

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Studium interakce polymerních látek na bázi chitosanu s uhlíkovými substráty a využití připravených kompozitů v heterogenní organické katalýze

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Ondřej Pospíšil
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Ing. Mgr. Radka Pocklanová
Rok:	2023/2024

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, pod odborným vedením Ing. Mgr. Radky Pocklanové. Veškeré literární zdroje a informace použité pro vypracování této práce jsou uvedeny v seznamu literatury.

V Olomouci dne

.....

Ondřej Pospíšil

Poděkování

Děkuji především vedoucí této práce Ing. Mgr. Radce Pocklanové za cenné rady, vstřícnost a věnovaný čas při konzultacích. Mé poděkování patří také Mgr. Janě Stráské za pořízení snímků na transmisním elektronovém mikroskopu, Katedře fyzikální chemie UPOL za umožnění vypracování této bakalářské práce a Katedře organické chemie UPOL, konkrétně Mgr. Davidu Profousovi, za spolupráci při testování katalytické aktivity připravených kompozitních materiálů.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Ondřej Pospíšil
Název práce:	Studium interakce polymerních látek na bázi chitosanu s uhlíkovými substráty a využití připravených kompozitů v heterogenní organické katalýze
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Ing. Mgr. Radka Pocklanová
Rok obhajoby práce:	2024

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zaměřuje na přípravu kompozitních materiálů skládajících se z 2D uhlíkových substrátů (grafen oxid/grafitický nitrid uhlíku), polysacharidu chitosanu a nanočástic Cu. Pro přípravu těchto kompozitů byly použity různé kombinace molekulových hmotností chitosanu, měnících se navážek Cu^{2+} soli a různé metody její redukce (tepelná/chemická) za tvorby nanočástic Cu. Připravené kompozity byly charakterizovány vybranými technikami: AAS; TEM; EDS a FT-IR spektroskopií, kdy byla potvrzena přítomnost všech dílčích složek kompozitů a také stanoven výsledný obsah Cu. Bylo zjištěno, že v závislosti na velikosti navážky Cu^{2+} soli a typu redukce lze ovlivňovat obsah Cu v kompozitech tvořených daným substrátem. U vybraných kompozitů (s největším obsahem Cu) byly testovány jejich katalytické vlastnosti na Chan-Lamově křížové párovací reakci benzimidazolu s p-tolyboronovou kyselinou a pomocí UPLC-MS analýzy byla potvrzena jejich katalytická aktivita.

Klíčová slova:	Kompozitní materiál, grafen oxid, grafitický nitrid uhlíku, chitosan, nanočástice, heterogenní katalýza
Počet stran:	77
Jazyk:	Český

Bibliographical identification

Autor's first name and surname: Ondřej Pospíšil

Title: Study of carbon substrates and chitosan polymers interaction and the application of synthesized composites in heterogeneous organic catalysis

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: Ing. Mgr. Radka Pocklanová

The year of presentation: 2024

Abstract:

This bachelor thesis focuses on the preparation of composite materials consisting of 2D carbon substrates (graphene oxide/graphitic carbon nitride), chitosan polysaccharide and Cu nanoparticles. For the preparation of these composites, different combinations of molecular weights of chitosan, varying loadings of Cu^{2+} salt and different methods of its reduction were used to form Cu nanoparticles. Prepared composites were characterized by selected techniques: AAS; TEM; EDS and FT-IR spectroscopy, when presence of all partial components of the composites were confirmed and also determined final Cu content. It was found that depending on the amount of Cu^{2+} salt and type of reduction the Cu content in composites formed by the given substrate can be influenced. Selected composites (with the highest Cu content) were tested for their catalytic properties in the Chan-Lam cross-coupling reaction of benzimidazole with p-tolylboronic acid and their catalytic activity was confirmed using UPLC-MS analysis.

Keywords: Composite material, graphene oxide, graphitic carbon nitride, chitosan, nanoparticles, heterogeneous organic catalysis

Number of pages: 77

Language: Czech

Obsah

Úvod	9
Teoretická část.....	10
1. Nanomateriály	10
1.1 Vlastnosti nanomateriálů	11
1.2 Dělení a klasifikace nanomateriálů	12
1.2.1 Dimenzionalita nanomateriálů	13
1.2.2 Morfologie a uspořádání nanomateriálů	13
1.2.3 Chemické složení nanomateriálů	14
1.3 Metody příprav nanomateriálů.....	14
1.3.1 Dispergační (top-down) metody	15
1.3.2 Kondenzační (bottom-up) metody	15
1.4 Stabilizace nanomateriálů	16
1.4.1 Elektrostatická stabilizace.....	17
1.4.2 Sterická stabilizace	18
2. Materiály na bázi uhlíku	19
2.1 Typy uhlíkových (nano)materiálů.....	20
2.1.1 Grafit.....	20
2.1.2 Grafen	21
2.1.3 Grafen oxid (GO) a redukovaný grafen oxid (rGO)	23
2.1.4 Grafitický nitrid uhlíku (g-C ₃ N ₄).....	25
2.2 Modifikace uhlíkových substrátů.....	28
2.2.1 Kovalentní modifikace.....	28
2.2.2 Nekovalentní modifikace	30
2.3 Depozice nanočástic kovů na 2D C-substráty	31
2.3.1 Interakce nanočástic kovů s GO (rGO).....	31

2.3.2 Interakce nanočástic kovů s g-C ₃ N ₄	32
3. Heterogenní katalýza	33
3.1 Mechanismy heterogenní katalýzy	35
3.1.1 Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus	35
3.1.2 Eley-Ridealův mechanismus.....	36
3.2 Chan-Lamova křížová párovací reakce	37
Experimentální část	39
4. Seznam chemikálií	39
5. Seznam přístrojového vybavení	40
6. Metody příprav materiálů	41
6.1 Syntézy uhlíkových substrátů	41
6.1.1 Syntéza g-C ₃ N ₄ pyrolýzou melaminu	41
6.1.2 Syntéza GO Hummersovou metodou	41
6.2 Syntéza kompozitních materiálů.....	42
6.2.1 Syntéza kompozitů CS-C ₃ N ₄ a CS-GO	42
6.2.2 Zavádění nanočástic Cu do kompozitů pomocí tepelné redukce.....	42
6.2.3 Zavádění nanočástic Cu do kompozitů pomocí chemické redukce	43
7. Aplikace připravených kompozitů v heterogenní organické katalýze	44
Výsledky a diskuze.....	45
8. Zabarvení kompozitů	45
9. Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	46
9.1 Kompozity CS-GO-Cu a CS-C ₃ N ₄ -Cu	46
9.1.1 Tepelná redukce; 3 různé molekulové hmotnosti CS	46
9.1.2 Tepelná redukce; variace přidaného CuSO ₄ ·5H ₂ O	47
9.1.3 Chemická redukce; variace přidaného CuSO ₄ ·5H ₂ O	48
10. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	50
10.1 Kompozity CS-GO-Cu a CS-C ₃ N ₄ -Cu	51

10.1.1 Tepelná redukce; 3 různé molekulové hmotnosti CS	51
10.1.2 Tepelná redukce; variace přidaného $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	53
10.1.3 Chemická redukce; variace přidaného $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	54
11. Energiově disperzní spektroskopie (EDS)	57
11.1 Kompozity CS-GO-Cu a CS-C ₃ N ₄ -Cu	57
11.1.1 Tepelná redukce	57
11.1.2 Chemická redukce.....	58
12. Infračervená spektroskopie (IR)	61
13. UPLC-MS (analýza Chan-Lamovy reakce katalyzované vybranými kompozity) .	64
Závěr	70
Summary.....	71
Seznam použité literatury	72

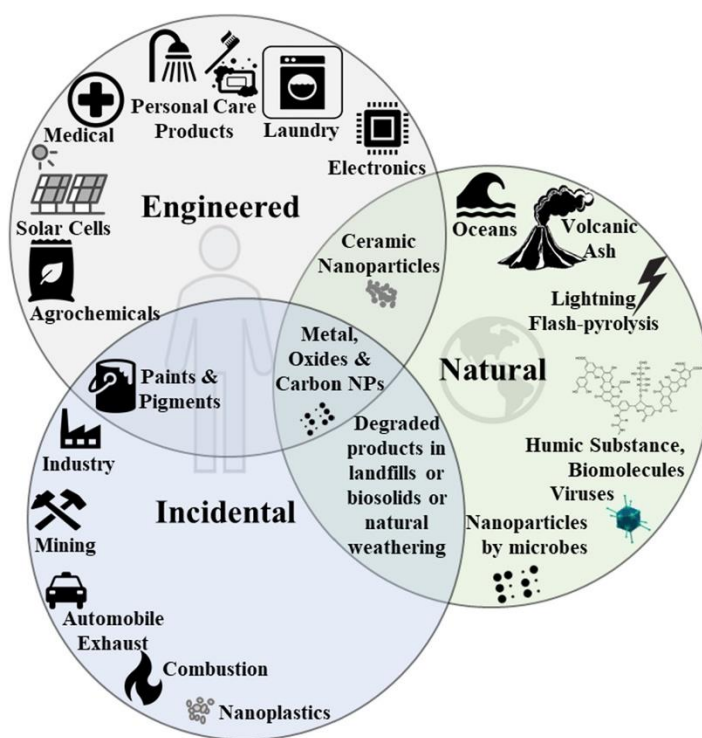
Úvod

Katalýza je v současné době jedno z velice studovaných témat, a to hlavně díky širokým možnostem uplatnění v praxi. Při použití vhodného katalyzátoru lze několikanásobně urychlit různé chemické procesy a také zajistit jejich kvantitativní průběh s nižšími energetickými nároky. Hledání efektivních materiálů, jakožto katalyzátorů, je pak předmětem mnoha výzkumných studií. Zmíněnou problematikou se zabývá i tato práce za použití uhlíkových nanomateriálů pro přípravu katalyticky aktivních kompozitů. Konkrétně se jedná o grafen oxid (dále jako GO) a grafitický nitrid uhlíku (dále jako g-C₃N₄). Derivát grafenu GO má díky svým funkčním skupinám větší reaktivitu a dokáže lépe adsorbovat látky na svém povrchu. V případě g-C₃N₄ se struktura, podobná grafitu, neskládá jen z atomů C, ale její součástí jsou i atomy N, které přispívají k specifickým vlastnostem tohoto materiálu. U obou zmíněných materiálů je možnost modifikace a funkcionalizace jejich struktur velice žádaná za účelem vylepšení jejich vlastností, které mohou kladně přispívat k průběhu katalyzovaných reakcí. Jednou z možností modifikace je právě tvorba kompozitních materiálů, které jsou složeny z více dílčích látek o rozdílných vlastnostech. Příkladem může být použití polymerní látky, která zpravidla slouží pro stabilizaci a zvýšení adsorpčních vlastností kompozitu. Modifikací povrchu uhlíkového substrátu (GO/g-C₃N₄) pomocí polymeru je pak získán kompozitní materiál, do kterého lze dále zavádět např. nanočástice kovů. Cílem této práce je připravit různými metodami kompozity chitosanu (dále jako CS) s GO (resp. g-C₃N₄) a nanočásticemi Cu, jejich charakterizování pomocí vybraných fyzikálně chemických metod a následná interpretace interakcí mezi jednotlivými komponenty. Výsledkem práce je testování připravených kompozitů jako katalyzátorů v organické syntéze, konkrétně na vzorové Chan-Lamově křížové párovací reakci.

Teoretická část

1. Nanomateriály

Nanomateriály, jako specifická skupina materiálů, se nachází všude kolem nás. Oproti klasickým materiálům, které jsme schopni rozlišit jen lidským okem, nám však nanomateriály zůstávají na první pohled skryty. Z jejich názvu pak vychází i definice, podle které nanomateriál dosahuje alespoň v jedné dimenzi rozměru 1 až 100 nm. Jelikož je definice vztažená pouze na rozměr, můžeme na nanomateriály narazit v různých formách a odvětvích. Nanomateriály lze rozdělit do tří kategorií podle způsobu jejich vzniku (*obr. č.1*): náhodné/doprovodné (necílené sekundární produkty průmyslu a dalších procesů lidského původu), syntetické (cíleně připravené lidmi pro další využití) a přírodní nanomateriály (vznikající přírodními jevy a vyskytující se v živých organismech).^{1,2}



Obrázek č.1: Dělení nanomateriálů podle způsobu jejich vzniku²

Přestože se výzkum a popularita nanomateriálů rozmohla teprve během několika posledních desetiletí, jejich využití lidstvem sahá daleko do minulosti, např. už před více než 4500 lety byla využita azbestová vlákna k vyztužení keramiky. Ve starověkém Římě (4. století) byl vyroben slavný Lykurgův pohár, u kterého byly přidány do skla kovové nanočástice zlata. Ty díky svým optickým vlastnostem dokázaly rozptylovat dopadající

světlo a měnit tak barvu poháru v závislosti na pozici světelného zdroje. Z vědeckého pohledu byla interakce kovových nanočástic se světlem zkoumána až v roce 1857 Michaelem Faradayem.³ V roce 1959 pak teoretický fyzik Richard Feynman na své přednášce s názvem “There’s Plenty of Room at the Bottom“ uvedl vizi využití nanomateriálů a nanotechnologií v budoucnu, která se v dnešní době už stala skutečností. Richard Feynman je tak považován za prvního průkopníka v rámci tohoto odvětví.

1.1 Vlastnosti nanomateriálů

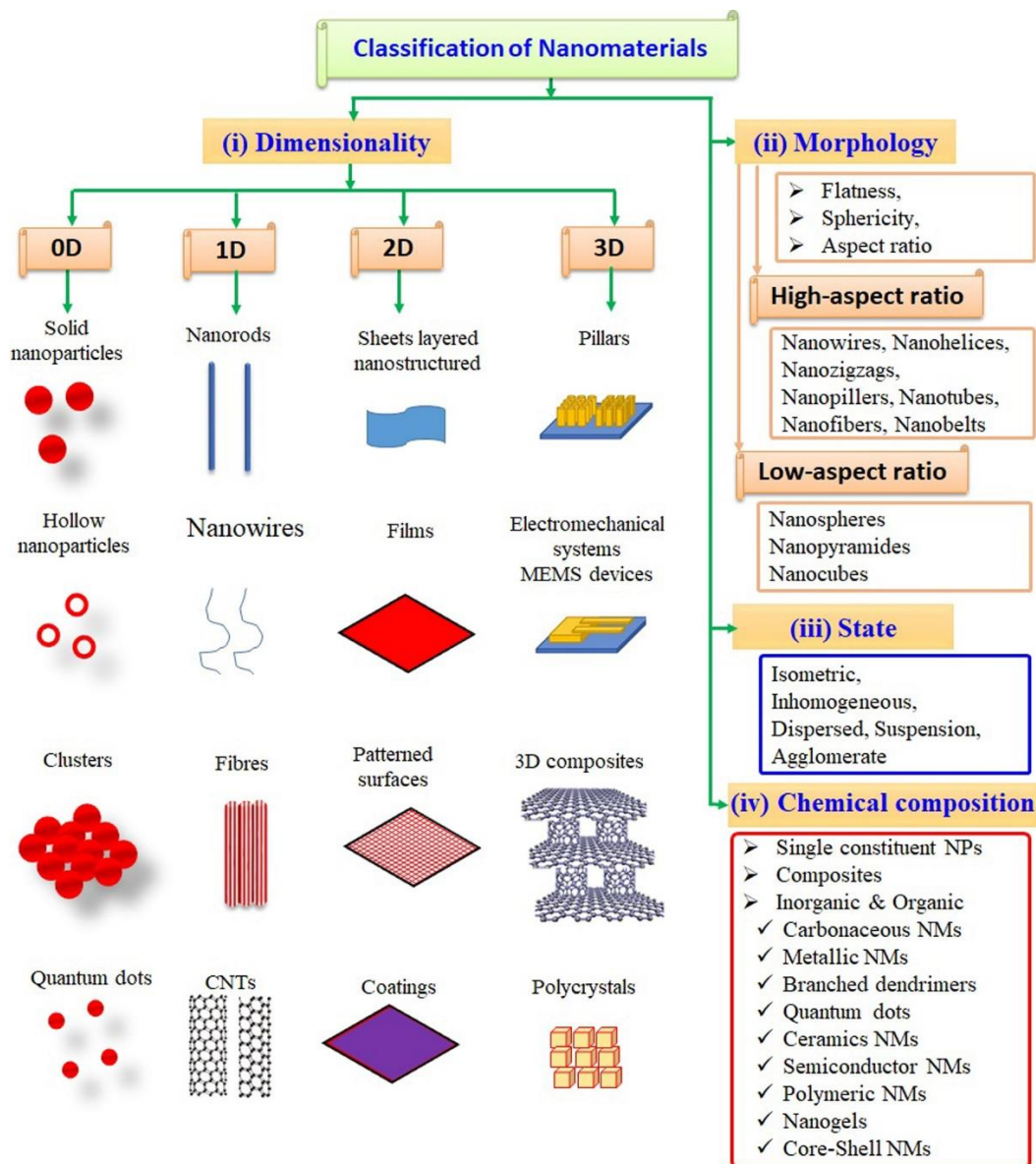
Vlastnosti nanomateriálů se značně liší od vlastností klasických (bulk) materiálů. Ty jsou v tomto případě funkcí především velikosti a se zmenšováním do nanoměřítko je tento efekt daleko výraznější.⁴ Dále mohou být rozděleny na obecné vlastnosti, které mají nanomateriály společné a na specifické vlastnosti dané konkrétním složením a strukturou nanomateriálu.

Do skupiny obecných vlastností nanomateriálů se řadí velikost, tvar a plocha povrchu, kdy se v závislosti na těchto parametrech může značně měnit jejich reaktivita. Plocha povrchu a počet atomů na povrchu materiálu razantně roste při zmenšování do nanoměřítko. Jelikož mohou atomy na povrchu daleko lépe interagovat s okolím a nejsou tak stabilně vázány jako atomy ve vnitřní struktuře, mají nanomateriály daleko větší reaktivitu a lepší adsorpční vlastnosti. Příkladem využití může být adsorpce nanočástic katalyzátoru na povrch 2D vrstvy nanomateriálu, který jednak plní úlohu nosiče a také zajistí rovnoměrné rozptýlení katalyzátoru, což má za následek zvýšení jeho efektivity.⁵

Mezi specifické vlastnosti nanomateriálů se řadí optické, magnetické, antimikrobiální a některé další vlastnosti, které jsou spjaté s již konkrétními typy nanomateriálů. Z optických vlastností lze zmínit jev zvaný povrchová plazmonová rezonance, ke které může docházet např. u kovových nanočástic zlata a stříbra. V závislosti na velikosti, případně tvaru nanočástic, dochází k interakci s elektromagnetickým zářením. Následkem je vychýlení vodivosti elektronů, které dále kmitají jako oscilátor o určité frekvenci, kdy tato frekvence odpovídá frekvenci absorbovaného záření.⁵

1.2 Dělení a klasifikace nanomateriálů

Nanomateriály lze dělit podle několika různých kritérií. V této práci již bylo zmíněno dělení podle způsobu vzniku, u této kapitoly se však budeme zabývat dělením nanomateriálů podle jejich konkrétních vlastností. Dále je tedy možné kategorizovat nanomateriály podle čtyř základních aspektů, do kterých patří: dimenzionalita, morfologie, stav a chemické složení (obr. č.2).⁶



Obrázek č.2: Základní klasifikace nanomateriálů⁶

1.2.1 Dimenzionalita nanomateriálů

Z pohledu dimenzionality lze nanomateriály dělit na 0D, 1D, 2D a 3D, v závislosti na počtu rozměrů, které splňují podmínky nanoměřítko. Obecně každá dimenze materiálu, přesahující nanoměřítko, odpovídá jeho skutečné dimenzionalitě. Pro uvedení příkladů, do 0D nanomateriálů patří sferické nanočástice, atomové klastry a kvantové tečky. 1D nanomateriály mohou být nanotyčinky, nanodrátky, nanovláčna a nanotrubičky. Mezi 2D nanomateriály se řadí tenké filmy, nanoplátky nebo nanopovlaky. V případě 3D nanomateriálů lze říci, že se jedná o makroskopický materiál, který má však svoji vnitřní strukturu tvořenou z nanoobjektů (nanočástic, nanokrystalů apod.). Příkladem mohou být 3D kompozity, polykrystaly, pěny, fullereny a také modifikované 2D nanovrstvy.⁶

1.2.2 Morfologie a uspořádání nanomateriálů

Klasifikace nanomateriálů podle morfologie neboli tvaru zahrnuje kromě popisu plochy a kulovitosti i zkoumání poměru stran. Dále je lze tedy dělit i podle toho, jak velkým poměrem stran daný nanomateriál (nanočástice) disponuje. Vysoký poměr stran zahrnuje materiály se strukturou skládající se z rozdílných délek stran, jako jsou např. nanotrubičky, nanodrátky a nanohelixy. Nízkým poměrem stran se vyznačují materiály, které mají velikost stran stejnou a jedná se především o nanočástice sferické, kubické a pyramidální.⁷

Stav nanomateriálu lze popsat jeho uniformitou a aglomeračním stavem. Uniformitou popisujeme částice v závislosti na tom, zda se v souboru liší velikost a tvar (nehomogenní) nebo zda se jedná o částice se stejnou velikostí a tvarem (izometrické). Podle aglomeračního stavu mohou být nanočástice dispergované (rozptýlené) nebo aglomerované (spojené do větších celků). Aglomeraci nanočástic ovlivňuje hned několik faktorů, jako jsou například elektromagnetické vlastnosti, magnetismus, povrchový náboj, morfologie nanočástic a jejich možná funkcionalizace.^{6,7}

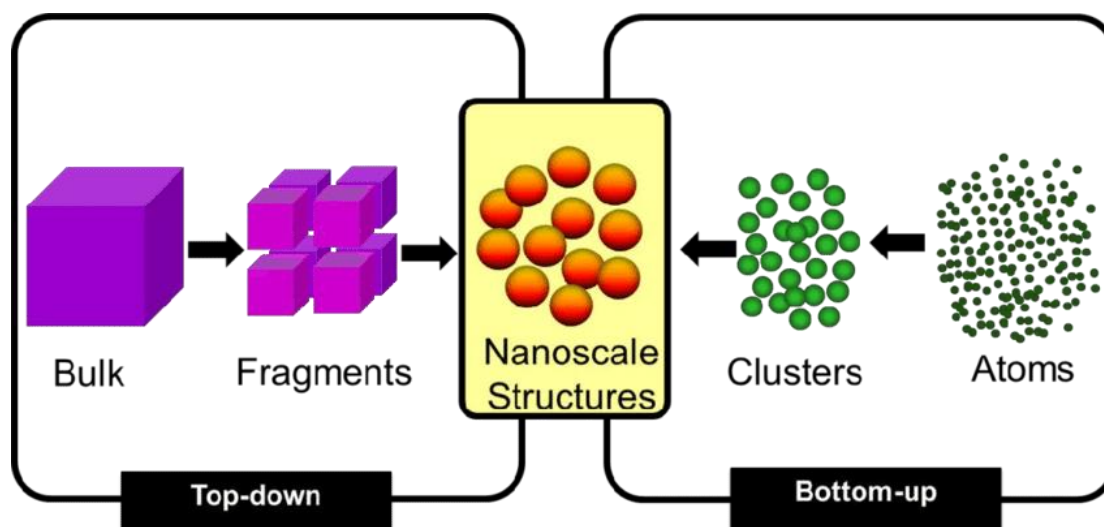
1.2.3 Chemické složení nanomateriálů

Dělit nanomateriály podle chemického složení můžeme hned několika různými způsoby. Je-li nanomateriál tvořen pouze jednou složkou (např. uhlíkové nanomateriály a nanočástice kovů) nebo je tvořen kombinací více různých materiálů, potom se jedná o kompozit (core-shell nanočástice, tenké filmy na povrchu nanomateriálů – např. zoxidování povrchu, kombinace uhlíkových substrátů s nanočásticemi apod.). Dále můžeme dělením popsat nanomateriály přímo podle typu materiálu, kterým jsou tvořeny. Patří sem už dříve zmíněné uhlíkové nanomateriály (grafen, uhlíkové nanotrubičky, uhlíkové nanotečky a fullereny), dále kovové nanomateriály (kovové nanočástice, nanočástice oxidů kovů a bimetalické/trimetalické/... nanočástice), keramické nanomateriály (oxidy, karbidy, fosforečnany a uhličitany kovů nebo metaloidů) a polymerní nanomateriály. Obecně vzato lze dále dělit nanomateriály na kovové nebo nekovové či na organické a anorganické. Zajímavým příkladem spojení anorganických iontů kovů a organických ligandů v oblasti nanomateriálů jsou tzv. kovové organické konstrukce (MOF), které mají unikátní vlastnosti, převážně díky vyskytujícím se dutinám ve struktuře. Využití nalézají např. v katalýze, při separaci plynů, v biomedicíně nebo u elektrochemického skladování a přeměny energie.⁵⁻⁷

1.3 Metody příprav nanomateriálů

V případě syntézy nanomateriálů můžeme použít dva různé přístupy (*obr. č.3*). Dispergační neboli top-down přístup vychází z klasického bulk materiálu, který se pomocí různých fyzikálních metod transformuje (rozděluje a zmenšuje) na nanomateriál. Tento přístup je poměrně jednoduchý na provedení, ale nedají se tímto způsobem připravit extrémně malé nanočástice a není možné dobře docílit konkrétní velikosti a tvaru produktu.^{4,8}

Druhý přístup, kondenzační neboli bottom-up, zahrnuje převážně chemické metody a jedná se o opačný postup než u předchozího případu. Molekuly a atomy mají roli základních stavebních jednotek, kdy se samoskládáním a růstem spojují do větších celků, až za vzniku nanomateriálu. V tomto případě lze u většiny těchto metod ovlivňovat velikost a morfologii produktu.⁸



Obrázek č.3: Schéma top-down a bottom-up metod příprav nanomateriálů⁹

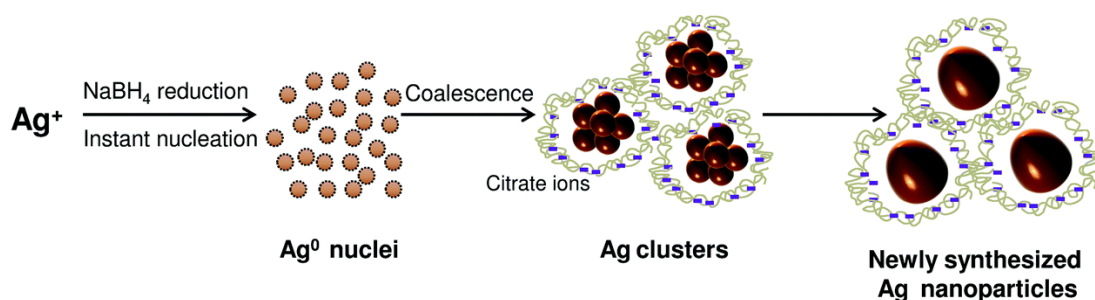
1.3.1 Dispergační (top-down) metody

Nejjednodušší, efektivní a dobře cenově dostupnou metodou v této kategorii je mechanické (kuličkové) mletí.⁸ Mezi další metody patří například laserová ablace (spočívá v působení vysokoenergetického laseru na substrát, kdy z něj dochází k postupnému odpařování substance za následného vzniku nanočástic)⁸ nebo nanolitografie (použití fokusovaného svazku elektromagnetického záření, případně elektronů, k tvoření povrchových nanostruktur na substrátu), kterou lze dále dělit na litografii s použitím masky a na litografii bez použití masky, uskutečňované pomocí skenovací sondy.⁴

1.3.2 Kondenzační (bottom-up) metody

Jak již bylo zmíněno, tyto metody jsou převážně založeny na chemických reakcích, ale zahrnují i některé metody fyzikální. Do této skupiny patří například fyzikální/chemická depozice z par (metody využívající adsorpce prekurzoru na povrch substrátu, kde dochází k chemické reakci za vzniku tenkého filmu)^{4,8}, hydrotermální metody⁸, sol-gel metody^{8,10} a chemické redukce.

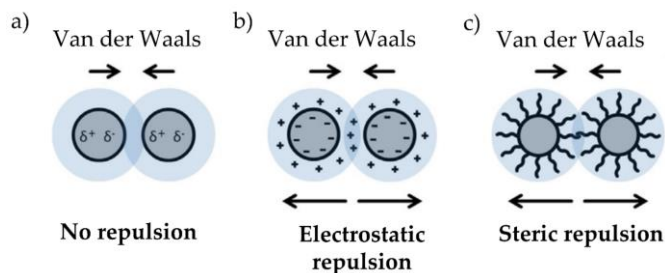
Chemická redukce je nejčastěji využívána pro přípravu nanočástic kovů (*obr. č.4*). Sůl daného kovu je převedena do vodného roztoku, kde po přidání redukčního činidla dochází k růstu a vzniku nanočástic ve formě disperze. Tímto způsobem lze například připravit nanočástice zlata (z HAuCl_4), stříbra (z AgNO_3), mědi (z $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a dalších přechodných kovů, jako je platina, palladium, železo, kobalt, nikl atd. Mezi používaná redukční činidla patří například NaBH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, citrát sodný a redukující sacharidy. Pro zabránění agregace nanočástic v koloidu je ve většině případech nutné použití stabilizátoru (citrát sodný, polymery, povrchově aktivní látky atd.). Výsledný produkt, respektive jeho velikost, tvar a stabilita může být ovlivněna několika faktory, jako je pH, teplota, koncentrace reaktantu, koncentrace a typ redukčního činidla, koncentrace a typ stabilizátoru, druh aniontu prekurzoru a metoda míchání. Nevýhodou je vysoká citlivost reakce na vnější vlivy a změny zmíněných faktorů, což má za následek obtížnou reprodukovatelnost reakcí, případně jejich převedení do většího měřítka. Naopak při cílených změnách a správných kombinacích uvedených proměnných lze dosáhnout konkrétních velikostí a tvarů nanočástic pro další aplikace.^{11–13}



Obrázek č.4: Schéma syntézy nanočástic Ag pomocí chemické redukce¹⁴

1.4 Stabilizace nanomateriálů

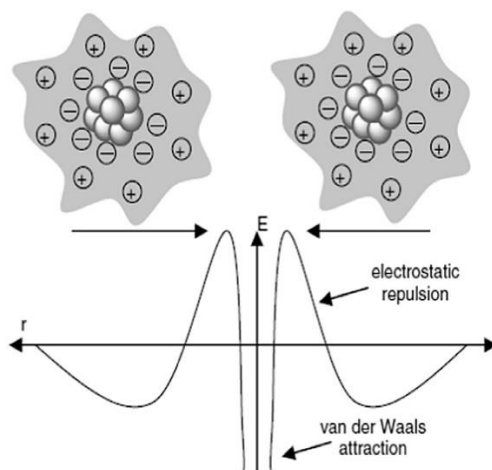
Nanomateriály mají obecně tendenci snižovat svoji velkou povrchovou energii působením přitažlivých Van der Waalsových sil. V případě, že nejsou vhodným způsobem stabilizovány, může docházet k jejich agregaci nebo aglomeraci (*obr. č.5a*), což vede často k negativnímu ovlivnění jejich vlastností a k problémům při následných aplikacích. Formy stabilizace nanomateriálů můžeme rozdělit do dvou hlavních kategorií: elektrostatická stabilizace (*b*) využívající odpudivou interakci mezi ionty stejného náboje a sterická stabilizace (*c*), která pomocí velkých molekul stericky brání nanočásticím, aby se k sobě dostatečně přiblížily a spojily.¹⁵



Obrázek č.5: Schéma stabilizace nanočástic: (a) nestabilizované; (b) stabilizované elektrostatičkou repulzí; (c) stericky stabilizované¹⁶

1.4.1 Elektrostatická stabilizace

Jedná se o formu stabilizace využívající elektrostatičké repulze iontů a lze ji využít převážně pro stabilizaci nanočástic ve vodném prostředí (stabilizace koloidů). Principem je vznik elektrické dvojvrstvy na povrchu nanočástice, kdy následnou interakcí mezi částicemi dochází k elektrostatičké repulzi mezi ionty se stejným nábojem. Zabrání se tak k přiblížení částic na dostatečně malou vzdálenost, kdy by převládly přitažlivé Van der Waalsovy síly a nemůže tedy dojít k agregaci (*obr. č.6*). Potřebné ionty pro stabilizaci jsou získávány z elektrolytu v okolí částice. Tloušťka elektrické dvojvrstvy je tak ovlivněna koncentrací elektrolytu, respektive iontovou silou. Nevýhodou elektrostatičké stabilizace je její postupná ztráta účinnosti při zvyšování koncentrace nanočástic v koloidní soustavě.¹⁵



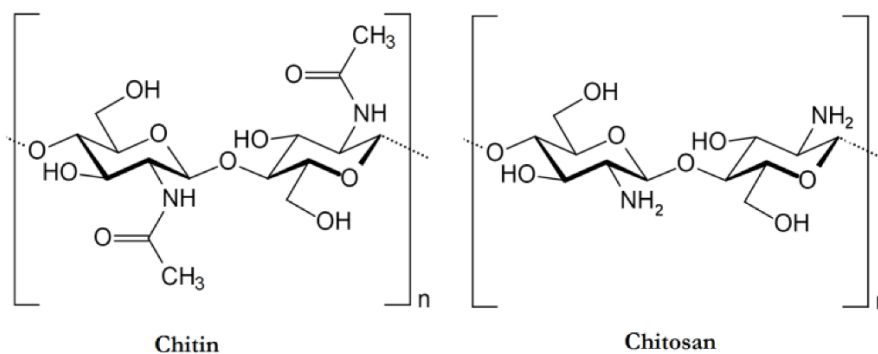
Obrázek č.6: Schéma principu elektrostatičké stabilizace nanočástic¹⁵

1.4.2 Sterická stabilizace

V případě sterické stabilizace je pro zabránění agregace využívána adsorpce polymerů nebo povrchově aktivních látek na povrch nanomateriálů (nanočástic). Dochází tak k tvorbě ochranné bariéry mezi nanočásticemi, která zamezí jejich přiblížení a potlačí se tak přitažlivé Van der Waalsovy síly. Efektivita tohoto způsobu stabilizace se odvíjí od toho, jak dokonale a hustě jsou nanočástice polymerem obaleny, zda je polymer dostatečně silně navázán na jejich povrch a jestli je stabilizační řetězec polymeru dobře rozpustný v používaném rozpouštědle. Důležitá je také optimální koncentrace polymeru, kdy při jejím překročení dochází opět k agregaci nanočástic. Oproti elektrostatické stabilizaci, dosahuje sterická stabilizace vyšší termodynamické stability a je možné ji aplikovat i v nevodných roztocích. Kromě stabilizace mají vybrané polymerní látky schopnost také ovlivňovat růst částic. Polymerní vrstva se může chovat i jako difuzní bariéra, čímž se snižuje distribuce velikostí počátečních zárodků a výsledkem je tvorba monodisperzních nanočástic (o stejné velikosti). Pro sterickou stabilizaci nanomateriálů se z polymerních látek využívá například kyselina polyakrylová (PAA), kyselina polymethakrylová (PMAA), polyethylenglykol (PEG) nebo chitosan (CS).¹⁵

Polysacharid chitosan, jakožto levný, biokompatibilní a biologicky rozložitelný materiál, může dosahovat molárních hmotností od 3800 do 20000 Da. Syntéza probíhá deacetylací chitinu (druhý nejvíce zastoupený biopolymer v přírodě hned po celulóze), který lze získat z biomasy. Mezi chemické vlastnosti chitosanu patří velice špatná rozpustnost ve vodě a v organických rozpouštědlech (lze ho rozpustit v roztoku zředěné kyseliny octové), nízká tepelná stabilita a malá mechanická pevnost. Struktura chitosanu (*obr. č.7*) zahrnuje hydroxylové a aminové funkční skupiny, mezi kterými dochází k tvorbě inter a intramolekulárních vodíkových vazeb. Tyto funkční skupiny jsou taktéž zodpovědné za velmi silné adsorpční vlastnosti chitosanu, co se těžkých kovů týče, kdy dochází k tvorbě stabilních chelátů s ionty Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} nebo Cd^{2+} . Dále dávají funkční skupiny možnost interakce chitosanu s různými nanomateriály, a kromě sterické stabilizace mohou tyto interakce přispívat i k dalším pozitivním efektům. Například na povrchu struktury může docházet k nukleaci nanočástic a přítomná aminová funkční skupina, zaujímající roli donoru elektronů, dokáže stabilizovat nanočástice kovů.¹⁷ Kromě toho vykazuje chitosan i slabé redukční vlastnosti, kdy dokáže kupříkladu zredukovat Cu^{2+} ionty na Cu^+ . Konkrétně však při reakci s kovy převažuje jeho schopnost

tvorby chelátů před redukcí.¹⁸ Významnou roli hraje chitosan i při kombinaci s dalšími nanomateriály při tvorbě nanokompozitů. Lze ho využít jako matrix, který lze vyplnit nanočásticemi nebo jako povlak povrchu nanomateriálu, který je například dále schopný udržet přidané nanočástice kovu na povrchu nanokompozitu.¹⁷



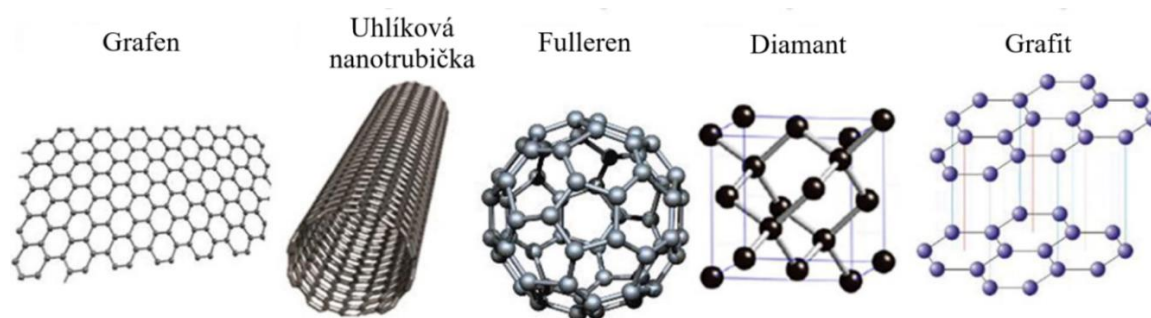
Obrázek č.7: Strukturní vzorce chitinu a chitosanu

2. Materiály na bázi uhlíku

Uhlík je podle hmotnosti 4. nejvíce zastoupený prvek ve vesmíru a 15. v zemské kůře. Jedná se o biogenní nekovový prvek, který je díky své elektronové struktuře schopen tvořit až čtyři silné kovalentní vazby a tím vytvářet molekuly s dalšími prvky nebo i s dalšími atomy uhlíku. Důsledkem je tvorba nespočetného množství různých molekul, které mohou tvořit dlouhé řetězce, případně kruhy. Na této ojedinělé vlastnosti uhlíku je postavena celá organická chemie, která studuje jeho složitější sloučeniny s vodíkem (uhlovodíky) a také sloučeniny s dalšími prvky jako je kyslík, síra, dusík a halogeny. Anorganická chemie se pak zabývá pouze jednoduchými sloučeninami uhlíku, jako jsou například uhličitany, oxid uhličitý nebo oxid uhelnatý. V posledních několika letech se však značně rozrostly studie uhlíku, respektive jeho alotropických modifikací a sloučenin v oblasti nanotechnologií a nanomateriálové chemie.

2.1 Typy uhlíkových (nano)materiálů

Alotropické modifikace uhlíku vznikají díky rozdílným vazbám a interakcím mezi jednotlivými atomy v materiálu (*obr. č.8*), což má za následek různé fyzikálně-chemické vlastnosti napříč alotropy. Mezi nejznámější patří grafit, diamant a amorfní uhlík (bez pravidelné vnitřní struktury, např. saze), s nimiž se můžeme setkat i volně v přírodě. V rámci nanomateriálové chemie a inženýrství byly připraveny další uhlíkové alotropy jako například fullereny, grafen, uhlíkové nanotrubičky, uhlíkové tečky a následně deriváty těchto alotropů. Tyto nové materiály vykazují ojedinělé chemické a fyzikální vlastnosti, mezi které patří velká plocha povrchu, mechanická pevnost, unikátní elektrické vlastnosti a vynikající flexibilita. Díky svým vlastnostem mají širokou škálu různých aplikací. Lze je uplatnit například pro sorpci a separaci plynů, jako součást superkapacitátorů a baterií, dále jako materiály pro konverzi energie, v cílené dopravě léčiv a nebo také jako katalyzátory (případně jejich nosiče) v katalytických reakcích.¹⁹



Obrázek č.8: Struktury vybraných alotropických modifikací uhlíku
(převzato a upraveno)²⁰

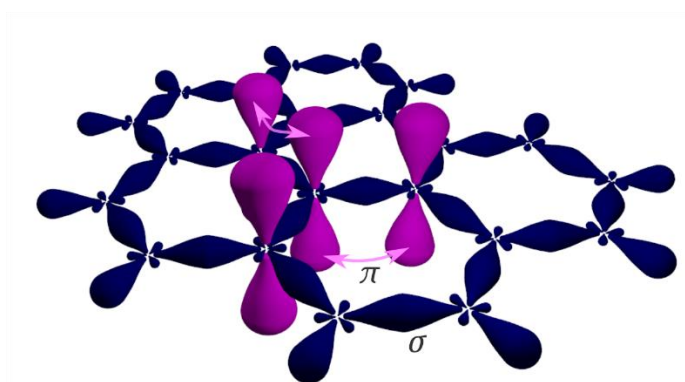
2.1.1 Grafit

Grafit neboli také tuha je za normálních podmínek nejstabilnější forma uhlíku. Atomy C jsou ve struktuře silně vázány kovalentními vazbami do hexagonální mřížky napříč planárními vrstvami (*obr. č.8*). Naproti tomu mezi vrstvami samotnými se projevují pouze slabé Van der Waalsovy síly. Grafit je šedočerný a lesklý materiál, který vykazuje vlastnosti jak kovů, tak nekovů. Z hlediska mechanických vlastností je možné jednotlivé vrstvy atomů různě posouvat mezi sebou samými, případně i dělit (mechanicky stírat). Hybridizace uhlíků sp^2 , a tedy výskyt delokalizovaných π -elektronů, dělá z grafitu skvělý

elektrický vodič (diamant s hybridizací uhlíků sp^3 tuto vlastnost postrádá).²¹ Oproti tomu tepelná vodivost grafitu je v porovnání s diamantem velice malá. Co se týče tepelné stability, v atmosféře obsahující kyslík grafit oxiduje při teplotách nad 700 °C a jeho teplota tání se uvádí nad 3000 °C. V případě chemické stability se jedná o netoxický, špatně rozpustný materiál, který může reagovat pouze za extrémních podmínek se silnými kyselinami.²² Díky své elektrické vodivosti lze grafit využít například při výrobě elektrod, baterií a obloukových lamp.¹⁹ Mezi jeho další aplikace patří výroba žáruvzdorných materiálů, suchých maziv, tužek, moderátoru neutronů v jaderných reaktorech nebo také jako zdroj uhlíku při výrobě oceli či materiál v leteckém průmyslu a při výrobě filtrů na čištění vody. Kromě zmíněných aplikací, lze grafit použít i jako prekurzor pro syntézu uhlíkových nanomateriálů, například grafenu.²³

2.1.2 Grafen

Jedná se o 2D nanomateriál tvořený jednou vrstvou atomů C, které mají stejné uspořádání jako vrstvy u grafitu (*obr. č.8*). Právě z grafitu byl také v roce 2004 grafen poprvé připraven ve studii K. S. Novoselova, A. K. Geima a spolupracovníků, kdy pro jeho přípravu použili metodu mechanické exfoliace (postupné mechanické odtrhávání uhlíkových vrstev grafitu až do získání vrstvy monoatomární).²⁴ Za svůj objev byli zmínění autoři oceněni Nobelovou cenou za fyziku pro rok 2010.



Obrázek č.9: Uspořádání σ a π -vazeb v grafenu

(zdroj: <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>; 26. 11. 2023)

Na fyzikálně-chemické vlastnosti grafenu má značný vliv jeho monovrstevná struktura, která zapříčiňuje unikátní vlastnosti vyzdvihující grafen nad ostatní materiály. Struktura však může být vlivem vybrané metody přípravy a dalšími aspekty různě degenerována a obsahovat defekty, které mohou značně ovlivnit výsledné vlastnosti reálného materiálu.²⁵ Dále zmíněné vlastnosti se tedy budou vztahovat pouze k ideální monovrstvě grafenu. Atomy C jsou v hexagonální mřížce vázány kovalentními σ -vazbami díky překryvu hybridizovaných sp^2 orbitalů. Každý atom má pak na tyto orbitály kolmo orientované orbitály p_z , které umožňují vznik π -vazeb (*obr. č.9*), a tím dochází k delokalizaci elektronů v rámci struktury.²⁶ Díky této chemické struktuře grafen vykazuje extrémně vysokou mobilitu elektronů (více než $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), což je o mnoho více, než je pozorováno v polovodičích nebo kovech. Grafen disponuje také vysokou hodnotou teoretické plochy povrchu ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), vynikající tepelnou vodivostí ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) a velmi vysokou průhledností (propustnost světla až 98 %).²⁷ Za zmínku stojí i mechanické vlastnosti grafenu, kdy se v případě jeho monovrstvy bez defektů jedná o nejpevnější materiál, jaký byl kdy testován. Pevnost a tuhost si materiál zachovává i při vyšších hustotách defektů sp^3 ve struktuře, avšak u pevnosti v lomu může docházet k výraznějšímu snížení oproti grafenu bez defektů.²⁸

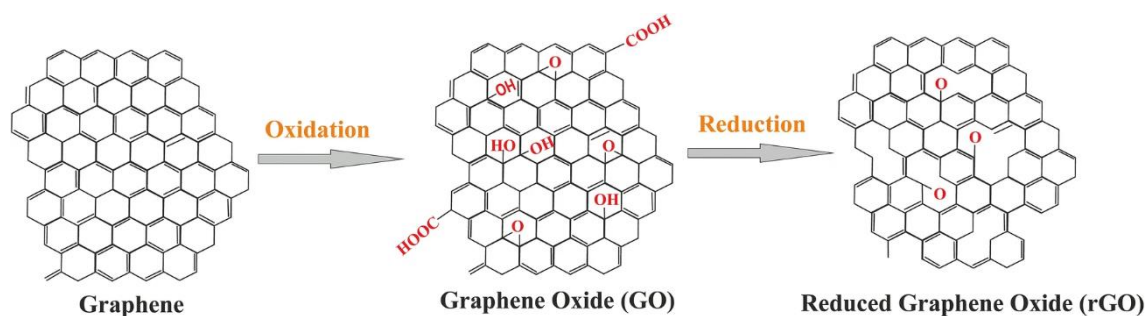
Co se týká možností přípravy grafenu, existuje v současné době kromě původní mechanické exfoliace hned několik dalších a efektivnějších metod. Mezi dispergační metody, využívající jako prekurzor grafit, se dále řadí chemická exfoliace, elektrochemická exfoliace a exfoliace v kapalně fázi. V případě chemické exfoliace dochází k oslabení Van der Waalsových sil mezi vrstvami grafitu, které se od sebe vzdalují vlivem působení redukčních rozpouštědel nebo případně vlivem oxidace. U elektrochemické exfoliace je aplikováno fixní napětí na grafitové elektrody, které dále oslabuje Van der Waalsovy síly a opět dochází k separaci jednotlivých vrstev grafenu. Metoda, kterou lze použít i pro komerční výrobu grafenu ve větším měřítku, je exfoliace v kapalně fázi. V tomto případě je grafit zpracováván jednoduchým principem vysokosmykového míchání nebo sonikace za vzniku výsledného produktu. Grafen lze připravit i pomocí kondenzačních metod, jako je například epitaxní růst a chemická depozice par (CVD). Princip epitaxního růstu spočívá ve využití uhlíkového substrátu, jako je např. karbid křemíku (SiC), kdy Si vykazuje vyšší tlak nasycených par než atomy C. Žiháním substrátu pak dochází k desorpci atomů Si z povrchu, na kterém dochází

k segregaci atomů C a následnému růstu grafenu. CVD pak využívá plynných prekurzorů obsahujících C (např. CH₄), který se deponuje na kovové/dielektrické povrchy.²⁹

2.1.3 Grafen oxid (GO) a redukovaný grafen oxid (rGO)

Přestože grafen samotný disponuje mnoha zmíněnými pozitivními vlastnostmi, najdou se i vlastnosti, které mohou omezovat jeho zpracování a aplikovatelnost. Mezi jeho negativa patří špatná rozpustnost ve vodě a chybějící zakázaný pás, co se elektrických vlastností týče. S řešením některých z těchto problémů mohou pomoci deriváty grafenu, mezi které patří grafen oxid (GO) a redukovaný grafen oxid (rGO).³⁰

Grafen oxid je strukturou podobný grafenu, liší se však přítomností funkčních skupin obsahujících kyslík – hydroxylových, karboxylových, epoxidových a karbonylových (*obr. č. 10*). Dochází tak k narušení původní sp² struktury grafenu, kdy atomy C s vazbou na některou ze zmíněných funkčních skupin nabývají hybridizace typu sp³. Tento jev se následně projevuje hned do několika různých fyzikálně-chemických vlastností GO, kterými se liší od grafenu. Tloušťka 2D vrstvy GO se pohybuje mezi 1 až 1,4 nm, což je znatelně více oproti vrstvě grafenu, která může dosahovat přibližně 0,35 nm.³¹ Přítomnost funkčních skupin způsobuje hydrofilitu GO, díky které se snadněji disperguje v polárních rozpouštědlech (zejména ve vodě) a dále přispívá k větší reaktivitě. Otevírají se tak možnosti modifikace a funkcionalizace za tvorby různých materiálů na bázi GO. Je důležité zmínit, že většina zmíněných vlastností je přímo závislá na míře oxidace, která se může lišit v závislosti na vybrané metodě přípravy GO. Dalším příkladem rozdílné vlastnosti GO může být elektrická vodivost, kdy se klasifikuje, oproti vysoce vodivému grafenu, jako elektrický izolant. Jak již bylo zmíněno, vodivost ve struktuře grafenu zajišťovala dokonalá struktura s hybridizací typu sp². Postupným přidáváním funkčních skupin přibývá ve struktuře typ sp³ a tím se vodivost značně snižuje. Řešení tohoto problému nabízí např. rGO.^{30,32}



Obrázek č.10: Struktura grafenu, GO a rGO³³

Redukovaný grafen oxid, jak z názvu vyplývá, je redukovaná forma GO. Struktura je ochuzena o většinu funkčních skupin (*obr. č.10*), kdy dochází k obnově hybridizace C zpět na typ sp^2 a dělá tak rGO více podobný grafenu. Co se fyzikálně-chemických vlastností týče, zaujímá tento materiál místo na pomezí GO a samotného grafenu. Zachovává si poměrně dobrou dispergovatelnost a zároveň nabývá zpět elektrické vodivosti, která je podobná grafenu. Vlastnosti, podobně jako u GO, závisí na počtu zbývajících funkčních skupin, respektive na stupni redukce a také na vybrané metodě přípravy.³²

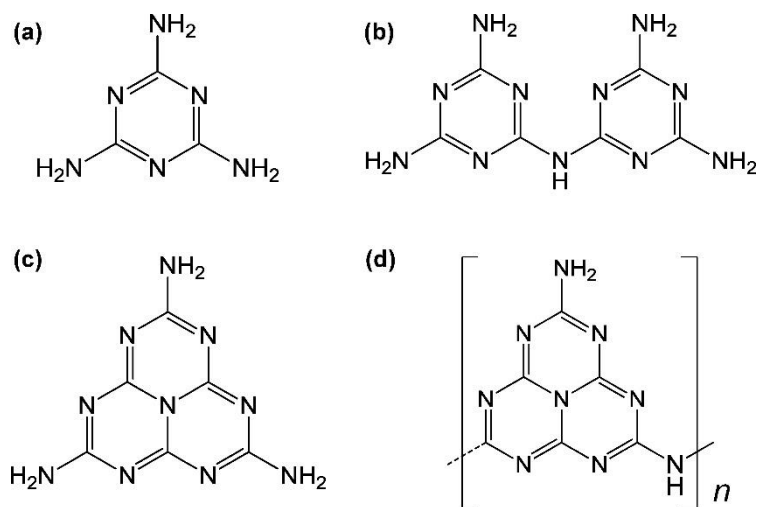
Pro syntézu GO lze využít hned několika různých metod, mezi které patří například Brodieho, Staudenmaierova nebo Hummersova. Ve všech případech je jako prekurzor využíván grafit, který se nechá reagovat se silnými oxidačními činidly a kyselinami. Vzniká tak oxid grafitu, ze kterého lze pomocí chemické exfoliace získat GO, podobně jako grafen z grafitu. Brodieho metoda využívá pro oxidaci grafitu kombinaci $KClO_3$ s HNO_3 a jedná se o úplně první metodu přípravy oxidu grafitu, která se datuje do roku 1859. Stejnou kombinaci využívá i metoda Staudenmaierova (1898), která však syntézu zjednodušila a zefektivnila. V dnešní době se pro syntézu GO nejčastěji používá metoda Hummersova (1958), která spočívá v použití oxidovadel $KMnO_4$, H_2SO_4 a $NaNO_3$. Hummersova metoda je oproti předchozím dvěma efektivnější a bezpečnější. Ve všech případech většinou nevzniká jako produkt pouze jednovrstevný GO, ale převážně bude obsahovat vrstev více. Při syntézách také dochází ke vzniku nežádoucích toxických plynů, jako NO_2 , N_2O_2 nebo ClO_2 (výbušný) a v případě Hummersovy metody mohou vznikat také výbušné manganistany. Z těchto důvodů byly zkoumány modifikace a vylepšení Hummersovy metody, aby se zamezilo vzniku nežádoucích vedlejších produktů. Příkladem může být použití H_3PO_4 společně s H_2SO_4 , čímž se zamezí velké exotermní reakci, která vzniká při klasické metodě. Kromě toho má

tato změna vliv také na výsledný produkt, kdy vzniká více oxidovaný GO. Další modifikace spočívá například v použití slabších oxidačních činidel (K_2FeO_4) místo $KMnO_4$, kterou se zamezí vzniku výbušných manganistanů.^{34,35}

Příprava rGO spočívá ve využití GO jako prekurzoru. Přítomné funkční skupiny obsahující kyslík mohou být redukovány pomocí chemické nebo tepelné redukce, mikrovln, elektrochemickou redukcí, redukcí vyvolanou zářením a pomocí dalších metod. Při chemické redukcí je exfoliovaný GO převeden do kapalné disperze, ke které je následně přidáno redukční činidlo. Jako redukční činidlo může být použit například N_2H_4 , HI, kyselina askorbová nebo $NaBH_4$, který silně redukuje karbonylové skupiny (při kombinaci $NaBH_4$ s H_2SO_4 , jako dehydratačního činidla, je redukce GO ještě efektivnější). Tepelná redukce využívá žhánání při vysokých teplotách, kdy dochází k uvolňování kyslíku ve formě plynů CO nebo CO_2 . Avšak pro dosažení vysoce kvalitního rGO je nutné použít teploty až kolem $1100\text{ }^\circ\text{C}$.^{30,32}

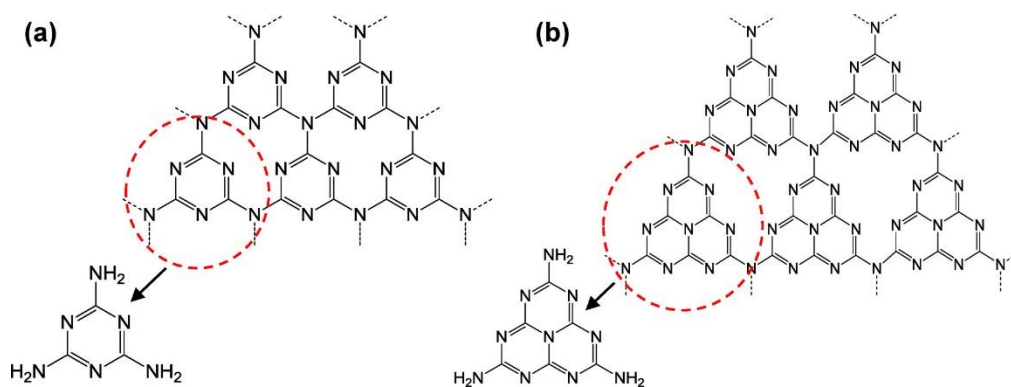
2.1.4 Grafitický nitrid uhlíku ($g-C_3N_4$)

Grafitický nitrid uhlíku lze popsat jako analog grafenu, který je ve své polymerní struktuře obohacen o atomy dusíku. Podobně jako grafen může $g-C_3N_4$ tvořit vrstvy, které lze dále transformovat do nanotrubiček, kvantových teček apod. V posledních letech značně vzrostl zájem o tento materiál převážně v oblasti fotokatalýzy, jelikož disponuje řadou užitečných vlastností a jejich dobrou kombinací pro tento směr výzkumu.³⁶



Obrázek č.11: (a) melamin, (b) melam, (c) melem, (d) melon³⁷

Z historického hlediska vývoj g-C₃N₄ a jeho prekurzorů sahá až do roku 1834, kdy Liebig objevil melamin, melam, melem a melon (*obr. č. 11*).³⁸ Jedná se o sloučeniny na bázi heptazinu a triazinu. Přes brzký objev nitridu uhlíku nebyl jeho výzkum po dlouhou dobu posunut dále z důvodu jeho inertnosti. Až v roce 1996 se výzkum obnovil díky objevu Tetera a Hemleyho, kdy se při studiu kompaktní fáze sp³ hybridizovaného β-C₃N₄ ukázala vysoká tuhost a odolnost materiálu, která mohla být stejně dobrá a možná i lepší než u diamantu. Teter taktéž popsal, že C₃N₄ má celkem 7 různých fází (α-C₃N₄, β-C₃N₄, kubický C₃N₄, pseudokubický C₃N₄, g-h-triazin, g-otriazin a g-h-heptazin).³⁹ Dále v roce 2009 objevil Wang a jeho spolupracovníci důležitou vlastnost g-C₃N₄, a to jeho využití jako fotokatalyzátoru pro rozklad vody za vývoje vodíku.⁴⁰

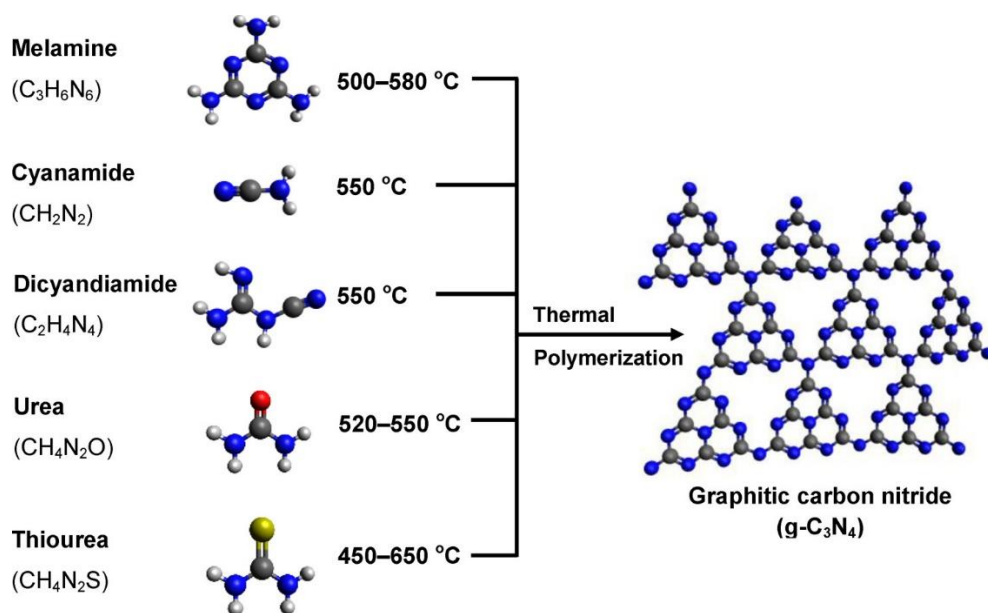


Obrázek č.12: (a) triazin, (b) tri-s-triazin/heptazin³⁷

Struktura alotropů g-C₃N₄ je složena ze základních triazinových (C₃N₃) nebo tri-s-triazinových/heptazinových (C₆N₇) kruhů (*obr. č.12*). Energeticky stabilnější ze všech fází g-C₃N₄ se podle DFT výpočtů jeví polymerní struktura tvořená tri-s-triazinovými kruhy (odpovídající melemu).³⁷ Stejně jako u grafenu se struktura g-C₃N₄ skládá z π-konjugované vrstvy sp² hybridizovaných atomů uhlíku, které jsou doplněny atomy N o stejné hybridizaci. Atomy C a N jsou ve struktuře spojeny pevnými kovalentními vazbami v rámci jedné vrstvy a v případě výskytu více vrstev nad sebou lze zaznamenat slabé Van der Waalsovy síly, podobně jako v případě vrstev grafenu (grafitu). Oproti grafenu se však g-C₃N₄ vyznačuje svými polovodičovými vlastnostmi, za které je zodpovědný volný elektronový pár na atomech N, k jehož stabilitě přispívají π-vazby ve struktuře. Jedná se tedy o polovodič typu n s energií zakázaného pásu 2,7 eV, která odpovídá energii elektromagnetického záření z viditelného spektra o vlnové délce 460 nm (teoreticky lze efektivněji využít sluneční záření oproti např. polovodiči TiO₂ s absorpcí světla v UV oblasti).^{36,41} Mezi další fyzikálně-chemické vlastnosti g-C₃N₄ patří

vysoká tepelná stabilita až 600 °C na vzduchu, kdy dochází k rozkladu a vypařování fragmentů až při teplotě 630 °C. Jedná se tak o jeden z tepelně nejstabilnějších organických materiálů. Z hlediska chemické stability je g-C₃N₄ podobný grafitu, kdy van der Waalsovy interakce mezi jednotlivými vrstvami zapříčiňují velice špatnou rozpustnost (nebyla pozorována rozpustnost nebo reaktivita v konvenčních rozpouštědlech, alkoholech, DMF, THF, diethyletheru ani toluenu). Stabilitu vykazuje i vůči kyselinám a bázím, kde podstupuje reakci jen v případě alkalického tavení (reakce s hydroxidy alkalických kovů za vysoké teploty) nebo se silnými koncentrovanými kyselinami. Některé vlastnosti, jako specifická plocha povrchu, porozita, krystalinita a přítomnost defektů v g-C₃N₄, se dále odvíjí od způsobu přípravy a lze je ovlivnit (společně i s energií zakázaného pásu) modifikací g-C₃N₄, například dopováním dalších prvků (B, F, S, atd.) do struktury.⁴²

Existuje hned několik metod přípravy g-C₃N₄. Mezi nejznámější patří pyrolýza prekurzorů bohatých na N (hlavní způsob syntézy po objevu Wanga), ale lze využít i dalších metod, jako například využití šablon (nanocasting) nebo pomocí supramolekulárního předsestavení. V případě pyrolýzy se jedná o poměrně levnou a jednoduchou metodu za použití prekurzorů jako je melamin, močovina, thiomčovina, kyanamid nebo dikyanamid (*obr. č.13*).⁴¹ Používaná teplota se pohybuje mezi 450 až 600 °C, kdy při aplikaci vyšších teplot po delší čas bylo pozorováno vylepšení stupně polykondenzace a polymerizace produktu, krystalinity a zvětšení specifické plochy povrchu.³⁷ Dále může být použito více postupů jak připravit monovrstevný g-C₃N₄ z jeho vícevrstvé formy a dále zvýšit specifickou plochu povrchu, která v případě ideální monovrstvy může teoreticky dosáhnout hodnoty až 2500 m²·g⁻¹ (g-C₃N₄ připravený např. pyrolýzou má specifickou plochu povrchu většinou méně než 10 m²·g⁻¹). Do těchto metod se řadí chemická exfoliace (využití silných kyselin: H₂SO₄, HNO₃ nebo HCl), exfoliace pomocí ultrazvuku, mikrovln nebo tepelná exfoliace. Prakticky se však specifická plocha povrchu exfoliovaného g-C₃N₄ pomocí zmíněných metod pohybuje maximálně okolo 380 m²·g⁻¹.⁴¹



Obrázek č.13: Schématická ilustrace syntézy $g-C_3N_4$ z různých prekurzorů bohatých na N^{37}

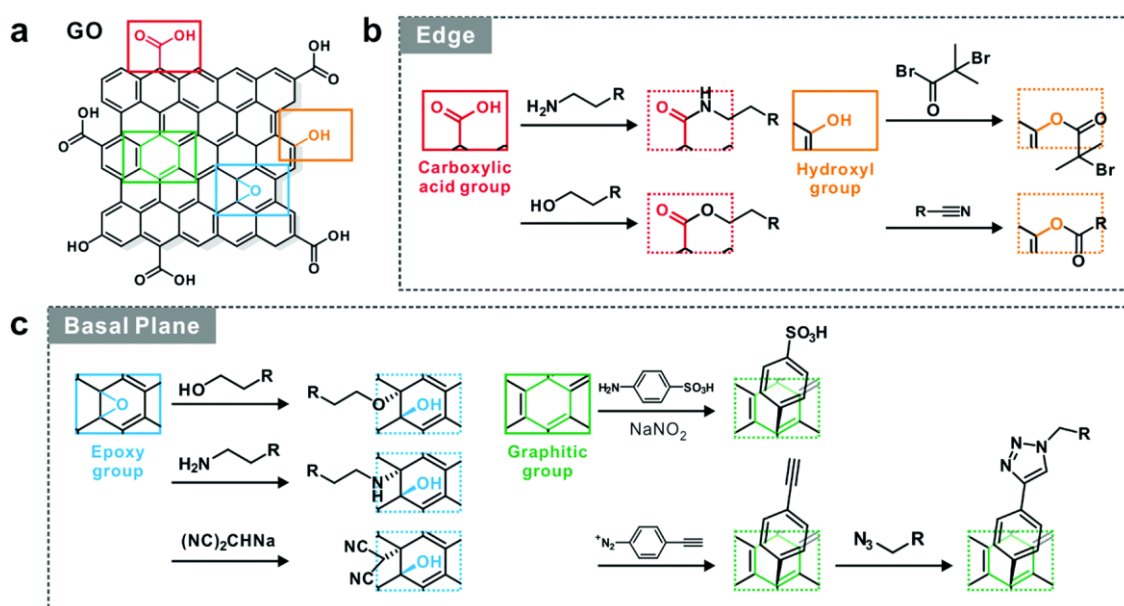
2.2 Modifikace uhlíkových substrátů

Modifikace nebo funkcionalizace nanomateriálů obecně spočívá v úpravách jejich povrchu (případně samotné struktury) za účelem změny fyzikálně-chemických vlastností pro konkrétní aplikace. Příkladem může být ovlivnění dispergovatelnosti, koloidní stability, katalytické aktivity, biokompatibility, hydrofobicity a hydrofility nebo elektrických a mnoha dalších vlastností. Modifikace nanomateriálů lze dále dělit do dvou skupin, podle způsobu interakce substrátu s modifikující látkou na kovalentní a nekovalentní.⁴³ Oba typy interakcí lze využít k mnoha různým modifikacím GO i $g-C_3N_4$.^{44,45}

2.2.1 Kovalentní modifikace

Jedná se o způsoby modifikace založené na přichycení modifikující látky na povrch substrátu pomocí kovalentní vazby. V případě vázaných látek se může jednat o biomolekuly, polymery, malé organické molekuly nebo i anorganické materiály. Tento typ interakce lze využít k modifikaci například nanočástic oxidů kovů, GO, uhlíkových nanotrubiček a dalších běžných nanomateriálů.⁴³

V případě GO dochází ke vzniku kovalentních vazeb mezi funkčními skupinami obsahující kyslík, které jsou na povrchu, a modifikační látkou (v některých případech se může vázat i na atomy C tvořících základní vrstvu) (obr. č.14). Povrchové funkční skupiny mohou vstupovat do běžných chemických reakcí, jako acylace karboxylů, otevírání epoxidových kruhů, isokyanace, diazotace nebo adice. Hydroxylové skupiny GO reagují především kondenzačními reakcemi s amino, acyl a isokyanovými kyselinami. Také se mohou chovat jako nukleofily a reagovat s ketony. Epoxidové skupiny GO jsou nestabilní a snadno podléhají reakci nukleofilnímu otevření kruhu s amino nebo thio skupinami (vznik hydroxylových skupiny za kyselých podmínek a v případě zásaditých dochází k nukleofilní substituci). Karboxylové skupiny GO jsou vysoce reaktivní a mohou podléhat acylaci s SOCl_2 , esterifikaci s alkoholy nebo aminaci. Konkrétně reakcí s SOCl_2 a malými molekulami obsahující dvě a více amino skupin dochází k aktivaci GO, na který lze poté pomocí nukleofilních reakcí navázat pomocí kovalentních vazeb další funkční skupiny.⁴⁴ Příkladem může být modifikace GO pomocí chitosanu, kdy dochází k tvorbě amidových vazeb mezi karboxylovými (GO) a aminovými skupinami (CS).¹⁷



Obrázek č.14: (a) schéma funkčních skupin GO, (b) příklady funkcionalizace karboxylových a hydroxylových skupin, (c) příklady funkcionalizace epoxidových skupin a základní uhlíkové vrstvy GO⁴⁶

Kovalentní modifikace $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zahrnuje například oxidaci/karboxylaci, amidaci, sulfonaci, fosforylaci nebo zavádění polymeru. Oxidační reakce spočívají v zavedení

karboxylové nebo hydroxylové skupiny kovalentní vazbou na povrch g-C₃N₄ nebo i samotného kyslíku přímo do základní struktury (dopování). Amidaci lze uskutečnit na g-C₃N₄ obsahující vlivem defektů -NH₂ skupiny, které mohou dále reagovat se sloučeninami obsahující karboxylovou skupinu. Sulfonací g-C₃N₄, pomocí chlorsulfonové kyseliny lze docílit vzniku produktu s kyselými vlastnostmi a katalytickým potenciálem pro spoustu chemických reakcí. Při kovalentním spojování g-C₃N₄ s polymery mohou být využity dva přístupy. Prvním je polymerace monomerů přímo na povrchu g-C₃N₄ a druhý přístup využívá předpřipraveného polymeru, který se svými koncovými skupinami uchycuje na reaktivní funkční skupiny substrátu. Mezi vylepšené vlastnosti polymerem modifikovaného g-C₃N₄ patří například lepší vodivost a dispergovatelnost.⁴⁵

2.2.2 Nekovalentní modifikace

Jak z názvu vypovídá, nekovalentní modifikace narozdíl od kovalentní, nevyužívá k udržení modifikující látky na substrátu kovalentních vazeb. V tomto případě se může jednat o působení více různých interakcí, jako jsou slabé Van der Waalsovy síly, vodíkové vazby, elektrostatické interakce, π - π interakce nebo donor-akceptorové vazby. Menší energie nekovalentních interakcí oproti kovalentním má za následek kinetickou nestabilitu modifikací, jejíž důsledkem je možná reversibilita např. vlivem změny pH nebo teploty. Avšak při rozložení nekovalentních interakcí na větší povrch se mohou silou vyrovnat i některým kovalentním vazbám. Výhodou nekovalentních interakcí při modifikaci uhlíkových 2D materiálů může být zachování hybridizace C sp² ve struktuře za současného příspěvku nových vlastností.⁴³

GO disponuje velice silnými π - π interakcemi (grafen a rGO ještě silnějšími), díky kterým dokáže vázat polymery s aromatickými kruhy (využití např. při čištění vod od barviv a polutantů). Vodíkové vazby mohou snadno vznikat mezi funkčními skupinami GO a molekulami obsahující funkční skupiny s kyslíkem nebo amino skupinou (např. u polymerů: CS, PEI, PVA nebo PVP).⁴⁴ Kombinace GO s chitosanem zahrnuje kromě kovalentních interakcí i interakce nekovalentní. V případě smísení obou materiálů v disperzním prostředí dochází k působení elektrostatických interakcí mezi záporně nabitým povrchem GO a polykationtovým CS a také k vzniku vodíkových vazeb. Mezi

další vlastnosti takto modifikovaného GO patří vylepšená biokompatibilita, adsorpční kapacita, elektrická vodivost, případně i vylepšené mechanické a optické vlastnosti.^{47,48}

Možnosti nekovalentní modifikace g-C₃N₄ zahrnují elektrostatické interakce, intermolekulární interakce, fyzikální interakce a stejně jako u GO silné π - π interakce. Tento způsob modifikace g-C₃N₄ nabízí úpravu jeho vlastností za současného neporušení jeho primární struktury. Jedná o důležitý a v podstatě nepoužívanější směr přípravy funkcionalizovaného g-C₃N₄.⁴⁵ Při modifikaci g-C₃N₄ chitosanem dochází mezi jejich povrchovými funkčními skupinami ke vzniku vodíkových vazeb, které dokáží díky svému velkému počtu silně vázat oba materiály. Mezi vylepšené vlastnosti takto upraveného g-C₃N₄ patří zvětšení specifického povrchu, hydrofilního charakteru, tvorba nanovrstev, rozšířená schopnost zachycovat světlo a tvorba terminálních adsorpčních vazeb.⁴⁹

2.3 Depozice nanočástic kovů na 2D C-substráty

Specifický typ modifikace uhlíkových nanomateriálů je tvorba kompozitů s nanočásticemi kovů. Tyto materiály přináší možnost spojení již dříve popisovaných vlastností grafenu, GO a g-C₃N₄ se specifickými vlastnostmi daných nanočástic a překonání nevýhod, kterými mohou trpět tyto materiály jako samotné. Co se týče interakce mezi nanočásticemi kovů a uhlíkovými materiály, vyskytovat se mohou kovalentní i nekovalentní. Samotné nanočástice lze se substrátem spojit dvěma způsoby. První možnost je smísení již předem připravených nanočástic kovu se substrátem v kapalném prostředí, kdy díky dostatečně silným interakcím dochází k tvorbě kompozitu. Druhá možnost zahrnuje použití prekurzoru soli kovu, která se opět smísí v kapalném prostředí s uhlíkovým substrátem, kdy následně např. pomocí chemické redukce dochází k tvorbě nanočástic přímo na povrchu substrátu.^{45,50,51}

2.3.1 Interakce nanočástic kovů s GO (rGO)

Kombinace GO s nanočásticemi kovů přináší hned dva vzájemně působící stabilizační efekty. V případě GO dochází při depozici nanočástic na jednotlivé vrstvy k prevenci

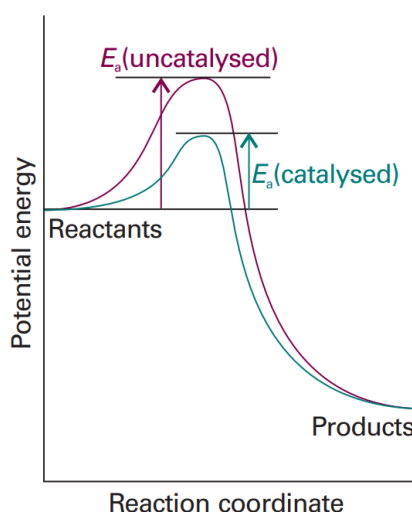
jejich vzájemného spojování a umožní tak zachování 2D struktury. Nanočástice pak dokáží využít vrstvy GO pro nukleaci a uchycení, čímž se zabrání možnosti jejich agregace, ke které může docházet v případě jejich volného výskytu v disperzi. Mezi velice často používané patří nanočástice vzácných kovů (Au/Ag), které disponují unikátními optickými, elektronickými, magnetickými i katalytickými vlastnostmi. Ve spojení s GO dochází k zachování vlastností nanočástic obohacené o vlastnosti substrátu. Častým případem je, že při zavádění nanočástic kovů na GO pomocí redukce ze solí dochází i k současné redukci GO a vzniká tak kompozit rGO s kovovými nanočásticemi.⁵⁰

2.3.2 Interakce nanočástic kovů s g-C₃N₄

Kompozity g-C₃N₄ s nanočásticemi kovů mají mnohé společného jako v případě použití 2D grafenových substrátů. Mezi hlavní rozdíly patří přítomnost N ve struktuře g-C₃N₄, který otevírá možnosti další interakce s ionty přechodných kovů. Příkladem může být koordinace iontů Ag⁺ na atomy N g-C₃N₄, jejichž následnou redukcí se docílí vzniku nanočástic Ag.⁵² Z hlediska polovodičové povahy g-C₃N₄ dochází při spojení s kovovými nanočásticemi k tvorbě heterojunkčního přechodu, který značně ovlivňuje vlastnosti kompozitu při aplikaci ve fotokatalýze a zintenzivnění přenosu a separace fotogenerovaného náboje.^{53,54}

3. Heterogenní katalýza

Katalytické procesy tvoří velkou část chemie a jsou využívány ve většině průmyslových syntéz. Katalýza využívá méně energeticky náročných cest pro uskutečnění reakce a ovlivňuje tak i její rychlost (*obr. č.15*). Zároveň nemá vliv na termodynamickou rovnováhu reakce, tedy než dojde k jejímu ustálení. Katalyzátor poskytuje aktivní místa na svém povrchu, kterých využívají reaktanty k efektivnější přeměně na produkty, zatímco katalyzátor samotný není při reakci spotřebováván. Heterogenní katalýza spočívá v použití katalyzátoru, který se liší svým skupenským stavem od reakční směsi. Nejběžnější případ je kombinace pevného katalyzátoru s kapalnou/plynnou reakční směsí, kdy k reakci dochází na rozhraní fází. Výhodou heterogenní katalýzy od homogenní (katalyzátor i reakční směs o stejném skupenství) je především jednodušší možnost separace katalyzátoru od výsledného produktu.^{55,56}



Obrázek č.15: Schéma katalyzované a nekatalyzované reakce⁵⁶

Jak již bylo zmíněno, heterogenní katalýza využívá pro uskutečnění chemické reakce přechod mezi pevnou fází katalyzátoru a rozdílnou fází reaktantu. Princip spočívá v uchycení molekuly reaktantu, nejčastěji chemisorpcí, na povrch katalyzátoru (ideálně na aktivním místě, ale není to pravidlem). Adsorpční vlastnosti katalyzátoru se dále odvíjí od velikosti jeho specifického povrchu, kdy se s jeho zvyšující hodnotou dokáže navázat větší množství molekul reaktantu. Kinetiku heterogenně katalyzovaných reakcí lze popsat následujícími rovnicemi.^{56,57}

Začátek reakce zahrnuje adsorpci reaktantu A (pro zjednodušení bude popsána reakce přeměny pouze jednoho reaktantu) na volné aktivní místo povrchu katalyzátoru L_V . Rychlost této reakce je definována rychlostními konstantami k_1 a k_2 (sorpce/desorpce):



Rovnovážná konstanta adsorpce (K_{ads}) je definována jako podíl koncentrace (resp. aktivity) adsorbovaného reaktantu A na aktivních místech (c_{AL}) a koncentracemi volného reaktantu A (c_A) a zbývajících volných aktivních míst (c_{L_V}):

$$K_{ads} = \frac{c_{AL}}{c_A c_{L_V}} \quad (2)$$

Důležitou veličinou pro popis adsorpce je stupeň pokrytí povrchu katalyzátoru reaktantem (θ), který lze definovat jako podíl koncentrace obsazených aktivních míst (c_{AL}) a celkového množství aktivních míst katalyzátoru (c_{L_C}):

$$\theta = \frac{c_{AL}}{c_{L_C}} = \frac{K_{ads} c_A}{1 + K_{ads} c_A} \quad (3)$$

Dalším krokem heterogenně katalyzované reakce je vznik produktu P z adsorbovaného reaktantu AL z rovnice (1). Kinetiku této reakce definuje rychlostní konstanta k_3 :



V případě že celková rychlost reakce odpovídá kroku (4), lze tuto rychlost vyjádřit kinetickou rovnicí:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_3 \theta c_{L_0} = \frac{k_3 K_{ads} c_{L_0} c_A}{1 + K_{ads} c_A} \quad (5)$$

3.1 Mechanismy heterogenní katalýzy

Povrchovou reakci následující po adsorpci reaktantů na povrch katalyzátoru lze dále popsat dvěma mechanismy: Langmuir-Hinshelwoodovým nebo Eley-Ridealovým mechanismem. Hlavním rozdílem těchto dvou mechanismů je, zda spolu reagují dvě molekuly adsorbované na povrch nebo jestli dochází k reakci adsorbované molekuly s molekulou volnou. V reálných systémech pak mohou povrchem katalyzované reakce probíhat i kombinací obou zmíněných mechanismů.⁵⁶

3.1.1 Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus

Tímto mechanismem lze popsat převážnou část povrchově katalyzovaných reakcí. Principem je reakce dvou molekul reaktantů uchycených na povrch za vzniku produktu (reakce druhého řádu), který následně podléhá desorpci. Pro systém pevný katalyzátor-plynná reakční směs, lze rychlost reakce popsat následujícími rovnicemi.⁵⁶

Schéma reakce druhého řádu, kdy z reaktantů A a B vzniká produkt P:



Rychlost reakce (v) lze vyjádřit pomocí rychlostní konstanty (k) a Langmuirových adsorpčních izoterem (θ), které popisují adsorbované množství reaktantů A a B na povrchu katalyzátoru:

$$v = k\theta_A\theta_B \quad (7)$$

Vyjádření adsorpčních izoterem reaktantů pomocí jejich parciálních tlaků (p_x) a rovnovážných konstant (K_x):

$$\theta_A(\theta_B) = \frac{K_{A(B)}p_{A(B)}}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (8)$$

⁵⁶

Dosazením Langmuirových adsorpčních izoterm pro reaktanty (8) do vzorce (7), lze vyjádřit reakční rychlost (v) povrchově katalyzované reakce pro L-H mechanismus:

$$v = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (9)$$

Hodnota rychlostní konstanty k i rovnovážných konstant K_X se odvíjí od teploty. Výsledná reakční rychlost v v tomto případě nemusí odpovídat závislosti na teplotě, kterou popisuje Arrheniova rovnice.⁵⁶

3.1.2 Eley-Ridealův mechanismus

Tento mechanismus spočívá v interakci volné molekuly v plynném stavu s molekulou již adsorbovanou na povrch katalyzátoru. Stejně jako u Langmuir-Hinshelwoodova mechanismu lze reakci popsat jako reakci druhého řádu (6), jedná se však o méně častý způsob průběhu povrchem katalyzovaných reakcí. Po reakci opět dochází k desorpci vzniklého produktu.⁵⁶

Rychlost reakce (v) tentokrát závisí na parciálním tlaku neadsorbované molekuly reaktantu B (p_B):

$$v = k\theta_A p_B \quad (10)$$

Po dosazení adsorpční izotermie pro reaktant A (8), lze vyjádřit rychlost reakce následujícím vztahem:

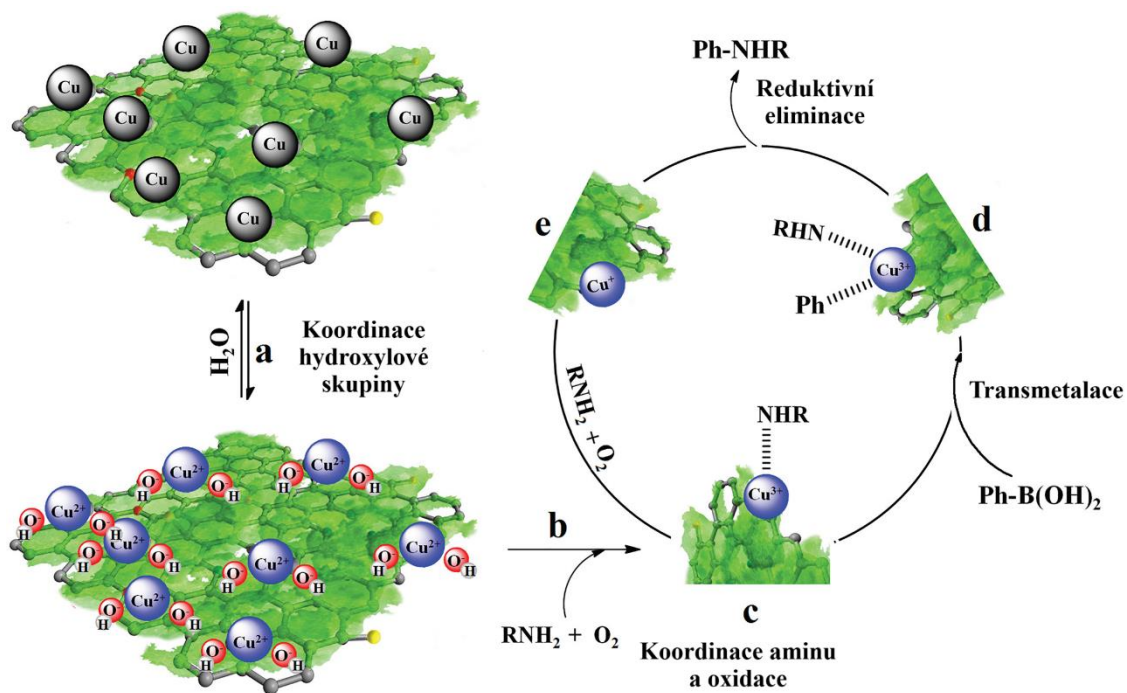
$$v = \frac{kK_A p_A p_B}{1 + K_A p_A} \quad (11)$$

⁵⁶

3.2 Chan-Lamova křížová párovací reakce

Chan-Lamova reakce byla poprvé popsána svými objeviteli Chanem, Evansem a Lamem v roce 1998.⁵⁸ Principiálně je využíváno reakce netoxických arylboronových kyselin s nukleofily (aminy, alkoholy, atd.) za katalýzy pomocí Cu a poměrně mírných reakčních podmínek. Výsledek této reakce je tvorba vazeb C–heteroatom (N, O, S, P) a vazeb C–C. Chan-Lamova reakce tak nalézá značné využití při organických syntézách, jelikož přináší mnohé výhody oproti jiným párovacím reakcím poskytující stejné produkty. Příkladem může být tradiční Ullmanova párovací reakce, která probíhá za náročných reakčních podmínek: vysoká teplota, použití silných zásad, daného stechiometrického množství kovového katalyzátoru a toxických rozpouštědel. Chan-Lamova reakce tedy v porovnání přináší nižší toxicitu, průběh i za mírnějších reakčních podmínek a poměrně dobrou stabilitu.⁵⁹

Mezi důležitý aspekt této reakce patří zvolení vhodného katalyzátoru na bázi Cu. Testováno bylo mnoho heterogenních i homogenních katalyzátorů: Cu₂O, Cu(OAc)₂, CuCl, CuO, Cu₂S, Cu₂(BDC)₂(BPY)-MOF, Cu-grafen, Cu^I-zeolity, chitosan-Cu^{II}, GO-Cu^{II} a další. Avšak v mnohých případech použití zmíněných katalyzátorů dochází k malým výtěžkům, dlouhým reakčním časům reakce nebo nutnosti použití velkého množství katalyzátorů.⁶⁰ V posledních letech se řada výzkumů zaměřuje na vývoj heterogenního katalyzátoru, u kterého jsou katalyticky aktivní nanočástice Cu zavedeny na povrch uhlíkového substrátu. Teoreticky tak lze zabránit úniku Cu do reakční směsi, čímž se i zjednoduší následná separace od produktu. Také může být tímto způsobem omezeno možné riziko kontaminace životního prostředí, jelikož se v případě Cu jedná o toxický kov (hlavně vůči vodním organismům). Další výhodou přináší možnost rozptýlení nanočástic Cu po velkém specifickém povrchu např. GO, čímž se zajistí i velká plocha kontaktu nanočástic s reakční směsí. Konkrétní studie, které připravily modifikované kompozitní katalyzátory s uhlíkovými substráty (grafenem, GO nebo GO obohaceným o N) a nanočásticemi Cu, vykazují velkou procentuální konverzi Chan-Lamovy reakce při tvorbě C–N vazby (*obr. č. 16*). Pro uskutečnění reakce nebylo nutné vysokých teplot (do 100 °C) za použití rozpouštědel EtOH, MeOH a H₂O. Katalyzátory ve všech případech jeví možnost recyklace a opakovaného použití bez znatelných ztrát výtěžku.^{60–62}



Obrázek č.16: Navržený mechanismus Chan-Lamovy reakce při použití katalyzátoru na bázi GO (obohacený o N) s deponovanými nanočásticemi Cu (převzato a upraveno)⁶²

Experimentální část

Experimentální část této práce se zabývá syntézou, charakterizací a aplikací kompozitních materiálů v heterogenní organické katalýze. Pro přípravu kompozitů byly vybrány substráty GO a g-C₃N₄, které byly dále modifikovány chitosanem a následným zavedením nanočástic Cu redukcí Cu²⁺ soli formou in situ.

4. Seznam chemikálií

Tabulka č.1: Seznam použitých chemikálií

Název/vzorec	M (g·mol ⁻¹)	Čistota	Výrobce
Melamin	126,12	99 %	Sigma-Aldrich
Grafit	12,01	-	Sigma-Aldrich
NaNO ₃	85,01	G.R.	Lach:ner
H ₂ SO ₄	98,08	96 %; p.a.	Penta
KMnO ₄	158,04	p.a.	Lach:ner
H ₂ O ₂	34,02	30 %; G.R.	Lach:ner
Chitosan	Malá	-	Sigma-Aldrich
	Střední		
	Velká		
CH ₃ COOH	60,05	99 %; G.R.	Lach:ner
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,68	p.a.	Penta
HNO ₃	63,01	65 %; p.a.	Penta
NaBH ₄	37,83	99 %	Sigma-Aldrich
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	50,06	50-60 %; G.R.	Sigma-Aldrich
Benzimidazol	118,139	99 %	Připraven na katedře organické chemie UPOL
4-tolylboronová kyselina	135,957	97 %	Acros Organics
Triethylamin	101,19	Pro syntézu	Sigma-Aldrich

Rozpouštědla: destilovaná voda; ethanol; methanol; acetonitril

5. Seznam přístrojového vybavení

Tabulka č.2: Seznam přístrojového vybavení

Název a výrobce přístroje	Podmínky/techniky při práci s přístroji
Analytické váhy KERN 770	-
Magnetická míchačka Heidolph MR Hei-Mix S	-
Muflová pec LE 15/11 reg.HT40P LAC	Teplotní program (180 °C/h → 550 °C)
Odstředivka Eppendorf 5702	-
Vakuová sušárna Memmert	50 °C; 150 mbar
Ultrazvuková lázeň Fisherbrand FB 11201	-
AAS spektrofotometr contra	Atomizace plamenem (směs acetylen-vzduch)
Transmisní elektronový mikroskop Jeol 2100, 200 kV; JEOL, Japan	Silicon Lithium Detector (Oxford x-MAX 80T, SSD, EDS, Oxford Instruments, England); Au (Cu) síťky
FT-IR spektrometr Nicolet	Technika zeslabeného úplného odrazu ATR
UPLC chromatograf Acquity s PDA a MS detektorem Waters	Kolona C18 X-Select HSS T3 (2,5 µm, 3,0 mm X 50 mm + předkolonka Waters)

6. Metody příprav materiálů

Tato kapitola popisuje použité metody příprav uhlíkových substrátů (g-C₃N₄ a GO), které byly dále využívány pro tvorbu kompozitů. Dále pak také metody příprav samotných kompozitních materiálů, skládající z jednoho typu substrátu ve spojení s chitosanem (CS) a následným zaváděním nanočástic Cu pomocí tepelné/chemické redukce CuSO₄·5H₂O.

6.1 Syntézy uhlíkových substrátů

6.1.1 Syntéza g-C₃N₄ pyrolýzou melaminu

5 g melaminu bylo umístěno do muflové pece a následně zahříváno podle teplotního programu. Rychlost zahřívání byla nastavena na 180 °C za hodinu až na teplotu 550 °C. Tato finální teplota byla udržována pod dobu 4 h a výsledný produkt se nechal vychladnout na vzduchu.

6.1.2 Syntéza GO Hummersovou metodou

Za chlazení ledovou lázní na 0 °C byl do dvouhrdlé baňky umístěn 1 g grafitu; 0,5 g NaNO₃ a 23 ml konc. H₂SO₄. Následně byly pomalu přidány 3 g KMnO₄, aby teplota směsi zůstala pod 20 °C. Směs byla zahřáta na 35 °C a míchána po dobu 30 min. Poté bylo pomalu přidáno 46 ml destilované vody (silná exotermní reakce) a směs byla zahřívána na 98 °C po dobu 15 min. Po ochlazení směsi ve vodní lázni po dobu 10 min bylo přidáno 140 ml destilované vody a 1 ml 30% H₂O₂ (další exotermní reakce). Nakonec byl produkt po ochlazení na vzduchu zcentrifugován, promyt destilovanou vodou (až do neutrálního pH) a ethanolem a vysušen ve vakuové sušárně při 50 °C a tlaku 150 mbar.

6.2 Syntéza kompozitních materiálů

6.2.1 Syntéza kompozitů CS-C₃N₄ a CS-GO

Bylo připraveno 99,5 ml 1% roztoku CH₃COOH (98,5 ml destilované vody a 0,995 ml konc. CH₃COOH) do kterého bylo přidáno 0,5 g chitosanu (velká/střední/malá M) pro vytvoření 0,5% roztoku chitosanu. Směs byla míchána a umístěna do ultrazvuku, dokud se chitosan zcela nerozpustil. Následně bylo přidáno 100 mg g-C₃N₄ (resp. GO), roztok byl umístěn do ultrazvuku na 1 h a poté se nechal míchat po dobu 24 h. Jako výsledné produkty byly získány disperze dvou kompozitů: CS-C₃N₄ a CS-GO pro všechny uvedené molekulové hmotnosti CS.

6.2.2 Zavádění nanočástic Cu do kompozitů pomocí tepelné redukce

200 mg CuSO₄·5H₂O bylo přidáno do 100ml disperze kompozitů CS-C₃N₄ (resp. CS-GO), pro jejichž přípravu byly použity 3 rozdílné molekulové hmotnosti. Po rozpuštění v ultrazvuku byla směs 8 h míchána za laboratorní teploty. Následně byla disperze umístěna do varné baňky a za neustálého míchání byla zahřívána na 95 °C na olejové lázni pod zpětným chladičem po dobu 4 h. Nakonec byl výsledný produkt zcentrifugován, 2× promyt destilovanou vodou, 1× ethanolem a vysušen na vzduchu, případně ve vakuové sušárně při 50 °C a tlaku 150 mbar. Tímto způsobem byly připraveny kompozity se 3 různými M chitosanu a nanočásticemi Cu pro oba uhlíkové substráty (označení: CS-C₃N₄-Cu a CS-GO-Cu). Všechny syntézy byly 1× opakovány.

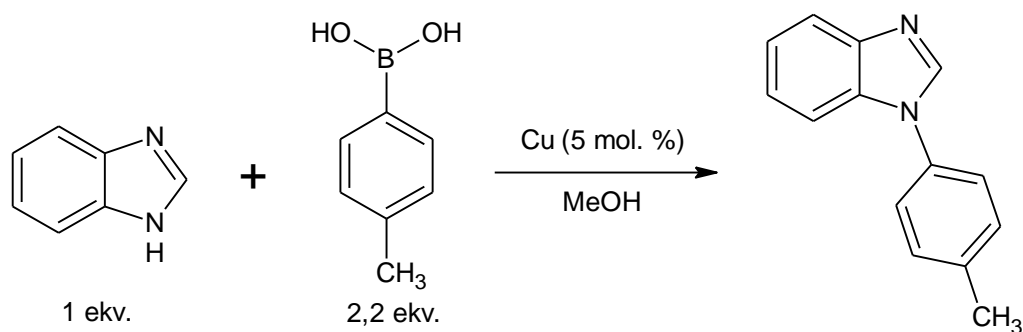
Pro přípravu dalších kompozitů tepelnou redukcí byl vybrán pouze chitosan o střední M. Do 100ml disperzí CS-C₃N₄ (resp. CS-GO) byly přidány navážky CuSO₄·5H₂O o hodnotách 100, 300, 500, 750 a 1000 mg. Následně pomocí tepelné redukce, která je popsána v předchozím odstavci, byly stejným způsobem připraveny kompozity CS-C₃N₄-Cu a CS-GO-Cu.

6.2.3 Zavádění nanočástic Cu do kompozitů pomocí chemické redukce

Nejprve byly připraveny 80ml disperze kompozitů CS-C₃N₄ a CS-GO (o střední M CS) s použitím stejných navážek a postupu jako v případě dříve připravovaných 100ml disperzí, aby byla zachována stejná koncentrace, při následném zředění do výsledného objemu 100 ml (po přidání redukčního činidla). Stejně jako v případě tepelné redukce byly použity různé navážky CuSO₄·5H₂O (100, 200, 300, 500, 750 a 1000 mg) a po rozpuštění v ultrazvuku byla směs 8 h míchána. Jako redukční činidla byly použity roztoky NaBH₄ v molárním poměru 1:2 (CuSO₄:NaBH₄) a nezávisle na sobě pak i N₂H₄·H₂O v poměru 1:4. Základní použitá koncentrace redukčních činidel ve 100 ml disperze kompozitů činila pro NaBH₄ 8·10⁻³ mol·dm⁻³ a pro N₂H₄·H₂O: 16·10⁻³ mol·dm⁻³ (odpovídají navážce 100 mg CuSO₄·5H₂O, kdy se s jejím zvyšováním adekvátně zvyšovala i koncentrace redukčních činidel). Redukční činidla byla naředěna destilovanou vodou do 20ml odměrné baňky a po kapkách za stálého míchání přidávána do disperze kompozitu s rozpuštěným CuSO₄·5H₂O. Po přidání celého množství redukčního činidla byla směs dalších 15 minut míchána. Poté byly výsledné kompozity CS-C₃N₄-Cu a CS-GO-Cu zcentrifugovány, 2× promyty destilovanou vodou, 1× ethanolem a vysušeny na vzduchu, případně ve vakuové sušárně při 50 °C a tlaku 150 mbar.

7. Aplikace připravených kompozitů v heterogenní organické katalýze

Pro otestování možných aplikací připravených kompozitů byla vybrána oblast heterogenní katalýzy. Jednalo se o katalýzu Chan-Lamovy křížové párovací reakce, kde byly kompozity využity jako nosiče katalyticky aktivních nanočástic Cu. Jako vzorová reakce byla vybrána Chan-Lamova křížová párovací reakce benzimidazolu s p-tolylboronovou kyselinou (*chem. rovnice č.1*).



Chemická rovnice č.1: Reakce benzimidazolu s p-tolylboronovou kyselinou

K 10 mg benzimidazolu bylo přidáno 2,2 ekvivalentu molárního množství p-tolylboronové kyseliny (25,3 mg), 1 ml methanolu a pro zvýšení reaktivity byly dále přidány 2 ekvivalenty triethylaminu (24 μ l). Reakční směs se nechala vytemperovat v blokovém hliníkovém termostatu na 30 °C. Následně bylo do dvou takto připravených reakčních směsí přidány vybrané katalyzátory CS-GO-Cu a CS-C₃N₄-Cu (největší obsah Cu u kompozitů připravených tepelnou redukcí/chemickou redukcí), kdy navážky byly přepočítány, aby bylo do reakce přidáno 5 molárních % Cu. Poté se reakční směsi s katalyzátory nechaly míchat v termostatu a po 6 (resp. 24) hodinách byly odebrány vzorky na UPLC-MS analýzu, pro zjištění procentuální konverze reaktantů na produkt. Pro analýzu bylo odebráno 15 μ l reakční směsi, která byla vysušena od methanolu, byl přidán cca 1 ml acetonitrilu, směs byla zfiltrována a převedena do vialky, kde byla dále doplněna acetonitrilem na výsledný objem cca 2 ml.

Výsledky a diskuze

8. Zabarvení kompozitů

Barvy kompozitů CS-C₃N₄ a CS-GO se odvíjely převážně od zabarvení substrátů, tedy v případě g-C₃N₄ se jednalo o barvu žlutou a u GO o černou/hnědou. Dále bylo možné u kompozitů se substrátem g-C₃N₄ pozorovat změny zabarvení po přidání různého množství CuSO₄·5H₂O, kdy se zvyšující navázkou barva postupně přecházela ze žluté, přes nazelenalou až po světle modrou (v případě GO se barevná změna neprojevila). Zajímavější barevné změny byly pozorovány v závislosti na použitém typu redukce, kdy se navíc lišila barva disperzí/kompozitů ihned po redukcí (*tab. č.3*) a kompozitů po vysušení (*tab. č.4*). Tento barevný přechod lze odůvodnit oxidací Cu na vzduchu a přítomností jejich různých oxidačních stavů.

Tabulka č.3: Barvy disperzí kompozitů v závislosti na použitém typu redukce a množství CuSO₄·5H₂O

Kompozit	Typ redukce	Barva disperzí kompozitů					
		m (CuSO ₄ ·5H ₂ O)					
		100 mg	200 mg	300 mg	500 mg	750 mg	1000 mg
CS-GO-Cu	Před redukcí/teplem						
	NaBH ₄						
	N ₂ H ₄ ·H ₂ O						
CS-C ₃ N ₄ -Cu	Před redukcí/teplem						
	NaBH ₄						
	N ₂ H ₄ ·H ₂ O						

Tabulka č.4: Barvy vysušených kompozitů v závislosti na použitém typu redukce a množství CuSO₄·5H₂O

Kompozit	Typ redukce	Barva kompozitů po vysušení					
		m (CuSO ₄ ·5H ₂ O)					
		100 mg	200 mg	300 mg	500 mg	750 mg	1000 mg
CS-GO-Cu	Teplem						
	NaBH ₄						
	N ₂ H ₄ ·H ₂ O						
CS-C ₃ N ₄ -Cu	Teplem						
	NaBH ₄						
	N ₂ H ₄ ·H ₂ O						

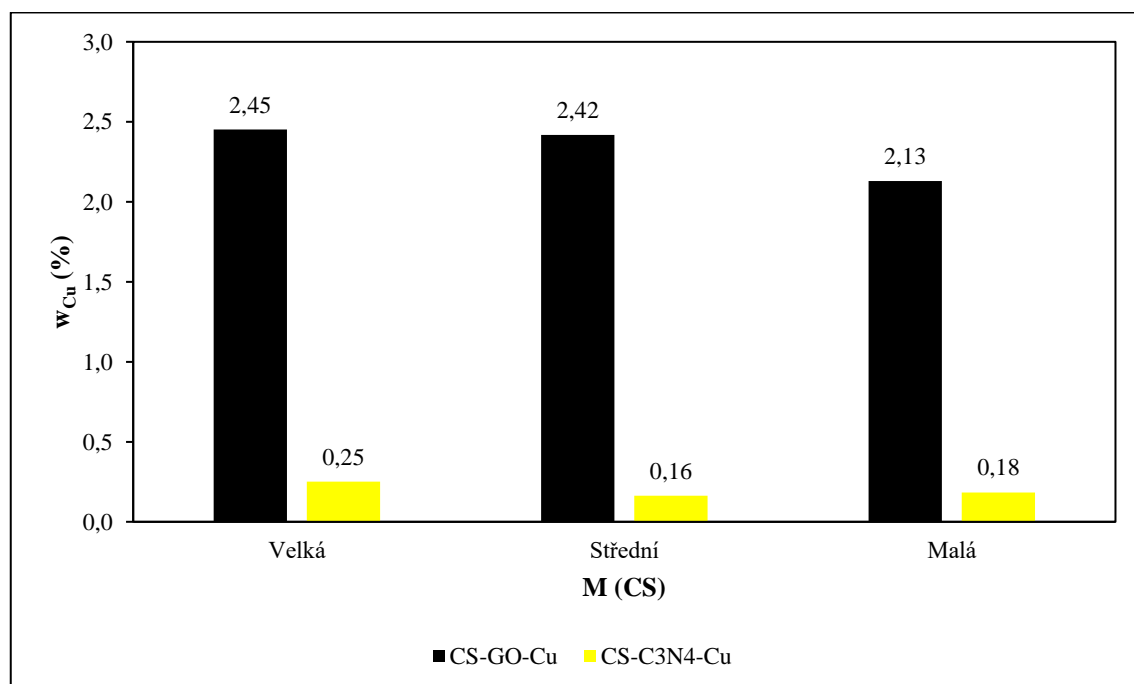
9. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

U všech připravených kompozitů se zavedenou Cu byl změřen její obsah pomocí metody AAS. Bylo odebráno 20 mg vzorku kompozitu a pro rozpuštění Cu byla použita 2% HNO₃. Po filtraci byl roztok Cu převeden do 10ml odměrné baňky. Po změření byl roztok (pokud to bylo nutné) adekvátně naředěn 2% roztokem HNO₃, aby svou koncentrací nepřesáhl rozsah kalibrační řady. Pro získání kalibrační křivky byly použity kalibrační roztoky s koncentracemi Cu 0,1; 0,5; 1; 1,5 a 2 mg·l⁻¹.

9.1 Kompozity CS-GO-Cu a CS-C₃N₄-Cu

9.1.1 Tepelná redukce; 3 různé molekulové hmotnosti CS

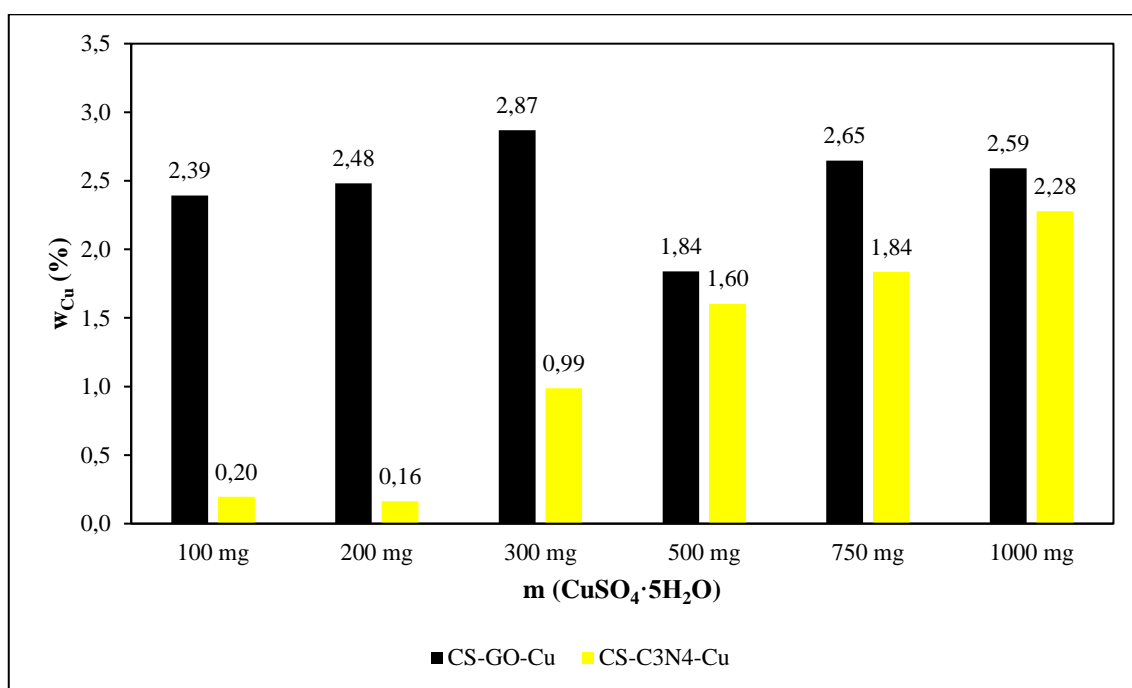
Cílem tohoto měření bylo zjistit, zda má rozdílná velikost M CS vliv na následné navázání Cu do kompozitu. Syntéza těchto kompozitů byla 1× opakována a uvedené hodnoty obsahu Cu jsou zprůměrované (*graf č.1*). Z grafu lze vyčíst, že se při použití stejného množství CuSO₄·5H₂O váže Cu efektivněji na kompozit s GO. Odůvodnění může nabízet velké zastoupení funkčních skupin, kterými GO disponuje oproti g-C₃N₄. Z hlediska malých rozdílů výsledného obsahu Cu u kompozitů (v rámci stejného substrátu) s různými M CS nebyla potvrzena žádná forma závislosti.



Graf č.1: Procentuální obsah Cu v kompozitech v závislosti na M použitého CS (tepelná redukce; 200 mg CuSO₄·5H₂O)

9.1.2 Tepelná redukce; variace přidaného $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

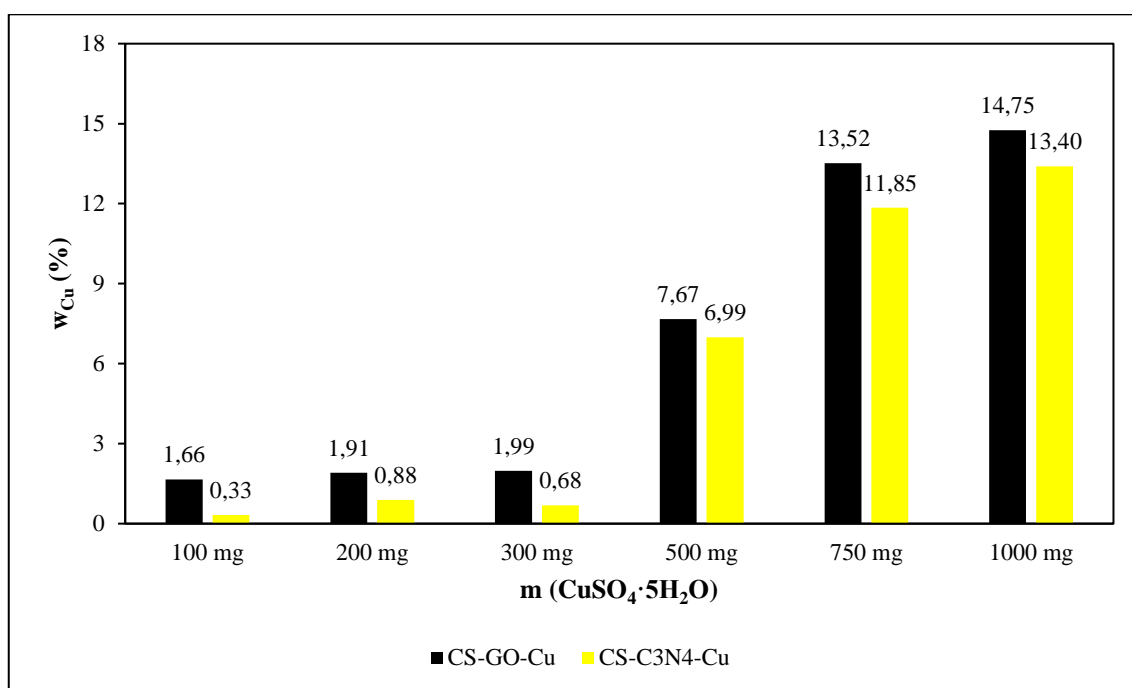
V tomto případě zahrnuje měření kompozity připravené tepelnou redukcí za použití pouze CS o střední M a různými přídávky $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (v případě opakovaných syntéz byly naměřené hodnoty zprůměrovány). Výsledkem měření je závislost výsledného obsahu Cu v kompozitu na velikosti navážky Cu^{2+} soli (graf č.2). Z měření lze vyčíst, že hodnoty navázané Cu v případě kompozitů s GO se příliš nemění v závislosti na navážce $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Zato v případě kompozitů s $\text{g-C}_3\text{N}_4$ od přídávku 300 mg Cu^{2+} soli roste v závislosti na navážce i výsledný obsah Cu v kompozitech a v některých případech se i blíží kompozitům s GO.



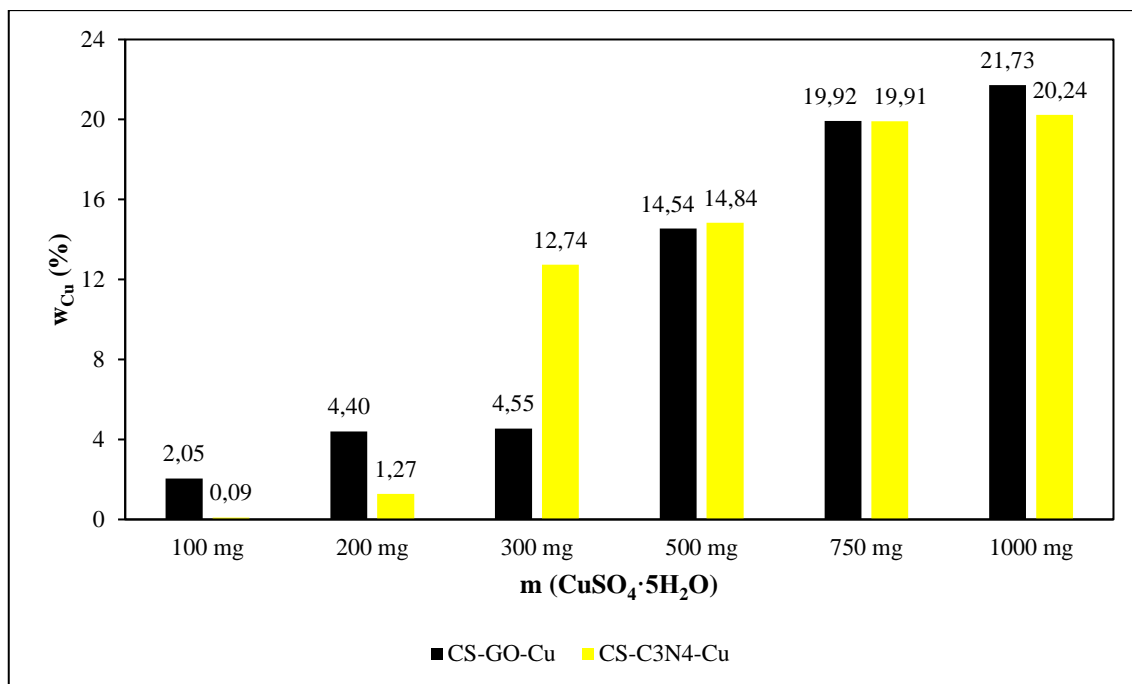
Graf č.2: Procentuální obsah Cu v kompozitech v závislosti na použitém množství $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (tepelná redukce)

9.1.3 Chemická redukce; variace přidaného $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Stejně jako kompozity připravené tepelnou redukcí byly měřeny i kompozity připraveny redukcí chemickou. Jednalo se o kompozity redukováné pomocí NaBH_4 (graf č.3) a pomocí $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (graf č.4). V obou případech docházelo ke zvětšování množství obsahu Cu v kompozitech u obou použitých substrátů (na rozdíl od tepelné redukce) se zvyšující se navázkou $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Vysvětlení může nabízet definovaný přídavek redukčních činidel, čímž je kontrolován i výsledný obsah vyredukované Cu. Díky těmto měřením, společně tepelnou redukcí, bylo zjištěno, že lze cíleně měnit obsah Cu v kompozitech pro případné další aplikace.



Graf č.3: Procentuální obsah Cu v kompozitech v závislosti na použitém množství $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (red. č. NaBH_4)



Graf č.4: Procentuální obsah Cu v kompozitech v závislosti na použitém množství CuSO₄·5H₂O (red. č. N₂H₄·H₂O)

10. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

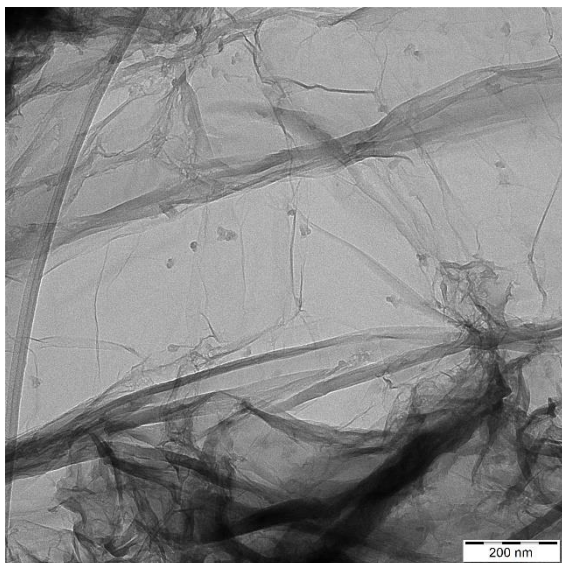
Snímky na transmisním elektronovém mikroskopu byly pořízeny pro vybrané kompozity za účelem identifikování a rozlišení jejich dílčích částí a nastínění jejich struktur. Na snímcích lze rozeznat, že uhlíkové substráty nedisponují dokonalou 2D jednovrstevnou strukturou, ale dochází k jejímu kroucení, překrývání, případně zabalování. Velikosti kompozitů se pohybují v rozsahu stovek nm až jednotek μm . Na některých ze snímků lze předpokládat navázaný CS na substráty (*např. obr. č.17 a 25*), který svou polymerní strukturou způsobuje matné rozmazání povrchu substrátů (potvrzeno EDS analýzou).

Viditelnost navázaných nanočástic Cu u kompozitů připravených tepelnou redukcí je značně omezená (z měření pomocí AAS byl zjištěn pouze malý obsah Cu) a rozeznat je lze pouze na některých snímcích kompozitů, které využívají jako substrát GO (*např. obr. č.17*) (u substrátu g- C_3N_4 v tomto případě splývají nanočástice s jeho strukturou).

Kompozity připravené pomocí chemické redukce disponovaly oproti kompozitům připravených redukcí tepelnou značně vyšším obsahem Cu (podle AAS) a také i daleko větším zastoupením viditelných nanočástic Cu na pořízených snímcích. Nanočástice jsou v tomto případě jasně viditelné u obou použitých substrátů, kde poměrně rovnoměrně pokrývají jejich povrch. V případě kompozitů vycházející z 1000 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ za použití redukčního činidla $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ byl pozorován, kromě nanočástic i výskyt Cu agregátů (*např. obr. č.26*).

10.1 Kompozity CS-GO-Cu a CS-C₃N₄-Cu

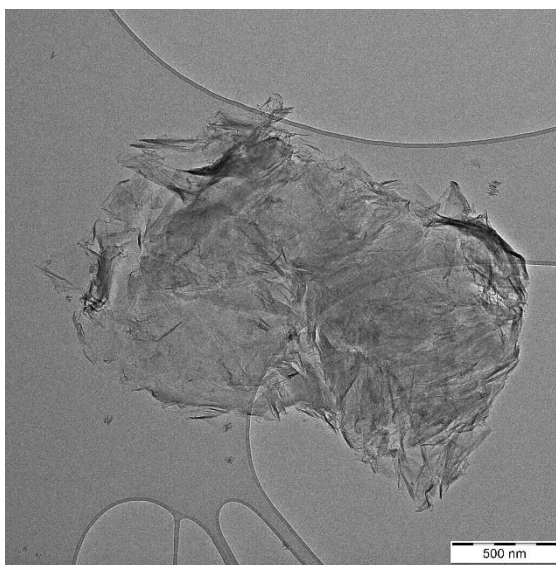
10.1.1 Tepelná redukce; 3 různé molekulové hmotnosti CS



Velká M CS

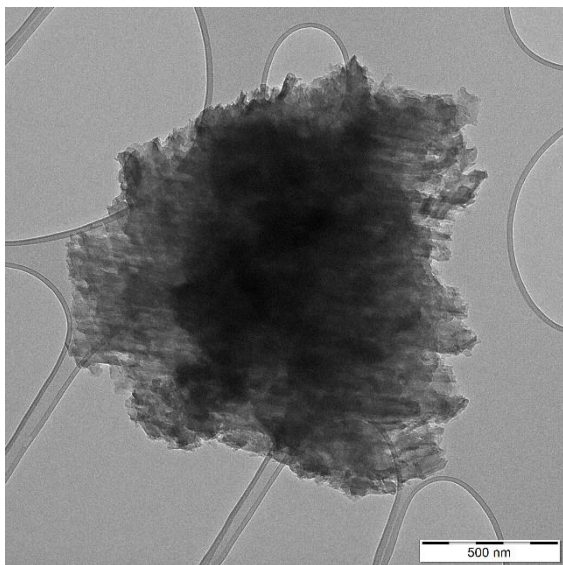


Malá M CS

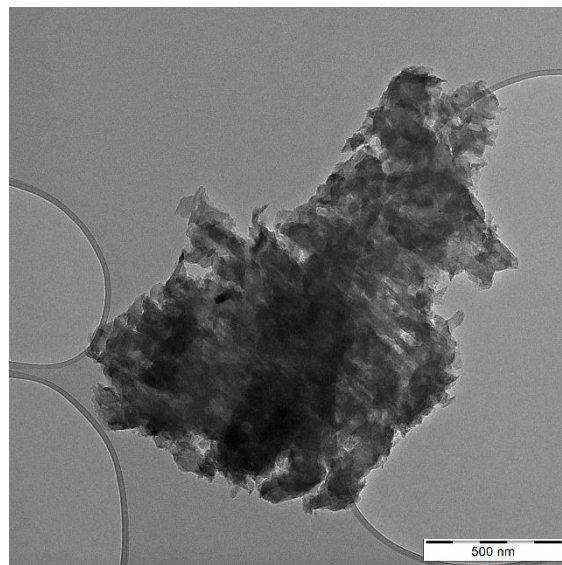


Střední M CS

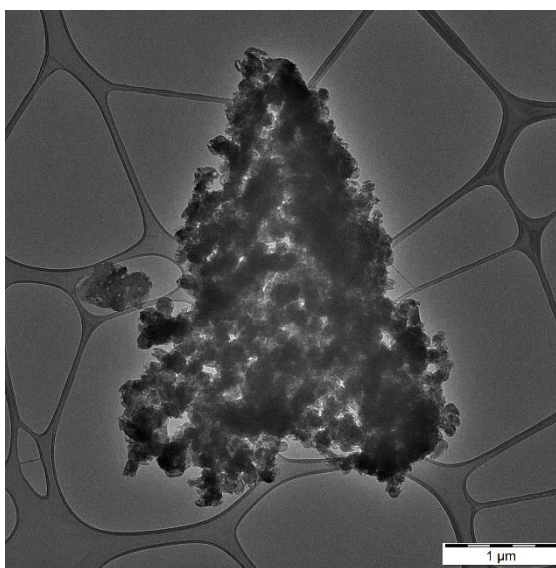
Obrázek č.17: CS-GO-Cu (různé M CS; 200 mg CuSO₄·5H₂O)



Velká M CS



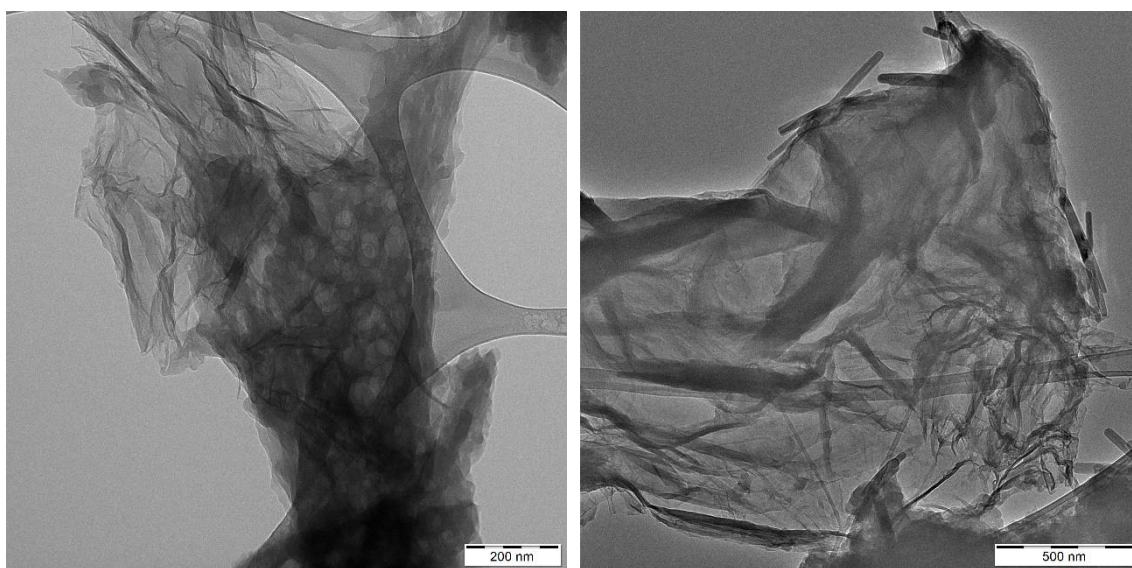
Malá M CS



Střední M CS

Obrázek č.18: CS-C₃N₄-Cu (různé M CS; 200 mg CuSO₄·5H₂O)

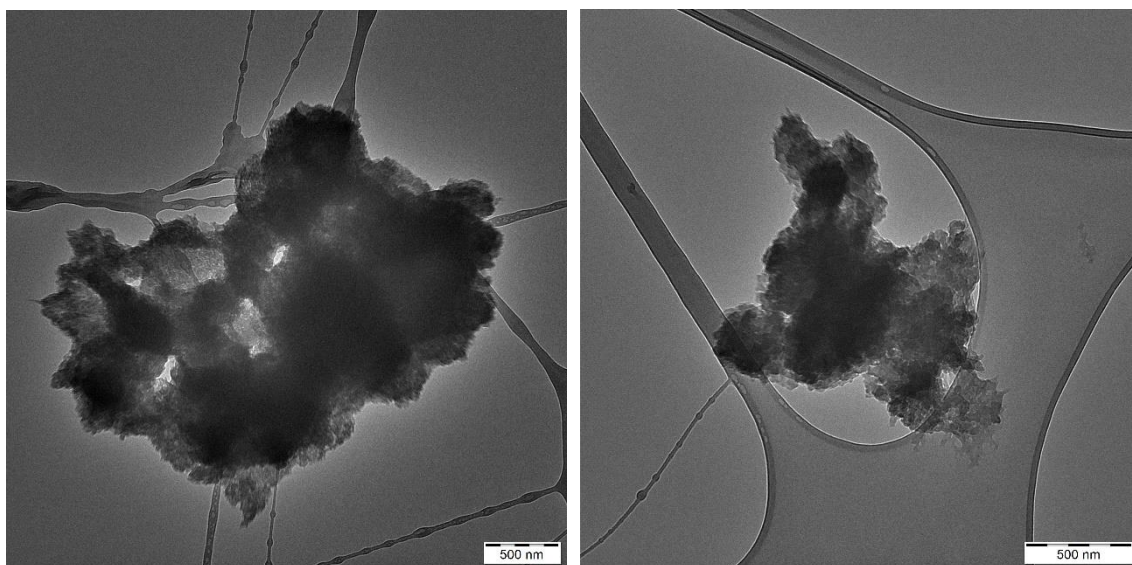
10.1.2 Tepelná redukce; variace přidaného $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



500 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

1000 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Obrázek č.19: CS-GO-Cu (střední M CS)

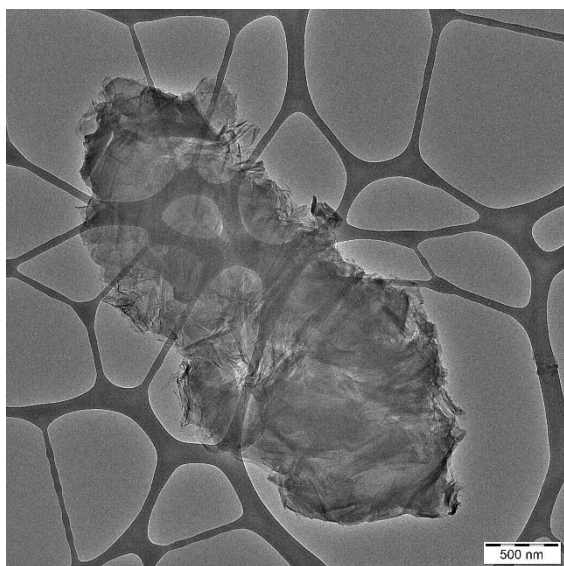


500 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

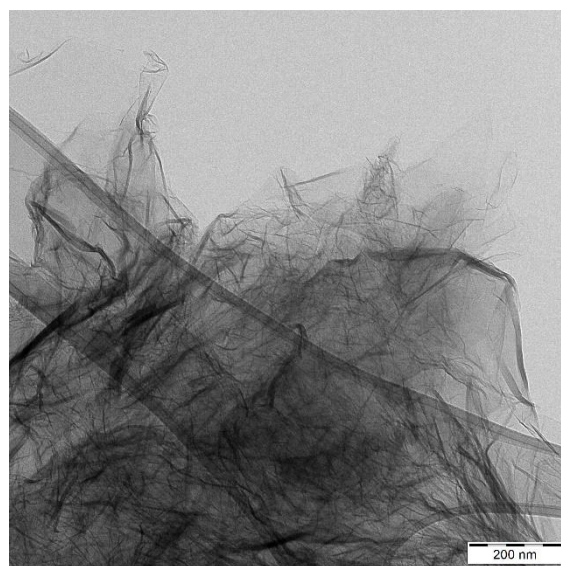
1000 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Obrázek č.20: CS-C₃N₄-Cu (střední M CS)

10.1.3 Chemická redukce; variace přidaného $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

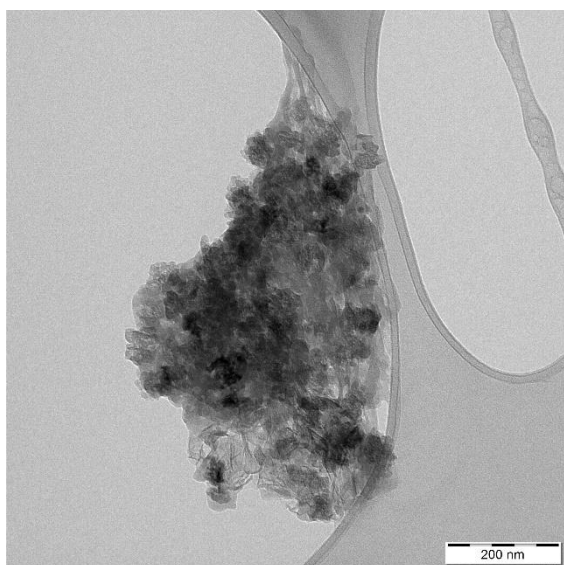


Red. č.: NaBH_4

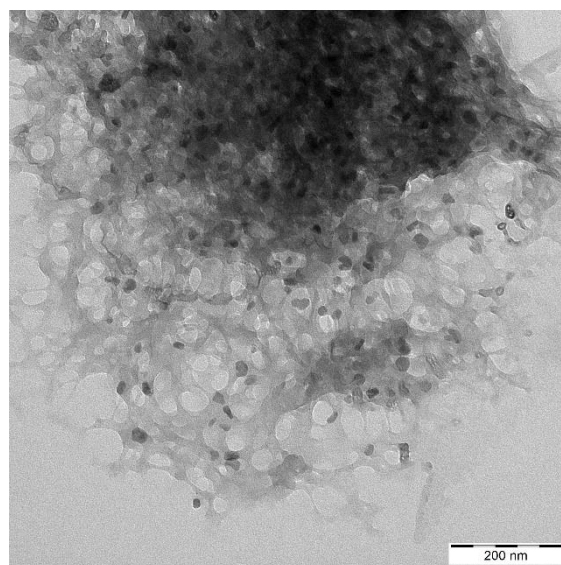


Red. č.: $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Obrázek č.21: CS-GO-Cu (100 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; střední M CS)

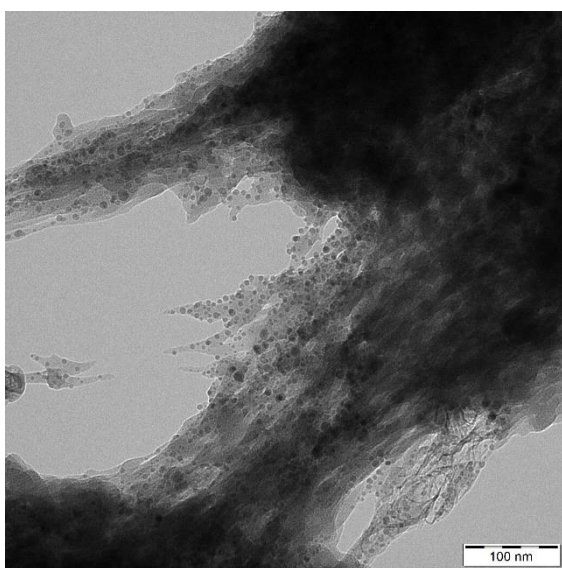


Red. č.: NaBH_4

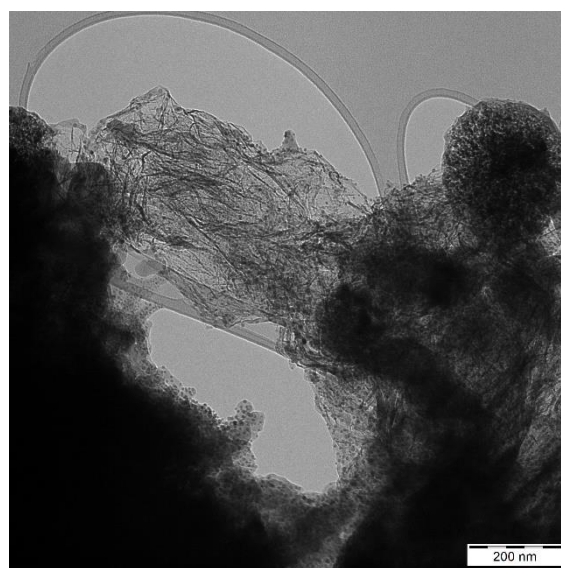


Red. č.: $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Obrázek č.22: CS-GO-Cu (500 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; střední M CS)

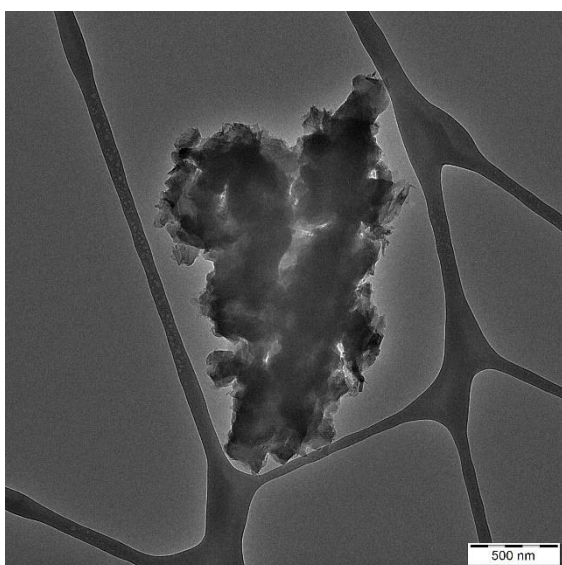


Red. č.: NaBH₄

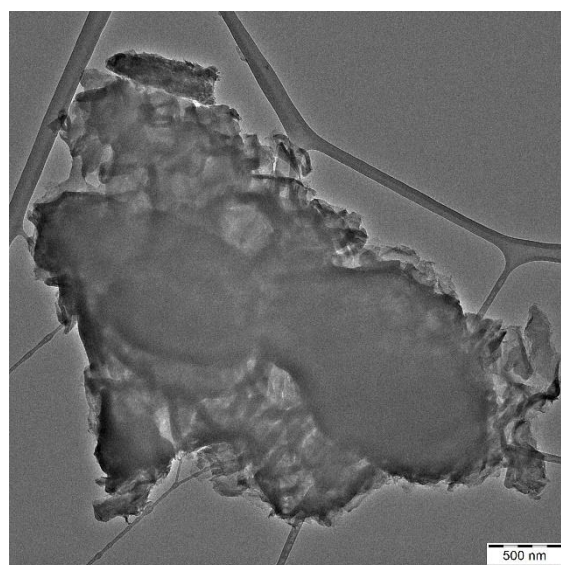


Red. č.: N₂H₄·H₂O

Obrázek č.23: CS-GO-Cu (1000 mg CuSO₄·5H₂O; střední M CS)

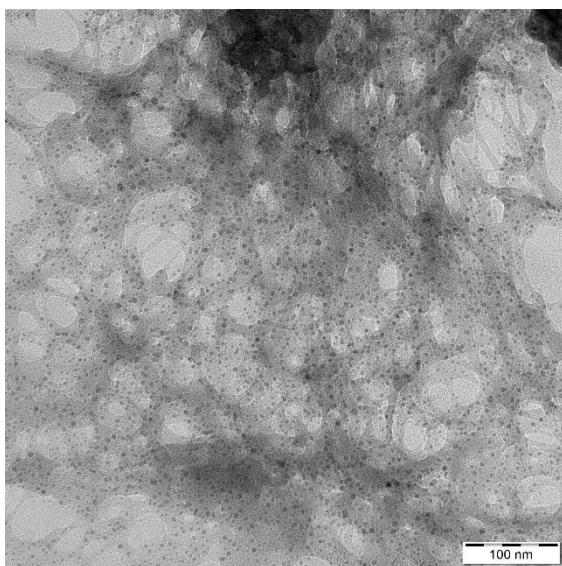


Red. č.: NaBH₄

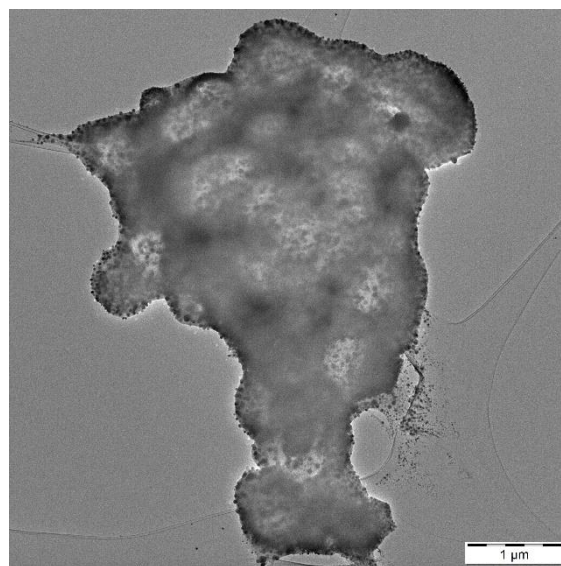


Red. č.: N₂H₄·H₂O

Obrázek č.24: CS-C₃N₄-Cu (100 mg CuSO₄·5H₂O; střední M CS)

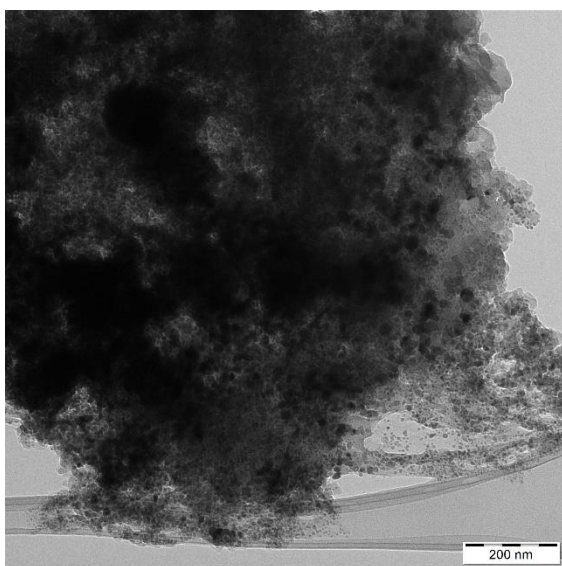


Red. č.: NaBH₄

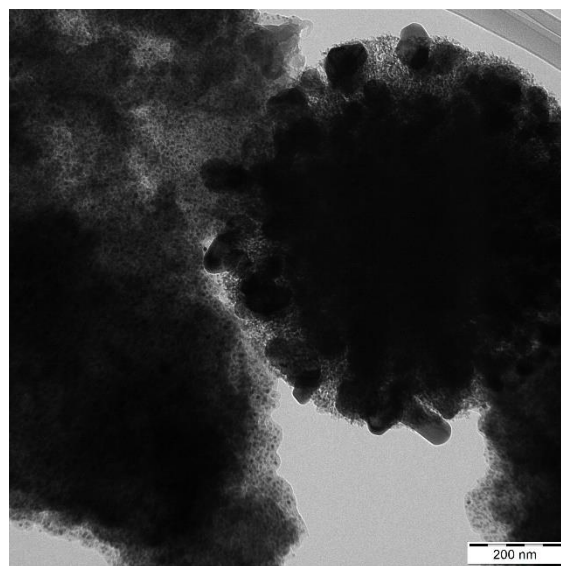


Red. č.: N₂H₄·H₂O

Obrázek č.25: CS-C₃N₄-Cu (500 mg CuSO₄·5H₂O; střední M CS)



Red. č.: NaBH₄



Red. č.: N₂H₄·H₂O

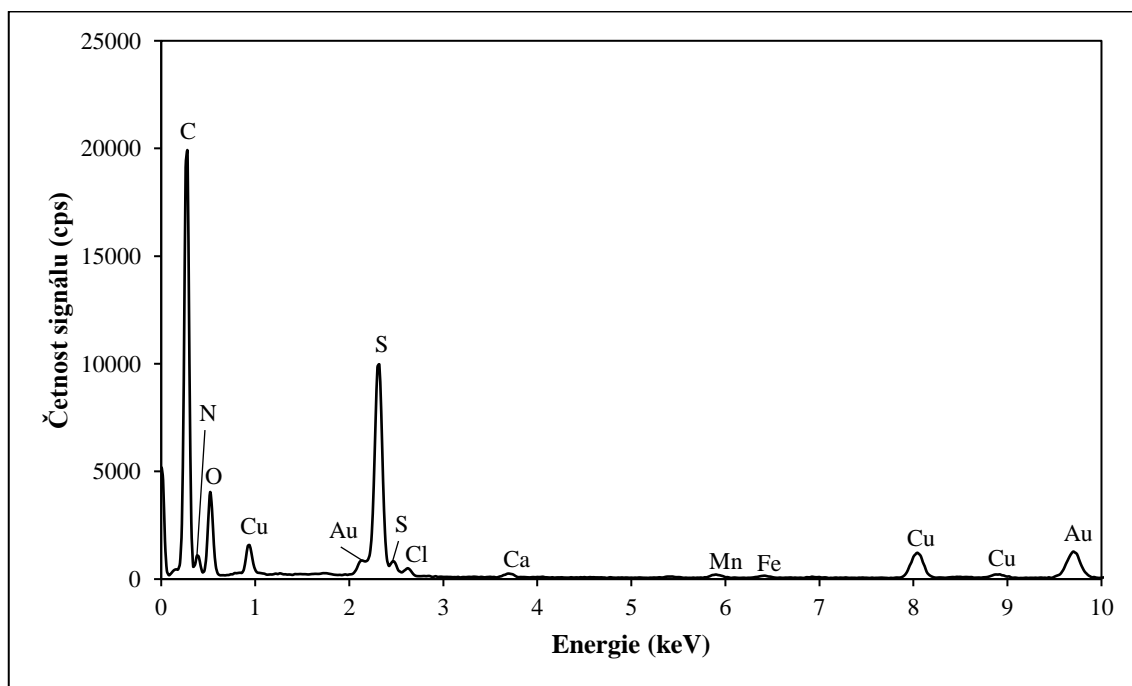
Obrázek č.26: CS-C₃N₄-Cu (1000 mg CuSO₄·5H₂O; střední M CS)

11. Energiově disperzní spektroskopie (EDS)

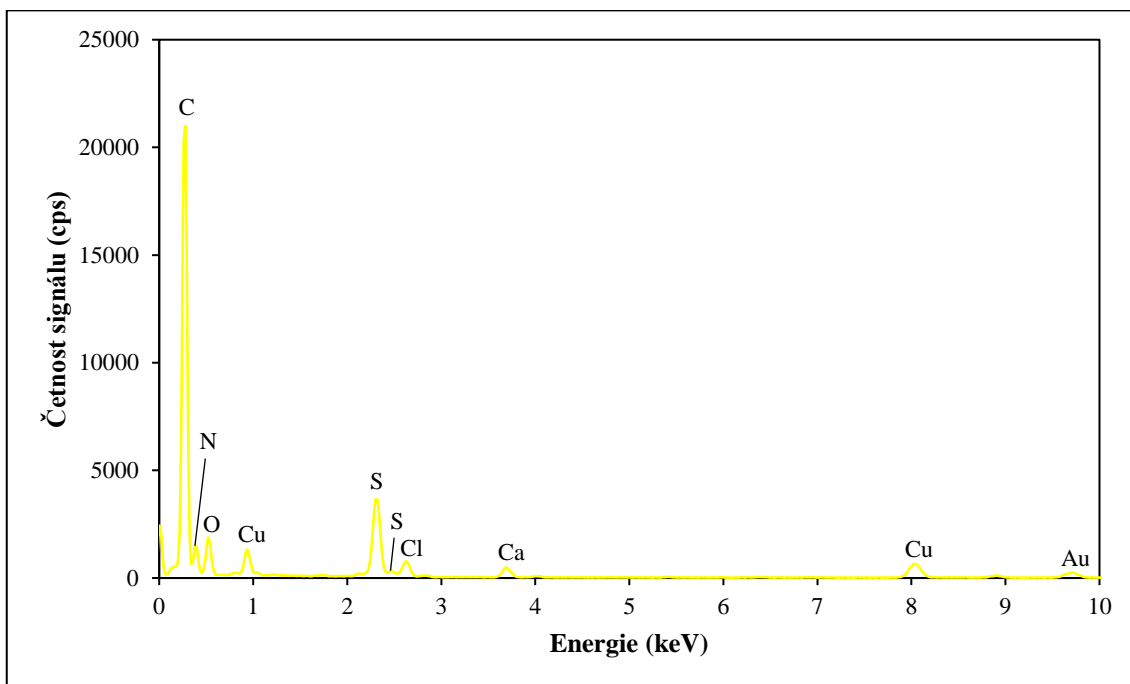
Pomocí EDS bylo měřeno prvkové zastoupení ve vybraných kompozitech CS-GO-Cu a CS-C₃N₄-Cu na Au síťkách (v práci jsou uvedena ukázková spektra pro kompozity obou substrátů, připravené pomocí rozdílných typů redukce, vycházející z navážky 500 mg CuSO₄·5H₂O a střední M CS). V prvé řadě byl potvrzen výskyt Cu, již z předchozího měření na AAS. Dále lze z EDS analýzy potvrdit i přítomnost CS v kompozitech, kdy se u kompozitů s GO při měření objevuje zastoupení N (z aminových skupin CS) a v případě kompozitů s g-C₃N₄ zastoupení O (z hydroxylových skupin CS). Při použití větších navážek CuSO₄·5H₂O (nad 500 mg), se při přípravě kompozitů tepelnou redukcí, vyskytuje v EDS spektrech značné zastoupení S, která je následkem přesycení sírany. Kompozity připravené chemickou redukcí jevíly stejné trendy, jako u redukce tepelné. Jediný pozorovaný rozdíl byl daleko vyšší signál Cu (v tomto případě však posílen o signál Cu síťky, která byla použita pouze u tohoto měření místo původní Au síťky).

11.1 Kompozity CS-GO-Cu a CS-C₃N₄-Cu

11.1.1 Tepelná redukce

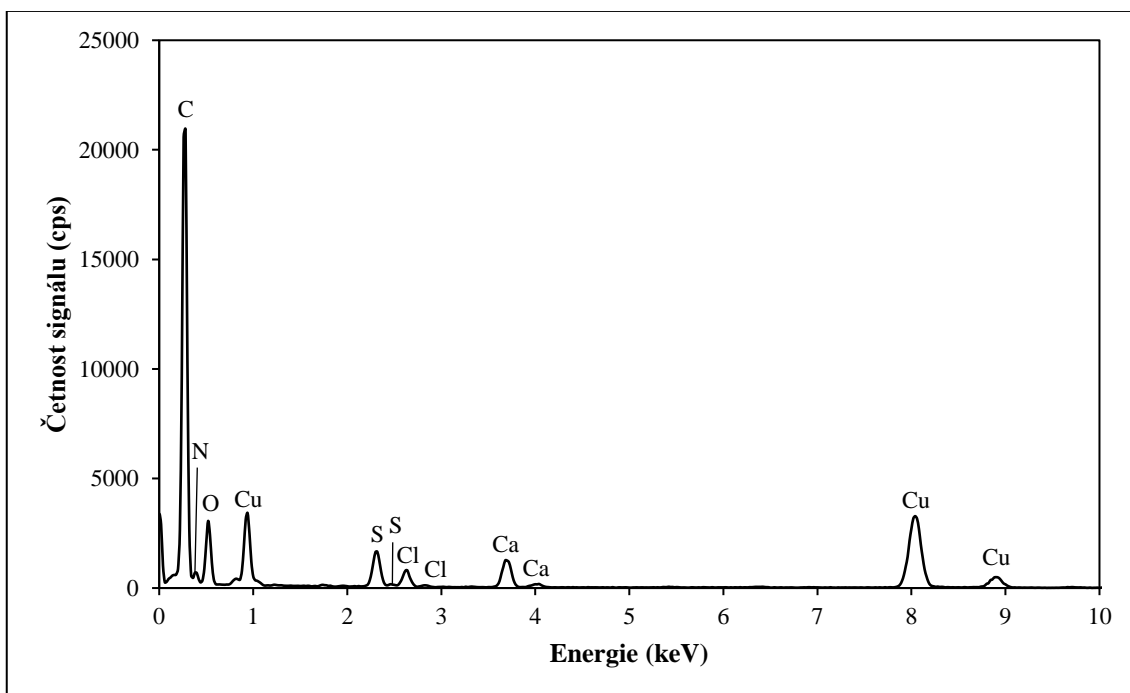


Graf č.5: CS-GO-Cu (500 mg CuSO₄·5H₂O)

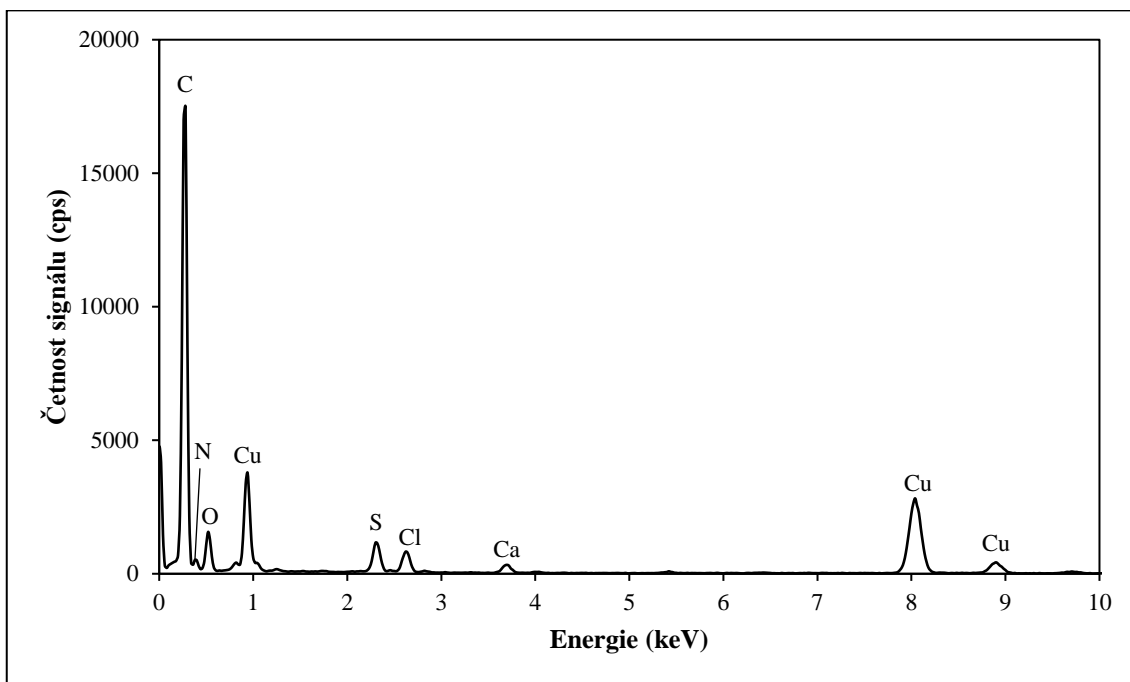


Graf č.6: CS-C₃N₄-Cu (500 mg CuSO₄·5H₂O)

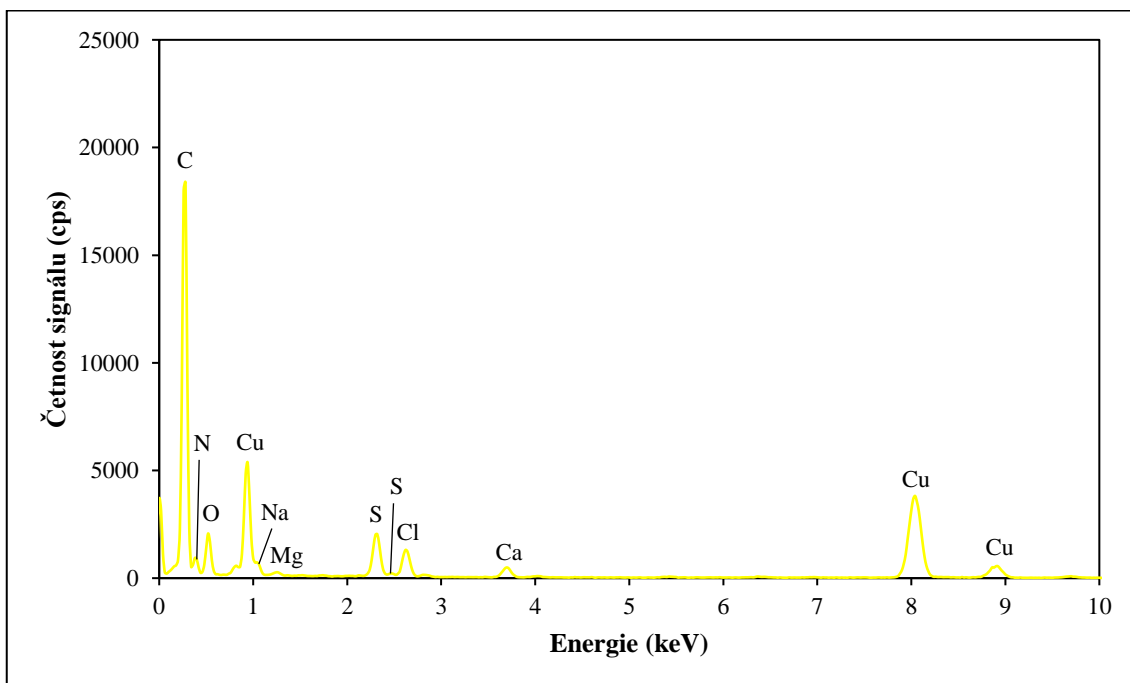
11.1.2 Chemická redukce



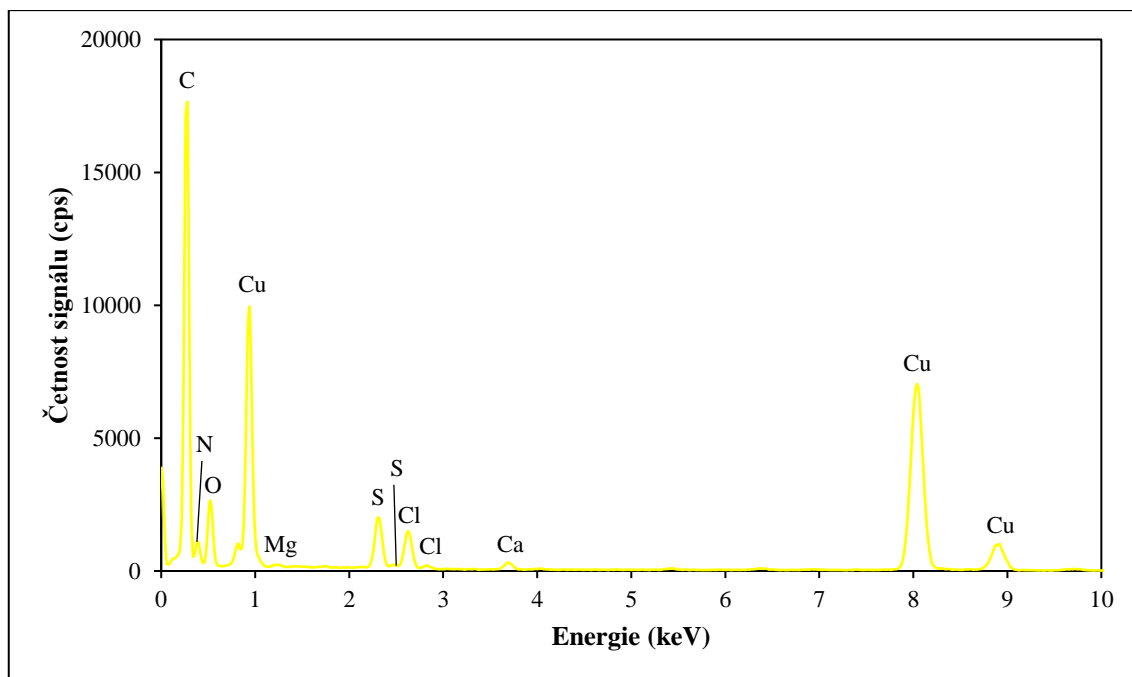
Graf č.7: CS-GO-Cu (red. č.: NaBH₄; 500 mg CuSO₄·5H₂O)



Graf č.8: CS-GO-Cu (red. č.: $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; 500 mg $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



Graf č.9: CS-C₃N₄-Cu (red. č.: NaBH_4 ; 500 mg $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



Graf č.10: CS-C₃N₄-Cu (red. č.: N₂H₄·H₂O; 500 mg CuSO₄·5H₂O)

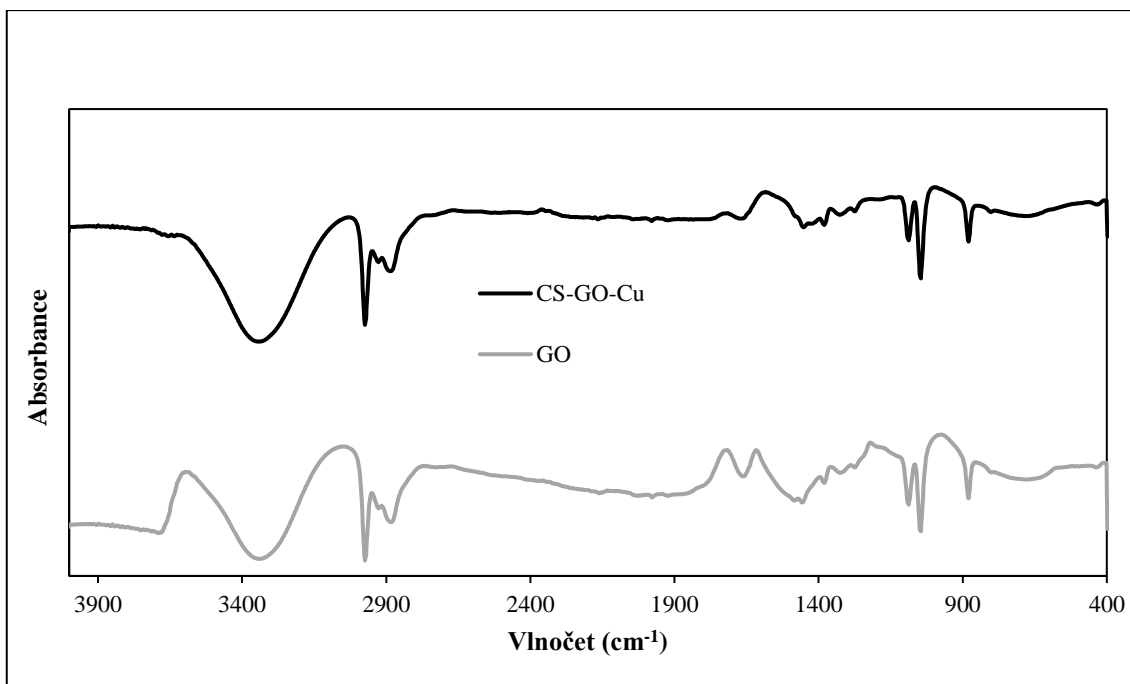
12. Infračervená spektroskopie (IR)

Pro identifikování funkčních skupin a charakteristických vazeb v materiálech byla použita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR). Měření bylo provedeno pomocí techniky zeslabeného úplného odrazu (ATR). Pro porovnání byla měřena spektra substrátu samotného (GO/g-C₃N₄) a kompozitu substrátu s CS a nanočásticemi Cu. Zároveň byly měřeny i kompozity CS-GO-Cu a CS-C₃N₄-Cu u kterých se lišila molekulová hmotnost použitého CS. V tomto případě však nebyly pozorovány žádné rozdíly ve spektrech a tedy ani vliv rozdílných molekulových hmotností CS na tvorbu chemických vazeb v kompozitech.

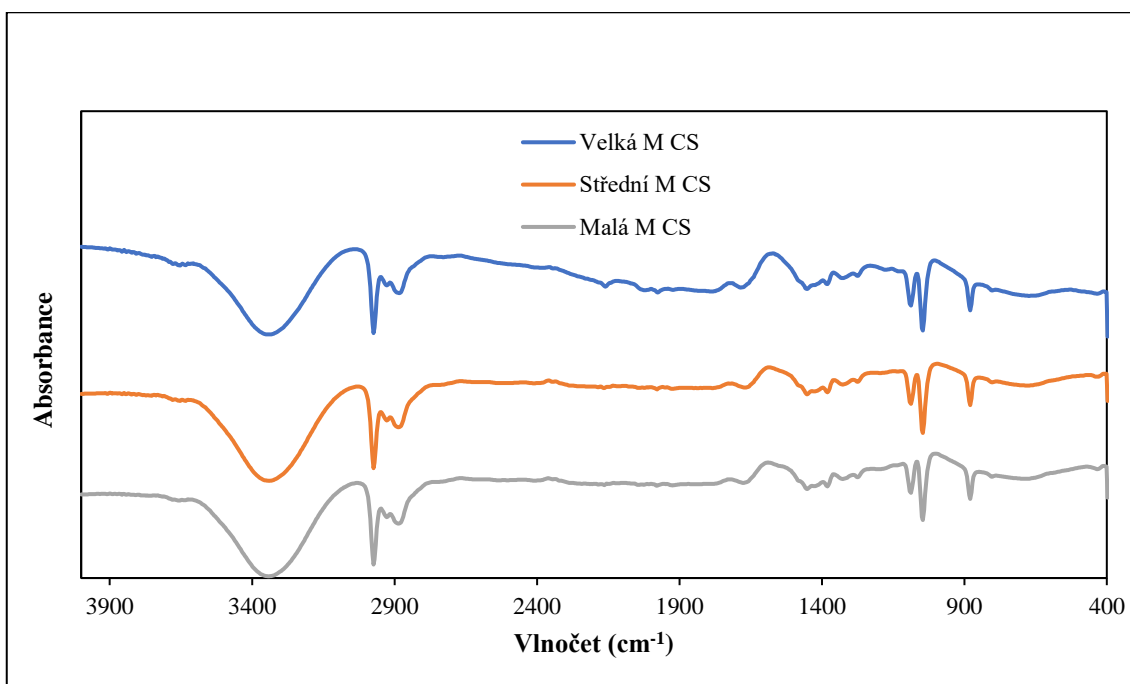
Ve spektrech získaných měřeními substrátu GO a z něj připravených kompozitů lze pozorovat píky odpovídající vlnočtu ~3000 cm⁻¹ (valenční vibrace O–H/C–H); ~1720 cm⁻¹ (valenční vibrace C=O); ~1600 cm⁻¹ (valenční vibrace C=C); ~1220 cm⁻¹ (valenční vibrace C–OH). V případě píky odpovídající C=O skupině lze pozorovat snižující se intenzitu u kompozitu CS-GO-Cu při porovnání se samotným substrátem GO. Důvodem snižujícího se počtu zastoupení C=O skupin u kompozitu může být následkem tvorby amidové vazby s –NH₂ skupinami CS. Dalším příspěvkem je možná redukce C=O skupiny pomocí CS (slabé redukční vlastnosti) a také použití tepelné redukce při zavádění nanočástic Cu.

V případě spekter g-C₃N₄ a odpovídajících kompozitů se zde objevují píky o vlnočtech ~3000 cm⁻¹ (může se jednat o valenční vibrace N–H); ~1600 cm⁻¹ (valenční vibrace C=N); 1540 až 1220 cm⁻¹ (aromatické valenční vibrace C–N); ~860 cm⁻¹ (deformační vibrace zesíťovaného heptazinu); ~800 cm⁻¹ (charakteristická vibrace triazinového kruhu).

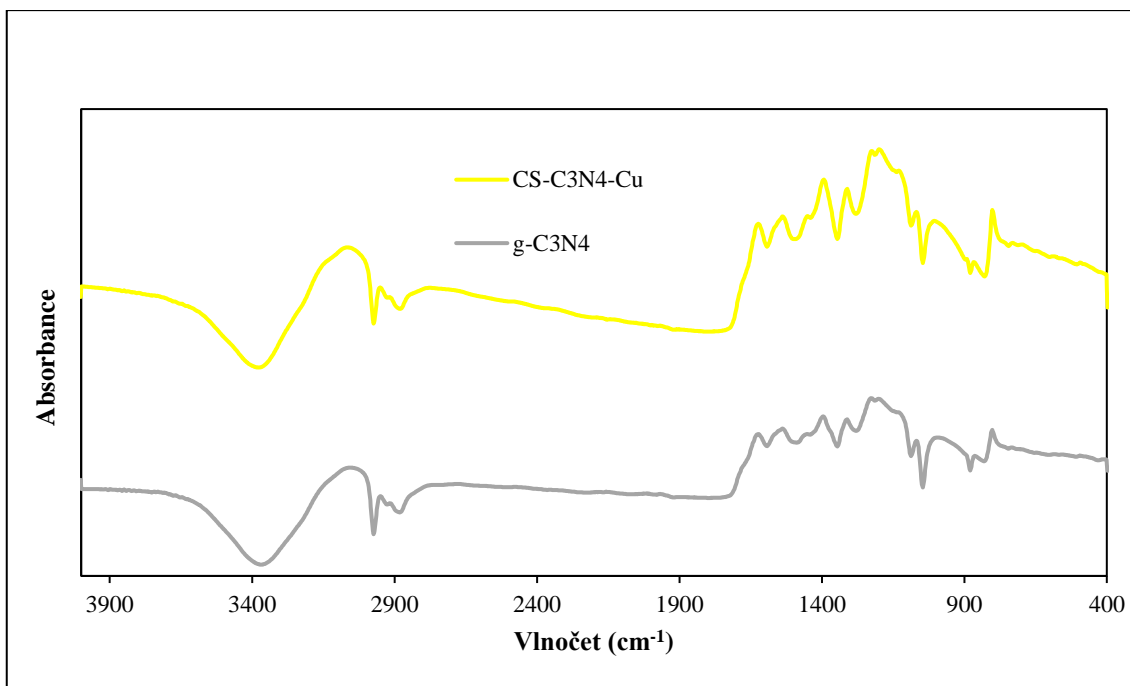
Vibrace funkčních skupin CS (–NH₂ a –OH) se ve spektrech pravděpodobně překrývají s vibracemi vazeb v samotných substrátech. U obou typů kompozitů je však viditelná vibrace o vlnočtu ~2920 cm⁻¹ (valenční vibrace C–H) o podobných intenzitách, kdy by se mohlo jednat právě o příspěvek CS.



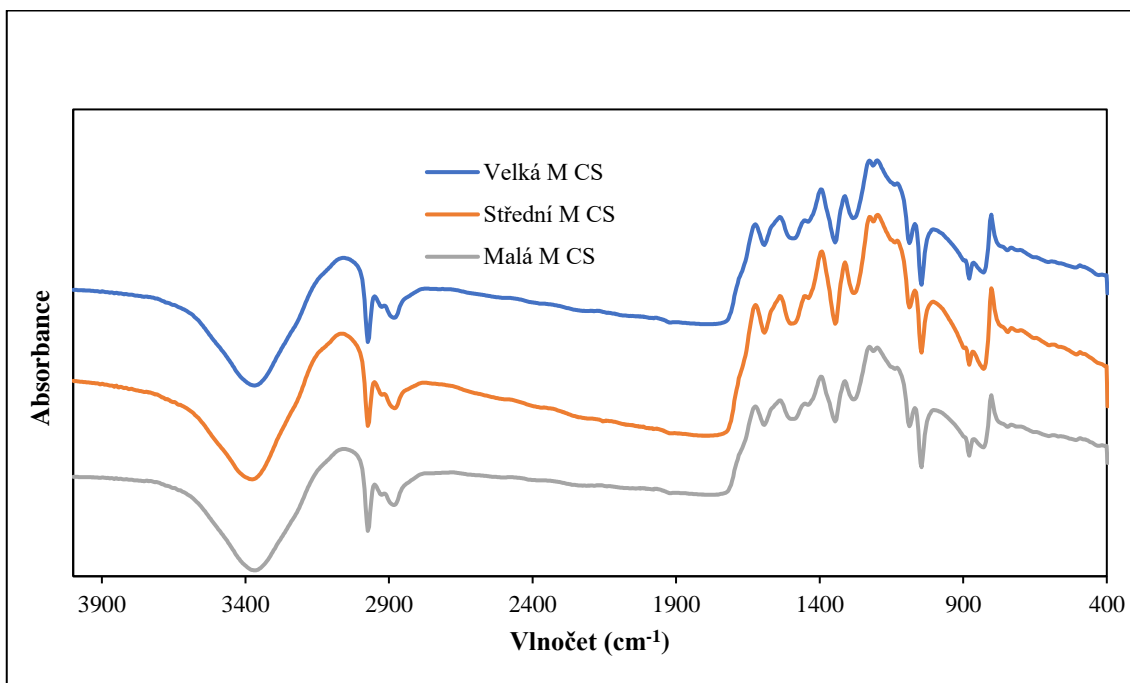
Graf č.11: Porovnání IR-spekter GO; CS-GO a CS-GO-Cu (tepelná redukce; 200 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; střední M CS)



Graf č.12: IR spektra CS-GO-Cu (tepelná redukce; 200 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; různé M CS)



Graf č.13: Porovnání IR-spekter g-C₃N₄ a CS-C₃N₄-Cu (tepelná redukce; 200 mg CuSO₄·5H₂O; střední M CS)



Graf č.14: IR spektra CS-C₃N₄-Cu (tepelná redukce; 200 mg CuSO₄·5H₂O; různé M CS)

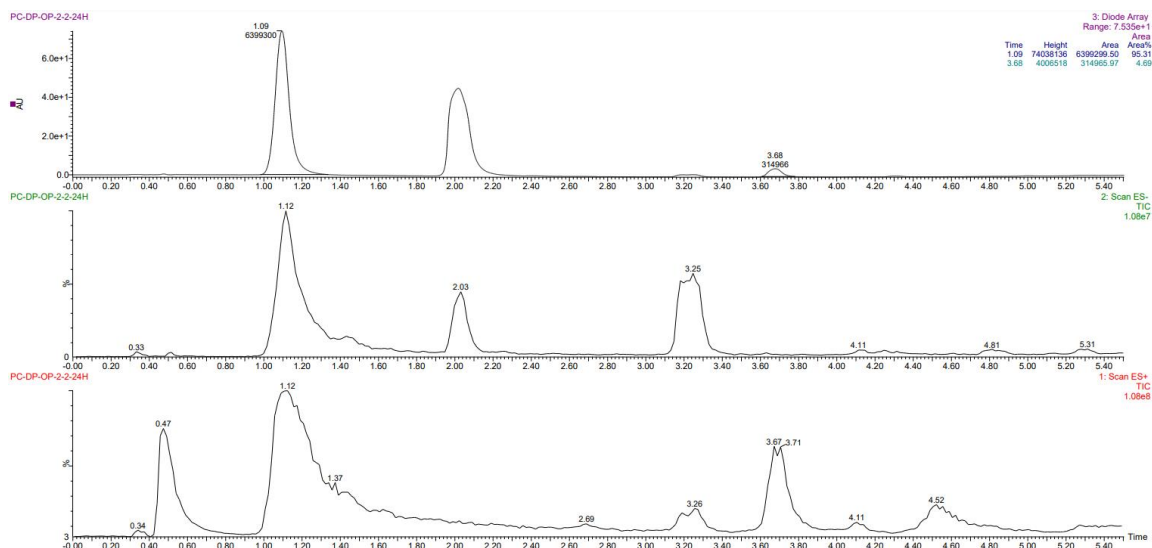
13. UPLC-MS (analýza Chan-Lamovy reakce katalyzované vybranými kompozity)

Pro zjištění procentuální konverze Chan-Lamovy reakce benzimidazolu s p-tolylboronovou kyselinou byla použita UPLC-MS analýza. Jako mobilní fáze byl použit: (A) 0,01M octan amonný v H₂O a (B) acetonitril. Dále byla nastavena gradientová eluce s lineárně naprogramovaným gradientem. Samotný výpočet procentuální konverze reakce byl proveden pomocí porovnání ploch píku benzimidazolu (retenční čas cca 1,1 min) s produktem (retenční čas cca 3,7 min). Jelikož reakce nebyla kvantifikována na standard, vypočtená konverze se může lehce lišit od reálné.

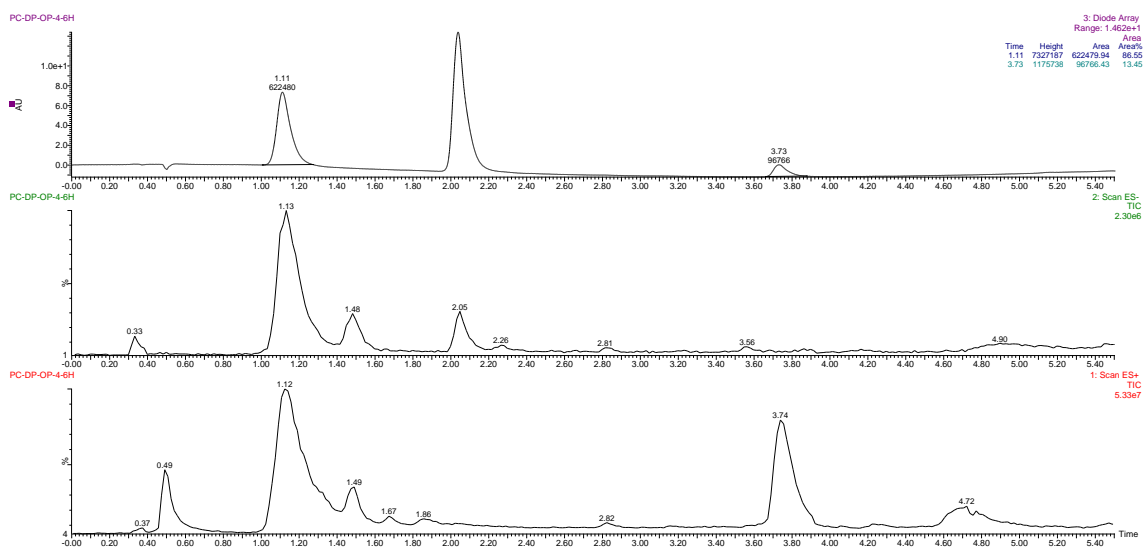
Z výsledků měření lze vyčíst závislost mezi procentuální konverzí reakce a procentuálním obsahem katalyticky aktivní Cu v kompozitu (*tab. č.5*). V případě kompozitů s 2,55 a 2,09 % Cu, které byly připraveny pomocí tepelné redukce, byla konverze po 6 h reakce téměř nulová a po 24 h dosahovala pouze malých hodnot. Kompozity s obsahem Cu 14,75 a 13,40 %, připravené chemickou redukcí pomocí činidla NaBH₄, již vykazovaly konverzi i po 6 hodinách reakce a v případě kompozitů připravených pomocí redukčního činidla N₂H₄·H₂O s obsahem Cu 21,73 a 20,24 %, byly hodnoty konverze více než dvojnásobné. V obou případech kompozitů připravených pomocí chemické redukce dosahovala konverze po 24 hodinách reakce hodnot okolo 50 % i přes rozdílný procentuální obsah Cu. Z pohledu rozdílných uhlíkových substrátů tvořící kompozity nebyl pozorován vliv na výslednou hodnotu konverze.

Tabulka č.5: Procentuální konverze Chan-Lamovy reakce v závislosti na použitém kompozitu (resp. na procentuálním obsahu katalyticky aktivní Cu v kompozitu)

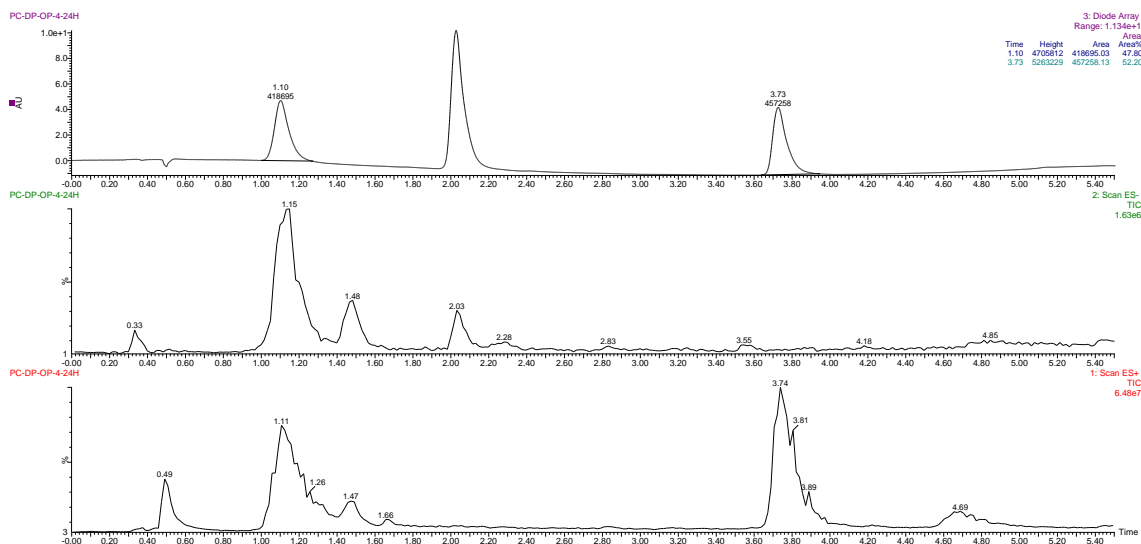
Kompozit	CS-GO-Cu			CS-C ₃ N ₄ -Cu		
	Tepelná	NaBH ₄	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	Tepelná	NaBH ₄	N ₂ H ₄ ·H ₂ O
Obsah Cu (%)	2,55	14,75	21,73	2,09	13,40	20,24
Konverze po 6 h (%)	0	13,5	33,6	0	14	35,3
Konverze po 24 h (%)	4,7	52,2	51,2	<1	52,5	58,3



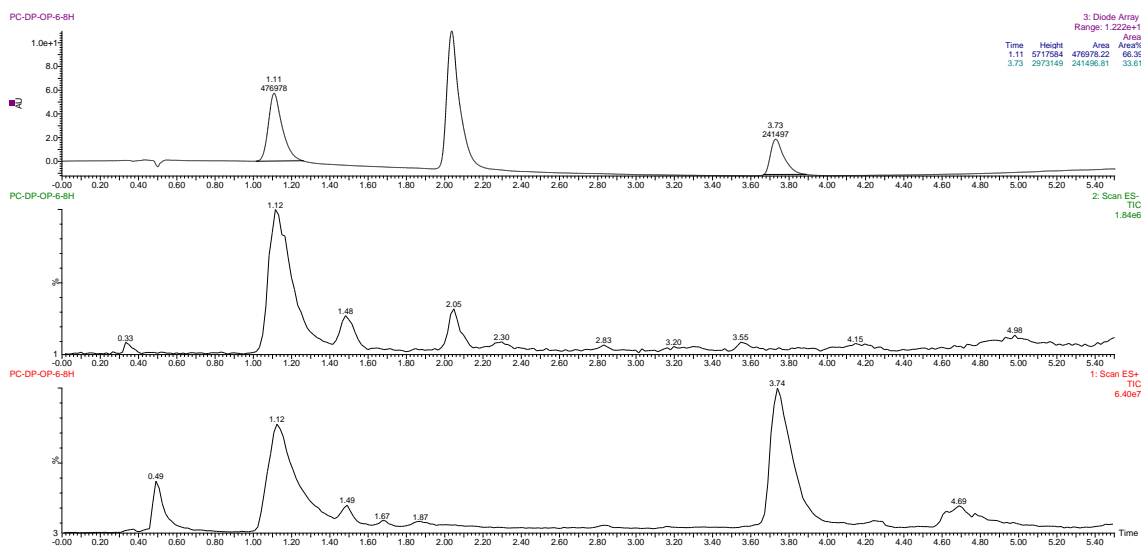
**Graf č.15: Reakční směs po 24 hodinách reakce s katalyzátorem CS-GO-Cu
(200 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ~ 2,55 % Cu; tepelná redukce; střední M CS);
konverze cca 4,7 %**



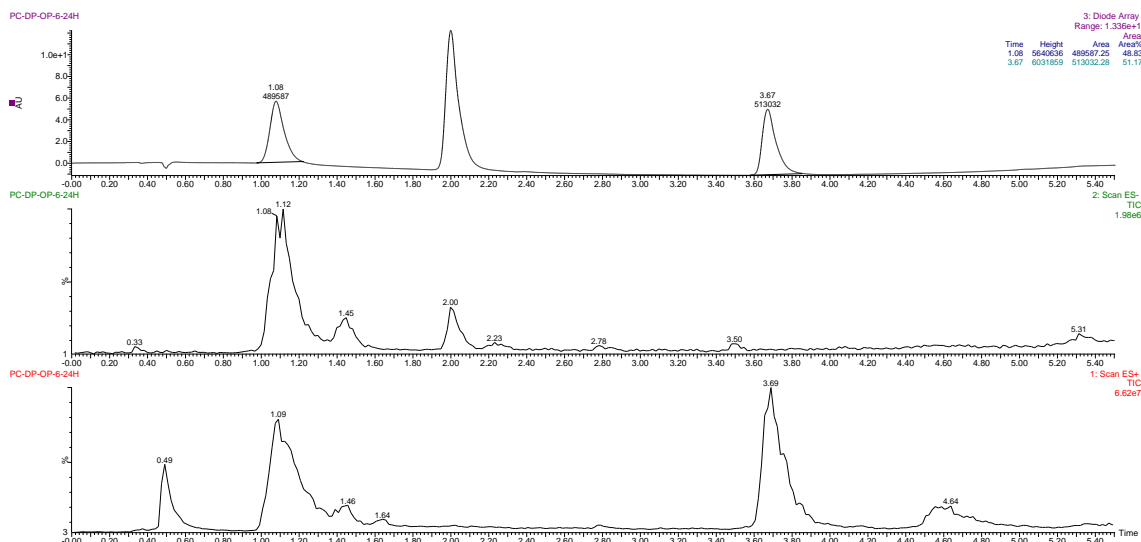
**Graf č.16: Reakční směs po 6 hodinách reakce s katalyzátorem CS-GO-Cu
(1000 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ~ 14,75 % Cu; chemická redukce – NaBH_4 ; střední M CS);
konverze cca 13,5 %**



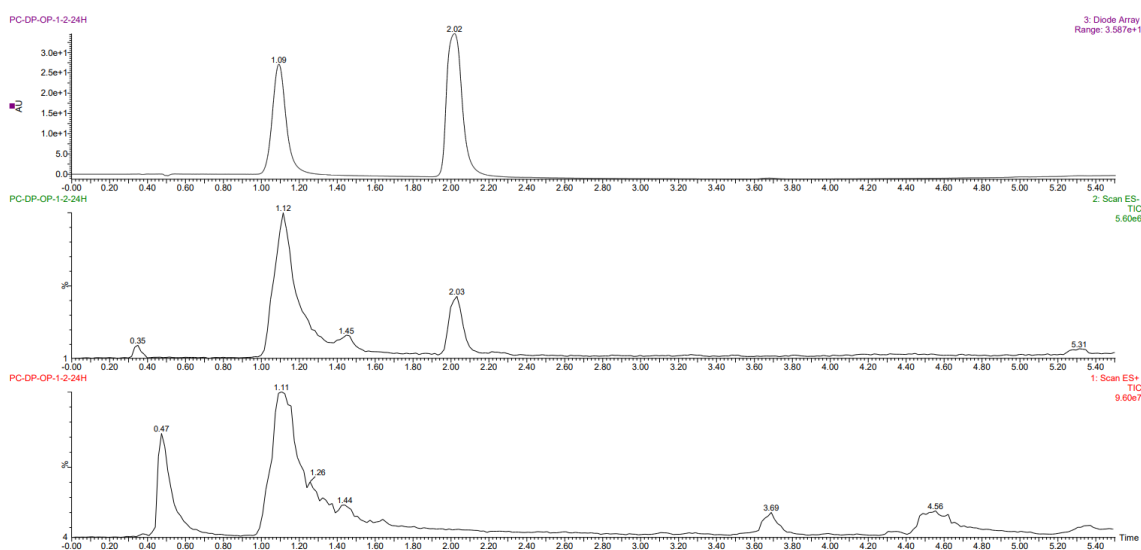
Graf č.17: Reakční směs po 24 hodinách reakce s katalyzátorem CS-GO-Cu (1000 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ~ 14,75 % Cu; chemická redukce – NaBH_4 ; střední M CS); konverze cca 52,2 %



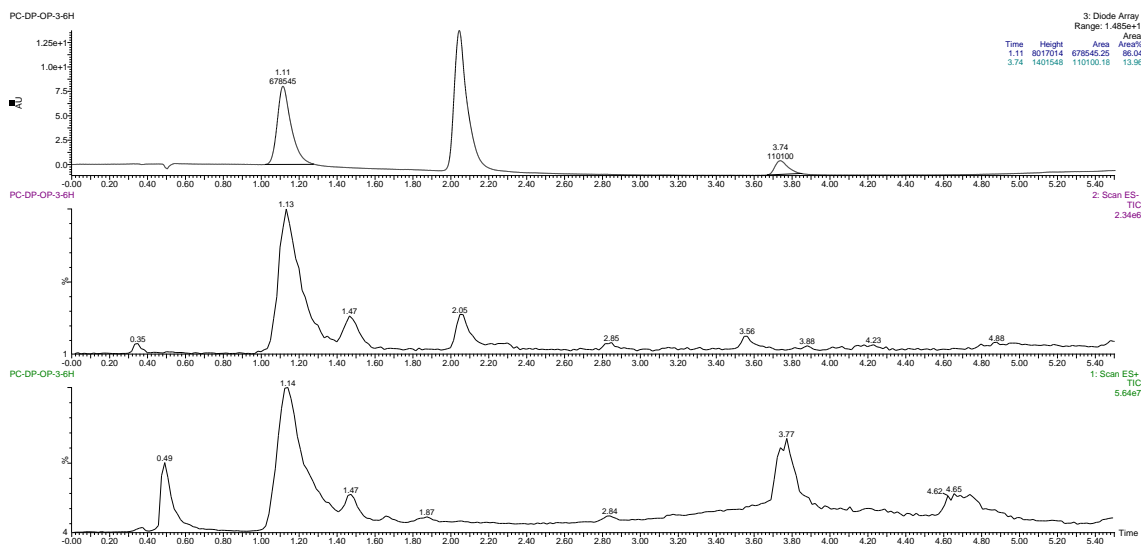
Graf č.18: Reakční směs po 6 hodinách reakce s katalyzátorem CS-GO-Cu (1000 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ~ 21,73 % Cu; chemická redukce – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; střední M CS); konverze cca 33,6 %



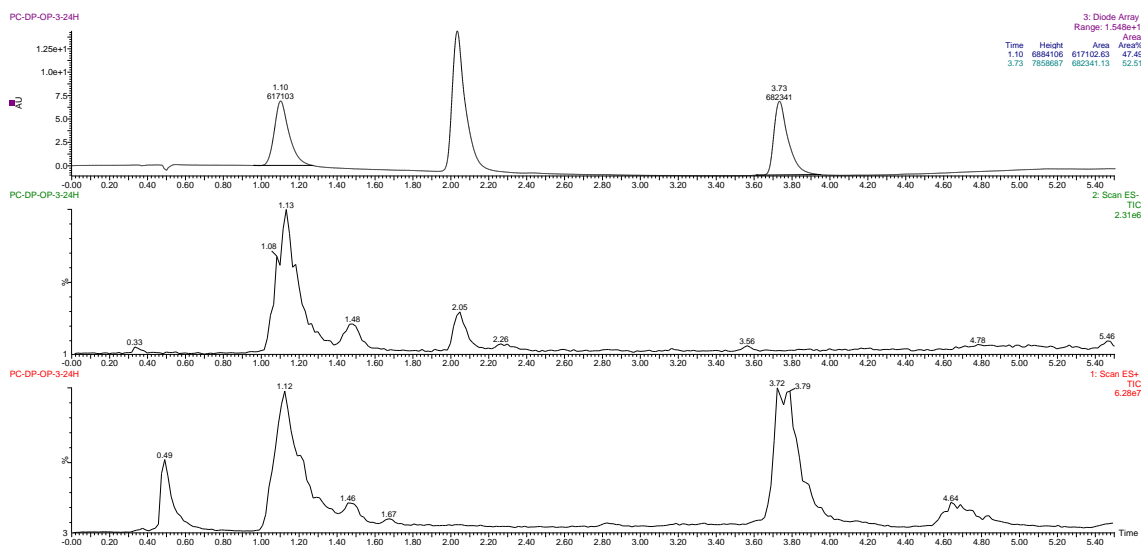
Graf č.19: Reakční směs po 24 hodinách reakce s katalyzátorem CS-GO-Cu (1000 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ~ 21,73 % Cu; chemická redukce – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; střední M CS); konverze cca 51,2 %



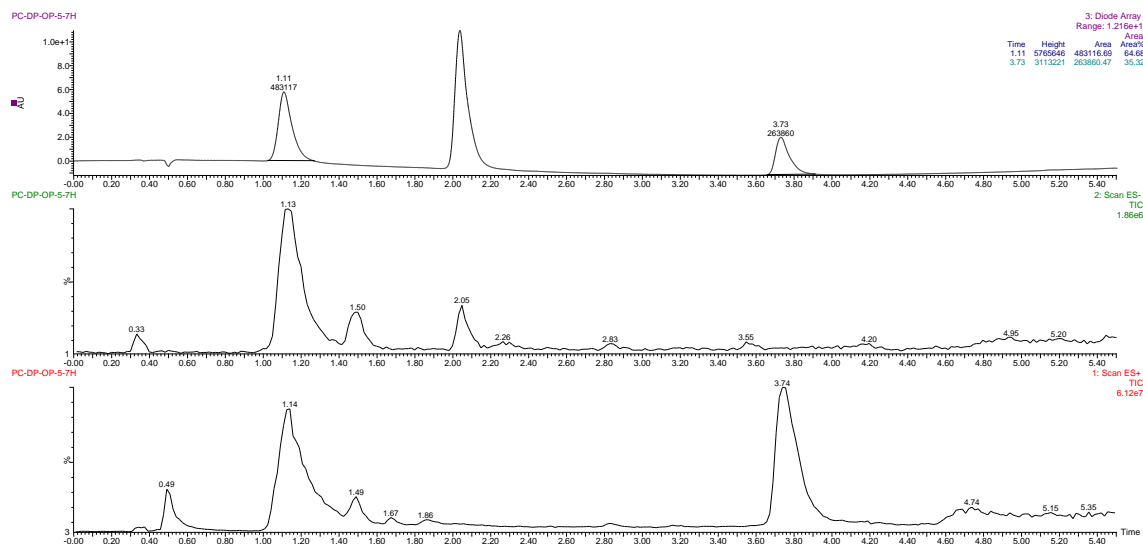
Graf č.20: Reakční směs po 24 hodinách reakce s katalyzátorem CS- C_3N_4 -Cu (1000 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ~ 2,09 % Cu; tepelná redukce; střední M CS); konverze méně než 1 %



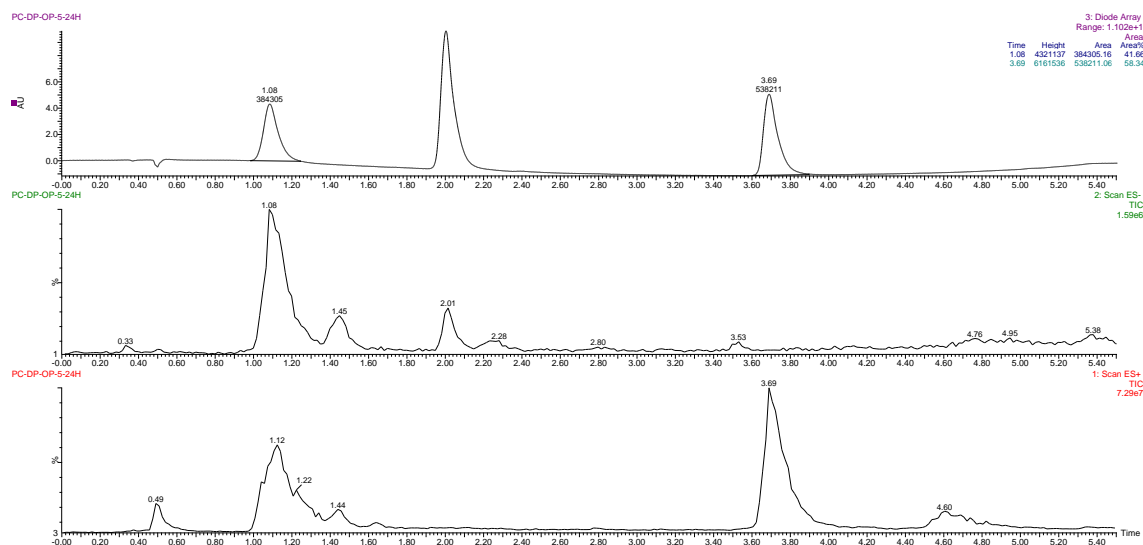
Graf č.21: Reakční směs po 6 hodinách reakce s katalyzátorem CS-C₃N₄-Cu (1000 mg CuSO₄·5H₂O ~ 13,4 % Cu; chemická redukce – NaBH₄; střední M CS); konverze cca 14 %



Graf č.22: Reakční směs po 24 hodinách reakce s katalyzátorem CS-C₃N₄-Cu (1000 mg CuSO₄·5H₂O ~ 13,4 % Cu; chemická redukce – NaBH₄; střední M CS); konverze cca 52,5 %



Graf č.23: Reakční směs po 6 hodinách reakce s katalyzátorem CS-C₃N₄-Cu (1000 mg CuSO₄·5H₂O ~ 20,24 % Cu; chemická redukce – N₂H₄·H₂O; střední M CS); konverze cca 35,3 %



Graf č.24: Reakční směs po 24 hodinách reakce s katalyzátorem CS-C₃N₄-Cu (1000 mg CuSO₄·5H₂O ~ 20,24 % Cu; chemická redukce – N₂H₄·H₂O; střední M CS); konverze cca 58,3 %

Závěr

V této práci byly úspěšně připraveny kompozitní materiály vycházející ze substrátů na bázi uhlíku. Jako předloha a inspirace byla použita metoda syntézy z vědeckého článku, který se věnuje přípravě kompozitů grafenu s chitosanem a nanočásticemi Au (resp. Cu), kdy stejný typ kompozitů byl připravován i v rámci této práce.¹⁸ Celkem byly vybrány dva uhlíkové substráty: grafen oxid (GO) a grafitický nitrid uhlíku (g-C₃N₄). Modifikace těchto substrátů spočívala nejprve v nanosení polysacharidu chitosanu (CS), který sloužil jako stabilizátor a slabé redukční činidlo. V dalším kroku probíhala depozice nanočástic Cu formou redukce in situ na kompozity substrátů s CS. Role CS v tomto případě spočívala v adsorpci a tvorbě chelátů s ionty Cu, v podpoře nukleaci nanočástic Cu a také v jejich stabilizaci.¹⁷ Samotné nanočástice Cu disponují unikátními fyzikálně-chemickými vlastnostmi, podobnými jako v případě nanočástic Au nebo Ag, rozdílem je však jejich cenová dostupnost. Rozptýlené nanočástice na povrchu GO nebo g-C₃N₄ mají menší tendenci k agregaci a disponují velkou plochou povrchu, což dává těmto materiálům velký potenciál pro aplikaci v heterogenní katalýze.⁶³⁻⁶⁵ Připravené kompozity CS-GO-Cu a CS-C₃N₄-Cu byly charakterizovány pomocí AAS; TEM; EDS a FT-IR spektroskopie, kdy byl potvrzen výskyt všech dílčích složek. Dále byl zjištěn, podle měření na AAS, rozdílný obsah Cu v kompozitech v závislosti na použitém typu redukce (tepelná/chemická) a použitém množství Cu²⁺ soli. V závislosti na zvolených reakčních podmínkách lze tedy do určité míry ovlivňovat výsledný obsah Cu v kompozitech. Pro otestování katalytických vlastností vybraných kompozitů byla vybrána Chan-Lamova křížová párovací reakce benzimidazolu s p-tolyboronovou kyselinou. Pomocí UPLC-MS analýzy byla potvrzena katalytická aktivita vybraných kompozitů, která se odvíjela od obsahu Cu v kompozitech (nejvyšší dosažená konverze činila 58 % po 24 h). Důvodem nedosažení vyšších hodnot konverze může být sterické bránění nanočástic Cu stabilizované chitosanem, čímž je zabráněno kontaktu katalyticky aktivních nanočástic s reakční směsí. V dalším výzkumu zabývajícím se tímto tématem bude tedy možné dále studovat vliv polymerní vrstvy na katalytickou reakci. Případně mají připravené kompozity potenciál v dalším testování pro využití ve fotokatalýze, především ve studiu vlivu chitosanu a jeho polymerního řetězce v kompozitu s nitridem uhlíku na fotokatalytickou aktivitu.

Summary

In this work, composite materials based on carbon substrates were successfully prepared. As a model system was used synthetic method according to a scientific article which deals with preparation of graphene composites with chitosan and Au (or Cu) nanoparticles when the same type of composites were prepared in this work.¹⁸ In total, two carbon-based substrates were selected: graphene oxide (GO) and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄). Modification of these substrates was based on the addition of polysaccharide chitosan (CS) which was used as a stabilizer and a weak reducing agent. In the next step, Cu nanoparticles were deposited in the form of reduction on composites of substrates with CS. The role of CS in this case consisted in the adsorption and formation of chelates with Cu ions, in supporting the nucleation of Cu nanoparticles and also in their stabilization.¹⁷ Cu nanoparticles themselves have unique physico-chemical properties, very similar to Au or Ag nanoparticles, but the difference is their availability. Dispersed nanoparticles on the surface of GO or g-C₃N₄ have less tendency to aggregate and have large surface area which gives these materials great potential for application in heterogeneous catalysis.^{63–65} Prepared CS-GO-Cu and CS-C₃N₄-Cu composites were characterized by AAS; TEM; EDS and FT-IR spectroscopy where the occurrence of all sub-components was confirmed. Furthermore, according to AAS measurements, different Cu content in the composites was found, depending on the used type of reduction (thermal/chemical) and the amount of Cu²⁺ salt. Depending on these reaction conditions, the resulting Cu content in the composites can be influenced to a certain extent. The Chan-Lam cross-coupling reaction of benzimidazole with p-tolylboronic acid was chosen to test catalytic properties of the selected composites. UPLC-MS analysis was used to confirm the catalytic activity of the selected composites which depended on Cu content (the highest conversion achieved was 58 % after 24 h). The reason for lower conversion values may be caused by the steric effect of the Cu nanoparticles stabilized by chitosan, which prevents the contact of the catalytically active nanoparticles with reaction mixture. In further research dealing with this topic, it will be possible to further study influence of polymer layer on the catalytic reaction. Alternatively, the prepared composites have potential in further testing for the usage in photocatalysis, primarily in the study of the influence of chitosan and its polymer chain in the composite with carbon nitride on photocatalytic activity.

Seznam použité literatury

1. Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A. & Danquah, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 1050–1074 (2018).
2. Malakar, A., Kanel, S. R., Ray, C., Snow, D. D. & Nadagouda, M. N. Nanomaterials in the environment, human exposure pathway, and health effects: A review. *Sci. Total Environ.* **759**, 143470 (2021).
3. Heiligtag, F. J. & Niederberger, M. The fascinating world of nanoparticle research. *Mater. Today* **16**, 262–271 (2013).
4. Baig, N., Kammakakam, I. & Falath, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater. Adv.* **2**, 1821–1871 (2021).
5. Sajid, M. Nanomaterials: types, properties, recent advances, and toxicity concerns. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* **25**, 100319 (2022).
6. Saleh, T. A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environ. Technol. Innov.* **20**, 101067 (2020).
7. Buzea, C. & Pacheco, I. Nanomaterials and their Classification. in *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials* (ed. Shukla, A. K.) vol. 62 3–45 (Springer India, New Delhi, 2017).
8. Abid, N. *et al.* Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **300**, 102597 (2022).
9. Rawat, R. S. Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology. *J. Phys. Conf. Ser.* **591**, 012021 (2015).
10. Bokov, D. *et al.* Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2021**, 1–21 (2021).
11. Matijevic, E. Preparation and properties of uniform size colloids. *Chem. Mater.* **5**, 412–426 (1993).

12. Rao, C. N. R., Ramakrishna Matte, H. S. S., Voggu, R. & Govindaraj, A. Recent progress in the synthesis of inorganic nanoparticles. *Dalton Trans.* **41**, 5089 (2012).
13. Daruich De Souza, C., Ribeiro Nogueira, B. & Rostelato, M. E. C. M. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. *J. Alloys Compd.* **798**, 714–740 (2019).
14. Agnihotri, S., Mukherji, S. & Mukherji, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Adv* **4**, 3974–3983 (2014).
15. Madkour, M., Bumajdad, A. & Al-Sagheer, F. To what extent do polymeric stabilizers affect nanoparticles characteristics? *Adv. Colloid Interface Sci.* **270**, 38–53 (2019).
16. Che Mohamed Hussein, S. N., Amir, Z., Jan, B. M., Khalil, M. & Azizi, A. Colloidal Stability of CA, SDS and PVA Coated Iron Oxide Nanoparticles (IONPs): Effect of Molar Ratio and Salinity. *Polymers* **14**, 4787 (2022).
17. Silva, A. O., Cunha, R. S., Hotza, D. & Machado, R. A. F. Chitosan as a matrix of nanocomposites: A review on nanostructures, processes, properties, and applications. *Carbohydr. Polym.* **272**, 118472 (2021).
18. Huang, J. *et al.* Electrochemical immunosensor with Cu(I)/Cu(II)-chitosan-graphene nanocomposite-based signal amplification for the detection of newcastle disease virus. *Sci. Rep.* **10**, 13869 (2020).
19. Nasir, S., Hussein, M., Zainal, Z. & Yusof, N. Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications. *Materials* **11**, 295 (2018).
20. Tiwari, S. K. *et al.* Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **41**, 257–317 (2016).
21. Brandt, N. B., Chudinov, S. M., Ponomarev, Y. G. & Zilbert, O. A. *Semimetals Volume 1, Graphite and Its Compounds.* (North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 2012).
22. Tamashauskyy A. V. Graphite. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **77** (1998).
23. Lu, H. *et al.* Graphite and its main applications. in *Functional Carbon Materials* (eds. Ma, J. & Xu, J.) 6-1-6–28 (IOP Publishing, 2022). doi:10.1088/978-0-7503-4972-7ch6.

24. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
25. Banhart, F., Kotakoski, J. & Krasheninnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **5**, 26–41 (2011).
26. Zhu, Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
27. Phiri, J., Johansson, L.-S., Gane, P. & Maloney, T. A comparative study of mechanical, thermal and electrical properties of graphene-, graphene oxide- and reduced graphene oxide-doped microfibrillated cellulose nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **147**, 104–113 (2018).
28. Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A. & Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog. Mater. Sci.* **90**, 75–127 (2017).
29. Abbas, Q. *et al.* Graphene Synthesis Techniques and Environmental Applications. *Materials* **15**, 7804 (2022).
30. Razaq, A. *et al.* Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials* **15**, 1012 (2022).
31. Ahmad, H., Fan, M. & Hui, D. Graphene oxide incorporated functional materials: A review. *Compos. Part B Eng.* **145**, 270–280 (2018).
32. Tarcan, R. *et al.* Reduced graphene oxide today. *J. Mater. Chem. C* **8**, 1198–1224 (2020).
33. Priyadarsini, S., Mohanty, S., Mukherjee, S., Basu, S. & Mishra, M. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *J. Nanostructure Chem.* **8**, 123–137 (2018).
34. Lu, K.-Q., Li, Y.-H., Tang, Z.-R. & Xu, Y.-J. Roles of Graphene Oxide in Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Mater. Au* **1**, 37–54 (2021).
35. Marcano, D. C. *et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
36. Rono, N., Kibet, J. K., Martincigh, B. S. & Nyamori, V. O. A review of the current status of graphitic carbon nitride. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **46**, 189–217 (2021).

37. Ong, W.-J., Tan, L.-L., Ng, Y. H., Yong, S.-T. & Chai, S.-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **116**, 7159–7329 (2016).
38. Liebig, J. Über einige Stickstoff - Verbindungen. *Ann. Pharm.* **10**, 1–47 (1834).
39. Teter, D. M. & Hemley, R. J. Low-Compressibility Carbon Nitrides. *Science* **271**, 53–55 (1996).
40. Wang, X. *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat. Mater.* **8**, 76–80 (2009).
41. Liao, G. *et al.* Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light. *Energy Environ. Sci.* **12**, 2080–2147 (2019).
42. Wang, X., Blechert, S. & Antonietti, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catal.* **2**, 1596–1606 (2012).
43. Rizvi, M., Gerengi, H. & Gupta, P. Functionalization of Nanomaterials: Synthesis and Characterization. in *ACS Symposium Series* (eds. Verma, C., Hussain, C. M. & Quraishi, M. A.) vol. 1418 1–26 (American Chemical Society, Washington, DC, 2022).
44. Liu, J., Chen, S., Liu, Y. & Zhao, B. Progress in preparation, characterization, surface functional modification of graphene oxide: A review. *J. Saudi Chem. Soc.* **26**, 101560 (2022).
45. Majdoub, M., Anfar, Z. & Amedlous, A. Emerging Chemical Functionalization of g-C₃N₄: Covalent/Noncovalent Modifications and Applications. *ACS Nano* **14**, 12390–12469 (2020).
46. Park, M., Kim, N., Lee, J., Gu, M. & Kim, B.-S. Versatile graphene oxide nanosheets *via* covalent functionalization and their applications. *Mater. Chem. Front.* **5**, 4424–4444 (2021).
47. Feng, W. & Wang, Z. Biomedical applications of chitosan-graphene oxide nanocomposites. *iScience* **25**, 103629 (2022).

48. Yang, X., Tu, Y., Li, L., Shang, S. & Tao, X. Well-Dispersed Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 1707–1713 (2010).
49. Santiago-Ramírez, C. R. *et al.* A Minireview on the Use of g-C₃N₄–Chitosan Biocomposite for Potential Applications. *Front. Mater.* **9**, 856350 (2022).
50. Darabdhara, G. *et al.* Ag and Au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: Synthesis and application in diagnostics and therapeutics. *Adv. Colloid Interface Sci.* **271**, 101991 (2019).
51. Huang, J. *et al.* Nanocomposites of size-controlled gold nanoparticles and graphene oxide: Formation and applications in SERS and catalysis. *Nanoscale* **2**, 2733 (2010).
52. Du, C., Lan, X., An, G., Li, Q. & Bai, G. Direct Surface Modification of Graphitic C₃N₄ with Porous Organic Polymer and Silver Nanoparticles for Promoting CO₂ Conversion. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 7051–7058 (2020).
53. Teixeira, I. F., Barbosa, E. C. M., Tsang, S. C. E. & Camargo, P. H. C. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 7783–7817 (2018).
54. Zhang, H., Ren, X., Zhang, B., Jia, A. & Wang, Y. Size Effect of Cu Nanoparticles in Cu/g-C₃N₄ Composites on Properties for Highly Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂ to Methanol. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 53515–53525 (2023).
55. Schlögl, R. Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3465–3520 (2015).
56. Atkins, P. W. & De Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*. (W.H. Freeman, New York, 2006).
57. Novák, J. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. (Vydavatelství VŠCHT, Praha, 2008).
58. Chan, D. M. T., Monaco, K. L., Wang, R.-P. & Winters, M. P. New N- and O-arylations with phenylboronic acids and cupric acetate. *Tetrahedron Lett.* **39**, 2933–2936 (1998).
59. Chen, J., Li, J. & Dong, Z. A Review on the Latest Progress of Chan-Lam Coupling Reaction. *Adv. Synth. Catal.* **362**, 3311–3331 (2020).
60. Mittal, A., Kumari, S., Parmanand, Yadav, D. & Sharma, S. K. A new copper complex on graphene oxide: A heterogeneous catalyst for N-arylation and C-H activation. *Appl. Organomet. Chem.* **34**, e5362 (2020).

61. Sharma, N. *et al.* Modified graphene supported Ag–Cu NPs with enhanced bimetallic synergistic effect in oxidation and Chan–Lam coupling reactions. *RSC Adv.* **10**, 30048–30061 (2020).
62. Seyedi, N., Shahabi Nejad, M., Saidi, K. & Sheibani, H. Fabrication of nitrogen-enriched graphene oxide/Cu NPs as a highly efficient and recyclable heterogeneous nanocatalyst for the Chan–Lam cross-coupling reaction. *Appl. Organomet. Chem.* **34**, e5307 (2020).
63. Nasrollahzadeh, M., Babaei, F., Fakhri, P. & Jaleh, B. Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. *RSC Adv.* **5**, 10782–10789 (2015).
64. Yang, J. *et al.* In-situ growth of Cu nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets and their excellent catalytic performance. *Ceram. Int.* **41**, 4056–4063 (2015).
65. Nandi, D., Siwal, S. & Mallick, K. A carbon nitride supported copper nanoparticle composite: a heterogeneous catalyst for the N-arylation of hetero-aromatic compounds. *New J. Chem.* **41**, 3082–3088 (2017).