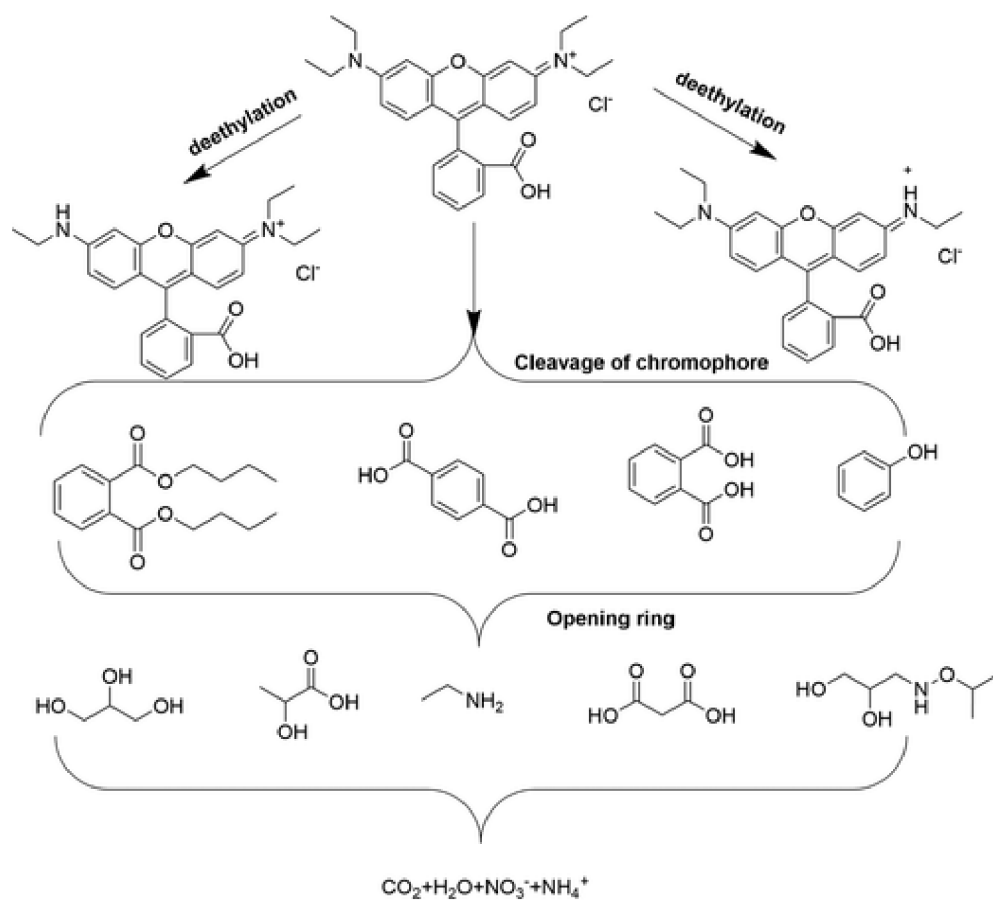
Samotná reakce probíhá radikálovým mechanismem, je tedy nutná přítomnost látky, jež vystupuje jako prekurzor radikálu (příkladně rozpuštěný kyslík nebo peroxid vodíku). Tato molekula se v prvním kroku naadsorbuje na povrch katalyzátoru (nanočástice), jež excitovala své elektrony do vyšších energetických hladin díky energii přijaté ze záření (světla). Tato energie je dál předána naadsorbované molekule (kyslíku), jež se rozpadne na dva kyslíkové radikály, které napadnou methylenovou modř a iniciují její rozpad. Následující obrázek (**Obr. 22**) znázorňuje tuto reakci z pohledu fyzikálně chemického. Po něm následují reakční schémata (**Obr. 23** a **Obr. 24**), která se zabývají mechanistickým pojetím této reakce pro příklad methylenové modři a rhodaminu b⁴⁷.



Obr. 22: Mechanismus odbourávání methylenové modři⁴⁹



Obr. 23: Reakční schéma fotodegradace methylenové modří⁴⁷



Obr. 24: Reakční schéma fotodegradace rhodaminu b⁴⁸

Experimentální část

8 Použité vybavení

V rámci experimentální práce této diplomové práce byly používány chemikálie uvedené v tabulce 2 Pro charakterizaci kompozitních materiálů a fotodegradačních experimentů bylo využívány následující přístroje. Atomový absorpční spektrometr **ContrAA 300** (Analytik Jena), ultrazvukový homogenizér **HD 4100** (Bandelin), mikrovlnný reaktor **Microwave 300** (Anton Paar), fotoreaktor **PhotoCube** (ThalesNano), vysokoúčinný kapalinový **chromatograf 1260 Infinity II** (Agilent), spektrometr pro infračervenou oblast spektra **iS50 ATR** (Nicolet), Ramanův spektrometr **DXR** (Thermo Scientific), transmisní elektronové mikroskopy **LVEM 5** (DeLong Instruments), **JEOL 2010F** (JEOL) a **JEOL 2010 H** (JEOL), rentgenový difraktometr **D8 ADVANCE** (Bruker).

Tab. 2: Použité chemikálie

Chemikálie	Výrobce	Čistota	Poznámka
grafit	Aldrich Chemistry	pro syntézu	prášek; < 20 μm
NaNO ₃	Penta	99,50%	
H ₂ SO ₄	Lachner	96%	
KMnO ₄	Lach - Ner	≥ 99,5 %	
H ₂ O ₂	Penta	35%	
Cu(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O	Sigma-Aldrich	≥ 98 %	
CuCl ₂ · H ₂ O	Sigma-Aldrich		
Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	Sigma-Aldrich	pro analýzu	
N ₂ H ₄ · H ₂ O	Sigma-Aldrich	50-60 %	
HNO ₃	Lachner	65%	
methylenová modř	Lachema		
rhodamin b	Sigma-Aldrich		
Cu standard pro AAS	Supelco	pro analýzu	

9 Přípravy

Přípravy kompozitů tvoří páteř experimentální části této práce. Nejprve bude představena syntéza oxidu grafenu, následně jeho redukované formy, coby referenčního materiálu, a nakonec vázaných měděných nanočástic.

9.1 Příprava oxidu grafenu (GO)

Na počátku této experimentální práce bylo nutno připravit nosič, oxid grafenu. Grafen oxid byl připravován podle Hummerovy metody, která je založená na několikakrokové exotermní reakci. Nejprve se v baňce s kulatým dnem smísí 1 g grafitu s 0,5 g dusičnanu sodného a 23 ml kyseliny sírové, za stálého míchání následuje chlazení reakční směsi ledem a přidavek 3 g manganistanu draselného po velmi malých dávkách. Po přidavku celého množství je reakční směs ohřáta na 35 °C a míchána 30 minut. Velmi pozvolný přidavek 46 ml demineralizované vody je doprovázen exotermickou reakcí. Následuje zahřívání na 98 °C po dobu 30 minut a poté desetiminutového chlazení vodní lázní, po kterémž je přidáno 140 ml vody a 1 ml 35% peroxidu vodíku. Následně se ukončí míchání, směs bude vytažena z lázně a disperzní podíl po sedimentaci dekantován a promýván na centrifuze při 3500 otáčkách za minutu (rpm) 4–5krát vodou (do neutrálního pH), poté jednou ethanolem a následně sušen ve vakuové sušárně.

Grafen oxid byl dále používán ve formě jemného prášku a charakterizován pomocí transmisní i skenovací elektronové mikroskopie.

9.2 Příprava redukovaného oxidu grafenu (rGO)

Redukovaný oxid grafenu byl připravován coby referenční sloučenina k spektrům oxidované formy (tedy GO) a formy s navázanou mědí (Cu/G).

Příprava rGO je založena redukcí grafen oxidu redukcí látkou hydrazinem. Reakce probíhá na olejové lázni při 80 °C, kde se míchala po dobu dvou hodin reakční směs 100 mg oxidu grafenu s 1 ml hydrazinu a 100 ml vody. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla disperze na fritě promývána vodou a ethanolem. Tuhý produkt byl následně sušen ve vakuové sušárně a drcen v třecí misce.

9.3 Příprava vázaných nanočástic

Jak již bylo zmíněno, substrátem pro navázání nanočástic byl zvolen grafen oxid připravovaný podle Hummerovy metody. Na tento substrát byly navázány nanočástice mědi pomocí různých redukčních metod a jejich modifikací, které jsou popsány v následujících kapitolách.

9.3.1 Chemická syntéza

Základní syntéza sestávala ze smísení 0,15 g oxidu grafenu s 5 ml 0,01M roztoku octanu měďnatého ve 150 ml vody. Směs byla po dobu jedné hodiny za laboratorní teploty míchána, následně zahřáta na 80 °C a po přidavku 800 µl hydrazinu míchána dalších 3,5 hodiny. Produkt byl promyt vodou a ethanolem a sušen ve vakuové sušárně.

Tento základní postup byl optimalizován a v mnoha směrech variován. Vždy však zůstalo zachováno vodné prostředí. Ukázala se nezbytnost co nejdokonalejšího rozetření vstupního oxidu grafenu na jemný prášek a jeho následná sonikace po přidání rozpouštědla. Oproti prvotním experimentům byly později používány nové chemikálie, což zejména v případě redukčního činidla vedlo k výraznému zlepšení výsledků. Přídavek vody v prvním kroku byl snížen na čtvrtinu. Promývání bylo původně prováděno pomocí centrifugy, ale z praktických důvodů se přešlo k promývání na fritě. Také přídavek redukčního činidla se ukázal vhodnější cestou pomalého přikapání.

Další variace sestávaly z testování jiných prekurzorů (octan měďnatý, dusičnan měďnatý a chlorid měďnatý), redukčního činidla (hydrazin, borohydrid sodný). Byly studovány změny koncentrací prekurzoru a redukčních činidel. Vyjma oxidu grafenu byl testován i samotný grafit (takový postup by se však špatně optimalizoval a nebyl dále rozvíjen). Dále se měnily reakční teploty (laboratorní, 40 °C, 60 °C, 80 °C), byl studován průběh reakce v čase, jakož i možnost navýšení objemu reakční soustavy při zachování molárních poměrů (největší reakční objem vycházel z využití 1 g GO). Byl také sledován vliv mikrovlnného i ultrazvukového vlnění.

Po prozkoumání výše uvedených variací základního postupu byl pro detailní charakterizaci a studium katalytických reakcí zvolen postup, vycházející z dusičnanu měďnatého a dvojnásobného množství činidel (tedy zdroje mědi

a redukčního činidla) oproti základnímu postupu. Doba i teplota reakce zůstaly v tomto případě zachovány. Pro shrnutí bylo užito 5,8 mM CuNO₃ a reakce redukce probíhala 3,5 h při 80 °C. Tento katalyzátor nese označení „Cu/G 1“ a není-li řečeno jinak, bude v kapitole o výsledcích hovořeno o něm.

9.3.2 Sonochemická syntéza

Vycházela z optimalizované reakce popsané výše, tedy se zachováním poměru reakčních složek se změnou reakčních podmínek. Probíhala po dobu jedné hodiny při výkonu 500 W. Reakční směs se nejprve míchala za laboratorní teploty po dobu jedné hodiny, stejně jako v případě výchozího postupu, poté do ní byl přidán hydrazin za působení ultrazvuku. Byl zkoumán efekt intenzity amplitudy (10 %, 20 % a 30 %) a doby pulzu (1 s, 2 s, 4 s a kontinuální průběh). Rovněž byl proveden experiment s navázáním mědi bez užití redukčního činidla.

9.3.3 Syntéza za využití mikrovlnného záření

V případě využití mikrovlnného záření byl opět ve vodném prostředí smísen oxid grafenu s dusičnanem měďnatým, umístěn do ultrazvukové lázně a redukční činidlo přidáno až bezprostředně před vložením reakční nádoby do reaktoru. V této sérii experimentů byla studována možnost interakce nanočástic a grafen oxidu bez použití redukčního činidla, dále závislost na výkonu mikrovlnného reaktoru, teplotě reakční směsi a době reakce.

9.4 Analýza připravených nanomateriálů

Vzniklý suchý kompozit byl analyzován metodou AAS, tedy jemně rozetřen, přesně zvážen, rozpuštěn v kyselině dusičné, sonikován v ultrazvukové lázni, soustava zředěna na 2% obsah této kyseliny, přefiltrována na mikrofiltru a obsah mědi stanovován na atomovém absorpčním spektrometru metodou kalibrační přímky.

Dále byly pořízeny snímky z elektronového mikroskopu a spektra z XPS, XRD, IČ a Ramanova spektrometru.

10 Studium fotokatalytické aktivity

Fotokatalytická aktivita vytvořeného kompozitu byla studována na modelové reakci, fotodegradaci methylenové modři. Pro ověření fotokatalytických vlastností připraveného materiálu bylo užíváno spektra bílého světla. Byla měněna výchozí koncentrace methylenové modři a navážka katalyzátoru a sledován jejich vliv na výsledek degradace.

Samotný experiment sestával ze smísení roztoku methylenové modři s katalyzátorem (bezprostředně před vložením do fotoreaktoru), ozařování reakční směsi za míchání a odebrání vzorku v přesně určených časových intervalech (5, 10, 15, 30 a 60 minut od zahájení reakce). Bezprostředně po odběru byl vzorek centrifugován, aby došlo k odstranění katalyzátoru, a odebrána část kapalného podílu směsi. Ta byla analyzována na HPLC a vynesemím závislosti koncentrace methylenové modři na čase do grafu vyhodnocena katalytická aktivita.

Specifikace HPLC metody:

- Detekce diodovým polem v rozsahu 200 až 800 nm.
- Stacionární fáze: kolona Agilent Poroshell 120EC-C₁₈ o rozměrech 150 mm × 4,6 mm a s velikostí částic 4 μm.
- Mobilní fáze: 0,025M vodný roztok octanu amonného s pH upraveným 10% kyselinou octovou na hodnotu 5,3, a acetonitrilu v objemovém poměru 70 : 30.
- Průtok: Konstantní 0,8 ml.min⁻¹ s dávkovacím objemem 100 μl.

Použitý katalyzátor byl přefiltrován na fritě, promyt vodou a ethanolem, vysušen a analyzován metodami AAS a TEM a následně recyklován pro použití ve fotokatalytické degradaci nebo jiné potenciální aplikaci.

11 Výsledky

Tato kapitola přináší nejprve vzájemné porovnání jednotlivých metod přípravy nanočástic mědi vázaných na redukovaném oxidu grafenu a sledování jednotlivých parametrů syntézy, dále detailnější charakterizaci vybraného materiálu, a nakonec vyhodnocení jeho katalytického využití na modelové fotodegradační reakci.

11.1 Porovnání jednotlivých syntéz

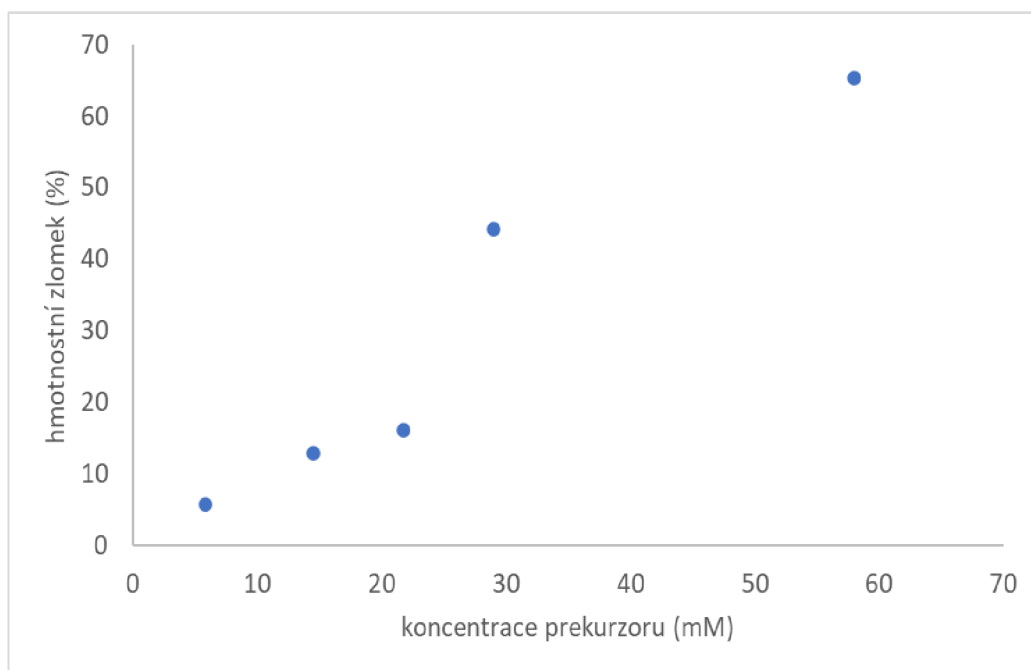
Z řady modifikací, jež byly provedeny v rámci syntézy kompozitu, přinesly nejzajímavější výsledky následující: sledování koncentrační závislosti (obměny koeficientu činidel), vlivu velikosti amplitudy v případě ultrazvukové syntézy a vzájemné porovnání teplotní závislosti mezi běžnou syntézou v olejové lázni a analogií v mikrovlnném reaktoru. Primárním pozorovaným parametrem bylo vždy množství navázané mědi (stanovované posléze metodou atomové absorpční spektroskopie). Sledování průběhu syntézy čase významné výsledky nepřineslo. Z hlediska prekursoru byl nejvhodnější vybrán dusičnan měďnatý, jelikož opakovatelnost výsledků byla v jeho případě nejvyšší a, ale i v případě použití chloridu měďnatého vedly experimenty k podobným výsledkům.

11.1.1 Koncentrační závislost syntézy Cu/G

U experimentů studia koncentrační závislosti byla obměňována koncentrace prekursoru mědi a redukčního činidla (ve stejném poměru), avšak koncentrace nosiče byla zachována. Z řady experimentů byly vybrány a do tabulky sestaveny reprezentativní data (Tab. 3). V tabulce je vidět očekávaný trend růstu navázané mědi v korelaci s rostoucím výchozí koncentrací prekursoru.

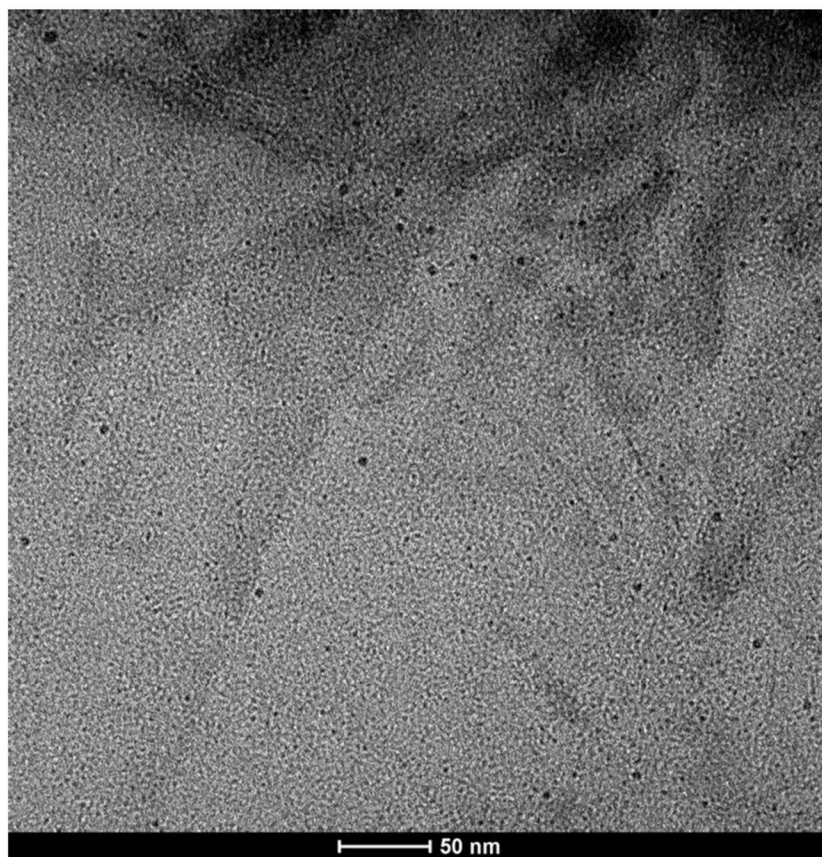
Tab. 3: Koncentrační závislost syntézy Cu/G. k značí koeficient, jímž byla násobena původní koncentrace CuNO_3 a hydrazinu

k	Kompozit	c_{Cu} (mM)	w (%)
2	Cu/G - k2	5,80	5,88
5	Cu/G - k5	14,50	13,04
7,5	Cu/G - k7,5	21,75	16,09
10	Cu/G - k10	29,00	44,31
20	Cu/G - k20	58,00	65,32

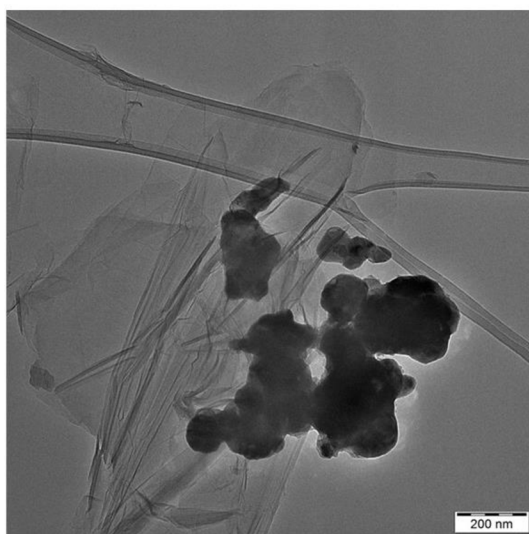


Obr. 25: Závislost hmotnostního zlomku výsledného kompozitu na výchozí koncentraci reaktantů při syntéze kompozitu Cu/G

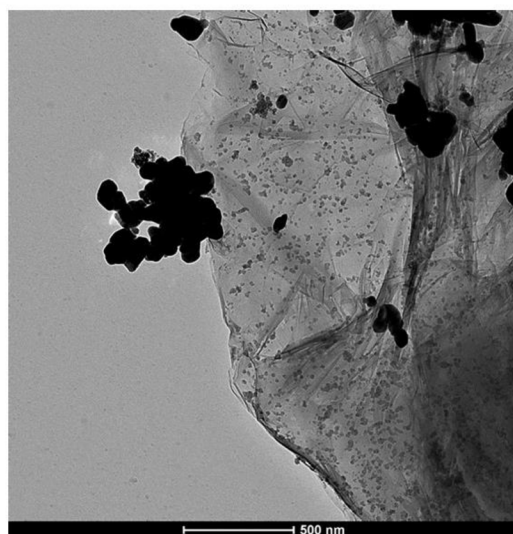
Kromě množství navázané mědi se však produkty liší i svou strukturou. Jak ukazují snímky z TEMu (**Obr. 26**), nižší koncentrace (**Cu/G – k2**) reaktantů vedou ke vzniku izolovaných kulových nanočástic dosahujících velikosti řádově jednotek nanometrů, zatímco vyšší koncentrace vedou k agregaci nanočástic a vzniku větších nehomogenních celků.



a



b



c

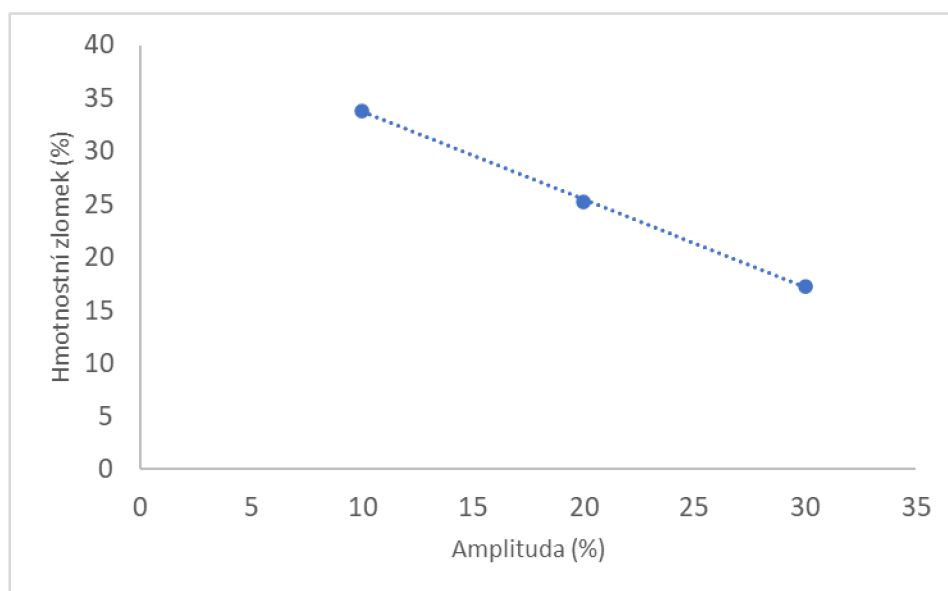
Obr. 26: Příprava Cu/G o různé výchozí koncentraci Cu^{2+} (mM). a) 5,8, b) 29, c) 145

11.1.2 Ultrazvuková syntéza

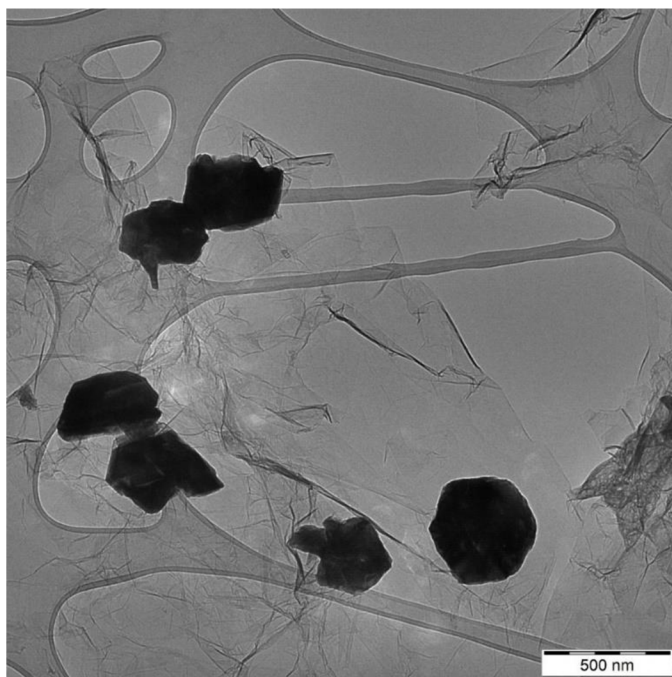
V případě ultrazvukové syntézy je dobře viditelný (Obr. 27), takřka lineární, pokles množství navázané mědi v závislosti na amplitudě použitého ultrazvukového záření. Experimenty s variací délkou pulzu neukázaly na korelaci v tomto směru, ukázalo se však, že mikrovlny stačí k navázání mědi na nosič bez nutnosti použití redukčního činidla, avšak jen v přibližně desetinovém množství oproti jeho použití (na rozdíl od syntézy mikrovlnné, v jejímž případě bylo dosaženo téměř poloviny referenční hodnoty). Touto metodou dochází k vzniku částic o velikosti v řádu stovek nanometrů.

Tab. 4: Ultrazvuková syntéza (US) – závislost hmotnostního zlomku Cu/G na amplitudě ultrazvukového vlnění. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$.

Kompozit	amplituda (%)	w (%)
Cu/G - US1	10	33,83
Cu/G - US2	20	25,27
Cu/G - US3	30	17,27



Obr. 27: Ultrazvuková syntéza – závislost hmotnostního zlomku Cu (kompozit Cu/G) na amplitudě ultrazvukového vlnění. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$.



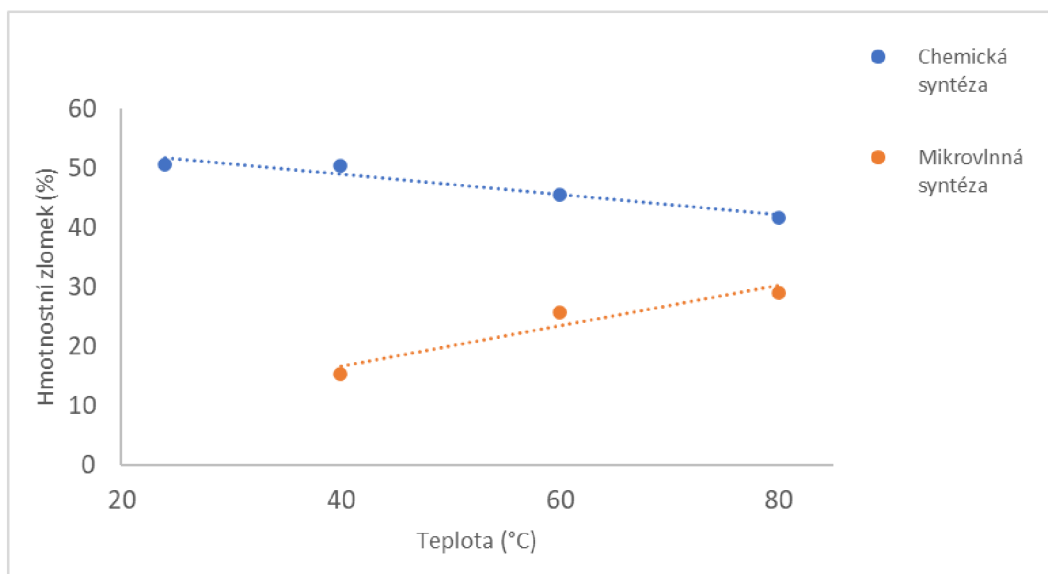
Obr. 28: Cu/G kompozit připravený ultrazvukovou syntézou

11.1.3 Teplotní závislost a mikrovlnná syntéza

Sledování množství navázané mědi na teplotě ukázalo zajímavý rozdíl a sice opačný trend v korelaci těchto dvou proměnných v případě využití a nevyužití mikrovln (Obr. 29). V obou případech se jedná o přibližně lineární závislost.

Tab. 5: Teplotní závislost hmotnostního zlomku Cu na kompozitu Cu/G. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$.

kompozit	sytnéza	w (%)	t
Cu/G - č1	klasická	12,98	0
Cu/G - č2		17,12	1 h
Cu/G - č3		14,51	2 h
Cu/G - č4		12,39	3,5 h
Cu/G - MW4	mikrovlnná	32,76	30 s
Cu/G - MW5		34,01	1 min
Cu/G - MW6		35,34	3 min
Cu/G - MW7		29,65	5 min
Cu/G - MW8		26,87	10 min



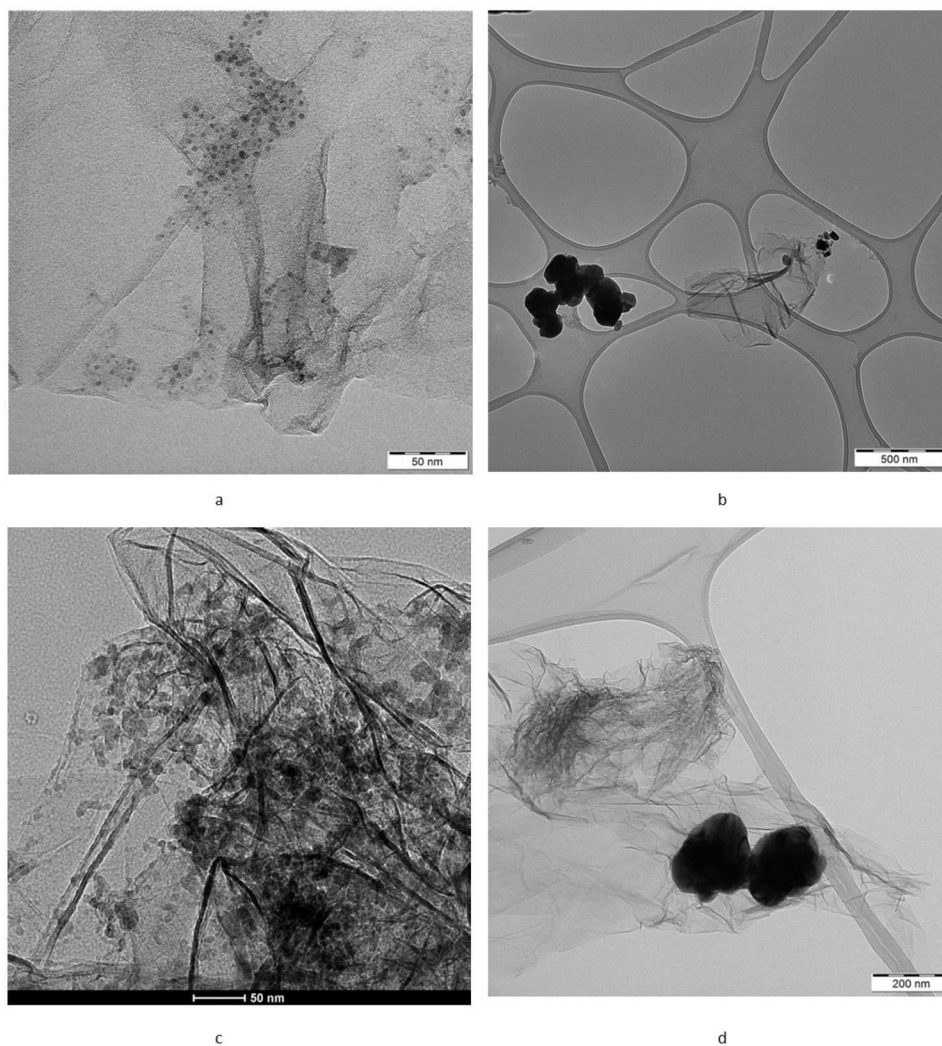
Obr. 29: Teplotní závislost hmotnostního zlomku Cu/G. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$.

V případě mikrovltné syntézy byl zkoumán i účinek výkonu záření. (Tab. 6) Ze získaných dat je možné říct, že tato proměnná nemá významný vliv na depozici nanočástic Cu na GO.

Tab. 6: Mikrovltná syntéza kompozitu Cu/G. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$.

Kompozit	$P \text{ (W)}$	$w \text{ (%)}$
Cu/G - MW9	200 W	27,73
Cu/G - MW10	500 W	26,14
Cu/G - MW11	700 W	25,4

Další zajímavou korelací mezi oběma metodami ukázala elektronová mikroskopie. V obou případech vedou nižší teploty (blízké teplotě laboratorní) k tvorbě malých izolovaných nanočástic, zatímco teploty vyšší (80 °C) k vzniku nanočástic mědi větších rozměrů či jejich spojení (**Obr. 30**).



Obr. 4: Cu/G kompozity připraveny za různých teplotních podmínek s užitím mikrovln i bez nich. a) MW – 40 °C, b) MW – 80 °C. c) chemická syntéza – laboratorní teplota, d) chemická syntéza – 80 °C.

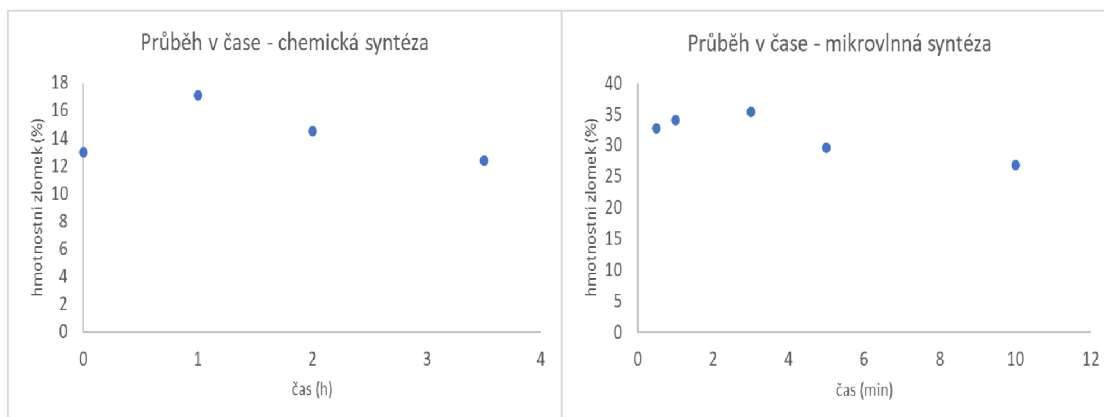
11.1.4 Časový průběh reakce

Dalším sledovaným parametrem byl časový průběh syntézy. Tyto experimenty byly provedeny jak pro mikrovlnnou syntézu, tak i pro klasický chemický postup. Obě probíhaly v jiných časových škálách, avšak trend vykazují podobný: počáteční rychlý nárůst množství navázané mědi, dosažení maxima a následný pozvolný pokles typický pro ustálení a zakoncentrování systému. Tento jev je pro obě metody zaznamenán na obrázku (**Obr. 31**), je však třeba brát v úvahu, že v tomto případě jsou jednotky na ose času pro jednotlivé syntézy různé (pro běžnou jest užito hodin,

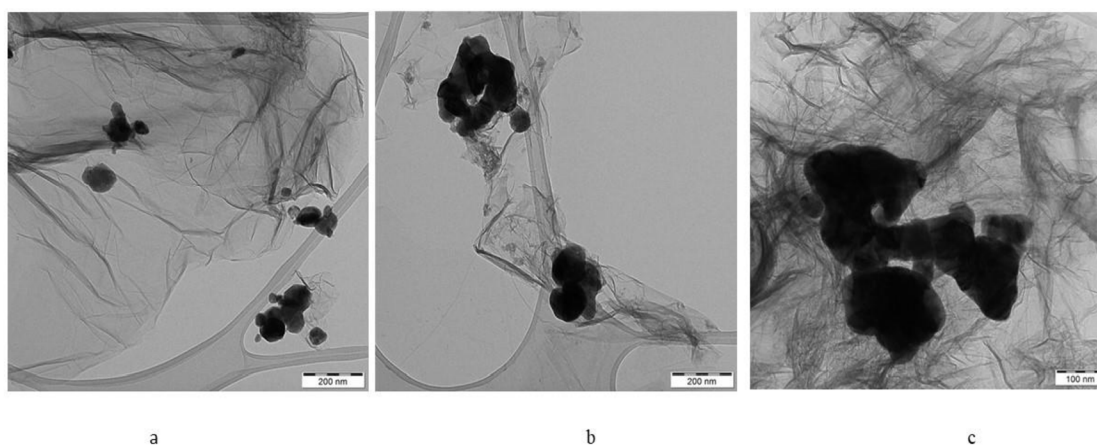
pro mikrovlnnou pak minut). Z TEM snímků je zřejmé, že z hlediska časového průběhu jsou výsledky porovnatelné.

Tab. 7: Průběh syntézy Cu/G v čase. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$.

kompozit	syntéza	w (%)	t
Cu/G - č1	klasická	12,98	0
Cu/G - č2		17,12	1 h
Cu/G - č3		14,51	2 h
Cu/G - č4		12,39	3,5 h
Cu/G - MW4	mikrovlnná	32,76	30 s
Cu/G - MW5		34,01	1 min
Cu/G - MW6		35,34	3 min
Cu/G - MW7		29,65	5 min
Cu/G - MW8		26,87	10 min



Obr. 5: Průběh syntézy Cu/G v čase. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$.



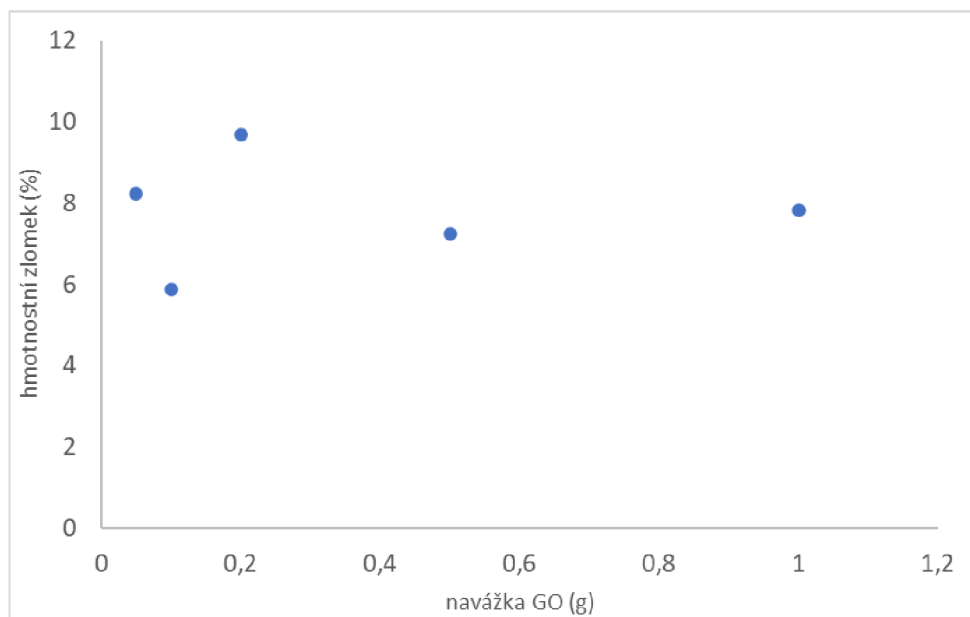
Obr. 6: Průběh syntézy Cu/G v čase. a) MW – 30 s, b) chemická syntéza - 1 h, c) chemická syntéza 3 h

11.1.5 Reprodukovatelnost vybraného kompozitu

Jak bylo uvedeno výše, k fotokatalytickým experimentům byl zvolen kompozit o výchozí koncentraci prekursoru 5,8 mM. Syntéza byla optimalizována a reprodukovatelná. Tyto podmínky se podařilo zachovat i v případě navýšení objemu reakční směsi, tedy pro přípravy kompozitu z miligramového množství na gramových (Tab. 8).

Tab. 8: Reprodukovatelnost postupu přípravy Cu/G o $c_{\text{Cu}^{2+}}$ 5,8 mM

kompozit	m o GO (g)	w (%)
Cu/G 0,05	0,05	8,24
Cu/G 0,1	0,1	5,88
Cu/G 0,2	0,2	9,7
Cu/G 0,5	0,5	7,25
Cu/G 1	1	7,83
průměr		7,78
odchylka		0,972



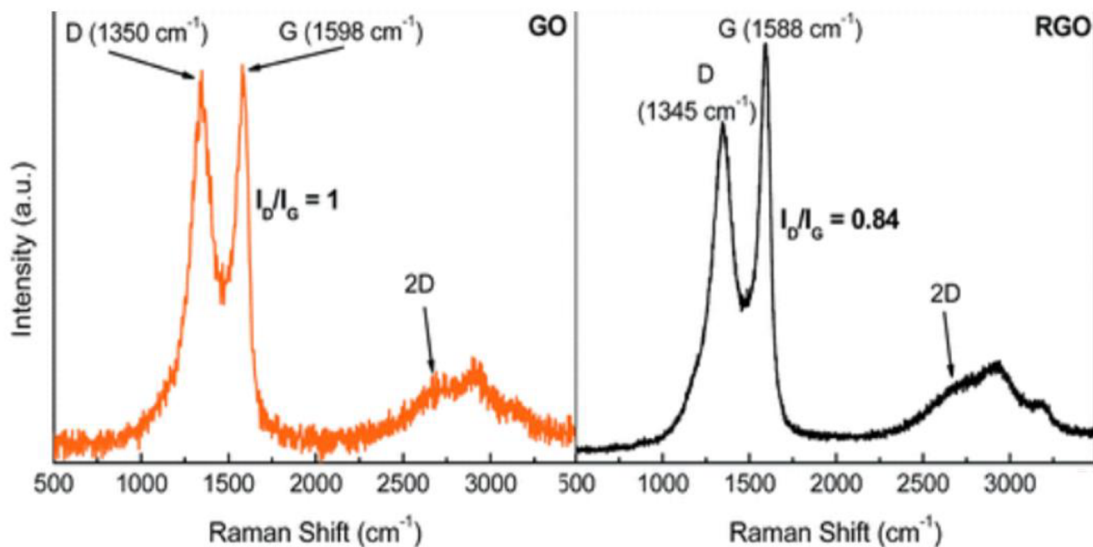
Obr. 7: Závislost hmotnostního zlomku mědi na výchozí navážce GO. Výchozí koncentrace c (Cu^{2+}) = 5,8 mM.

11.2 Cu/G kompozit používaný k fotokatalýze

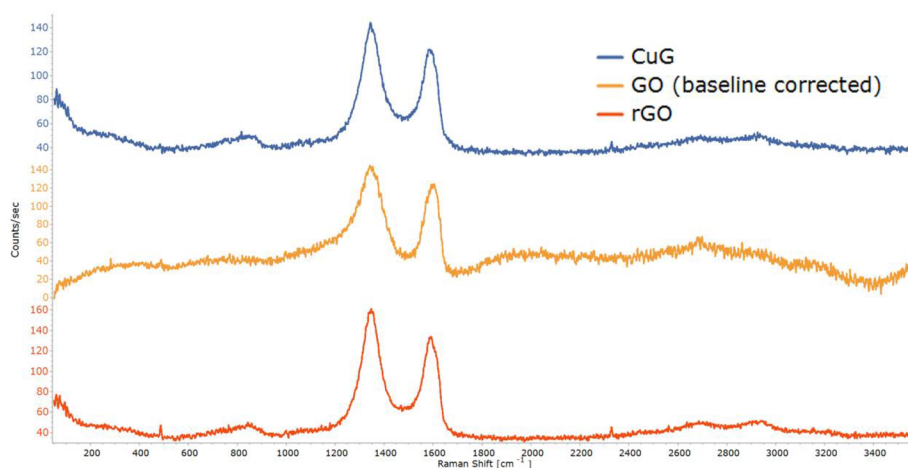
K fotokatalytickým experimentům bylo užito kompozitu, který byl v poslední tabulce předchozí podkapitoly (**Tab. 8**; tučně zvýrazněn) označen kódem **Cu/G 1**. Byl připraven z 1 g výše charakterizovaného GO, syntézou jejíž redukční krok probíhal při 80 °C po dobu 3,5 h na olejové lázni. Výchozí koncentrace $c_{\text{Cu}^{2+}}$ se rovnala 5,8 mM.

Vybraný kompozit bylo nutné pro další katalytické využití charakterizovat danými techniky pro potvrzení specifických vlastností kompozitu a jeho správné depozice nanočásticemi mědi. Stejnými metodami byly pro srovnání charakterizován i výchozí substrát GO a referentní vzorek rGO jako nosič pro nanočástice Cu po kompletní redukci.

V Ramanově spektru GO a rGO se nacházejí tři charakteristické pásy (též nazývané bandy), jež se nazývají G, D a 2D (**Obr. 34**). Pás G, objevující se v oblasti přibližně 1580-1600 cm^{-1} , vypovídá o planární struktuře vrstvy (v případě grafenu oxidu celého materiálu), jež je způsobena hybridizací sp^2 jeho atomů. Velmi výrazně se projevuje i v případě grafitu. Pás D, v oblasti okolo 1350 cm^{-1} , naopak vypovídá o defektech v této planární struktuře a u grafitu bývá jen slabší. V případě třetího zmiňovaného pásu, 2D, se jedná o vyšší harmonický tón pásu D, avšak na rozdíl od něj nevypovídá o defektech. Ve spektru grafenu je přítomen vždy, což slouží k dalšímu ověření identity materiálu a podává informaci o jeho tloušťce, tedy počtu vrstev⁵⁰. Naměřené spektrum bylo srovnáno na základní linii, kvůli lepší porovnatelnosti se spektry redukované formy a formy s navázanou mědí (**Obr. 35**).



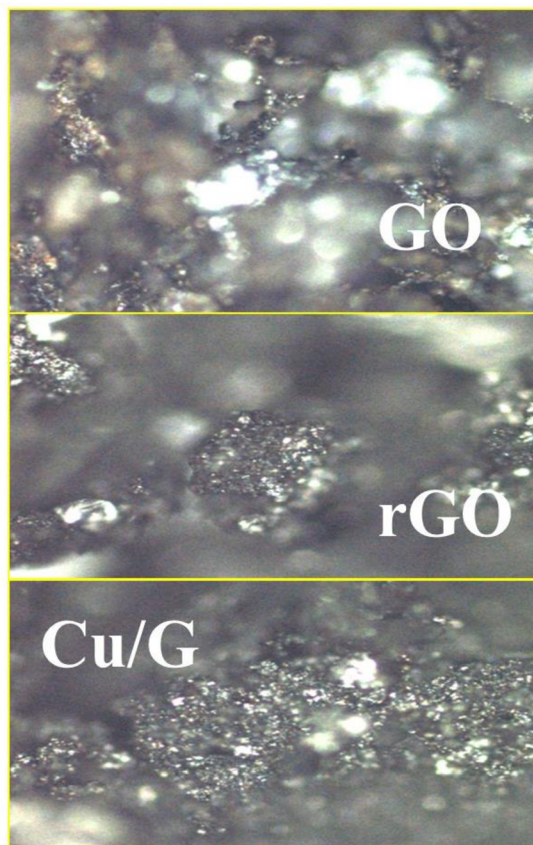
Obr. 8: Ramanova spektra z literatury: vlevo GO, vpravo rGO⁵¹



Obr. 9: Ramanova spektra syntetizovaného GO, rGO a Cu/G

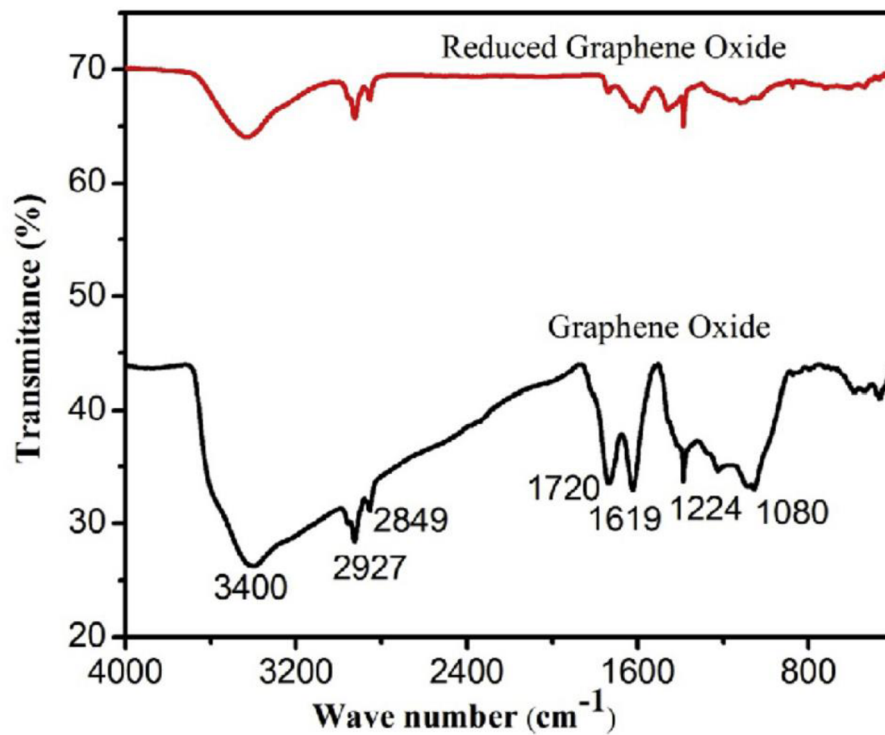
Srovnání Ramanových spekter Cu/G a rGO nevykazují žádné významné rozdíly, což svědčí o dobré míře zredukování oxidu grafenu při syntéze kompozitu, neboť ta se na základě těchto spekter jeví v obou případech srovnatelnou. Měď významnou odezvu v Ramanově spektroskopii neposkytuje. Naproti tomu se obě tato spektra viditelně liší od záznamu GO, který má výraznější pás G, z důvodu zněměné hybridizace uhlíkových atomů, která je důsledkem oxidace materiálu. Jinak je tomu ovšem v případě spektroskopie infračervené, neboť zde se jedná

o absorpční metodu, a měď účinně brání průchodu většího množství infračerveného záření (**Obr. 38**).

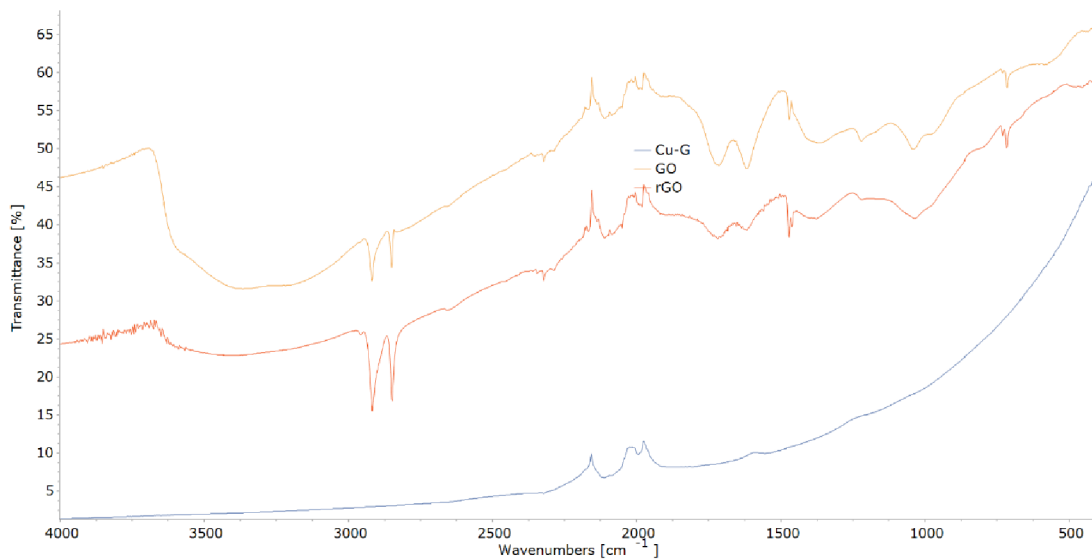


Obr. 10: Kontrolní snímky z optického mikroskopu získané při měření Ramanových spekter. GO, rGO a Cu/G.

V infračerveném spektru lze nalézt několik význačných pásů typické pro C, H, O vazby. Tato technika byla zvolena především k charakterizaci kompozitu a ověření zastoupení funkčních skupin před a po redukci. Nejvýraznějším z nich je široký pás s maximem pod 3500 cm^{-1} , vypovídající o přítomnosti vazby O-H. Další se nachází v oblasti $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, ukazuje na přítomnost karbonylových skupin (C=O) a volně přechází do oblasti okolo 1600 cm^{-1} , kde jsou však za odezvu zodpovědné převážně vazby C=C. Zbylé odezvy o oblasti přibližně $1400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ lze přiřadit vibracím σ -vazeb C-O²³. Při pohledu na obrázek (**Obr. 38**) je po porovnání spekter zřejmé, že přechod z GO na rGO během syntézy je doprovázen redukcí funkčních skupin mezi uhlíkem a kyslíkem za úspěšné deposice nanočástic mědi.

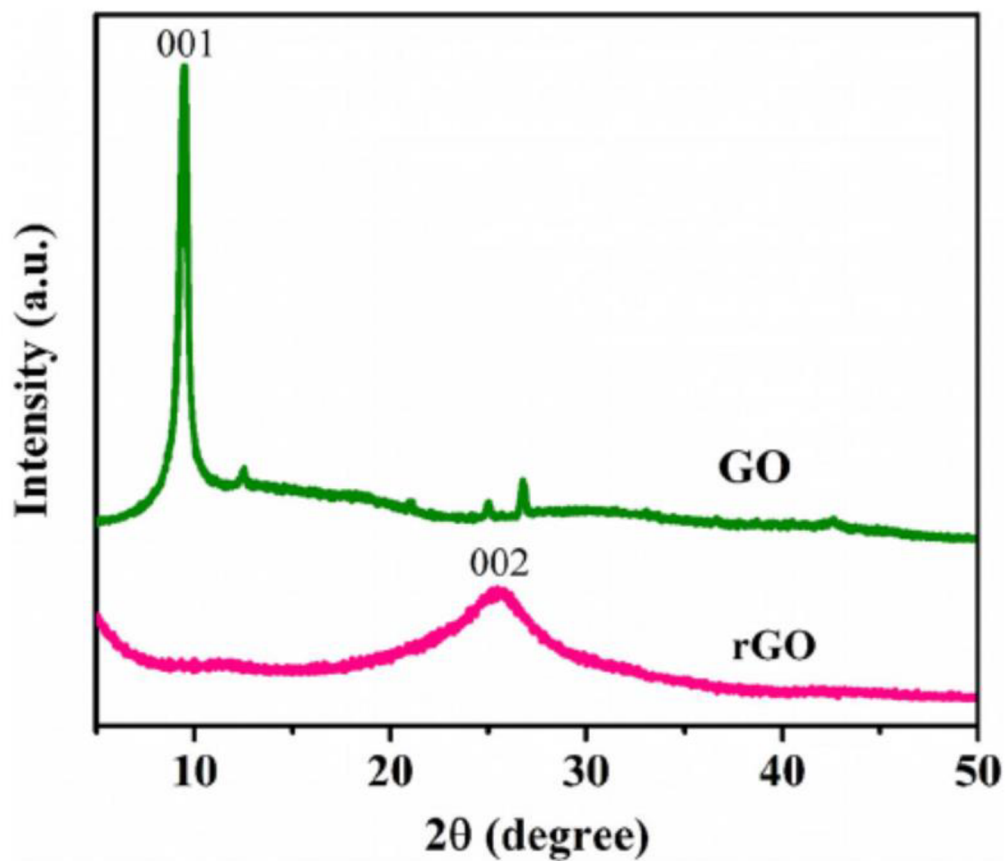


Obr. 11: Infračervená spektra GO a rGO z literatury⁵²

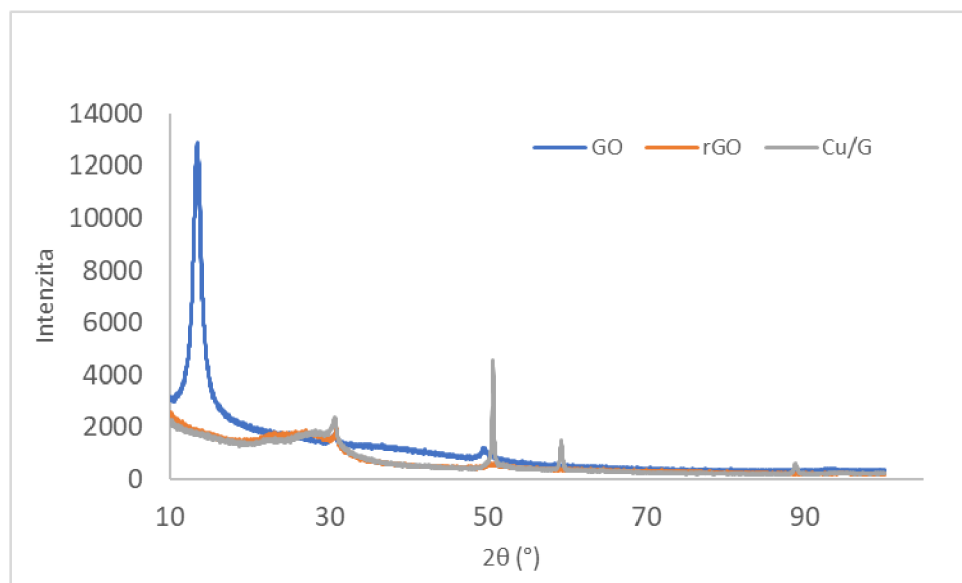


Obr. 12: Infračervená spektra syntetizovaného GO, rGO a Cu/G

Infračervené spektrum naměřené i převzaté z literatury si navzájem odpovídají, stejně jako XRD spektra na následujících obrázcích (**Obr. 39** a **Obr. 40**). Rozdílné jednotky na y-ové ose si navzájem odpovídají a nebrání čtení signálu. Klíčová informace je navíc skryta na ose x-ové, tedy ose představující úhel 2θ .

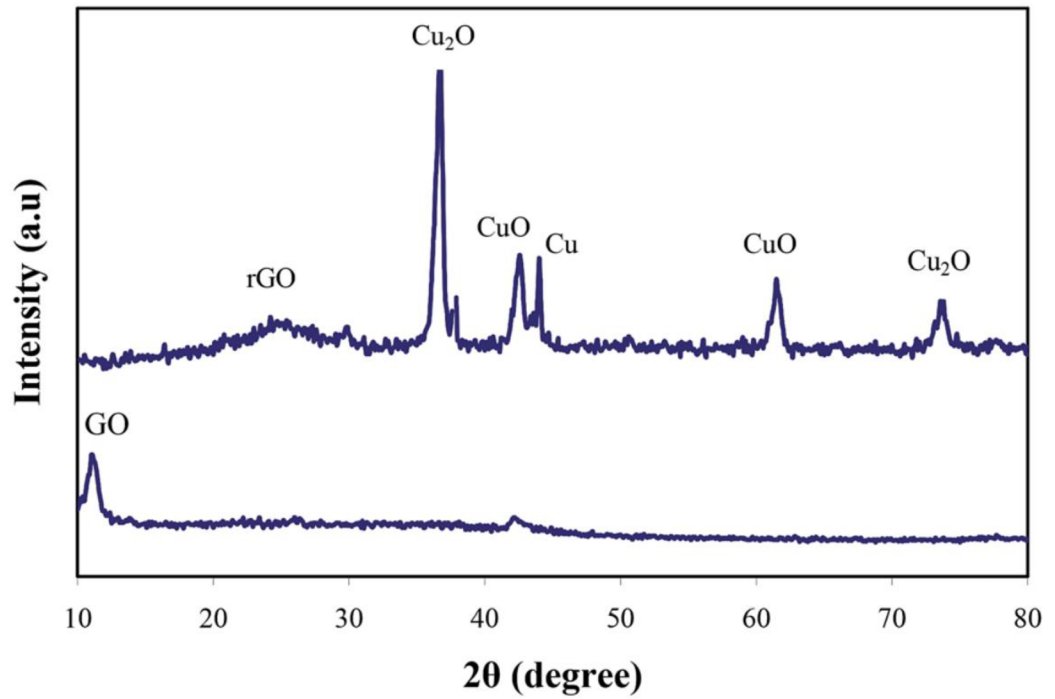


Obr. 13: XRD spektrum GO a rGO z literatury⁵³

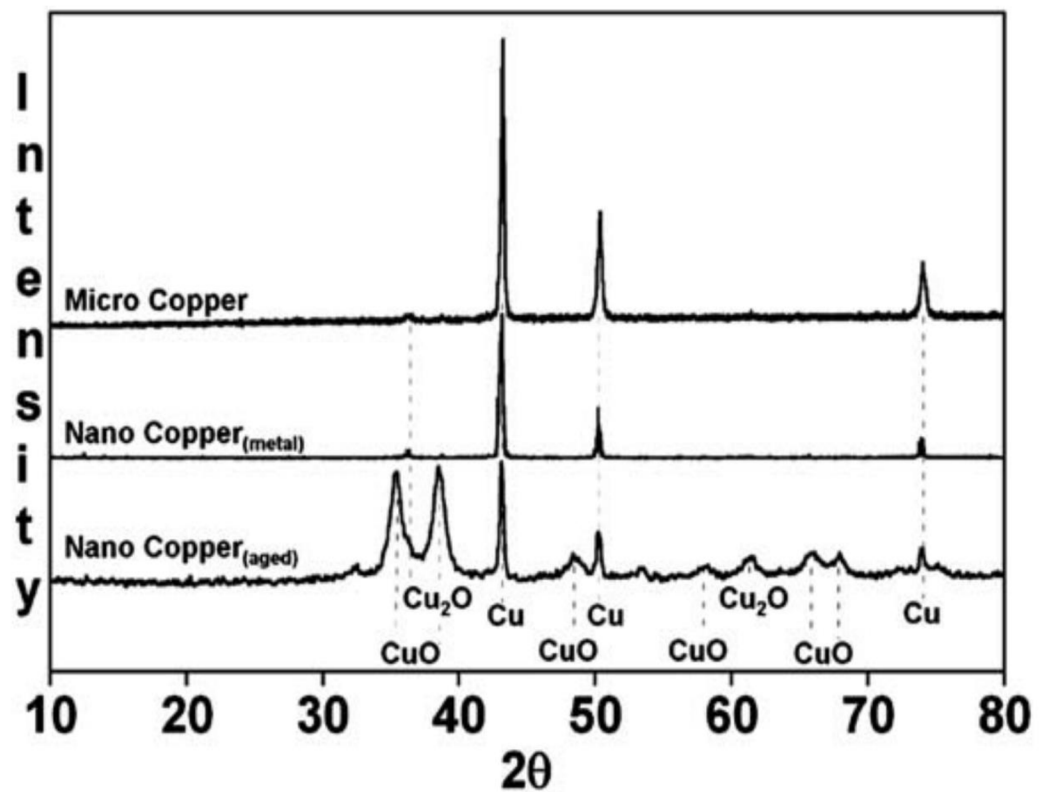


Obr. 14: XRD spektra GO, rGO a Cu/G

Záznam z rentgenové difrakce (**Obr. 40**) potvrzuje všechny dosavadní charakterizace. Dominantní pík v levé okraji části spektra ($2\theta = 15^\circ$) u GO je typickým ukazatelem materiálu a pomocí jeho hodnoty je možné vypočítat hodnotu rozestupu mezi vrstvami grafenu ($\approx 0,8$ nm). Široký pás okolo 25° odpovídá funkční redukci GO na rGO a je také signálem udržení si sp^2 hybridizace grafenového kruhu. Další ostré píky se shodují s literaturou a označují krystalové mřížky typické pro kovovou měď (Cu^0), (**Obr. 42**). Všechny signály se shodují s literaturou, jsou vůči sobě však o několik stupňů posunuté, což je způsobeno zvolenou metodou a referencí při měření XRD.

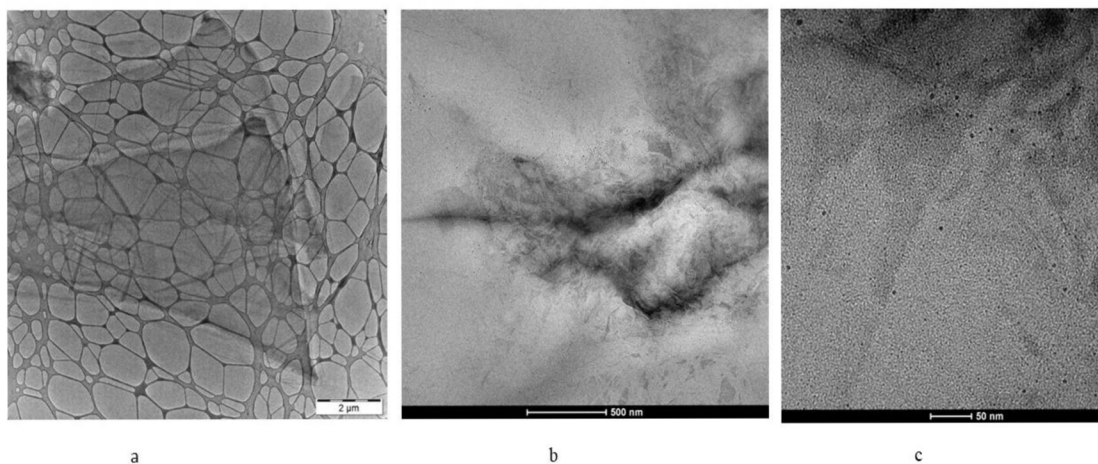


Obr. 15: XRD spektrum $\text{Cu}_x\text{O}/\text{G}$ z literatury ukazující na chemickou formu vázané mědi⁵⁴



Obr. 16: XRD spektrum Cu/G z literatury. Tvar signálu pro Cu^0 odpovídá experimentálním hodnotám z této práce⁵⁵.

Snímek z elektronového mikroskopu (**Obr. 43**) ukazuje, že se jedná o katalyzátor tvořený izolovanými kulovými nanočásticemi na povrchu rGO, jejichž průměr se pohybuje v oblasti jednotek nanometrů.

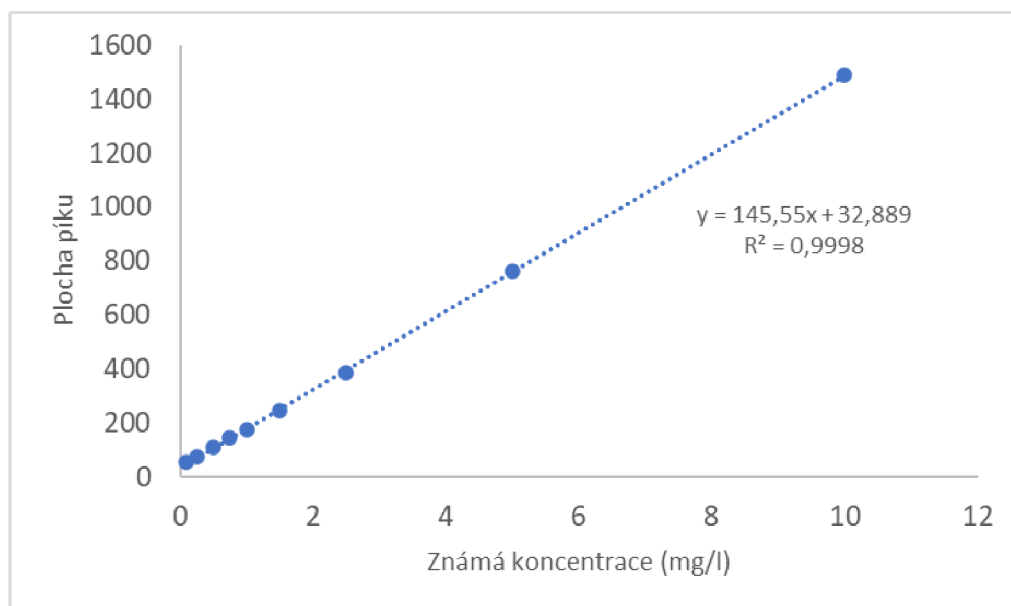


Obr. 17: TEM snímky: a) grafen oxid, b) Cu/G kompozit používaný k fotokatalýze (**Cu/G 1**), c) stejný kompozit jako (b), přiblížen

11.3 Fotokatalytické experimenty

Princip fotokatalytických experimentů je popsán v kapitole Experimentální části. Samotná katalytická aktivita byla studována odběrem části reakční směsi v jasných časových bodech a tyto vzorky analyzovány pomocí HPLC (kalibrační přímka na Obr. 44).

11.4



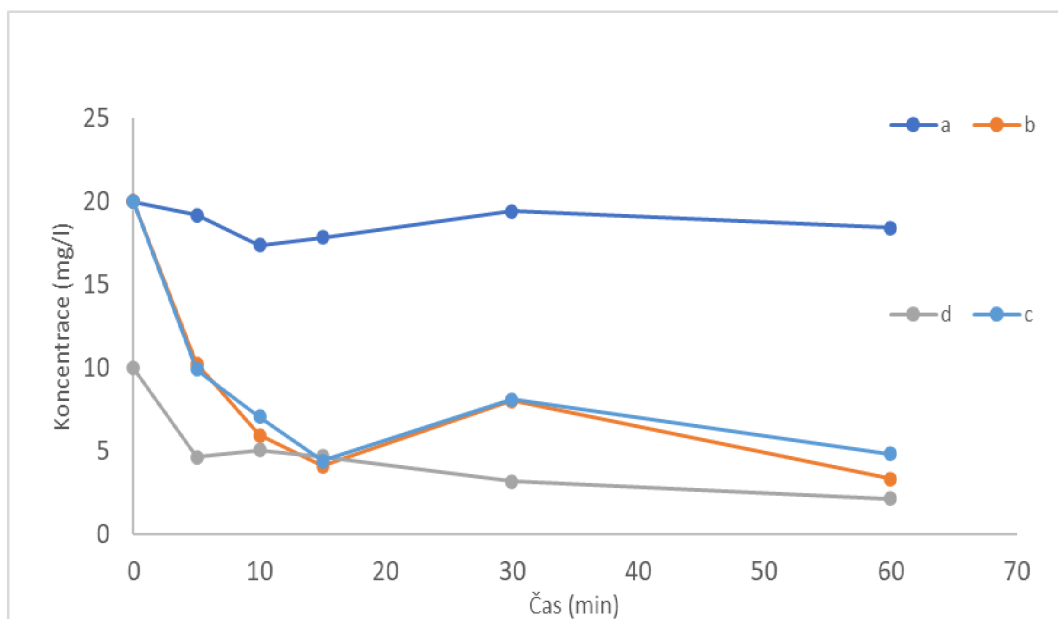
Obr. 18: Kalibrační přímka HPLC pro stanovení methylenové modři

Obrázek (Obr. 45) znázorňuje sérii kontrolních pokusů v rámci optimalizačních experimentů, jež porovnávaly průběh reakce:

- Bez použití katalyzátoru
- Ve tmě
- Za běžného laboratorního osvětlení
- Ve fotoreaktoru (s bílým světlem)

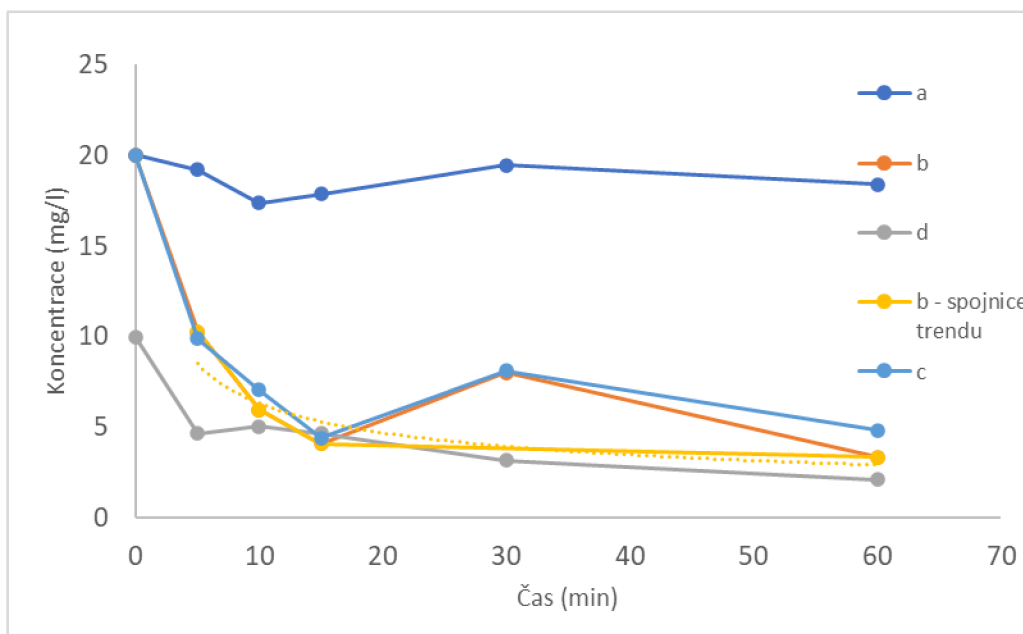
Experiment ukázal, že bez katalyzátoru reakce prakticky neprobíhá (respektive změny koncentrace polutantů jsou menší než chyba stanovení), laboratorní osvětlení i zatemnění (pozn.: ne však dokonalé) poskytují srovnatelné výsledky a v případě průběhu reakce ve fotoreaktoru za přítomnosti katalyzátoru probíhá reakce natolik rychle, že již po prvních pěti minutách zreagovala většina methylenové modři a body již nenabízí možnost smysluplného proložení

aproximační křivkou. Zajímavým zůstává bod v čase 30 min v případě reakce b) a c), u nichž obou dochází k nárůstu koncentrací (a to takřka totožnému). Možnost na tolik podobné hrubé chyby v obou případech se jeví málo pravděpodobnou (byť ne nemožnou), takže připadá v úvahu chyba systematická při pořizování či zpracování dat. Popřípadě může být nečekaný nárůst koncentrace způsoben mechanismem reakce, který je založen na několika krocích adsorpce a difúze, a právě v ten moment dochází k přechodu těchto jevů. Občas bývá tento jen pozorován, a i v literatuře popsán, avšak ne s tak výrazným odklonem⁵⁶. Dalším vysvětlením je možnost zakoncentrování produktu na koloně HPLC při měření a jejich následné uvolnění v dalších sériích měření. Ovšem na výsledek to nemá zásadní vliv, což ukázal další průběh degradační reakce.



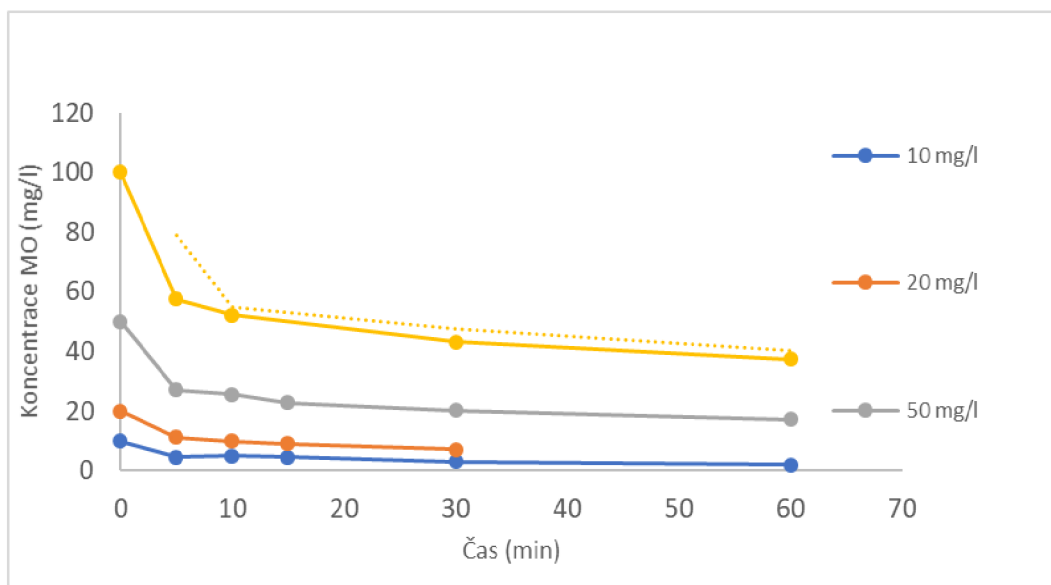
Obr. 19: Fotodegradace methylenové modři. Vliv světla a přítomnosti katalyzátoru na průběh reakce. a) bez katalyzátoru ve fotoreaktoru, b) ve tmě, c) za laboratorního osvětlení, d) ve fotoreaktoru

Za předpokladu hypotézy, že bod v čase 30 min opravdu vznikl chybou, pak je po jeho odstranění možné proložit zbylé body v celku dobře odpovídající mocninou spojnicí trendu.



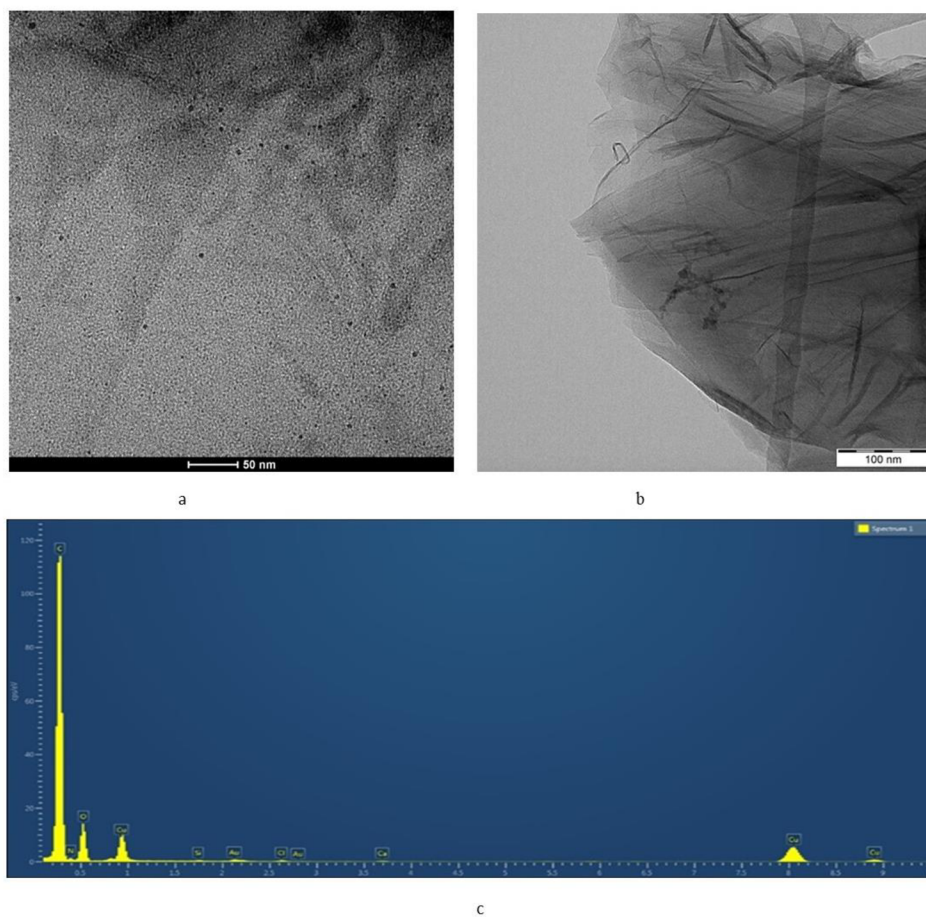
Obr. 20: Fotodegradace methylenové modři. Vliv světla a přítomnosti katalyzátoru – se spojnicí trendu

Jak bylo popsáno výše, reakce využívající i fotoreaktoru i katalyzátoru probíhala příliš rychle na to, aby poskytla rozumně uchopitelná data, což otvíralo dvě další cesty: snížení navážky katalyzátoru a zvýšení výchozí koncentrace methylenové modři. Vyzkoušeny byly obě, ovšem u první se ukázalo, že požadovanou navážku není v daných podmínkách možno spolehlivě pořídit (vzhledem k její příliš malé hodnotě a nepříjemné vlastnosti katalyzátoru vířit se na vzduchu), pročež zvítězila druhá varianta. Body s hodnotou vyšší, než předchozí byly pravděpodobně způsobeny chybou při přípravě vzorku k HPLC, ovšem trend zůstává i tak (zejména v případě $c_0 = 100 \text{ mg/l}$) dobře pozorovatelný. Ve všech případech došlo během prvních pěti minut k poklesu koncentrace polutantu na téměř poloviční hodnotu (**Obr. 47**). Je také viditelný efekt závislosti výchozí látky na koncentraci katalyzátoru, v případě vyšších koncentrací musí být vždy dodržen ekvivalentní přírůstek katalyzátoru, aby došlo k úplné fotodegradaci MO.



Obr. 21: Fotokatalytické křivky degradace s různou výchozí koncentrací methylenové modři

Použitý katalyzátor byl po každé fotoreakci centrifugován, promyt a znovu vystaven AAS a TEM analýze. Získaný prášek byl zřetelně jemnější oproti novému katalyzátoru, avšak zachoval si svoji hmotnost. Na základě provedených AAS a EDS analýz lze formulovat závěr, že měď zůstává na nosiči navázána i po katalytické reakci a její obsah se podstatně neliší od hodnoty v případě katalyzátoru nepoužitého.



Obr. 22: a) Původní katalyzátor (TEM), b) použitý katalyzátor (TEM), c) použitý katalyzátor (EDS)

12 Diskuze

V rámci experimentální práce bylo studováno několik problematik v oblasti nanomateriálových syntéz. Z důvodů potenciálního využití v oblasti fotochemie bylo nutné detailně probádat vhodné typy příprav kompozitu grafenu a nanočástic mědi a to především kvůli jejich opakovatelnosti a stabilitě.

Podářilo se zreprodukovat a upravit klasickou chemickou syntézu z literatury, optimalizovat její podmínky pro potřeby této práce a prozkoumat její variace, zejména využití rozdílných prekurzorů, jejich koncentrací a teplot. Mimo ni byly obdobné experimenty provedeny i pro mikrovlnnou a ultrazvukovou syntézu.

Po nahlédnutí do literatury a porovnání s našimi výsledky lze poukázat na některé pravidelnosti. Liu a další poukazují na závislost mezi různými prekurzory kovových nanočástic a jejich depozice na grafenovém substrátu. U zvolených prekurzorů dochází k jiným průběhům reakce především vlivem odlišných chemických interakcí⁵⁷.

V případě mikrovln, které reakci významným způsobem urychlují a mění její mechanismus⁵⁸, bývá pozorovatelná tendence k vzniku větších (desítky až stovky nanometrových) a často kubických⁵⁹ celků. V rámci této práce byl první z popsaných jevů rovněž pozorován. Co se tvaru nanočástic týče, kubické sice nebyly, ovšem odchylku od standardního sférického tvaru vykazovaly značnou.

K odbourávání polutantů vody (v modelovém případě methylenové modři) byla zvolena fotokatalytická cesta, neboť se snadno provádí, je rychlá a vysoce účinná. Na rozdíl od některých jiných postupů má výhodu, že nezanášá do reakční směsi - mimo katalyzátoru - další složky a také proto, že nanočástice mědi a jejich oxidů vykazují vysokou fotokatalytickou aktivitu. Oproti jiným podobným fotokatalyzátorům měď vyniká i svou nižší cenou⁶⁰.

Další možné směry, kterými se může práce vyvíjet jsou:

- a) Detailní studium fotoreakce v prvních pěti minutách.
- b) Ověření reprodukovatelnosti materiálu.
- c) Využití katalyzátoru pro další typy reakcí.
- d) Změna substrátu či použití linkeru mezi nanočásticemi a substrátem.

13 Závěr

V rámci této práce byla připravena řada kompozitů nanočástic mědi na redukovaném oxidu grafenu, a to různými modifikacemi výchozí syntézy. Byly testovány rozdílné prekurzory i redukční činidla, jejich různá množství, teplotní závislost syntézy, její průběh v čase, jakož i vliv ultrazvukových vln a mikrovln. Sledováno bylo množství navázané mědi, pomocí metody AAS, a další hlavní charakterizační metodou byla elektronová mikroskopie.

Z řady syntetizovaných kompozitů byl vybrán jeden reprezentativní, který byl dále použit k experimentům s fotokatalytickým odbouráváním methylenové modři. U ní byl sledován pokles koncentrace v čase, pomocí metody HPLC. V rámci optimalizace metody byla provedena série experimentů pro dosažení optimálních výsledků. Ukázalo se, že během prvních pěti minut reakce klesne koncentrace polutantu téměř na polovinu výchozí hodnoty a pokles poté postupuje podle aproximační křivky pozvolna klesající mocninné funkce.

Práce rovněž přinesla řadu otázek a námětů k dalšímu výzkumu.

14 Summary

In this thesis, a lot of composites of copper nanoparticles on reduced graphene oxide were prepared by various modifications of the initial synthesis. Different precursors and reducing agents, their different amounts, temperature dependence of the synthesis, its progress in time as well as the influence of ultrasonic waves and microwaves were tested. The amount of bound copper was monitored using the AAS method, and another main characterization method was electron microscopy. From the synthesised composites, one representative was selected to be further used for experiments with photocatalytic degradation of methylene blue. The decrease in its concentration over time was monitored using HPLC method. As part of the optimization of the method, a series of experiments was performed to achieve optimal results. It was shown that during the first five minutes of the reaction, the concentration of the pollutant drops to almost half of the initial value, and the decrease then follows an approximation curve of a gradually decreasing power function.

The thesis also raised many questions and suggestions for further research.

Poděkování na konec

Děkuji srdečně všem, kdo tuto práci přečetli, a zejména pak těm, kdož v ní našli či najdou cokoli užitečného pro rozvoj dalšího poznání či praktického využití.

Jan Stehlík

Literatura

1. Kvítek L., Panáček A., *Základy koloidní chemie*, Olomouc 2007
2. Prucek R., Kilianová M., *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie*, Olomouc 2013
3. Kaushik M., Moores A., *Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis*, *Green Chem.*, 2016, 18, 622
4. Housecroft C. E., Sharpe A. G., *Anorganická chemie*, VŠCHT Praha, 2014
5. Zhang S., Wang H., Liu J., Bao C., *Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water*, *Materials Letters* 2020, 261, 15, 127098
6. Zhao Z., Sun Y., Dong F., *Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review*, *Nanoscale*, 2015, 7, 15
7. Parajuli K., Sah A. K., Paudyal H., *Green Synthesis of Magnetite Nanoparticles Using Aqueous Leaves Extracts of Azadirachta indica and Its Application for the Removal of As(V) from Water*, *Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 10, 117-132
8. Kolosnjaj-Tabi J., Javed Y., Lartigue L., Volatron J., Elgrabli D., Marangon I., Pugliese G., Caron B., Figuerola A., Luciani N., Pellegrino T., Alloyeau D., Gazeau F., *The One Year Fate of Iron Oxide Coated Gold Nanoparticles in Mice*, *ACS Nano* 2015, 9, 8, 7925–7939
9. Prajapatia J. P., Dasb D., Katlakuntac S., Maramuc N., Ranjand V., Mallicka S., *Synthesis and characterization of ultrasmall Cu₂O nanoparticles on silica nanoparticles surface*, *Inorganica Chimica Acta*, 2021 515, 120069
10. Nakhate A. V., Yadav G. D., *Cu₂O nanoparticles supported hydrothermal carbon microspheres as catalyst for propargylamine synthesis*, *Molecular Catalysis* 451 (2018) 209–219
11. White R. J., Luque R., Budarin V. L., Clark J. H., Macquarrie D. J., *Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications*, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 481–494
12. Mostafa A. M., Mwafy E. A., Awwad N. S., Ibrahim H. A., *Catalytic activity of Ag nanoparticles and Au/Ag nanocomposite prepared by pulsed laser ablation technique against 4-nitrophenol for environmental applications*, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2021, 32, 11978–11988

13. Kan C., Cai W., Li C., Zhang L., Hofmeister H., *Ultrasonic synthesis and optical properties of Au/Pd bimetallic nanoparticles in ethylene glycol*, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 1609–1614
14. Vadahanambi S., Jung H.-W., Oh I.-K., *Microwave syntheses of graphene and graphene decorated with metal nanoparticles*, Carbon 49, 2011, 4449 – 4457
15. Gawande M. B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R. J., *Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis*, Chem. Rev. 2016, 116, 3722–3811
16. Sabbaghan M., Beheshtian J., Liarjdame R. N., *Preparation of Cu₂O nanostructures by changing reducing agent and their optical properties*, Materials Letters, 2015, 153, 1–4
17. Dodoo-Arhina D., Leoni M., Scardi P., Garnier E., Mittiga A., *Synthesis, characterisation and stability of Cu₂O nanoparticles produced via reverse micelles microemulsion*, Materials Chemistry and Physics, 2010 122, 602–608
18. Pucek R., Kvítek L., Panáček A., Vančurová L., Soukupová J., Jančík D., Zbořil R., *Polyacrylate-assisted synthesis of stable copper nanoparticles and copper(I) oxide nanocubes with high catalytic efficiency*, J. Mater. Chem., 2009, 19, 8463–8469
19. Sahai A., Goswami N., Kaushik S. D., Tripathi S., *Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization*, Applied Surface Science, 2016, 390, 2016 974–983
20. Xu X., Jia K., Chen S., Lang D., Yang C., Wang L., Wu R., Wang W., Wang J., *Ultra-fast degradation of phenolics and dyes by Cu₂O/Cu catalysts: Synthesis and degradation kinetics*, Journal of Environmental Chemical Engineering 2021, 9, 105505
21. Halder A., Kilianová, Yang B., Tyo E. C., Seifert S., Pucek R., Panáček A., Suchomel P., Tomanec O., Gosztola D. J., Milde D., Milde D., Wan H.-H., Kvítek L., Zbořil R., Vajda S., *Highly efficient Cu-decorated iron oxide nanocatalyst for low pressure CO₂ conversion*, Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 225, 128–138
22. Karthik K.V., Raghu A.V., Reddy K. R., Ravishankar R., Sangeeta M., Shetti N. P., Reddy V., *Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application*

- for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants*, Chemosphere, 2022, 287, 132081
23. Żelachowska i kol., *Nanotechnologia w praktyce*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2016
 24. Mondal P., Sinha A., Salam N., Roy A. S., Jana N. R., Islam S. M., *Enhanced catalytic performance by copper nanoparticle–graphene based composite*, RSC Advances, 2013, 3, 5615-5623
 25. Madhusa C., Jayasundara T., Munaweera I., Perera C., G. Wijesinghe G., Weerasekera M., Sandaruwan C., Meiyazhagan A., Robles Hernandez F. C., Ajayan P. M., Kottegoda N., *Synthesis and structural characterization of copper nanoparticles doped activated carbon derived from coconut coir for drinking water purification*, Materials Today Chemistry, 2023, 27, 101312
 26. Stehlík J., Bakalářská práce: *Katalytická aktivita nanočástic zlata*, UPOL 2021
 27. https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-diagram-of-the-transmission-electron-microscope_fig9_316548571; staženo 22. 3. 2023
 28. <https://www.purdue.edu/epps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html>; staženo 22. 3. 2023
 29. https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy; staženo 29. 3. 2023
 30. https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography; staženo 29. 3. 2023
 31. <https://andyjconnelly.wordpress.com/2017/03/13/bet-surface-area/>; staženo 29. 3. 2023
 32. Koubský P., *Věda podle abecedy*, N Media a. s., Praha, 2019
 33. McMurry J., *Organická chemie*, VUT Brno, VŠCHT Praha, 2014
 34. Svoboda J., *Organická syntéza*, VŠCHT, Praha, 2017
 35. <https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/huisgen-1,3-dipolar-cycloaddition.shtm>; převzato 3. 4. 2023
 36. Pengxiang Z., Xingwen F., Deshun H., Guiying Y., Didier A., *Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles*, Coordination Chemistry Reviews, 2015, 287, 114-136
 37. Orság M., Bakalářská práce: *Katalytická aktivita nanočástic platinových kovů*, UPOL, Olomouc 2020

38. Wang J., Fu T., Meng F., Zhao D., Chuang S. S. C., Li Z., *Highly active catalysis of methanol oxidative carbonylation over nano Cu₂O supported on micropore-rich mesoporous carbon*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303, 120890
39. Janíková K., Jedinák L., Volná T., Cankař P., *Chan-Lam cross-coupling reaction based on the Cu₂S/TMEDA system*, *Tetrahedron* 2018, 74, 606-617
40. Wang X., Liu J., An G., *Green synthetic method of N-arylamides using recyclable cheap metal catalyst*, *Tetrahedron Letters* 2020, 61, 152327
41. Ranjani G., Nagarajan R., *Insight into Copper Catalysis: In Situ Formed Nano Cu₂O in Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Aryl/Indolyl Boronates*, *Org. Lett.* 2017, 19, 3974–3977
42. Chandrababu P., Thankarajan J., Nair V. S., Raghavan R., *Decomposition of ammonium perchlorate: Exploring catalytic activity of nanocomposites based on nano Cu/Cu₂O dispersed on graphitic carbon nitride*, *Thermochimica Acta*, 2020, 691, 178720
43. Wang Y., Lei H., Li S., Yang Z., Xu B. B., Xing L., Liu T. X., *Cu₂O nano-flowers/graphene enabled scaffolding structure catalyst layer for enhanced CO₂ electrochemical reduction*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305, 121022
44. Yu C. , Liu W., Zhang J., Zhen F., Li Z., Feng Y., *Excellent photocatalytic performance and dual-band degradation of organic pollutants through Z-scheme photocatalysts*, *Journal of Solid State Chemistry* 314, 2022, 123228
45. Park D. J., Sekino T., Tsukuda S., Tanaka S.-I., *Nanostructures and physicochemical properties of Pt nanoparticle-loaded titania nanotubes synthesized by photoreduction method*, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 120, 7, 307-310, 2012
46. Ashouri F., Khoobi M., Ganjali M. R., Karimi M. S., *Construction, characterization, and photocatalytic study of La₂Ti₂O₇/ C₃N₄+xHy and La₂Ti₂O₇/GO nanocomposites as efficient catalysts toward photodegradation of harmful organic dyes*, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 435, 2023, 114279
47. Dariani R. S., Esmaeili A., Mortezaali A., Dehghanpour S., *Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles*, *Optik*, 2016, 127, 7143–7154

48. Wang S., Jia Y., Song L., Zhang H., *Decolorization and Mineralization of Rhodamine B in Aqueous Solution with a Triple System of Cerium(IV)/H₂O₂/Hydroxylamine*, ACS Omega, 2018, 3, 12, 18456–18465
49. Chen H., Chen N., Gao Y., Feng C., *Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetically recoverable Fe₃O₄/Ag₆Si₂O₇ under simulated visible light*, Powder Technology, 2018 326, 247–254
50. Thermo Scientific, *Characterizing graphene with Raman spectroscopy*, Application note No. AN53174
51. Ossoonon D. B., Bélanger D., *Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets*, RSC Adv., 2017, 7, 27224-27234
52. Emiru T. F., Ayele D. W., *Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production*, Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences xxx, Emiru, 2017
53. Yasin G., Arif M., Shakeel M., Dun Y., Zuo Y., *Exploring the Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance* Waheed Qamar Khan, Yuming Tang, Ajmal Khan, and Muhammad Nadeem, Adv. Eng. Mater. 2018, 1701166
54. Nasrollahzadeh M., Babaei F., Fakhri P., Jaleh B., *Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites*, RSC Adv., 2015, 5, 10782–10789
55. Elzey S., Baltrusaitis J., Bianb s., Grassian V. H., *Formation of paratacamite nanomaterials via the conversion of aged and oxidized copper nanoparticles in hydrochloric acidic media*, J. Mater. Chem., 2011, 21, 3162–3169
56. Yu, X., Zhang J., CHem Y., Ji Q., Wei Y., Niu J., Yu Z., Yo B., *Ag-Cu₂O composite films with enhanced photocatalytic activities for methylene blue degradation: Analysis of the mechanism and the degradation pathways*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9, 106161
57. : Liu C., Zhang H., Tang Y., Lou S., *Controllable growth of graphene/Cu composite and its nanoarchitecture-dependent electrocatalytic activity to hydrazine oxidation*, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 4580-4587

58. Manisha H., Switha P. D. P., Shim Y.-B., Prasad K. S., *Microwave Assisted Synthesis of Hybrid Cu₂O Microcubes for Photocatalysis and Electrocatalysis*, *Materials Today: Proceedings* 5, 2018, 16390–16393
59. Vadahanambi S., Jung J.-H., Oh I.-K., *Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications*, *CARBON*, 2011, 49 4449 – 4457
60. Khan, I., Khan, I., Usman, M., Saeed K., *Nanoclay-mediated photocatalytic activity enhancement of copper oxide nanoparticles for enhanced methyl orange photodegradation*, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2020, 31, 8971–8985

Seznam obrázků

Obr. 1: Tyndallův jev ¹	11
Obr. 2: Sternův model elektrické dvojvrstvy ¹	12
Obr. 3: Různé způsoby tvorby kovových nanočástic na povrchu nanocelulózy. a) S užitím samostatného redukčního činidla. b) Redukcí pomocí modifikovaných funkčních skupin. c) Redukcí samotnou nanocelulózou. ³	14
Obr. 5: Příprava nanočástic mědi metodou EWT ¹⁹	20
Obr. 6: Schéma tvorby kompozitu nanoCu ₂ O/Cu ²⁰	21
Obr. 7: Mechanismus vzniku oxidu grafenu. Nejprve dochází k oxidaci, jež způsobí oddálení a následné oddělení jednotlivých vrstev. (pozn.: obrázek převzatý, popisky vlastní) ²³	23
Obr. 8: Reakční schéma tvorby měděných nanočástic vázaných na grafenu ²⁴	23
Obr. 9: Vznik redukovaného oxidu grafenu z GO (pozn.: obrázek převzatý, popisky vlastní) ²³	24
Obr. 10: Syntéza a využití Cu/ACC ²⁵	25
Obr. 11: Vibrační módy molekuly CO ₂ . Autorka obrázku: Bc. Zuzana Kovářová	27
Obr. 12: Agregované nanočástice zlata, k jejichž spojení došlo pravděpodobně během sušení kapalného vzorku (Pořízeno pro účely bakalářské práce ²⁶ , nepublikováno v ní.)	29
Obr. 13: Schéma transmisního elektronového mikroskopu ²⁷	30
Obr. 14: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu ²⁸	31
Obr. 15: Střední posuv částice ¹	32
Obr. 16: Princip měření XPS ²⁹	33
Obr. 17: Difrakce rentgenového záření na krystalové mřížce ³⁰	34
Obr. 18: Měření povrchu metodou BET ³¹	34
Obr. 19: Schéma mechanismu katalytické hydrogenace ³⁴	39
Obr. 20: Mechanismus fotokatalytické reakce (pozn.: obrázek převzatý ²³ , popisky vlastní)	43
Obr. 21: Struktura methylenové modři	44
Obr. 22: Struktura rhodaminu b	44
Obr. 23: Mechanismus odbourávání methylenové modři ⁴⁹	45
Obr. 24: Reakční schéma fotodegradace methylenové modři	46
Obr. 25: Reakční schéma fotodegradace rhodaminu b	47

Obr. 26: Závislost hmotnostního zlomku výsledného kompozitu na výchozí koncentraci reaktantů při syntéze kompozitu Cu/G	56
Obr. 27: Teplotní závislost.....	57
Obr. 28: Ultrazvuková syntéza – závislost hmotnostního zlomku Cu (kompozit Cu/G) na amplitudě ultrazvukového vlnění. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$	58
Obr. 29: Ultrazvuk - 10 %	59
Obr. 30: Teplotní závislost hmotnostního zlomku Cu/G. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$	60
Obr. 30: Teplotní závislost hmotnostního zlomku Cu/G. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$	61
Obr. 31: Průběh syntézy Cu/G v čase. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$	62
Obr. 32: Průběh syntézy Cu/G v čase. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$	62
Obr. 33: Závislost hmotnostního zlomku mědi na výchozí navážce GO. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 5,8 \text{ mM}$	63
Obr. 34: Ramanova spektra z literatury: vlevo GO, vpravo rGO ⁵¹	65
Obr. 35: Ramanova spektra syntetizovaného GO, rGO a Cu/G	65
Obr. 36: Kontrolní snímky z optického mikroskopu získané při měření Ramanových spekter. GO, rGO a Cu/G.....	66
Obr. 37: Infračervená spektra GO a rGO z literatury ⁵²	67
Obr. 38: Infračervená spektra syntetizovaného GO, rGO a Cu/G.....	67
Obr. 39: XRD spektrum GO a rGO z literatury ⁵³	68
Obr. 40: XRD spektra GO, rGO a Cu/G.....	69
Obr. 41: XRD spektrum $\text{Cu}_x\text{O}/\text{G}$ z literatury ukazující na chemickou formu vázané mědi ⁵⁴	70
Obr. 42: XRD spektrum Cu/G z literatury. Tvar signálu pro Cu^0 odpovídá experimentálním hodnotám z této práce ⁵⁵	70
Obr. 43: XRD spektrum Cu/G z literatury. Tvar signálu pro Cu^0 odpovídá experimentálním hodnotám z této práce ⁵⁵	71
Obr. 44: Kalibrační přímka HPLC pro stanovení methylenové modři.....	72
Obr. 45: Fotodegradace methylenové modři. Vliv světla a přítomnosti katalyzátoru na průběh reakce. a) bez katalyzátoru ve fotoreaktoru, b) ve tmě, c) za laboratorního osvětlení, d) ve fotoreaktoru	73
Obr. 46: Fotodegradace methylenové modři. Vliv světla a přítomnosti katalyzátoru – se spojnicí trendu.....	74

Obr. 47: Fotokatalytické křivky degradace s různou výchozí koncentrací methylenové modři.....	75
Obr. 48: a) TEM snímek původního katalyzátoru, b) TEM snímek použitého katalyzátoru, c) EDS spektrum použitého katalyzátoru	76

Seznam tabulek

Tab. 1 Reakční podmínky a výsledky přípravy nanoCu ₂ O ¹⁶	19
Tab. 2: Použité chemikálie.....	49
Tab. 3: Koncentrační závislost syntézy Cu/G. <i>k</i> značí koeficient, jímž byla násobena původní koncentrace CuNO ₃ a hydrazinu	56
Tab. 4: Ultrazvuková syntéza (US) – závislost hmotnostního zlomku Cu/G na amplitudě ultrazvukového vlnění. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$	58
Tab. 5: Teplotní závislost hmotnostního zlomku Cu na kompozitu Cu/G. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$	59
Tab. 6: Mikrovlnná syntéza kompozitu Cu/G. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$	60
Tab. 7: Průběh syntézy Cu/G v čase. Výchozí koncentrace $c(\text{Cu}^{2+}) = 29 \text{ mM}$	62
Tab. 8: Reprodukovatelnost postupu přípravy Cu/G o $c_{\text{Cu}^{2+}} 5,8 \text{ mM}$	63

Seznam rovnic

(1) Rychlost reakce	35
(2) Reakce 1. řádu	35
(3) Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus	37
(4) Elayův-Ridealův mechanismus	37
(5) Sandmayerova reakce	40
(6) Huisgenova cykloadice	41
(7) Redukce p-nitrofenolu	41
(8) Oxidativní karboxylace	42
(9) Chanova-Lamova reakce	42
(10) Rozklad chloristanu amonného	42

Seznam použitých symbolů a zkratek

Zkratky

AAS – atomová absorpční spektrometrie*

ACC – aktivní uhlí

a. u. – mezinárodní jednotka**

BET – Brunauer-Emmett-Tellerova metoda

Cu/G – kompozit nanočástic mědi navázaných na redukovaném oxidu grafenu (zjednodušeně na grafenu)

DLS – dynamický rozptyl světla

EWT – metoda obloukového výboje

G – grafen

g-C₃N₄ – grafitický nitrid uhlíku (též nitrid uhličitý)

GO – oxid grafenu (též grafen oxid, z *angličtiny*)

HOMO – nejvyšší obsazený molekulový orbital

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

HTC – hydrotermální uhlík

IČ (též IR) – infračervená spektroskopie

LUMO – nejnižší neobsazený molekulový orbital***

rGO – redukovaný oxid grafenu

rpm – otáčky za minutu

rt – laboratorní teplota

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

SEM – skenovací (též rastrovací) elektronová mikroskopie

UV – ultrafialové záření

Vis – viditelné světlo

XPS – rentgenová fotoelektronová spektroskopie

XRD – rentgenová difrakce

**v případě spektrometrií může poslední písmeno S značit rovněž slovo spektrometr (tedy zde příkladně Atomový absorpční spektrometr), záleží na kontextu. Obdobně HPLC: chromatografie x chromatograf.*

***hřích proti IS i vědě; v této práci užíváno výhradně v případě spekter převzatých z literatury*

****Jedná se o zavedený a z praktického hlediska užitečný pojem. Z definice však nic takového jako neobsazený orbital nemůže existovati.*

Symbols

c – koncentrace

K – rovnovážná konstanta

k – koeficient činidel

m – hmotnost

t – čas

Pozn.: V práci je užíváno zásadně jednotek soustavy SI a jejich značení souhlasí s mezinárodními konvencemi, jediné výjimky tvoří M , což jest krácený zápis veličiny mol.dm^{-3} a pak rpm , značící počet otáček (centrifúgy) za minutu. Chemické vzorce (sumární i strukturní) odpovídají platným pravidlům.