



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

IZOLACE UHLÍKOVÝCH NANOČÁSTIC Z JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU

CARBON NANOPARTICLES FROM SOUTH MORAVIAN LIGNITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Miroslava Drozdová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1352/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Miroslava Drozdová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.**

Název bakalářské práce:

Izolace uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu

Zadání bakalářské práce:

Vypracovat rešerši na téma využití uhelných matric jako zdroje uhlíkatých nanočástic.

Seznámit se s dosavadními výsledky zkoumání využití jihomoravského lignitu jako zdroje uhlíkových nanočástic.

Navrhnout a provést další experimenty testující využitelnost jihomoravského lignitu k zadanému účelu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Miroslava Drozdová
student(ka)

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o problematice izolace uhlíkových nanočástic z lignitu, který se zdá být jejich levným zdrojem. Cílem práce je vypracovat rešerši na téma využití uhelných matric jako zdroje uhlíkatých nanočástic a také navrhnout a provést další experimenty testující využitelnost jihomoravského lignitu. Na základě literární rešerše byl pro získání uhlíkových nanočástic z lignitu navržen jednoduchý mechanochemický postup. Lignit byl mechanicky namáhán ultrazvukovým dezintegrátorem za současného působení vody nebo peroxidu vodíku. Z lignitu se povedlo izolovat částice fluoreskující v modré oblasti viditelného světla, postup ale bude potřeba dále upravit. Jihomoravský lignit by však mohl být zdrojem uhlíkových nanočástic.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the issue of isolation of carbon nanoparticles from lignite, which seems to be their cheap source. The aim of this work is to elaborate a research on the use of coal matrices as a source of carbon nanoparticles and also to design and perform further experiments testing the usability of South Moravian lignite. Based on the literature search, a simple mechanochemical procedure was proposed to obtain carbon nanoparticles from lignite. The lignite was mechanically stressed by the ultrasonic disintegrator with simultaneous action of water or hydrogen peroxide. Lignite has been able to isolate particles fluorescing in the blue visible light, but the process will need to be further modified. However, South Moravian lignite could be a source of carbon nanoparticles.

KLÍČOVÁ SLOVA

Uhlíkové nanočástice, nanomateriály, nanotechnologie, fluorescence, lignit, ultrazvukový homogenizátor, peroxid vodíku

KEYWORDS

Carbon nanoparticle, nanomaterials, nanotechnology, fluorescence, lignite, ultrasonic homogenizer, hydrogen peroxide

DROZDOVÁ, Miroslava. Izolace uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115349>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Miloslav Pekař.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Miloslavu Pekařovi, CSc., za jeho vedení, odborné rady a ochotu. Dále bych chtěla poděkovat Laboratoři anorganických materiálů Centra materiálového výzkumu FCH VUT za změření distribuce velikosti částic namletého lignitu a Ing. Filipu Mravcovi, Ph.D., za fluorescenční analýzu vzorků. Velký dík patří také mojí rodině, která mi studium umožnila. Nejvíce však děkuji svojí přítelkyni Lence, která to se mnou zvládala po dobu celého studia na VUT, a hlavně v době těžkých zkouškových období.

OBSAH

ABSTRAKT.....	3
ABSTRACT.....	3
KLÍČOVÁ SLOVA.....	3
KEYWORDS.....	3
PROHLÁŠENÍ.....	4
PODĚKOVÁNÍ.....	4
OBSAH.....	5
ÚVOD.....	8
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	9
1.1 Nanotechnologie.....	9
1.1.1 Historie.....	9
1.1.2 Nanotechnologie v přírodě.....	9
1.1.3 Využití nanotechnologií.....	9
1.2 Nanočástice a nanostruktury.....	9
1.2.1 Příprava Top-down.....	10
1.2.2 Příprava Bottom-up.....	10
1.3 Uhlík a uhlíkové nanomateriály.....	10
1.3.1 Grafen.....	11
1.3.2 Fullereny.....	11
1.3.3 Uhlíkové nanotrubičky.....	12
1.3.4 Nanodiamanty.....	13
1.4 Kvantové tečky.....	14
1.4.1 Struktura kvantových teček.....	15
1.4.2 Optické vlastnosti kvantových teček.....	16
1.5 Fluorescence.....	16
1.6 Lignit.....	17
1.6.1 Jihomoravský lignitový revír.....	17
1.6.2 Jihomoravský lignit.....	19
1.6.3 Využití lignitu.....	19
1.7 Peroxid vodíku.....	20
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	21
2.1 Extrakce elektrochemiluminiscenčních oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivovaného uhlí.....	21
2.2 Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček.....	21

2.3	Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly v uhlí	21
2.4	Nanodiamanty z uhlí.....	21
2.5	Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí	22
2.6	Fluorescenční uhlíkové nano tečky z lignitu	22
2.7	Fotoluminiscenční organické polovodičové nanočástice z lignitu	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	23
3.1	Chemikálie.....	23
3.2	Lignit	23
3.3	Přístroje	23
3.4	Pracovní postup	24
3.4.1	Pozorování.....	24
3.4.2	Značení vzorků	25
3.5	Slepé vzorky	25
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	26
4.1	Vzhled vzorků	26
4.2	UV-VIS spektrofotometrie	27
4.2.1	Vzorky ve vodě	27
4.2.2	Vzorky v peroxidu vodíku.....	28
4.3	Fluorescenční analýza	29
4.3.1	Vzorky ve vodě	29
4.3.2	Vzorky v peroxidu vodíku.....	30
4.3.3	3D spektra.....	31
5	ZÁVĚR	34
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	35
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	38
8	PŘÍLOHY	39
8.1	Příloha 1 - Extrakce elektrochemiluminiscenčních oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivovaného uhlí	39
8.1.1	Chemikálie a pomůcky	39
8.1.2	Postup.....	39
8.1.3	Výsledky.....	39
8.2	Příloha 2 – Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček.....	41
8.2.1	Chemikálie a pomůcky	41
8.2.2	Postup.....	41
8.2.3	Výsledky.....	41

8.3 Příloha 3 – Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly z uhlí	43
8.3.1 Chemikálie a pomůcky	43
8.3.2 Postup	43
8.3.3 Výsledky	44
8.4 Příloha 4 – Nanodiamanty z uhlí	47
8.4.1 Chemikálie a pomůcky	47
8.4.2 Postup	47
8.4.3 Výsledky	47
8.5 Příloha 5 – Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí	49
8.5.1 Chemikálie a pomůcky	49
8.5.2 Postup 1	49
8.5.3 Postup 2	49
8.5.4 Postup 3	49
8.5.5 Postup 4	49
8.6 Příloha 6 – Fluorescenční uhlíkové nano tečky z lignitu	50
8.6.1 Chemikálie a pomůcky	50
8.6.2 Postup 1 – refluxování	50
8.6.3 Postup 2 – mikrovlnné ozařování	50
8.6.4 Postup 3 – laserová ablace v roztoku EDA	50
8.6.5 Postup 4 – syntéza CNP dispergovaných v matrici Na ₂ SO ₄	51
8.6.6 Výsledky	51
8.7 Příloha 7 – Fotoluminiscenční organické polovodičové nanočástice z lignitu	53
8.7.1 Chemikálie a pomůcky	53
8.7.2 Postup	53
8.7.3 Výsledky	53
8.8 Příloha 8 – UV-VIS spektra zbylých vzorků	55
8.8.1 Vzorky ve vodě	55
8.8.2 Vzorky v peroxidu	56

ÚVOD

Tato bakalářská práce se zabývá metodami izolace uhlíkových nanočástic z uhelných matric, v experimentální části konkrétně izolací uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu. Práce navazuje na bakalářskou práci Elišky Kohoutkové s názvem Uhlíkaté nanočástice z lignitu obhájenou v roce 2016.

Bakalářská práce je rozdělena do celkem do osmi částí. Teoretická část obsahuje všeobecnou teorii o nanotechnologiích, kvantových tečkách, fluorescenci, lignitu a peroxidu vodíku, který byl při izolaci používán. Současný stav řešené problematiky zahrnuje nejnovější poznatky a metody o izolaci uhlíkových nanočástic (kvantových teček) z uhelných matric. Jsou zde zmíněny články publikované mezi lety 2010 a 2017. Experimentální část se zabývá nově navrženým jednoduchým postupem izolace uhlíkových nanočástic. Výsledky experimentální části jsou diskutovány v části nazvané Výsledky a diskuze. V Přílohách jsou uvedeny podrobnější postupy jednotlivých metod zmiňovaných v Současném stavu řešené problematiky a také UV-VIS spektra některých vzorků.

Uhlí je nejrozšířenějším energetickým zdrojem a používá se k výrobě energie na celém světě prostřednictvím spalování. Jako molekulární pevná látka má uhlí složitou strukturu. Struktura uhlí se skládá z množství nepravidelných, polymerizovaných aromatických uhlovodíkových jednotek. Ve srovnání s krystalickými uhlíkovými alotropiemi jako je grafit a diamant, které našly uplatnění v oblastech jako mikroelektronika, optoelektronika a biomedicína, se uhlí používá hlavně jako hořlavý zdroj energie, a to i přes svou větší a užitečnější použitelnost.

Lignit je slabě prouhelněné hnědé uhlí. I přes svou malou výhřevnost byl dříve využíván jako energetická surovina. Nyní jsou hledány nové způsoby, jak tuto surovinu se zajímavými vlastnostmi, navíc bohatou na mnoho látek jako například huminové kyseliny, lépe využít. Tato práce zkoumá lignit jako potenciální přírodní zdroj pro získávání uhlíkových nanočástic např. kvantových teček.

Uhlíkové kvantové tečky (CQD z anglického carbon quantum dots) jsou částice velikosti několika nanometrů. Z článků zmíněných v Současném stavu řešené problematiky vyplývá, že uhlíkové kvantové tečky nejsou tvořeny pouze uhlíkem. Ten je pouze základem jejich struktury a dále je jejich povrch modifikován funkčními skupinami. CQD jsou výbornými fluorofory. Na rozdíl od organických fluoroforů není podoba excitačních a emisních spekter dána jen chemickým složením, ale také rozměry. Jediným zdrojem UV záření lze účinně excitovat různé CQD s emisním maximem odlišných vlnových délek. Kvantovým výtěžkem řádově převažují organické fluorofory. Vynikají také fotostabilitou rozpustností ve vodě a biokompatibilitou.

V publikovaných člancích jsou pro izolaci uhlíkových nanočástic z uhelných matric často používány látky jako hydroxid sodný, kyselina dusičná nebo sírová kombinované s mnohahodinovým zahříváním na vysoké teploty. V tomto případě byla snaha použít méně drastické prostředky a také ekologičtější chemikálie. Pro izolaci uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu byl navržen jednoduchý mechanochemický postup. Byly provedeny různé typy pokusů, kdy byl namletý lignit namáhán ultrazvukem po dobu až jedné hodiny za použití dvou typů nastavení pulzů v prostředí deionizované vody nebo 30% peroxidu vodíku. U jednotlivých vzorků byla zkoumána absorbance v UV-VIS oblasti a také jejich fluorescence. Výsledky jednotlivých pokusů a také jejich srovnání je uvedeno v části Výsledky a diskuze.

1 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část bakalářské práce je členěna na všeobecnou teorii o nanotechnologiích, uhlíkových nanočásticích, kvantových tečkách a fluorescenci. Následuje část věnovaná lignitu a peroxidu vodíku jako látkám, které byly používány v experimentální části. Na teoretickou část navazuje část s názvem Současný stav řešené problematiky, která se zabývá metodami izolace uhlíkových nanočástic z uhelných matric popsanych v publikovaných člancích.

1.1 Nanotechnologie

Jako nanotechnologie se obecně označuje vědní obor výzkumu a vývoje, který se zabývá cíleným vytvářením a využíváním struktur materiálů v měřítku několika nanometrů alespoň v jednom rozměru. Konstrukčními prvky nanotechnologie jsou molekuly, dokonce i samotné atomy. Nanotechnologie zahrnují oblasti vědy a technologie, jejichž cílem je přesné ovládnutí jednotlivých atomů a molekul tak, aby vznikl nějaký objekt nebo struktura s novými vlastnostmi, které lze pochopit a ovládnout [1].

V současné době jsou nanotechnologie považovány za jednu z hlavních technologií pro 21. století, neboť mohou vyřešit mnoho současných problémů pomocí ultramalých, lehkých, rychlejších a výkonnějších materiálů, komponentů a systémů [2].

1.1.1 Historie

I přesto, že nanotechnologie patří k novým vědním disciplínám, některé její metody uměl člověk používat již mnohem dříve, aniž by si je uvědomoval. Už staří Egypťané si barvili vlasy nanočásticemi PbS, pomocí kterých dosahovali dlouhodobě stálého černého zbarvení. Ve středověku používali skláři jako přísady prášky různých kovů a látek (jako jsou zlato, stříbro, síra a selen) pro dosažení zajímavého barevného efektu skla. Později bylo zjištěno, že tyto látky se ve skle vyskytují ve formě nanokrystalů. Kovových nanokrystalů se též využívalo ve 13.–16. století pro vytvoření lesku glazované keramiky. V roce 1861 britský chemik Thomas Graham popsal suspenzi obsahující částice o rozměrech 1–100 nm, kterou nazval koloidním systémem a položil tak základ koloidní chemii. Dalším příkladem je použití sazí (částice amorfního uhlíku o rozměrech 10–500 nm) jako plniva při výrobě pneumatik [2].

Prvním z průkopníků nanotechnologií byl americký vědec a nositel Nobelovy ceny za fyziku Richard Philip Feynman, který v roce 1959 ve své přednášce zmínil možnost manipulace s molekulami a atomy. Tehdy tento obor nazýval mikrotechnologií. Tenkrát byl považován za snílka, avšak dnes je na jeho počest každoročně udělována Feynmanova cena za přínos v oboru nanotechnologií [2].

1.1.2 Nanotechnologie v přírodě

Zatímco lidé objevili svět nanotechnologií zhruba v polovině 20. století, příroda je používá mnohem déle při tvorbě živé i neživé přírody. Většina životních procesů totiž probíhá v nanorozměrech. Mezi nanočástice mohou být zařazeny biologické materiály a objekty jako například viry či bílkoviny. Příroda své struktury a funkční systémy konstruuje hieraticky, kdy z malých základních kamenů tvoří větší celky. Z toho vyplývá, že příroda je pro vědu bohatým zdrojem inspirace. Ta proto soustřeďuje svůj zájem na vytváření struktur podobných vlastností, které se pak snaží uplatnit ve všedním životě [2].

1.1.3 Využití nanotechnologií

Nanotechnologie mají široké spektrum využití. Obecně se dá říci, že se týkají všeho, co je kolem nás [2]. V současnosti nalézají uplatnění v mnoha oblastech běžného života jako je elektronika, zdravotnictví, strojírenství, stavebnictví, chemický, textilní elektrotechnický optický, automobilový a vojenský průmysl nebo například životní prostředí [1].

1.2 Nanočástice a nanostruktury

Nanočástice jsou velmi jemné částice velikosti nanometru. „Nano“ je předpona označující deset na minus devátou mocninu, což odpovídá jedné miliardtině. Jeden nanometr je extrémně malá délka odpovídající miliardtině 1 m, milióntině 1 mm nebo jedné tisícině 1 μm . Definice nanočástic se liší

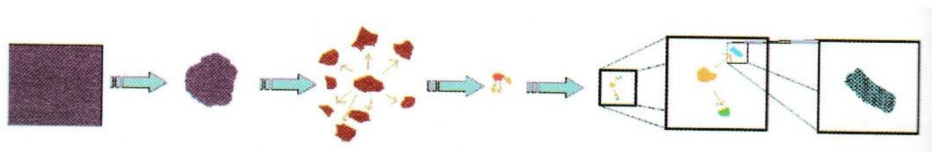
v závislosti na použitých materiálech, polích a aplikacích. V užším smyslu jsou za nanočástice považovány částice menší než 10–20 nm, kde se fyzikální vlastnosti pevných materiálů dramaticky mění. Na druhou stranu nanočástice mohou být nazývány částice o rozměru od 1 nm do 1 μm [3]. Do jednoho nanometru se vejdu 3–4 atomy [4].

Za základní stavební jednotky nanomateriálů považujeme nanostruktury [2]. Nanostruktury jsou materiálové útvary s rozměry do 100 nanometrů. Svou velikostí se řadí mezi klasické objekty a atomární nebo molekulární systémy. Důvodem významně odlišných vlastností nanostruktur ve srovnání s klasickými objemovými materiály (mikro- či makromateriály) jsou především jejich povrchové a kvantové efekty [5]. Právě kvantové omezení je základem unikátních fyzikálních, optických nebo elektrických vlastností nanostruktur [6]. Navíc vzhledem ke svému malému objemu mají nanostruktury enormní plochu povrchu, díky tomu jsou mnohem reaktivnější než makroskopické látky [5].

Nanostruktury jsou připravovány dvěma různými způsoby označovanými jako „shora dolů“ a „zdola nahoru“, jinak také jako Top-down a Bottom-up [6].

1.2.1 Příprava Top-down

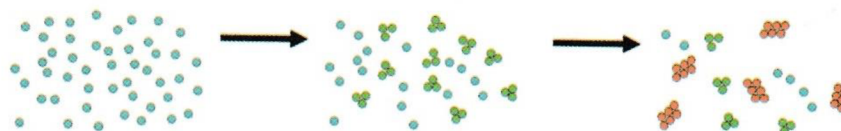
Postup přípravy Top-down (shora dolů) se též označuje jako postup fyzikální nebo postup rozkladný, také jako dispergace. Vychází se z objektů makrosvětla, se kterými se dobře manipuluje. Tyto objekty jsou cíleně zmenšovány do objektů o velikosti v řádu nanometrů. Proces miniaturizace se skládá z jednotlivých kroků, kdy při každém následném kroku se vytváří objekt menší než objekt vytvořený v předešlém kroku [7]. To se může dít různým způsobem, například chemickým rozpouštěním, fotofyzikální ablací, ultrazvukem, mechanickým drcením a mletím apod [6]. Současné Top-down technologie jsou schopné se dostat na hranici rozměrů 10–100 nm [7].



Obrázek 1: Metoda Top-down, převzato z [6]

1.2.2 Příprava Bottom-up

Bottom-up (zdola nahoru) se též označuje jako postup chemický nebo postup syntetický [7] také jako kondenzace. Je to druhá cesta, která vede ke skládání jednotlivých molekul nebo jejich malých útvarů (tzv. klastrů) k větším seskupením, kdy se molekuly nebo klastry spojují a vytvářejí větší složitější útvary [6]. Na rozdíl od běžných technologií zde musí být zajištěna dobrá kontrola velikosti vznikající struktury, aby mohl být růst ve vhodném okamžiku zastaven [8]. Tímto způsobem se vyrábí uhlíkové nanotrubičky a kvantové tečky. Velikost částic připravených touto metodou se pohybuje v řádu 2–10 nm [7].



Obrázek 2: Metoda Bottom-up, převzato z [6]

1.3 Uhlík a uhlíkové nanomateriály

Uhlík byl znám jako látka již v pravěku (dřevěné uhlí, saze), ale jako prvek je znám až od druhé poloviny 18. století. Mezinárodní název uhlíku „carbon“ je odvozen od latinského *carbo*, čímž Římané označovali dřevěné uhlí. Uhlík se široce vyskytuje v přírodě, ale jen dvě polymorfní modifikace byly nalezeny na Zemi jako minerály: grafit a diamant. Elementární uhlík byl dokázán ve vesmíru: na Slunci,

hvězdách, kometách a v atmosféře planet [9]. Nejenom, že je tento prvek základem celé organické chemie, ale také nám dává nejpevnější vlákna, nejlepší mazadlo (grafit), nejpevnější a nejtvrdší materiál (diamant), nejlepší adsorbent plynů (aktivní uhlí), nejlepší heliovou bariéru (skelný uhlík), ale i nové objevy jako je molekula fullerenu, nanotrubičky, nanoměry a mnoho dalších [10].

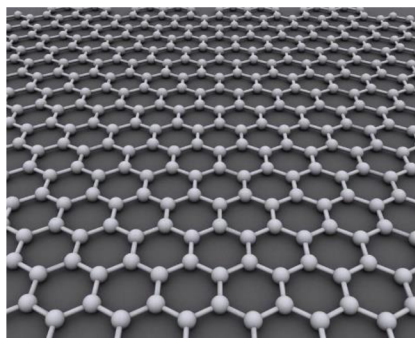
Uhlík je prvek, který má schopnost vytvářet materiály s různými vlastnostmi. Nejznámějšími modifikacemi uhlíku jsou saze, grafit a diamant. Ty ale mají zcela odlišné fyzikální a chemické vlastnosti. Vlastnosti uhlíku však umožňují i modifikace další s vlastnostmi opět zcela jinými [1].

1.3.1 Grafen

Grafen je forma uhlíku svým uspořádáním velmi blízká grafitu, ale na rozdíl od něj je složený pouze z jedné nebo maximálně dvou vrstev atomů uhlíku, které jsou uspořádány do pravidelných šestiúhelníkových vazeb s označením sp^2 . Tento materiál o tloušťce jednoho atomu vykazuje vysokou elektrickou vodivost. Odpor grafenu je pak přibližně $1\mu\Omega/\text{cm}$. Toho je možné dosáhnout díky tomu, že elektrony v grafenu vykazují nejvyšší pohyblivost ze všech známých látek – dosahují téměř rychlosti světla. Pokud má tloušťku dvou atomů, chová se podobně jako doposud známé polovodiče [11].

Grafen je možné vyrobit mechanickou (pomocí lepicí pásky z krystalu uhlíku) a chemickou (usazování grafenu na mědi) exfoliací nebo termickou redukcí, která je založena na přeměně kyslíkem dopovaného grafenu v oxidu grafenu na grafen za prudkého zvyšování teploty [11].

Čínští vědci přišli s poznatkem, že grafen dokáže zabránit množení bakterií a že některé bakterie při kontaktu s grafenem dokonce hynou, přitom ale není cytotoxický a nezabíjí tak buňky savců. Navíc díky malé tloušťce by se grafen mohl využívat na výrobu tranzistorů schopných pracovat na velmi vysokých frekvencích. Pro svou tenkost je velmi dobře propustný pro světlo, což by v budoucnosti mohlo být velmi dobře využitelné zejména v zobrazovacích jednotkách. Dále je grafen možno využít na solární články, dotykové displeje, novou generaci filtrů a těsnění nebo zdokonalení stávajících a vývoj nových baterií [11].

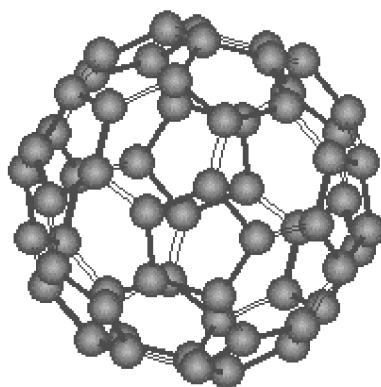


Obrázek 3: *Struktura grafenu, převzato z [12]*

1.3.2 Fullereny

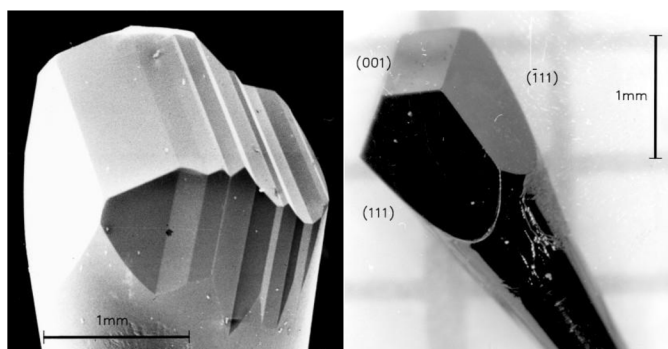
Tato alotropická modifikace uhlíku [10] byla objevena v roce 1985 a tím byla otevřena zcela nová cesta ve výzkumu a využití uhlíku [1]. Fullereny obecného vzorce C_n tvoří molekuly složené z dvaceti a více atomů uhlíku, často označované jako klastry, představující mnohostěny víceméně kulovitého tvaru. Atomy uhlíku jsou umístěny ve vrcholech mnohostěnu [10].

Nejznámější z fullerenů je molekula C_{60} , která má ve srovnání s ostatními nejdokonalejší kulovitý tvar. Atomy uhlíku se v této molekule nacházejí ve vrcholech mnohostěnu zvaného komolý ikosaedr. Má 32 stěn (12 pětiúhelníků a 20 šestiúhelníků). Atomy uhlíku jsou v molekule rovnocenné a vyznačují se trigonální hybridizací sp^2 . Jednotlivé atomy jsou spojeny třemi σ -vazbami a jednou π -vazbou. Fulleren C_{60} se řadí mezi anorganické látky, poskytuje však reakce, které jsou typické pro organické sloučeniny [10].



Obrázek 4: *Struktura fullerenu C₆₀, převzato z [10]*

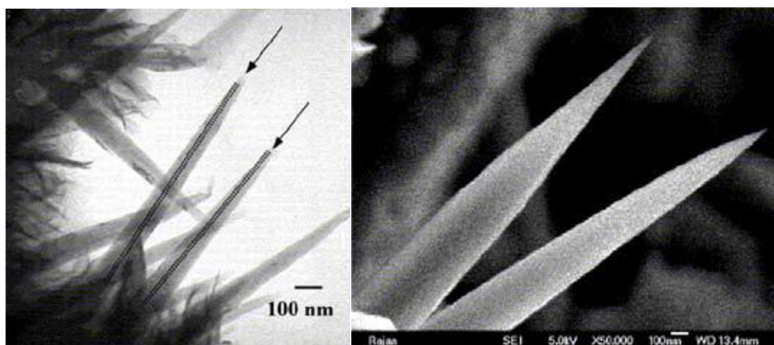
Dosud bylo patentováno několik metod výroby fullerenu [1]. Vznikají v elektrickém oblouku mezi grafitovými elektrodami, lze je též získat laserovým odpařováním grafitu [10]. V současné době je nejproduktivnější metodou hoření uhlovodíkového paliva za podtlaku. Fulleren má zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti, mezi nimi i supravodivost. Do mikroskopické dutiny fullerenu lze umístit různé prvky a molekuly (např. molekuly léků) a tak je použit jako transportní médium [1].



Obrázek 5: *Monokrystaly fullerenu C₆₀, převzato z [10]*

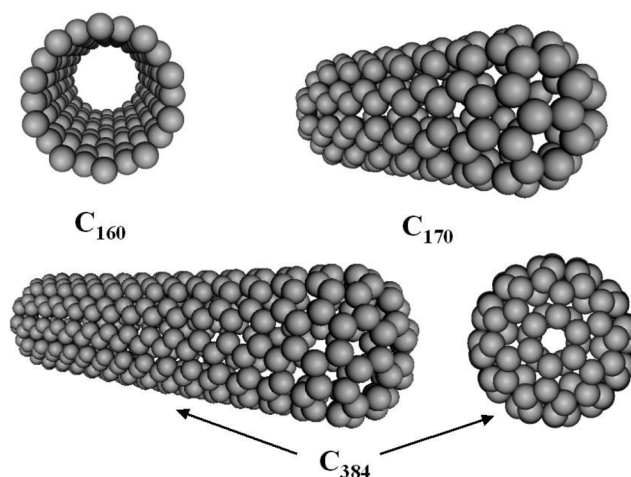
1.3.3 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky jsou nejmodernějším uhlíkovým materiálem [10]. Lze je považovat za protažené fullereny, přičemž jejich délka není omezena [1]. Ve struktuře se vyskytují uhlíky s hybridizací sp^2 . Téměř v celém objemu mají stejnou tloušťku a mohou být jednovrstvé (single-walled nanotube – SWNT) nebo vícevrstvé (multi-walled nanotube – MWNT). Při velmi rychlém katalytickém růstu vznikají útvary ve tvaru nanorohů (nanocoons, nanohorns) [10].



Obrázek 6: *SEM snímky nanorohů, převzato z [10]*

Nanotrubicice jsou velmi pevné a mají vysoký Youngův modul pružnosti. Mají také vysokou elektrickou a tepelnou vodivost a jsou chemicky inertní. Mají nízkou hustotu a významné elektrokatalytické vlastnosti [1]. Mezi jejich schopnost také patří zachycovat velký objem plynů, iontů, vyztužovat polymerní vlákna a sloužit jako základní materiál v nanotechnologiích [10]. Všechny tyto výjimečné vlastnosti je předurčují k využití při výrobě kvalitních kompozitních materiálů. Jejich elektrických vlastností se využívá v elektrotechnickém průmyslu. Velmi perspektivní je využití nanotrubic v molekulární biologii a v lékařství [1].

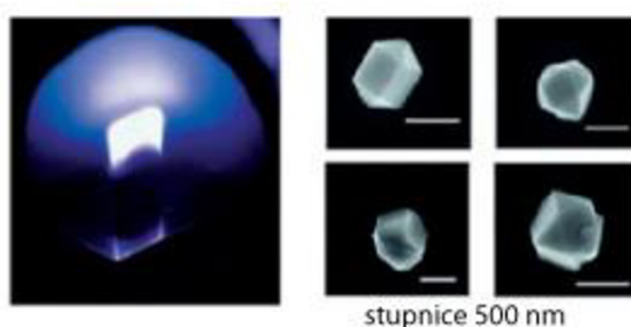


Obrázek 7: Modely nanotrubic, převzato z [10]

Nanotrubicice se vyrábějí buď v elektrickém oblouku mezi dvěma uhlíkovými elektrodami nebo laserovou ablací grafitového terčíku [1]. Objemová výroba vychází z katalytického rozkladu plynů obsahujících vhodně vázaný uhlík na vhodných podložkách (katalyzátory obsahují Ni, Fe apod.). Nověji jsou připravovány materiály, které mají ve své stavbě i jiné atomy např. bor a dusík [10].

1.3.4 Nanodiamanty

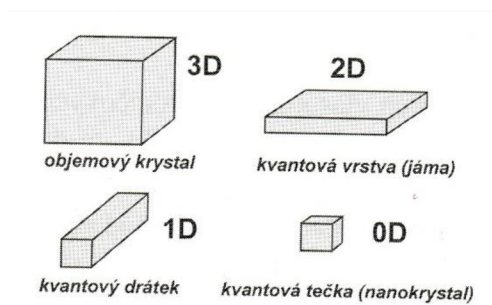
Diamant se jako nejtvrďší minerál v průmyslu používá k broušení, ve světě nanočástic se v první řadě uplatňují jeho vynikající optické vlastnosti. Pro vnitřní detekci materiálů se objevuje snaha rozměry diamantů čím dál více zmenšovat, diamanty malých rozměrů totiž organismy přijmou za svoji přirozenou součást. Krystaly lze použít jako nanoskopické senzory pro použití v živých buňkách. Hlavní aplikací je kvantová detekce, kdy se pomocí kvantového čipu chemicky zanalyzuje okolí za použití metody NMR. Tento postup lze využít např. při syntéze a výzkumu nových léků. Objev prozatím neumožňuje provádět pozorování přímo uvnitř lidského těla, v budoucnu to však podle vědců možné bude – diamant se nasměruje na správné místo a zde bude detekován pomocí optických vláken. Diamantové krystaly by tak mohly pomáhat lépe zobrazovat orgány postižené karcinomy. Díky výjimečné vodivosti nalézají nanodiamanty využití také v elektrotechnice. Nanokrystaly se mohou začít přidávat například do polovodičových součástek [13].



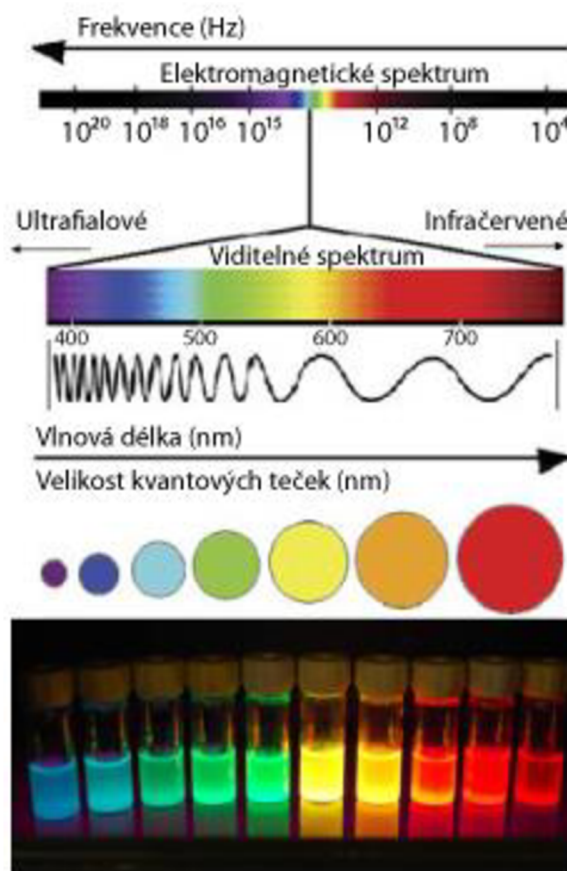
Obrázek 8: Nanokrystaly diamantů vytvořené zvětšením zárodků o velikosti 26 atomů uhlíku, převzato z [13]

1.4 Kvantové tečky

Kvantové tečky (QDs, z anglického Quantum Dots) jsou krystalické nanočástice velikosti několika nanometrů [14]. Vyskytují se jako volné částice nebo mohou zaujímat klastrové uspořádání [15]. Velikost klastrů se pohybuje od 2 do 10 nm [6]. Tyto kvazinuldimenzionální struktury, bývají také označovány jako umělé atomy. Reálné kvantové tečky pak často nazýváme nanokrystaly. Jako kvantové tečky se označují 0D objekty (Obrázek 9) vzniklé samoorganizovaným růstem na rovinném substrátu, které mají pyramidální nebo hemisférický tvar. Nanokrystaly oproti tomu mají tvar více či méně sférický a jsou homogenně rozptýleny v kapalně nebo pevné matici [8]. U kovových a polovodičových nanokrystalů označovaných kvantové tečky, se uplatňuje efekt kvantového omezení, jehož následkem je vznik fluorescence, kdy nanokrystaly po excitaci zářením z ultrafialové či viditelné oblasti emitují záření různých barev v závislosti na jejich velikosti (Obrázek 10), což se dá následně využít u optických biosenzorů [11].



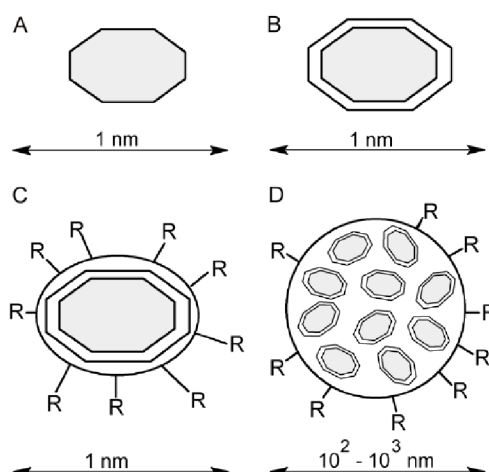
Obrázek 9: Základní rozdělení nízkodimenzionálních polovodičových struktur podle počtu dimenzí, které jsou sníženy na rozměry, při nichž se projevuje kvantově-rozměrový jev, převzato z [8]



Obrázek 10: Závislost fluorescence QDs na velikosti částic, převzato z [16]

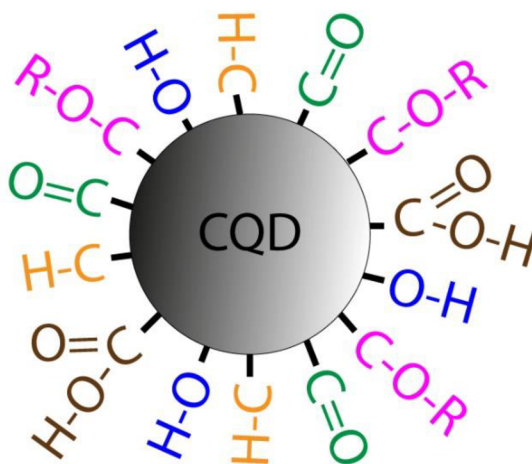
1.4.1 Struktura kvantových teček

QD jsou polovodivé nanokrystaly o velikosti několika nanometrů, existují buď samostatně, nebo mohou být uspořádány do klastrů (Obrázek 11). Asi nejčastější je uspořádání, kdy jeden typ polovodiče vytváří jádro QD (core, např. CdSe) a několik vrstev atomů druhého typu polovodiče vytváří obal kolem tohoto jádra (shell, např. ZnS). QD tohoto typu se označují jako „core/shell“ struktury. Obal kolem jádra ovlivňuje chemické a fyzikální vlastnosti QDs. V případě hydrofobních teček může být obal modifikován hydrofilními molekulami, které QDs umožní jejich solvataci nebo může mít navázány další specifické funkční skupiny umožňující např. konjugační reakce [15].



Obrázek 11: Struktura kvantových teček (A) QD tvořená jedním typem polovodiče, např. CdTe. (B) QD tvořená dvěma typy polovodičů, např. QD s jádrem tvořeným CdTe, které je obalené vrstvou tvořenou CdS. (C) QD obalená vnějším obalem, který umožňuje solvataci ve vodném roztoku a nese reaktivní skupiny R nutné pro biokonjugaci. (D) Polymerní částice obsahující několik QD s povrchovými reaktivními skupinami R, toto uspořádání je základem pro fluorescenčně kódované mikročástice, převzato z [15]

Podle výsledků článků zmíněných v Současném stavu řešené problematiky, které jsou dále rozepsány v příslušných přílohách, mají uhlíkové kvantové tečky značně modifikovaný povrch. Elementární analýzy totiž ukazují mimo uhlíku výskyt také vodíku a kyslíku (případně síry nebo dusíku). Povrch CQD tudíž obsahuje OH, karboxylové, ketonové a esterové skupiny (znázorněno na obrázku 12). Právě ty jsou podle článku popsáno v kapitole 2.4 Nanodiamanty z uhlí zodpovědné za fluorescenci a také červený posun. V článku popsáno v kapitole 2.1 Extrakce elektrochemiluminiscenčních oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivovaného uhlí uhlíkové kvantové tečky kvůli jejich modifikovanému povrchu nazývají oxidované uhlíkové kvantové tečky, což lépe vystihuje jejich strukturu.



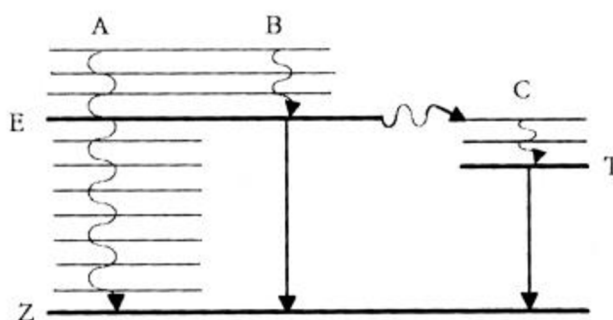
Obrázek 12: Struktura uhlíkové kvantové tečky

1.4.2 Optické vlastnosti kvantových teček

Kvantové tečky jsou fluorofory, to znamená látky schopné absorbovat fotony světelného záření a poté emitovat záření jiných vlnových délek [6]. Na rozdíl od fluoroforu na bázi organických molekul není podoba excitačních a emisních spekter dána jen chemickým složením QD, ale také jejich rozměry. QD silně absorbují v oblasti lokálního absorpčního maxima, výrazněji však absorbují v UV oblasti. Díky tomu je možné jedním zdrojem UV záření účinně excitovat různé QD s emisním maximem při odlišných vlnových délkách. Rozdíl mezi excitační a emisní vlnovou délkou může být až stovky nm. Molární absorpční koeficienty QD nabývají hodnot v rozmezí od 10^5 do $10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (organické molekuly o řád nižší). Hodnota součinu molárního absorpčního koeficientu a kvantového výtěžku (tj. jasnost) tudíž řádově převyšuje organické fluorofory. QD vykazují výbornou fotostabilitu, ta je však silně závislá na zvoleném způsobu stabilizace QD a také na složení okolního prostředí [15].

1.5 Fluorescence

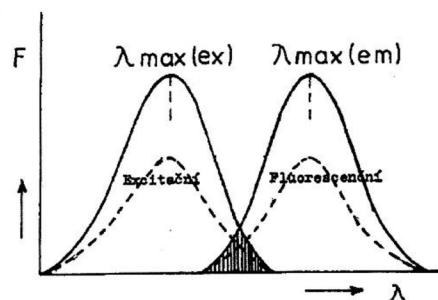
Molekula, která absorbovala foton ultrafialového nebo viditelného záření, má excitovaný elektron. Ten se může vrátit na základní hladinu nezářivým přechodem přes řadu vibračních mezistavů. Je však možný i zářivý přechod. Pak hovoříme o luminiscenci. Přechod B ukazuje nezářivý přechod na nejnižší vibrační hladinu excitovaného stavu E (Obrázek 13) a následující návrat na základní elektronovou hladinu s vyzářením fotonu. Tento způsob vyzáření nastává velmi rychle (asi do 10^{-4} s) a nazývá se fluorescence. Jindy může nastat nezářivý přechod na hladinu T, kdy je přechod spojen se změnou spinového stavu. Návrat elektronu z hladiny T na základní je proto spinově zakázán a tím pádem probíhá obtížněji. Proto tento přechod může nastávat i stovky sekund po absorpci záření. Hovoříme o fosforescenci. Porovnáme-li energii absorbovaného záření a záření vyslaného luminiscencí, pozorujeme při fluorescenci záření nižších energií, a tedy větších vlnových délek, než mělo absorbované záření. Při fosforescenci je vyzářováno záření ještě delších vlnových délek než při fluorescenci [17].



Obrázek 13: Deexcitační mechanismy elektronu v molekule, převzato z [17]

Luminiscenční zářivý tok roste s množstvím absorbovaného záření, kvantovým výtěžkem luminiscence. Luminiscenci nepříznivě ovlivňuje vyšší teplota, která zvyšuje pravděpodobnost nezářivých přechodů. U velmi zředěných látek intenzita luminiscence roste s koncentrací příslušné látky lineárně [17].

V kvalitativní analýze se používá charakteristických průběhu emisních luminiscenčních spekter a excitačních spekter. Moderní technika dovoluje měřit 3D spektra, kde na jedné ose je vlnová délka excitační, na druhé emisní a na třetí intenzita záření [17], viz Obrázek 25–Obrázek 28. Excitační spektrum se nachází v kratkovlnnější oblasti a emisní spektrum (fluorescenční spektrum) v dlouhovlnnější oblasti. Excitační spektrum je vlastně zjednodušené absorpční spektrum analytu, protože jen některá absorpční maxima jsou fluorescenčně aktivní (Obrázek 14). Fluorescenční spektrum je excitováno kteroukoli vlnovou délkou v oblasti excitačního spektra, pouze výtěžek fluorescence je různý. Měření se provádí a vyhodnocuje zpravidla při $\lambda_{\text{max(exc)}}$ a $\lambda_{\text{max(em)}}$ [18].



Obrázek 14: Excitační a fluorescenční spektrum molekuly. Čárkované křivky odpovídají menšímu λ_{exc} ; šrafovaná oblast souvisí s vnitřně-filtračním efektem, převzato z [18]

1.6 Lignit

Lignit je možné definovat jako přechodný organicko-minerální substrát na cestě přeměny od rostlinné fytohmoty do vysokého stupně dehydrogenovaného/dehydratovaného a současně deoxidovaného uhlí. Morfologicky a molekulárně se jedná o polydisperzní systém. Lignit představuje složitý makromolekulární komplex především polyelektrolytů, jako jsou například huminové kyseliny, polysacharidů, polyaromátů, uhlíkatých řetězců modifikovaných sirnými a dusíkatými skupinami, obsahujících kyslíkové články spojené s hlavními řetězci. Je diamagnetický a jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické povrchové vlastnosti dané chemickým složením, volným objemem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny), členitým povrchem se situovanými defekty (paramagnetické radiály, volné valence, ionizovatelné skupiny), nerovnovážnou, nerovnoměrnou disipací napětí a přítomností orientovaných molekul vody jako základního peptizačního činidla. Uvedené povrchové vlastnosti předurčují lignit jako sorbent samotný, případně po jeho vhodné úpravě. Lignit je z fyzikálně-chemického hlediska disperzní systém tvořený průnikem několika strukturních prvků navzájem propojených především prostřednictvím vody jako samostatné disperzní složky nebo disperzního prostředí. Vzájemná adheze jednotlivých složek má původ ve struktuře výchozí fytoplazmy a jedná se o kompresi hmot při reologickém tvarování prouhelňujících se vrstev [19].

Významnější ložiska lignitu jsou v ČR pouze při severním okraji vídeňské pánve, která z Rakouska zasahuje na jižní Moravu [20].



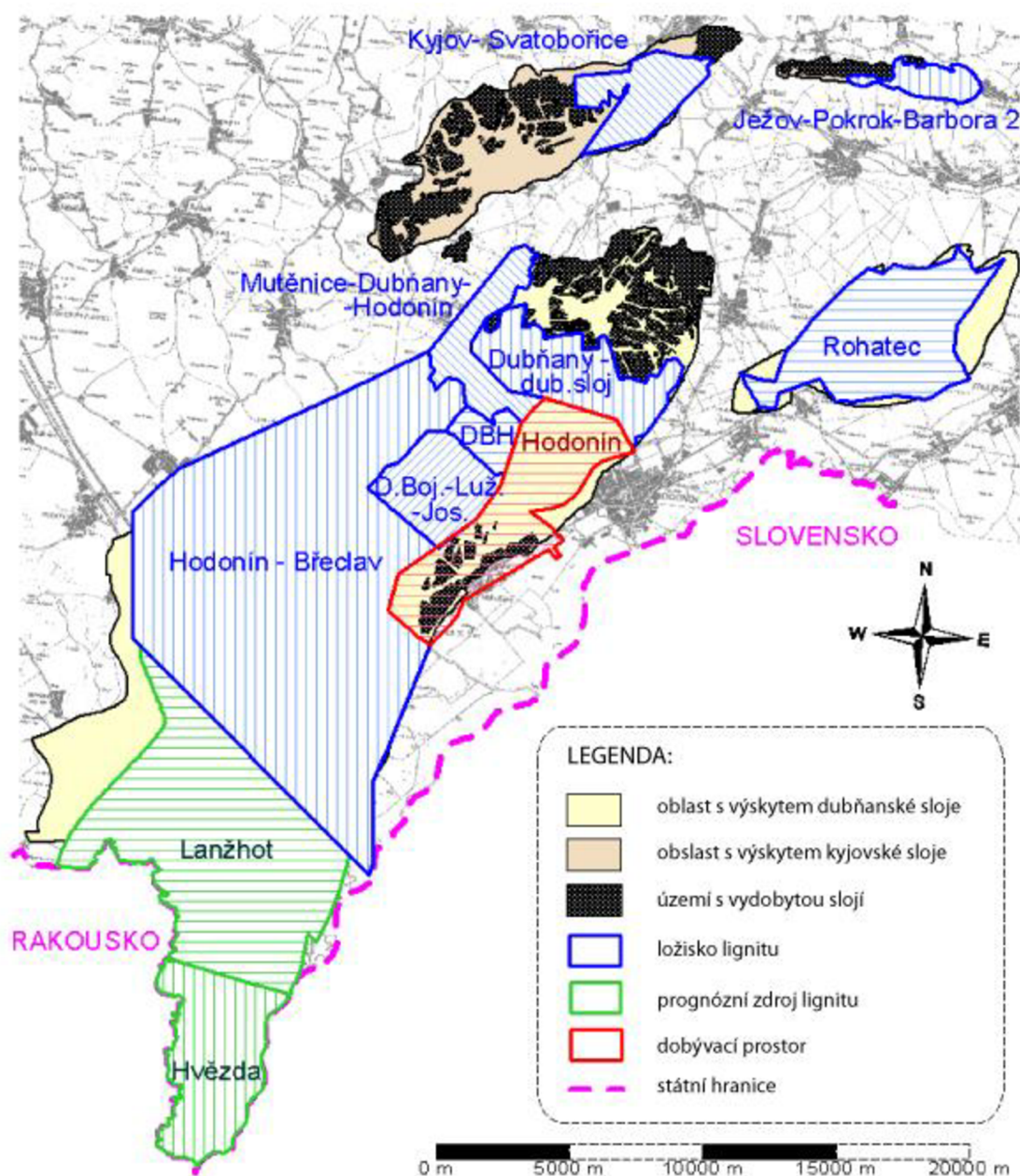
Obrázek 15: Lignit, převzato z [20]

1.6.1 Jihomoravský lignitový revír

Jihomoravský lignitový revír (dále JLR) je území, ve kterém se v české části vídeňské pánve vyskytují [21] dvě ekonomicky významné sloje velmi slabě prouhelňného hnědého uhlí – lignitu. [22]. Revír se nachází v jihovýchodní části České republiky [21]. Skládá se ze čtyř dílčích, od sebe oddělených částí

(viz Obrázek 16). Ve dvou částech se vyskytuje kyjovská sloj: větší hovoransko–kyjovská část s ložiskem lignitu Kyjov–Svatobořice a menší kelčansko–domanínská část s ložiskem Ježov–Pokrok–Barbora 2. Dvě části obsahují dubňanskou sloj: moravská ústřední prohlubeň, která je největší dílí částí JLR s ložisky Dubňany – dubňanská sloj, Mutěnice–Dubňany–Hodonín, Dolní Bojanovice–Hodonín, Dolní Bojanovice–Lužice–Josefov a menší rohatecko–bzenecko–strážnická část s ložiskem Rohatec. Pátou částí JLR byla část Ivanka, kterou v minulosti vytěžil stejnojmenný důl. V JLR je stanoven, kromě devíti ložisek, jeden dobývací prostor Hodonín a dva prognózní zdroje Lanžhot a Hvězda. K ochraně zásob lignitu slouží šest chráněných ložiskových území [22].

Zásoby severněji uložené Kyjovské sloje jsou prakticky vydobyty, zásoby jižněji uložené Dubňanské sloje jsou částečně vydobyty. Posledním činným dolem byl důl Mír v Mikulčicích, který byl uzavřen na konci roku 2009. Odbyt těženého lignitu byl v minulosti vázán výhradně na uhelnou elektrárnu v Hodoníně [20].



Obrázek 16: Přehledná mapa jihomoravského lignitového revíru s vyznačením ložisek, prognózních zdrojů, dobývacího prostoru a vytěžených částí kyjovské a dubňanské sloje, převzato z [22]

1.6.2 Jihomoravský lignit

Lignit z JLR je velmi slabě prouhelněný. Tomu odpovídají hlavní kvalitativní charakteristiky jako je nízká výhřevnost, velký obsah vody, prchavé hořlaviny a vodíku, malý obsah uhlíku [22]. Složení jihomoravského lignitu je shrnuto v tabulce 1.

Tabulka 1: Složení jihomoravského lignitu, převzato z [19]

Látka	hm. %
Voda	48–50
Popel	11,6–13,2
Hořlavina	39,1–40,3
H	~ 2,15
C	25,91
O	10,92
S celkově	0,81
S organická	0,48
S pyritová	0,27
N	~ 0,32
Halogenidy	<0,01

Před 2. světovou válkou byl těžený lignit i přes svou malou výhřevnost využíván jako palivo. Lignitový prach se používal pro parní stroje k výrobě páry nebo později k pohonu elektrických generátorů buď přímo v důlních závodech nebo v okolních podnicích. Za podnikání firmy Baťa v JLR se lignit upravoval sušením, obsah vody tak ze zhruba 45 % klesl na 12–15 % a jeho výhřevnost se tak vzrostla. Firma Baťa prováděla také další testy, jak lignit dále zušlechťovat. Z lignitu se dělaly brikety, jejichž výhřevnost byla stejná jako výhřevnost vysušeného lignitu ($18,9 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$). Dále tato firma zavedla výrobu aktivních sazí Carbon Black. Úpravami lignitu byl získán práškový uhlík používaný při výrobě umělé pryže i jako tiskařská čern. Podařilo se vyrobit také barvy a laky s vysokou odolností vůči kyselinám a z lignitového dehtu byly pokusně vyráběny parfémy. Po roce 1989 proběhl výzkum alternativního využití lignitu pro jeho sorpční vlastnosti využitelné např. pro čištění odpadních vod nebo v zemědělství. Ekologický organický substrát EKOFERT byl určený pro zkvalitnění orné půdy. V roce 2006 společnost Lignit Hodonín začala dodávat vhodně upravený lignit, využívající vysokého obsahu huminových kyselin, k příznivému ovlivňování dynamiky teplotních a vlhkostních poměrů v půdě a sorpci těžkých kovů v ní obsažených. Produkt zlepšoval úrodnost a snižoval potřebu aplikace hnojiv [22].

1.6.3 Využití lignitu

Spalování lignitu představuje zbytečné plýtvání cennou surovinou. Lignit totiž obsahuje významné množství huminových látek, které nalézají uplatnění především v zemědělství. Uvádí se, že z lignitu lze izolovat alkalickou extrakcí 10–80 % huminových látek (vztaženo na organickou hmotu). Výtěžek závisí na metodě extrakce a původu lignitu. Huminové látky (zvláště huminové kyseliny) mohou pozitivně ovlivňovat klíčení semen, regulovat dostupnost množství živin, imobilizovat těžké kovy, podporovat růst kořene, či svrchní části rostlin, zvýšit úrodnost apod. V úvahu rovněž přichází aplikace samotného lignitu jako půdního kondicionéru díky svému obsahu organického uhlíku a schopnosti ovlivňovat transport živin a imobilizovat toxické látky. Pozitivní efekt lignitu byl zvláště zřetelný na pokusech s kukuřicí [23].

K neenergetickým aplikacím lignitu patří jeho využití jako sorbentu. Díky své struktuře a chemickému složení velmi dobře váže těžké kovy (vysokou afinitu má zvláště k olovu – viz Tabulka 2), barviva, pesticidy, fenoly. Bylo potvrzeno, že je schopen vázat i anionty jako jsou fluoridy. Výhodou aplikace lignitu jako sorbentu spočívá v jeho použití v surovém stavu s minimálními požadavky na úpravu (pomletí) a přitom stále s dobrými sorpčními vlastnostmi, nízké ceně spojené s minimálními náklady

úpravy uhlí a v šetrnosti k životnímu prostředí. Lze ho aplikovat především na průmyslové odpadní vody, důlní vody apod [23].

Tabulka 2: Maximální naadsorbované množství ($\mu\text{mol/L}$) jednotlivých kovových iontů na různých přírodních materiálech, převzato z [19]

Vzorek	Popis vzorku	Sorbovaný kation						
		Al ³⁺	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
1	původní lignit z 24.5.94	357	218	226	1450	479	164	144
2	plazmovaný lignit	345	244	233	1550	483	195	377
3	zeolit ^a	200	212	82	83	200	135	303
4	antracit	-	250	-	1450	-	1240	823
5	uhlí Merck	-	37	-	142	-	235	75

^aZeolit – Clinoptilolit, lokalita N. Hrabovec (Slovensko)

Existují experimenty, ve kterých jsou studovány kompozity lignit-polymer, resp. lignit-vodivý polymer. Přidavkem lignitu lze měnit například životnost polymeru, mechanické vlastnosti nebo biodegradaci [23].

Z lignitu je možné chemickými reakcemi získávat průmyslově využitelné molekuly jako například aromatické molekuly (fenoly, pyrokatecholy, kresoly) nebo menší molekuly s karboxylovými alkoholovými funkčními skupinami (methanol, octová kyselina, malonová kyselina, adipová kyselina, jantarová kyselina apod.). Poměrně dobře známou reakcí je oxidace uhlí kyslíkem ve vodném roztoku NaOH nebo Na₂CO₃ při teplotě v rozmezí 110–270 °C za tlaku 4,0–7,5 MPa. Produktem jsou ve vodě rozpustné polykarboxylové kyseliny benzenu, přičemž z 50 % probíhá konverze uhlíku v uhlí, zbytek připadá na CO₂. Vhodně nastavené podmínky reakce mohou vést k řadě produktů, které následně mohou nalézt uplatnění v polymerním průmyslu, v syntéze alkaloidů, ve farmaceutickém průmyslu apod [23].

Další výzkum lignitu z hlediska struktury a chemického složení, včetně fyzikálních vlastností, může vnést na světlo nové a neočekávané neenergetické aplikace [23].

1.7 Peroxid vodíku

Peroxid vodíku H₂O₂ je bezbarvá, sirupovitá kapalina [24] hustější než voda (1,44 g/cm³), [25] neomezeně mísitelná s vodou, která je v bezvodém stavu výbušná. Patří mezi peroxosloučeniny – látky obsahující dva atomy kyslíku, z nichž každý má oxidační číslo –I [26]. Vodíkové můstky se uplatňují ještě více než ve vodě, proto je výborným polárním rozpouštědlem [24]. Molekula je lomená a její atomy neleží v jedné rovině. Všechny vazby v molekule jsou řádu I a mají charakter σ [27]. Nemá planární molekulu – atomy vodíku leží v různých rovinách. Peroxid vodíku není termicky příliš stabilní, ještě před dosažením bodu varu se explozivně rozkládá. Jeho bod varu je 152,1 °C – byl stanoven výpočtem. Za laboratorní teploty je však poměrně stálý a jeho rozklad na kyslík a vodu probíhá jen pomalu [24]. Velmi koncentrovaný roztok peroxidu vodíku se může rozložit i explozivně [27]. Peroxid vodíku má velmi silné oxidační účinky v kyselém i zásaditém prostředí [25]. Ve styku s některými silnými oxidačními činidly však může působit jako činidlo redukční. Peroxid vodíku má charakter slabé kyseliny a v jeho molekule může dojít k náhradě jednoho nebo obou atomů vodíku. Se silnými hydroxidy tak vytváří hydrogenperoxydy a peroxydy. Z acidobazického hlediska je H₂O₂ velmi slabá kyselina, jeho kyselost je jen o málo větší než kyselost vody [27]. Průmyslově se nyní 30% H₂O₂ vyrábí oxidací 2-ethylantrachinolu kyslíkem, vznikající chinol se katalyticky redukuje vodíkem na výchozí sloučeninu. 99 % peroxidu vodíku lze připravit frakční destilací nebo krystalizací. Využívá se jako bělicí prostředek v textilním, papírenském a potravinářském průmyslu [25].

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Tato část bakalářské práce je rešerší zabývající se současným stavem problematiky izolování uhlíkových nanočástic (kvantových teček) z uhelných matric. Jsou zde krátce zmíněny různé metody izolace publikované v letech 2010 až 2017. Jednotlivé metody jsou sepsány chronologicky tak, jak byly publikovány v člancích. Více o jednotlivých metodách je uvedeno v přílohách.

2.1 Extrakce elektrochemiluminiscenčních oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivovaného uhlí

Yongqiang Dong a kolektiv působící na Fuzhou University v Číně v roce 2010 publikovali článek s názvem Extraction of Electrochemiluminescent Oxidized Carbon Quantum Dots from Activated Carbon, ve kterém popisují způsob extrakce uhlíkových kvantových teček z aktivního uhlí pomocí chemické oxidace [28].

Principem této metody je oxidace aktivního uhlí kyselinou dusičnou. Výsledná směs byla přečištěna centrifugací a supernatant byl dále dialyzován přes dialyzační membrány různých velikostí. Výsledkem postupu byly uhlíkové kvantové tečky o různých velikostech [28]. Více o této metodě je uvedeno v Příloha 1 - Extrakce elektrochemiluminiscenčních oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivovaného uhlí.

2.2 Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček

Ye Ruquan a kolektiv působící na Rice University – Department of Chemistry, Texas ve spolupráci s Smalley Institute for Nanoscale Science and Technology, Rice University a Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Rice University v roce 2013 publikovali článek s názvem Coal as an abundant source of graphene quantum dots, ve kterém popisují, izolaci grafenových kvantových teček ze tří typů uhelných zdrojů – antracitu, černého uhlí a koku, potom také z grafitu [29].

Principem této metody je sonifikace jednotlivých zdrojů uhlíku ve směsi kyseliny sírové a dusičné. Výsledná směs byla neutralizována, filtrována pomocí PTFE membrány a dialyzována přes dialyzační membránu. Nakonec byl roztok odpařen pomocí rotační vakuové odparky. Výsledkem metody byly fluoreskující uhlíkové kvantové tečky o velikosti 3–6 nm v závislosti na typu uhelného zdroje. Výtěžky izolovaných GQDs se pohybovaly od 10 do 20 hmotnostních % [29]. Více o této metodě je uvedeno v Příloha 2 – Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček.

2.3 Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly v uhlí

Yongqiang Dong a kolektiv působící na Fuzhou University v Číně v roce 2014 publikovali článek s názvem Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals, v němž popisují přípravu jednovrstevných grafenových kvantových teček z šesti různých druhů uhlí [30].

Po chemické oxidaci a sérii centrifugačních separací byl každý druh uhlí rozdělen na dvě frakce Coal_A a Coal_B. Bylo zjištěno, že frakce Coal_A obsahovala hlavně grafenové kvantové tečky a frakce Coal_B jiné nanomateriály na bázi uhlíku (aglomeráty GQDs, oxid grafenu, CQDs a aglomeráty uhlíkových nanokrystalů). Bylo potvrzeno, že pro přípravu S-GQD jsou vhodnější méně prouhelnatělé typy uhlí, oproti tomu uhlí s vyšší obsahem uhlíku mohou být vhodnější pro přípravu nanomateriálů obsažených ve frakci Coal_B. [30]. Více o této metodě je uvedeno v Příloha 3 – Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly z uhlí.

2.4 Nanodiamanty z uhlí

J. Xiao a kolektiv působící na Sun Yat-sen University v Číně v roce 2015 publikovali článek s názvem Nanodiamonds from coal under ambient conditions, v němž popisují jednoduchou a zelenou top-down

strategii pro syntézu nanodiamantů s kubickou strukturou a průměrnou velikostí 3 nm ze tří různých druhů uhlí při atmosférickém tlaku a pokojové teplotě [31].

Principem této metody je syntetizování nanodiamantů z uhlí pomocí laserové ablace v kapalině, kdy tvorba nanodiamantů je způsobena kondenzací plazmy indukované laserem na rozhraní kapalina-pevná látka. Syntetizované nanodiamanty byly monodisperzní koloidy a vykazují stabilní a jasně zelenou fluorescenci ve vodném roztoku. To je příslibem pro aplikace v bioimagingu, fotovoltaike a optoelektronice. Nanodiamanty získané z uhlí byly podstatně malé, proto by mohly usnadnit biologické aplikace, ve kterých je velikost částic kritická pro transport a dodávání léčiva. Výsledky naznačují, že uhlí, které je levné a je nejhojnějším zdrojem uhlíku, je užitečné pro výrobu nanodiamantů [31]. Více o této metodě je uvedeno v Příloha 4 – Nanodiamanty z uhlí.

2.5 Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí

Shengliang Hu a kolektiv působící na North China University of Technology v roce 2015 patentovali mechanochemický způsob izolace uhlíkových kvantových teček z uhlí. Výchozím materiálem byl antracit, který byl mechanicky namáhán planetárním kulovým mlýnem. Tento způsob byl patentován pod číslem CN 104946252 A [32].

Principem této metody je mechanické namáhání antracitu a poté oxidace pomocí peroxidu vodíku. Po centrifugaci a lyofilizaci byly výsledkem fluoreskující uhlíkové kvantové tečky. Výtěžek metody činil 40–60 % [32]. Více o této metodě je uvedeno v Příloha 5 – Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí.

2.6 Fluorescenční uhlíkové nano tečky z lignitu

Senthil Kumar Thiyagarajan a kolektiv působící na University of Madras v Indii v roce 2016 publikovali článek s názvem Fluorescent carbon nano dots from lignite: unveiling the imperccable evidence for quantum confinement, ve kterém popisují fluorescenci uhlíkových nano teček připravených třemi různými postupy ze stejného uhlíkového prekurzoru. Uhlíkové nano tečky byly získávány refluxováním v roztoku EDA, mikrovlnným ozařováním, laserovou ablací a následnou dispergací v matrici Na₂SO₄. Výsledné vzorky vykazovaly odlišný rozsah povrchové funkcionalizace [33]. Více o této metodě je uvedeno v Příloha 6 – Fluorescenční uhlíkové nano tečky z lignitu.

2.7 Fotoluminiscenční organické polovodičové nanočástice z lignitu

Manoj B a kolektiv působící na Christ University Bengaluru v Indii v roce 2017 publikovali článek s názvem Tunable direct band gap photoluminescent organic semiconducting nanoparticles from lignite, ve kterém popisují syntézu ve vodě rozpustných fluorescenčních organických polovodičových teček z lignitu. Tyto nanomateriály jsou vhodné pro zobrazovací a chemické snímací aplikace. Navíc mohou být použity jako spolehlivá sonda pro detekci Cu²⁺ iontů [34].

Principem této metody je oxidace lignitu zředěnou kyselinou dusičnou s následnou sonifikací a redukcí hydroxidem sodným. Následnými úpravami byly získány 3 produkty s částicemi různých velikostí (5–23 nm) a rozdílnou fluorescencí. Celkový výtěžek všech tří vzorků odpovídal 78 % [34]. Více o této metodě je uvedeno v Příloha 7 – Fotoluminiscenční organické polovodičové nanočástice z lignitu.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této práci byl testován potenciální postup izolace uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu. Byla zvolena jednoduchá mechanochemická cesta, spočívající v namáhání suspenze lignitu ultrazvukovým homogenizátorem. U všech vzorků byl použit nejvyšší výkon, kterého ultrazvuk mohl dosáhnout tj. 150 W. Avšak byly měněny parametry jako čas a pulzy. Navíc polovina vzorků byla v prostředí deionizované vody a druhá v 30% peroxidu vodíku. Tento postup byl částečně inspirován metodou použitou v článkách popisovaných v Současném stavu řešené problematiky v oddílech 2.2, 2.5 a 2.7. Pro porovnání byly připraveny také slepé vzorky. Na základě všech variant bylo připraveno celkem 18 vzorků s mírně odlišnou přípravou. Jednotlivé postupy, a z nich vyplývající označení vzorků, je uvedeno v podkapitolách **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**–**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**. Srovnáním naměřených dat se zabývá následující část VÝSLEDKY A DISKUZE .

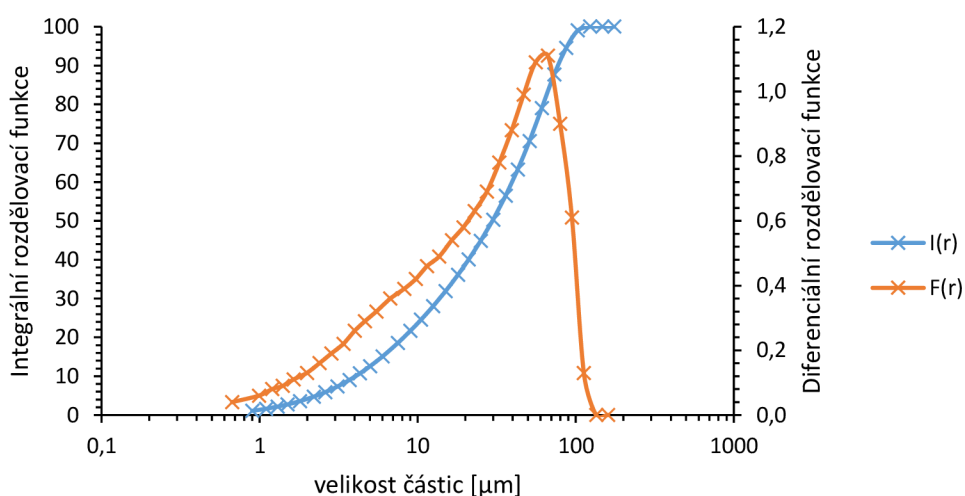
3.1 Chemikálie

Deionizovaná voda

Peroxid vodíku 30% (Penta)

3.2 Lignit

Při experimentech byl použit předem namletý lignit z dnes již uzavřeného dolu Mír, nacházejícího se v Mikulčicích na jižní Moravě. Lignit byl v přírodním stavu bez chemických úprav. Distribuce velikosti částic byla měřena v Laboratoři anorganických materiálů v Centru materiálového výzkumu FCH VUT laserovým analyzátozem velikosti částic HELOS (H2568) & RODOS. Lignit obsahoval částice velikosti 0,67–112,56 μm , přičemž nejvíce zastoupené byly částice s velikostí 69 μm viz Obrázek 17.



Obrázek 17: Distribuce velikosti částic použitého namletého jihomoravského lignitu

3.3 Přístroje

Ultrazvuk SONOPULS Ultrasonic homogenizers (HF generátor GM 3200), BANDELIN

Centrifuga Eppendorf MiniSpin, Verkon

Spektrofotometr UV-VIS HITACHI U-3900H, Hitachi High-Tech

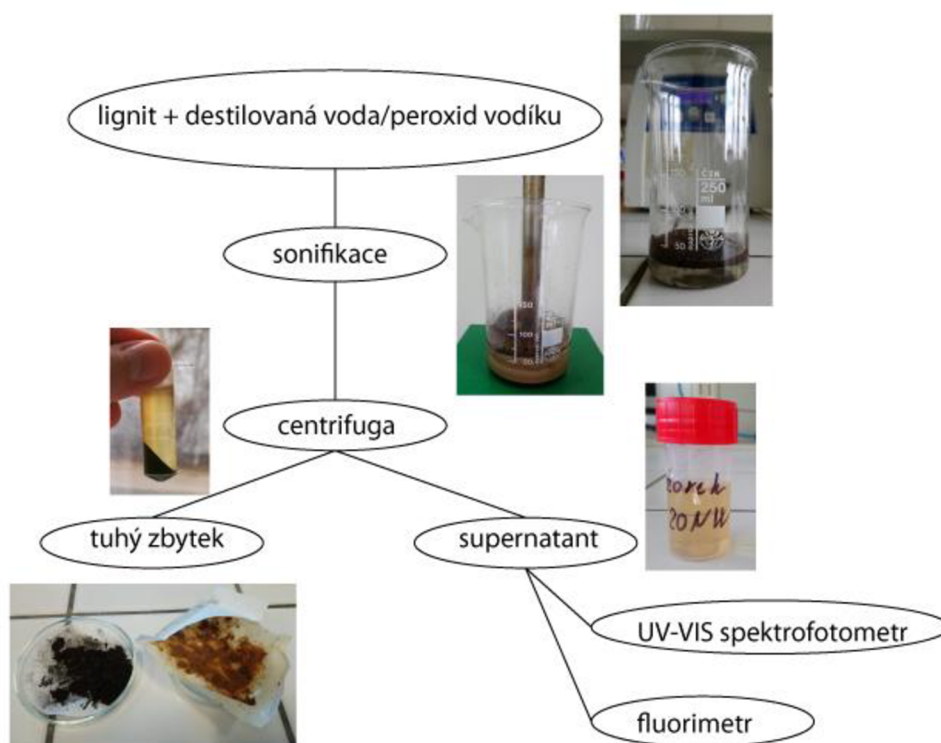
Fluorimetr FS5, Edinburgh Instruments (měřící program Fluoracle)

Laserový analyzátor velikosti částic HELOS (H2568) & RODOS, Sympatec GmbH

PURELAB Option R7/15; ELGA, Great Britain

3.4 Pracovní postup

K 1 g namletého jihomoravského lignitu bylo přidáno 20 ml deionizované vody nebo 30% peroxidu vodíku. Kádinka se směsí byla vložena do skříňky ultrazvuku a sonda ponořena asi 0,5 cm do roztoku. Ultrazvuk byl nastaven na nejvyšší výkon 150 W, tj amplituda 100 %. Dále byly nastaveny pulzy (time ON 10 s, time OFF 5 s) a čas sonifikace na 20, 40 nebo 60 minut v závislosti na druhu vzorku. Během sonifikace byla každých 5 minut měřena teplota směsi. Ta se pohybovala od 39 °C do 88 °C. Při sonifikaci bylo pozorováno postupné tmavnutí roztoku a také tvorba pěny. Po sonifikaci byla směs rozdělena do několika centrifugačních mikrozkušavek a odstředěna po dobu 20 minut při 10 000 otáčkách za minutu. Po odstředění byl supernatant oddělen od usazeného zbytku lignitu, který byl následně sušen při laboratorní teplotě. Supernatant byl ještě jednou odstředěn po dobu 20 minut při 10 000 otáčkách za minutu a uskladněn v malé plastové uzavíratelné nádobce. Označení a způsob přípravy jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce 3. Schéma celého postupu je znázorněno na obrázku 18.



Obrázek 18: Schéma postupu

3.4.1 Pozorování

Po přidání deionizované vody nebo 30% peroxidu vodíku do kádinky k lignitu byl pozorován hydrofobní charakter lignitu. Ten totiž nebyl smáčen vodou ani peroxidem a plaval na hladině. Proto byla směs vždy mírně promíchána, než bylo přistoupeno k samotné sonifikaci. Při sonifikaci zvláště u peroxidových vzorků docházelo k mírnému pění. Vodné vzorky byly po sonifikaci zbarveny do černa a na dně kádinky byly usazeny zbytky lignitu, zatímco peroxidové vzorky byly zbarveny světle hnědě a na dně kádinky nezbyl žádný usazený lignit. Po odstředění byl lignit ve vodných vzorcích usazen jako černý prášek, kdežto v peroxidových vzorcích tvořil větší světle hnědé shluky. Po oddělení supernatantu bylo zřetelné, že peroxidové vzorky byly mnohem tmavší než vzorky vodné. To lze vidět na obrázku 19. V peroxidových vzorcích stále docházelo k tvoření bublinek, což je z obrázku také patrné. To bylo pravděpodobně způsobeno stále se uvolňujícím kyslíkem z rozkládajícího se peroxidu vodíku.

V průběhu sonifikace docházelo k odpařování deionizované vody i peroxidu vodíku. Proto musely být tyto látky v průběhu sonifikace k některým vzorkům přidávány. Mohlo se totiž stát, že by sonda ultrazvuku nebyla dostatečně ponořená do roztoku. V průběhu sonifikace bylo přidáno 5 ml deionizované vody do vzorku 60NW (po 45 minutách sonifikace) a 5 ml 30% peroxidu vodíku do vzorků 40NP (po 25 minutách sonifikace), 60NP (po 35 minutách sonifikace) a 60AP (po 35 minutách sonifikace).

3.4.2 Značení vzorků

Aby z nádobky se vzorkem bylo hned jasné, jakým způsobem byl vzorek získán, bylo navrženo označení skládající se z číselného údaje a dvou písmen. Číslo označuje, jak dlouho probíhala sonifikace (u slepých vzorků označuje, jak dlouho byl namletý lignit ponechán v deionizované vodě nebo peroxidu vodíku). Písmeno za číslem říká, jestli při sonifikaci byly použity pulzy nebo ne: A – ano, pulzy byly použity, N – ne, pulzy nebyly použity. Nastavení pulzů je popsáno v části 3.4 Pracovní postup. Druhé písmeno říká, jestli je vzorek v prostředí deionizované vody (W) nebo peroxidu vodíku (P). Označení použitého výkonu ultrazvuku v názvu vzorku uveden není, protože bylo vždy pracováno při výkonu 150 W. Označení a způsob přípravy jednotlivých vzorků je znázorněn v tabulce 3.

Tabulka 3: Označení jednotlivých vzorků

vzorky												
výkon [W]	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
čas [min]	20	20	20	20	40	40	40	40	60	60	60	60
pulzy	ano	ano	ne	ne	ano	ano	ne	ne	ano	ano	ne	ne
prostředí	W	P	W	P	W	P	W	P	W	P	W	P
označení	20AW	20AP	20NW	20NP	40AW	40AP	40NW	40NP	60AW	60AP	60NW	60NP

3.5 Slepé vzorky

K 1 g namletého jihomoravského lignitu bylo přidáno 20 ml deionizované vody nebo 30% peroxidu vodíku. Směs byla protřepána a ponechána v klidu po dobu 20, 40 nebo 60 minut v závislosti na druhu vzorku. Následně byla směs rozdělena do několika centrifugačních mikrozkuvek a odstředěna po dobu 20 minut při 10 000 otáčkách za minutu. Po odstředění byl supernatant oddělen od usazeného zbytku lignitu, který byl následně sušen při laboratorní teplotě. Supernatant byl ještě jednou odstředěn po dobu 20 minut při 10 000 otáčkách za minutu a uskladněn v malé plastové uzavíratelné nádobce. Označení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulce 4.

Tabulka 4: Označení slepých vzorků

slepé vzorky						
čas [min]	20	20	40	40	60	60
prostředí	W	P	W	P	W	P
označení vzorku	slepý 20W	slepý 20P	slepý 40W	slepý 40P	slepý 60W	slepý 60P

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

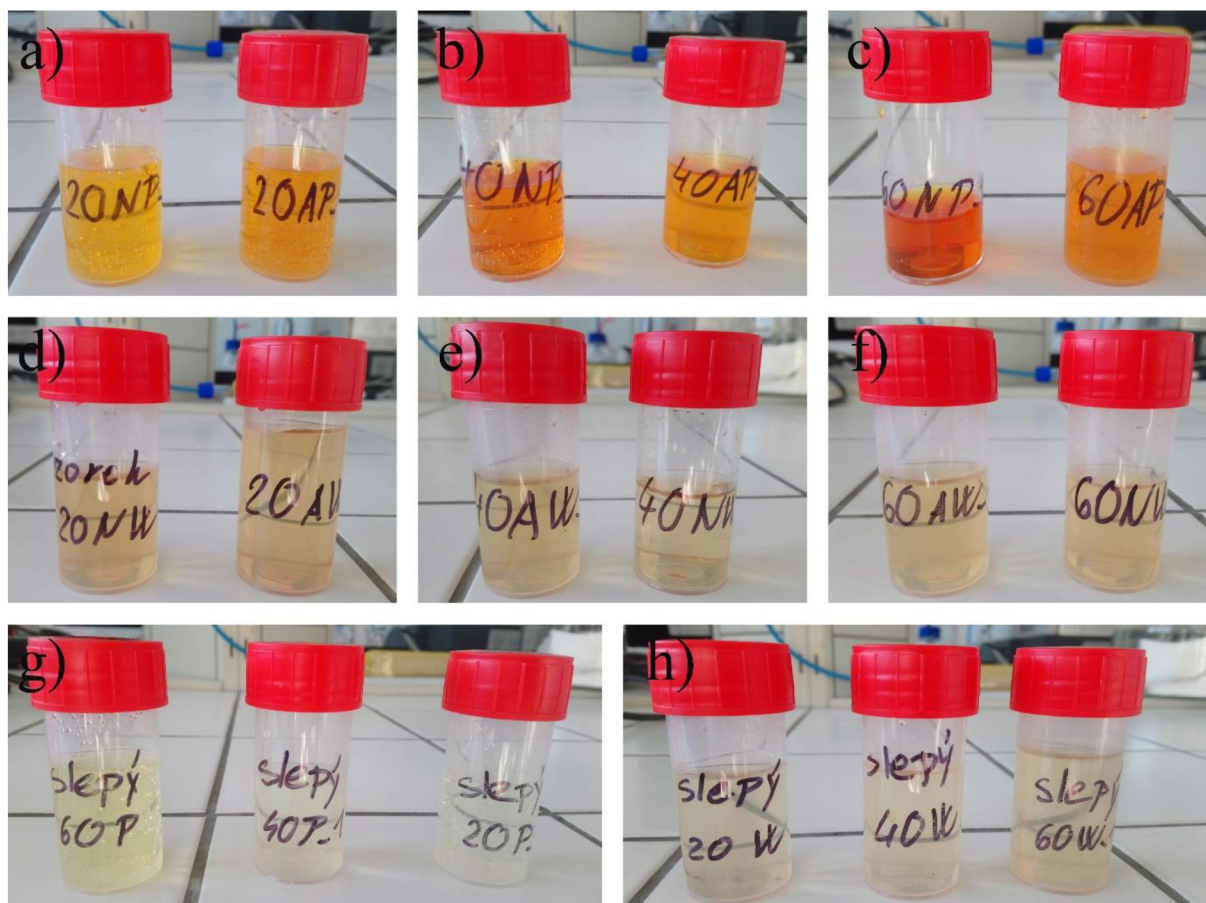
Tato část bakalářské práce se zabývá zhodnocením vzorků supernatantů získaných postupem zmíněnými v Experimentální části. Jednotlivé vzorky jsou zde porovnávány pomocí vzhledu, UV-VIS spektrofotometrie a fluorescenční analýzy.

4.1 Vzhled vzorků

Protože každý vzorek měl jinou koncentraci, což vyplývá z Pracovní postup Pozorování, byly vzorky nejprve hodnoceny vizuálně. Vzorky zobrazené na obrázku 19 byly rozděleny podle barevnosti do 5 skupin (1 – nejsvětější, 5 – nejtmavší). Skupina 1 odpovídala vzorkům bezbarvým, skupina 2 mírně nažloutlým, skupina 3 mírně nahnědlým, skupina 4 žlutým a skupina 5 oranžovým. Z tabulky 5 vyplývá, že mezi nejsvětější (bezbarvé) vzorky patřily dva nejkratší slepé peroxidové vzorky, mezi mírně nažloutlé patřil zbytek slepých vzorků kromě slepého 60W. Ten patřil spolu se všemi vodnými vzorky do skupiny číslo 3 – mírně nahnědlá. Do 4. skupiny patřily oba 20minutové peroxidové vzorky a 40minutový peroxidový vzorek s pulzy. Oba 60minutové peroxidové vzorky a vzorek 40NP patřily mezi oranžové. Úplně nejtmavší ze všech byl vzorek 60NP. To odpovídalo tomu, že pro tento vzorek byly použity nejtvrší podmínky přípravy – příprava v 30% peroxidu vodíku bez pulzů po dobu 60 minu. Barva by měla částečně vypovídat o množství látek vyizolovaných z lignitu, avšak musí se brát ohled na to, že některé vzorky byly v průběhu postupu ředěny a také na to že, se z každého během přípravy odpařilo jiné množství kapaliny.

Tabulka 5: Rozdělení vzorků podle barevnosti

barva	skupina	vzorek
bezbarvý	1	slepý 20P
	1	slepý 40P
mírně nažloutlá	2	slepý 60P
	2	slepý 20W
	2	slepý 40W
mírně nahnědlá	3	20NW
	3	20AW
	3	40NW
	3	40AW
	3	60NW
	3	60AW
	3	slepý 60W
žlutá	4	20NP
	4	20AP
	4	40AP
oranžová	5	40NP
	5	60NP
	5	60AP



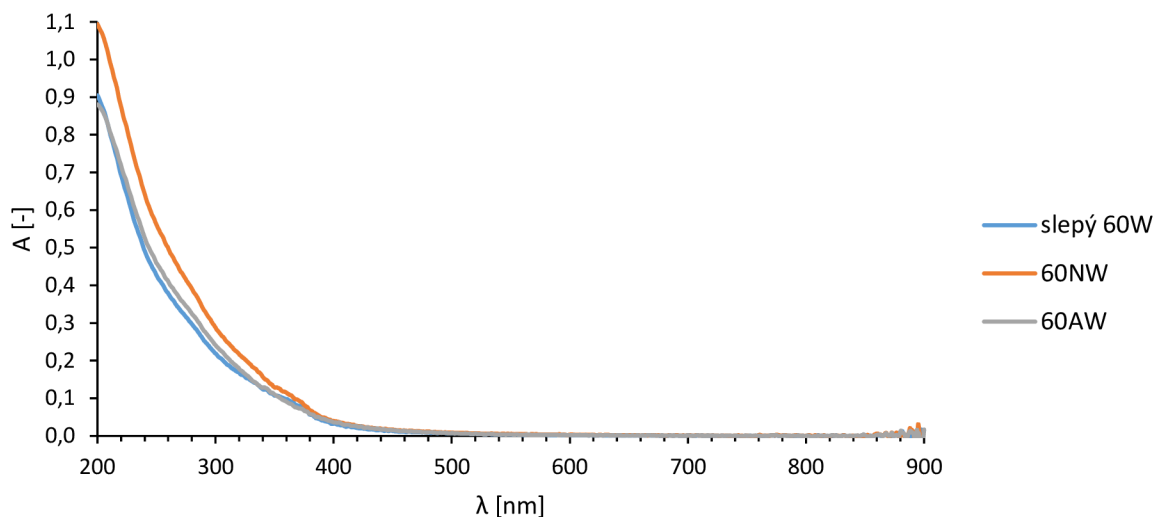
Obrázek 19: Srovnání vzhledu vzorků a) 20NP a 20AP, b) 40NP a 40AP, c) 60NP a 60AP, d) 20NW a 20AW, e) 40AW a 40 NW, f) 60AW a 60NW, g) slepý 60P, slepý 40P a slepý 20P, h) slepý 20W, slepý 40W a slepý 60W

4.2 UV-VIS spektrofotometrie

Absorpční spektra jednotlivých vzorků byla měřena na spektrofotometru UV-VIS HITACHI U-3900H jako podklad pro fluorescenční analýzu. Měření bylo prováděno proti deionizované vodě v křemenných kyvetách při vlnových délkách 200–900 nm. Každý vzorek byl naředěn tak, aby jeho maximální absorpce odpovídala zhruba 1. Spektra slouží k porovnání tvarů křivek, ne koncentrací. Protože po zředění vypadala absorpční spektra podobně, jsou zde uvedena pouze spektra vzorků, u nichž probíhala sonifikace nejdéle (60 minut). UV-VIS spektra zbylých vzorků jsou uvedena na konci v Přílohách.

4.2.1 Vzorky ve vodě

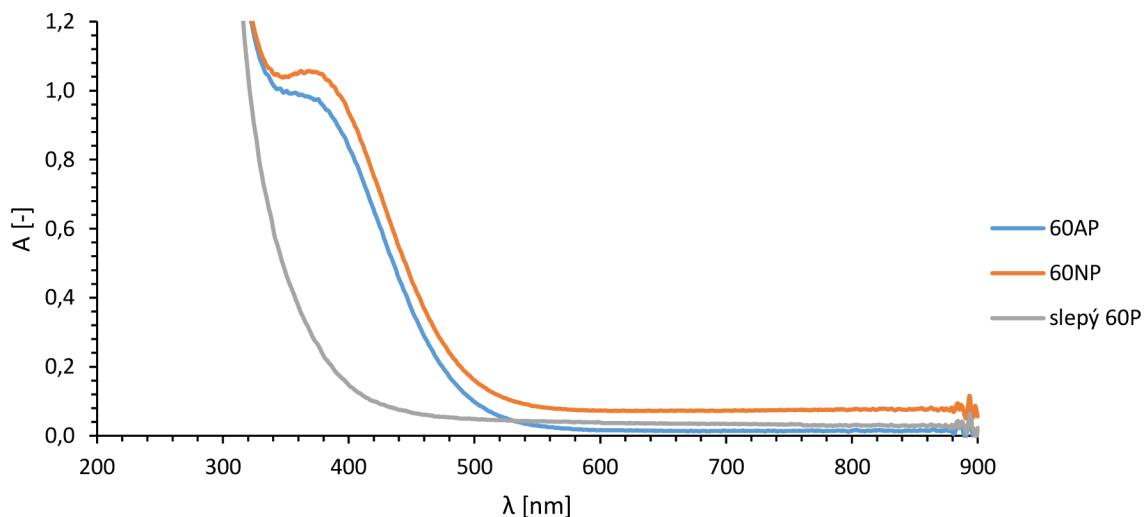
Spektra vodných vzorků (Obrázek 20) byla všechna podobná, ať se jednalo o vzorek slepý, s pulzy nebo bez pulzů. Záření bylo nejvíce absorbováno v UV oblasti, zatímco ve viditelné oblasti po naředění nebylo absorbováno skoro vůbec. Zde je nutno zmínit, že nenaředěné vzorky měly při vlnové délce 500 nm, kde absorpce naředěných vzorků odpovídá téměř nule, absorpenci kolem 0,2. Ve spektru byla dvě lokální maxima, a to při vlnových délkách 280 a 360 nm. Tento typ spekter je typický pro přírodní organickou hmotu. Z toho vyplývá, že by to mohly být uhlíkaté částice, ale může jít také pouze o zdegradovanou oxidovanou organickou hmotu. Stejný průběh spekter mívají i huminové kyseliny.



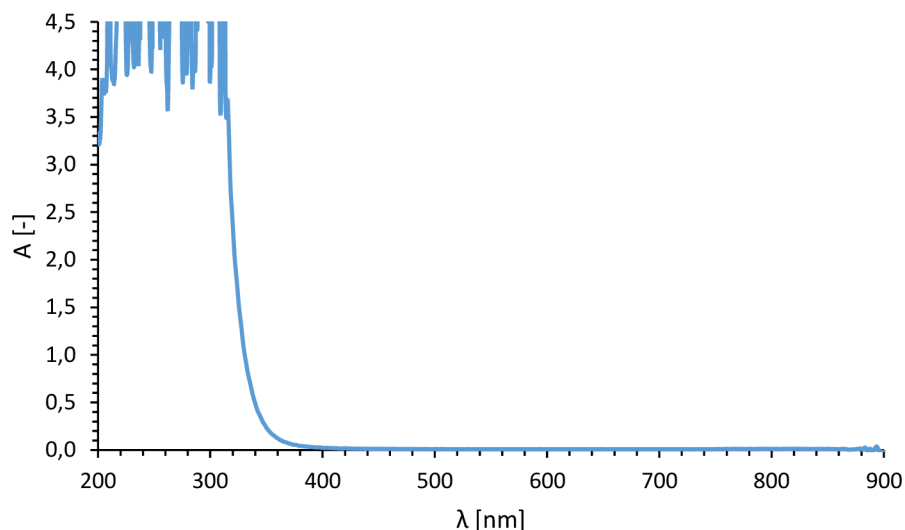
Obrázek 20: Srovnání absorpčních spekter 60minutových vodných vzorků měřených proti deionizované vodě

4.2.2 Vzorky v peroxidu vodíku

U spekter peroxidových vzorků (Obrázek 21) byl na rozdíl od vodných na první pohled vidět rozdíl mezi sonifikovanými vzorky a vzorkem slepým. Zatímco sonifikované vzorky měly lokální maximum při 380 nm, u slepého vzorku toto maximum pozorováno nebylo. Nařaděné vzorky mezi 550 a 900 nm neabsorbovaly téměř vůbec, avšak absorbance při 600 nm nenařaděného vzorku 60NP byla 0,52 a vzorku 60AP dokonce 0,65. Absorpční spektrum slepého vzorku se podobalo spíše spektru peroxidu vodíku (Obrázek 22). U spekter nebyla zobrazena část mezi 200 a 300 nm, protože v této části absorboval také peroxid vodíku, jak bylo patrné z jeho absorpčního spektra (Obrázek 22).



Obrázek 21: Srovnání absorpčních spekter 60minutových peroxidových vzorků měřených proti deionizované vodě



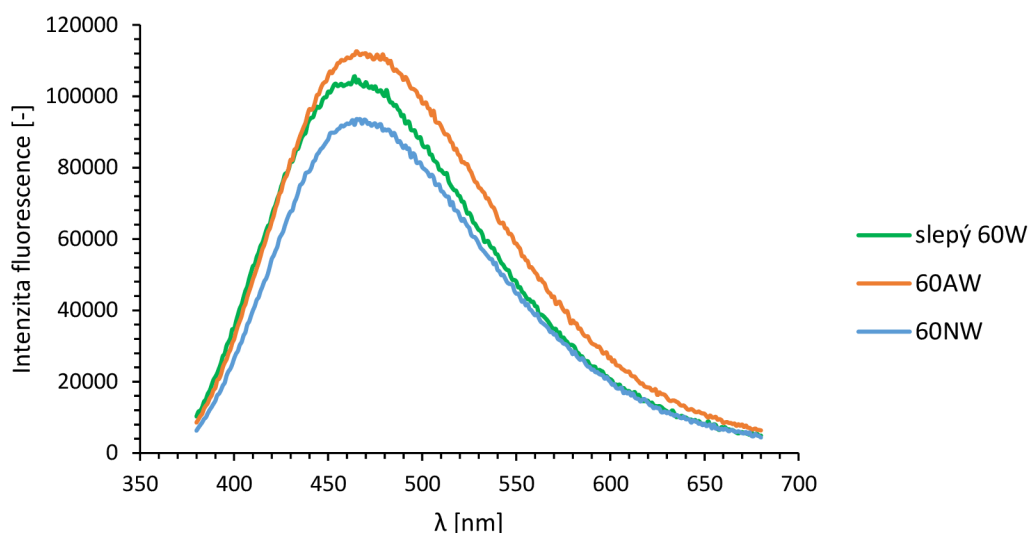
Obrázek 22: Absorpční spektrum 30% peroxidu vodíku

4.3 Fluorescenční analýza

Fluorescenční analýza byla posledním krokem vyhodnocení a srovnání vzorků. Byla provedena na přístroji FS5, Edinburgh Instruments (měřicí program Fluoracle) s pomocí Ing. Filipa Mravce, Ph.D. Fluorescenční analýza nebyla prováděna kvůli porovnávání intenzit fluorescence mezi jednotlivými vzorky (jak už bylo řečeno výše, každý měl jinou koncentraci), ale hlavně kvůli tomu, aby bylo zjištěno, při jakých vlnových délkách k fluorescenci dochází.

4.3.1 Vzorky ve vodě

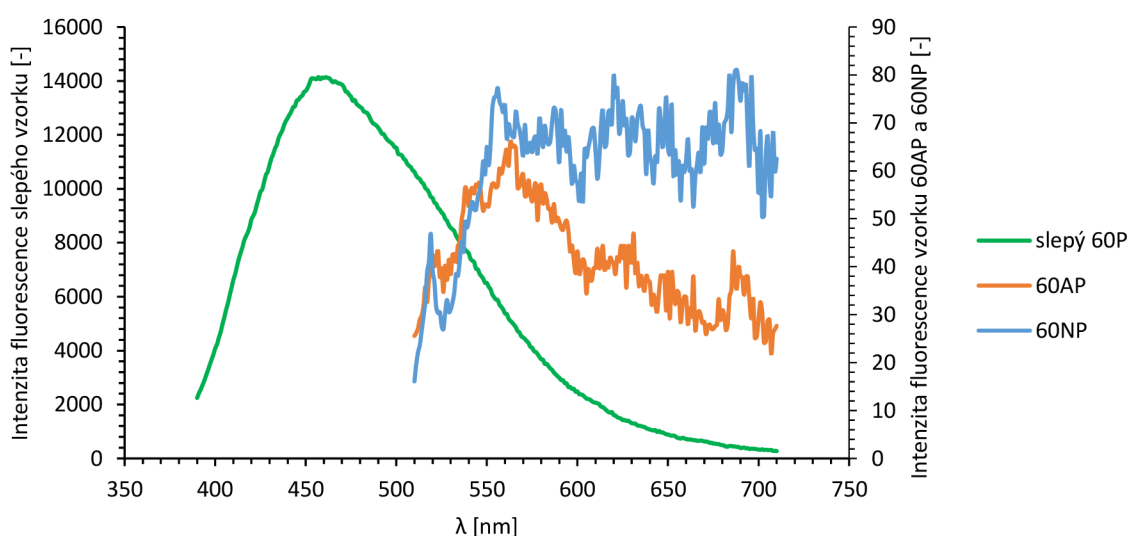
Fluorescenční spektra vodných vzorků (Obrázek 23) byla téměř identická, lišila se pouze v intenzitě fluorescence. Nejvyšší intenzita fluorescence u slepého vzorku odpovídala 464 nm, zatímco u vzorků 60AW a 60AP 465 nm. Všechny tři vodné vzorky byly excitovány při 360 nm. Paradoxně intenzita fluorescence slepého vzorku byla vyšší než vzorku 60NW, ve kterém by teoreticky fluoreskujících částic mělo být nejvíce, protože byl vystaven trvalé sonifikaci po celých 60 minut. Vysoká intenzita fluorescence slepého vzorku dokazovala, že fluoreskovaly i částice, které se do vody z lignitu uvolnily bez jakéhokoli namáhání ultrazvukem nebo oxidačním činidlem. Podobnost spekter tedy navozovala otázky, zda i v sonifikovaných vzorcích fluoreskovaly tytéž částice nebo jiné a zda sonifikace vůbec dokázala vyizolovat něco víc než pouhá deionizovaná voda.



Obrázek 23: Srovnání fluorescence vodných vzorků; všechny vzorky – slepý 60W, 60AW i 60NW excitovány při 360 nm

4.3.2 Vzorky v peroxidu vodíku

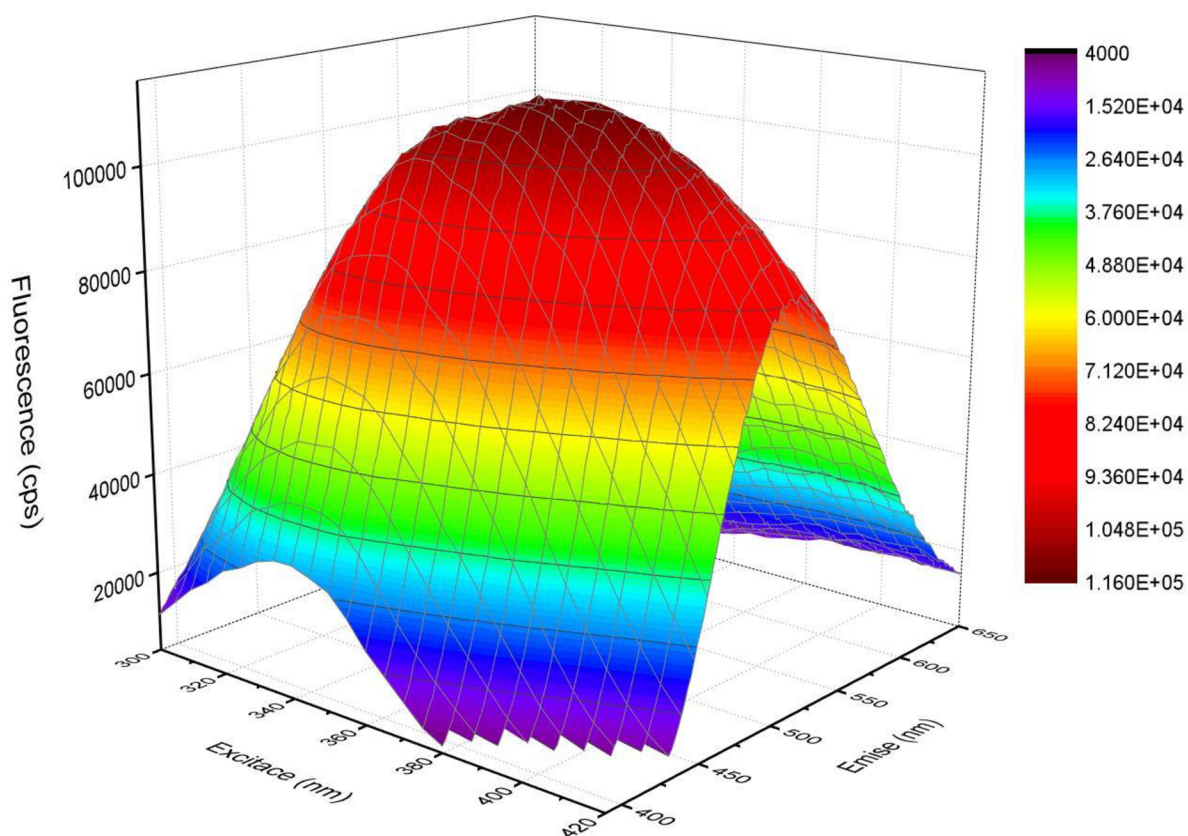
Z obrázku 24 bylo pozorovatelné, že fluorescenční spektra sonifikovaných peroxidových vzorků byla značně odlišná od fluorescenčního spektra slepého vzorku. Spektrum slepého vzorku se nápadně podobalo spektrům vodných vzorků. Slepý peroxidový vzorek byl také jako vodné vzorky excitován při 360 nm a jeho maximum intenzity fluorescence odpovídalo 457 nm. Intenzity fluorescence obou sonifikovaných vzorků byly oproti intenzitě slepého zanedbatelné, proto byly vyneseny na vedlejší osu, ale do stejného grafu, aby mohl být lépe porovnán jejich tvar. Vzorky 60AP a 60NP byly excitovány při vlnové délce 425 nm. Fluorescenční maximum vzorku 60AP odpovídalo 563 nm, zatímco vzorku 60NP 688 nm. Malá intenzita fluorescence u vzorků 60AP a 60NP mohla být zapříčiněna zhášením například kyslíkem, který se stále uvolňoval z peroxidu vodíku. Pro omezení tohoto jevu by bylo nutné získaný vzorek vysušit a poté převést do vodného prostředí. Avšak fluorescenční spektra sonifikovaných vzorků vypadaly jinak než spektrum slepého vzorku, z toho lze usoudit, že za fluorescenci nejsou zodpovědné stejné částice jako při pouhém ponechání lignitu v 30% peroxidu vodíku.



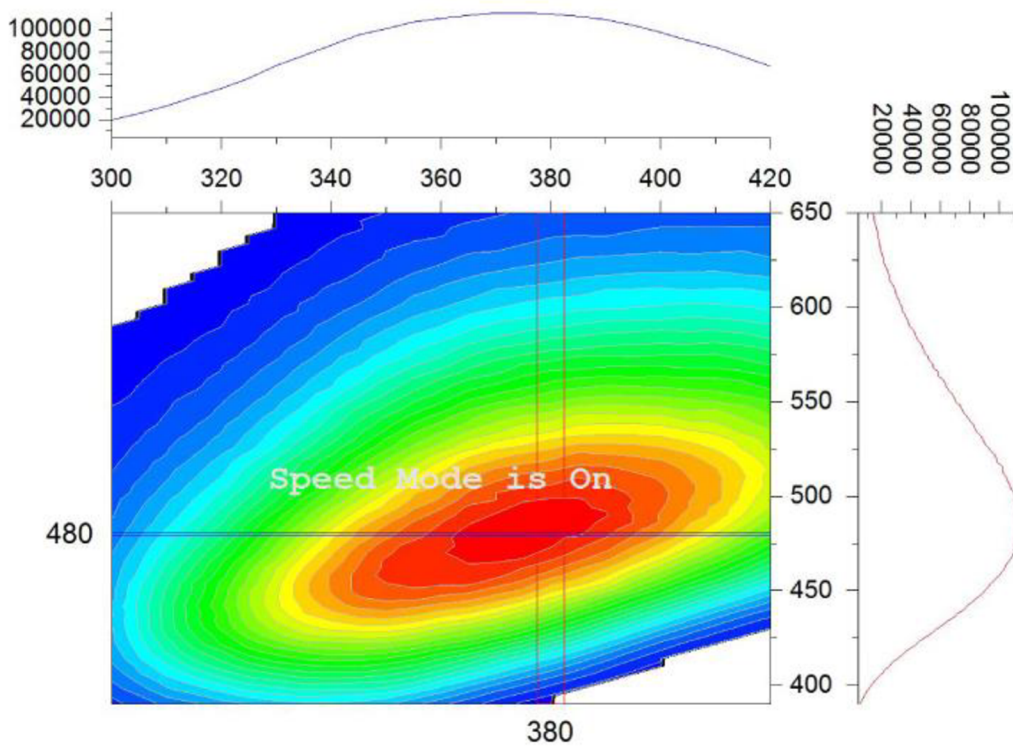
Obrázek 24: Srovnání emisních spekter peroxidových vzorků; slepý vzorek 60P excitovaný při 360 nm, vzorek 60AP excitovaný při 425 nm a vzorek 60NP excitovaný při 425 nm

4.3.3 3D spektra

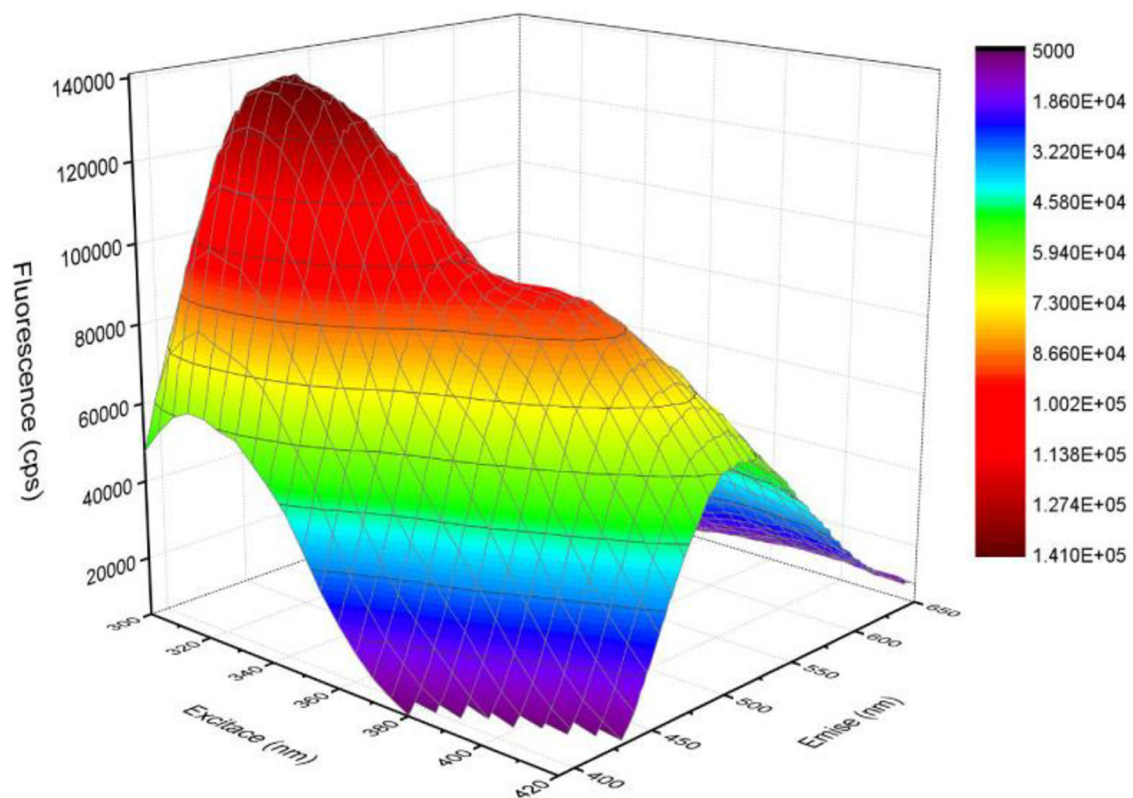
3D fluorescenční spektra byla pořízena, aby byla vidět emisní (fluorescenční) spektra při více excitačních vlnových délkách a bylo tak zamezeno špatnému výběru excitační vlnové délky. Z časových důvodů byly takto nakonec změřeny pouze dva vzorky, a to vzorek 60AW (Obrázek 25 a Obrázek 26) a slepý 60W (Obrázek 27 a Obrázek 28). Fluorescenční spektrum vzorku 60AW v předchozí podkapitole bylo měřeno při excitační vlnové délce 360 nm, což podle 3D fluorescenčních spekter odpovídalo téměř maximu intenzity fluorescence. Fluorescenční spektrum slepého 60W vzorku bylo také měřeno při excitační vlnové délce 360 nm. Avšak při pohledu na Obrázek 27 a Obrázek 28 je zřejmé, že tento vzorek měl své maximum intenzity fluorescence při excitaci vlnovou délkou 325 nm. Jeho fluorescenční maximum by bylo oproti vzorku 60AW a 60NW posunuto směrem k modrému záření na 440 nm.



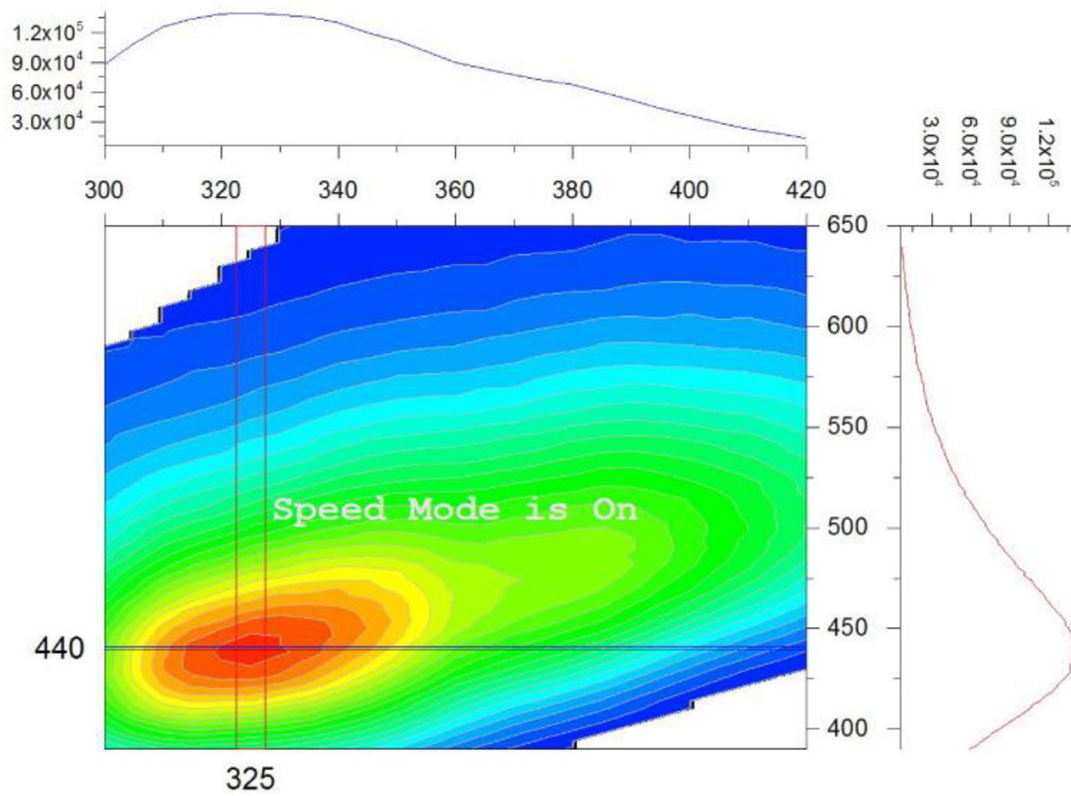
Obrázek 25: 3D fluorescenční spektrum vzorku 60AW



Obrázek 26: 3D fluorescenční spektrum vzorku 60AW v rovině



Obrázek 27: 3D fluorescenční spektrum slepého vzorku 60W



Obrázek 28: 3D fluorescenční spektrum slepého vzorku 60W v rovině

5 ZÁVĚR

Na základě literární rešerše a předchozích zkušeností uvedených v bakalářské práci Elišky Kohoutkové byl navržen jednoduchý postup mechanochemické izolace uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu. Ten spočíval v namáhání lignitu v prostředí deionizované vody nebo 30% peroxidu vodíku ultrazvukovým homogenizátorem. Různými kombinacemi nastavení ultrasonického homogenizátoru bylo připraveno celkem 18 vzorků (polovina v prostředí deionizované vody a polovina v prostředí 30% peroxidu vodíku) s mírně odlišnou přípravou, z toho 6 vzorků slepých. Ty byly připravovány, aby bylo ukázáno, co se z lignitu uvolní bez jakékoliv mechanické námahy pouze působením deionizované vody nebo 30% peroxidu vodíku po určitou dobu. Výsledky slepých vzorků pak byly porovnávány s výsledky vzorků podrobených ultrazvuku.

Vzorky připravené v deionizované vodě vykazovaly odlišné vlastnosti než vzorky připravené v prostředí 30% peroxidu vodíku. Zatímco peroxidové vzorky měly žlutou až oranžovou barvu (kromě slepých vzorků, ty byly téměř bezbarvé) vodné vzorky byly pouze mírně nažloutlé nebo nahnědlé. UV-VIS spektra a fluorescenční spektra, která byla z časových důvodů zkoumána jen u 60minutových vzorků, byla díky peroxidu také odlišná.

I přes to, že vodné slepé vzorky patřily podle vizuálního hodnocení do světlejší kategorie, UV-VIS ukázalo téměř shodná spektra se vzorky podrobeným sonifikaci. Všechny vodné vzorky vykazovaly vysokou absorpci v UV oblasti a téměř minimální ve viditelné. Ve spektrech se objevila dvě lokální maxima, první při 280 nm a druhé při 360 nm. Tento typ spekter je typický pro přírodní organickou hmotu. Mohlo by se jednat o uhlík, ale mohlo jít také pouze o zdegradovanou oxidovanou organickou hmotu, protože právě takový průběh UV-VIS spekter mívají například huminové kyseliny. Fluorescenční spektra vodných vzorků si byla také podobná. Paradoxně slepý vzorek vykazoval vyšší intenzitu fluorescence než vzorek 60NW, který by teoreticky měl obsahovat částic nejvíce. To ale mohlo být způsobeno naředěním vzorku v průběhu sonifikace. Po srovnání 3D fluorescenčních spekter bylo zjištěno, že slepý vzorek má maximum intenzity fluorescence posunuto ke kratším vlnovým délkám.

Slepé peroxidové vzorky se od těch sonifikovaných po vizuální stránce výrazně lišily. Zatímco slepé vzorky patřily k nejsvětlejším, peroxidové vzorky podrobené sonifikaci patřily mezi nejtmaší. UV-VIS spektrum slepých vzorků připomínalo spíše spektrum samotného peroxidu vodíku, kdežto spektra ostatních peroxidových vzorků vykazovala lokální maximum absorbance u 380 nm. Fluorescenční spektrum slepého vzorku připomínalo fluorescenční spektra vodných vzorků, ale spektra vzorků 60AP a 60NP byla naprosto jiná. Jejich intenzita fluorescence oproti intenzitě slepého vzorku byla zanedbatelná. To mohlo být způsobeno zhasením fluorescence například kyslíkem, který byl uvolňován při rozkládání peroxidu vodíku.

Úkolem této bakalářské práce bylo zjistit vliv základních parametrů ultrazvukového namáhání na základní vlastnosti supernatantů. Téma izolace uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu bude dále rozebíráno v diplomové práci, v níž bude pracováno pouze s nejtvrďšími podmínkami izolace, popřípadě budou navrženy úpravy postupu přípravy. Pro zamezení zhasení fluorescence a také stanovení výtěžku bude muset být získaný supernatant vysušen a poté opět převeden do roztoku. Diplomová práce se také bude více věnovat charakterizaci částic uvolněných do supernatantu. Pozornost bude věnována zejména přesné elementární charakterizaci připravených roztoků, aby bylo jasné, zda opravdu dochází k izolaci uhlíkových nanočástic, oxidovaných kvantových teček nebo spíše organické hmoty jako jsou například huminové kyseliny.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] NAVRÁTIL, Vladislav. Rozvoj nanotechnologií a lidské zdraví. *School and Health*. 2008, 21(3), 2008.
- [2] KUBINEK, Roman. Vzdělávání v nanotechnologiích. In: Portál moderní fyziky [online]. [Olomouc]: Univerzita Palackého v Olomouci, 2018 [cit. 2018-11-08]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/VzdelavaniNano.pdf>
- [3] HOSOKAWA, Masuo. Nanoparticle technology handbook. 1st ed. Boston [Mass.]: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-53122-3.
- [4] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. Nanotechnologie a nanomateriály. Vyd. 1. Ostrava: Tiskárna Schenk, 2006. ISBN 80-248-1210-x.
- [5] MICHALJANIČOVÁ, Iva, Petr SLEPIČKA, Zdeňka KOLSKÁ a Václav ŠVORČÍK. Modifikace a charakterizace povrchu polymerů po expozici v plazmatu. *Chemické listy*. 2018, 112(1), 10-19. ISSN 1213-7103.
- [6] FOJTÍK, Anton. *Nano - fascinující fenomén současnosti: nanočástice, nanostruktury a nanotechnologie - důmyslné formy hmoty : od objevu fenoménu po biomedicínské aplikace*. 1. vyd. Praha [i.e. Dobřany]: COMTES FHT, 2014. ISBN 978-80-260-7135-8.
- [7] HÁJKOVÁ, Zdeňka a Petr ŠMEJKAL. Nanovýroba v přírodovědném vzdělávání. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2014, (108), 892-896. ISSN 0009-2770.
- [8] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminiscenční spektroskopie*. První. Praha: Academia, 2010. ISBN 978-80-200-1846-5.
- [9] GREENWOOD, N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.
- [10] GRÉGR, Jan. Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku. *Technická Univerzita v Liberci* [online]. 2015, , 2-12 [cit. 2019-04-26]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Jan_Gregr/publication/267797711_Moderni_pohled_na_formy_a_modifikace_uhliku/links/54db97650cf2a7769d9215a1/Moderni-pohled-na-formy-a-modifikace-uhliku.pdf
- [11] TOMÁNEK, Pavel, ed. *Nanovědy pro elektroinženýry - inovace studijních programů: studentský workshop 2013 : Brno, 24. dubna 2013*. První. V Brně: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav fyziky, 2013. ISBN 978-80-214-4734-9.
- [12] CORE-MATERIALS @FLICKR, . Grafen jako materiál budoucnosti. Vědci objevili snadný způsob, jak s ním pracovat. In: *Oenergetice* [online]. -: OM Solutions s.r.o., 2019 [cit. 2019-04-26]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/akumulace-energie/grafen-jako-material-budoucnosti-vedci-objevili-snadny-zpusob-nim-pracovat/>
- [13] ŠMEJKAL, Filip. Čeští vědci vyrobili nanodiamanty stotisíckrát tenčí než lidský vlas. *EkonTech.cz: časopis pro studenty techniky a ekonomie*. Praha 6-Dejvice: Asociace studentů a absolventů, 2018, 7(38), 28. ISSN 2336-307X.

- [14] HULICIUS, Eduard. *Nanotechnologie a polovodičové kvantové tečky: Nanotechnology and quantum dots*. V Praze: České vysoké učení technické, 2012. ISBN 978-80-01-04986-0.
- [15] HLAVÁČEK, Antonín a Petr SKLÁDAL. Kvantové tečky : příprava, konjugace a využití v bioanalitické chemii a biologii. *Chem. Listy*. 2011, **105**(105), 611-615.
- [16] KUDR, Jiří. Kvantové tečky a jejich využití v bioanalýze. In: KUDR, Jiří. *Kvantové tečky* [online]. Hvězdárna Valašské Meziříčí, p.o, Vsetínská 78, Valašské Meziříčí: Fond Mikroprojektů, 2015, s. 1-17 [cit. 2019-04-24].
- [17] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody: učebnice základů instrumentálních analytických metod*. 1. vydání. Ostrava: P. Klouda, 1996. ISBN 80-902-1550-5.
- [18] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie*. První. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [19] MIKULÁŠKOVÁ, Barbora, Lubomír KAPČÍK a Ivan MAŠEK. Lignit - struktura, vlastnosti a použití. *Chemické Listy*. 1997, **91**(91), 160-168.
- [20] Historie. *UVR Mníšek pod Brdy* [online]. [Mníšek pod Brdy]: UVR Mníšek pod Brdy a.s., 2014 [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: <http://www.uvr.cz/sluzby/lignit-2/historie/>
- [21] STANĚK, František, Josef HONĚK a Kerstin HOŇKOVÁ. Jihomoravský lignitový revír a postup tvorby jeho digitálního modelu. *Acta Montanistica Slovaca*. Citeseer, 2007, **12**(3), 255-264.
- [22] HONĚK, Josef, František STANĚK, Kerstin HOŇKOVÁ a Jan JELÍNEK. Uhelné sloje v jihomoravském lignitovém revíru. *Acta Montanistica Slovaca*. 2009, **14**(1), 43-54.
- [23] Neenergetické aplikace lignitu. *ChemPoint* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2018 [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/neenergeticke-aplikace-lignitu>
- [24] MAREČEK, Aleš a Jaroslav HONZA. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. 3., opr. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 1998. ISBN 80-718-2055-5.
- [25] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. 1. Brno: Tribun EU, 2008. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [26] BENEŠOVÁ, Marika, Erna PFEIFEROVÁ a Hana SATRAPOVÁ. *Odmaturuj! z chemie*. 2., přeprac. vyd. Brno: Didaktis, 2014. Odmaturuj!. ISBN 978-80-7358-232-6.
- [27] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. 2., nezměněné vydání. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989. ISBN 4-607-89.
- [28] DONG, Yongqiang, Nana ZHOU, Xiaomei LIN, Jianpeng LIN, Yuwu CHI a Guonan CHEN. Extraction of electrochemiluminescent oxidized carbon quantum dots from activated carbon. *Chemistry of Materials*. ACS Publications, 2010, **22**(21), 5895-5899. DOI: 10.1021/cm1018844. ISSN 0897-4756.
- [29] YE, Ruquan, Changsheng XIANG, Jian LIN et al. Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nature communications*. Nature Publishing Group, 2013, **4**, 2943. DOI: 10.1038/ncomms3943. ISSN 2041-1723.

- [30] DONG, Yongqiang, Jianpeng LIN, Yingmei CHEN, Fengfu FU, Yuwu CHI a Guonan CHEN. Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals. *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2014, **6**(13), 7410-7415. DOI: 10.1039/c4nr01482k.
- [31] XIAO, J, P LIU a GW YANG. Nanodiamonds from coal under ambient conditions. *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2015, **7**(14), 6114-6125. DOI: 10.1039/c4nr06186a.
- [32] *Method for preparing fluorescent carbon dots by using coal*. 2015. Čína. CN104946252 A. Uděleno 30. 9. 2015. Zapsáno 15. 7. 2015.
- [33] THIYAGARAJAN, Senthil, Suresh RAGHUPATHY, Dharmalingam PALANIVEL, Kaviyaranan RAJI a Perumal RAMAMURTHY. Fluorescent carbon nano dots from lignite: unveiling the impeccable evidence for quantum confinement: unveiling the impeccable evidence for quantum confinement. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2016, **18**(17), 12065-12073.
- [34] MANOJ, B, Ashlin RAJ a George CHIRAYIL. Tunable direct band gap photoluminescent organic semiconducting nanoparticles from lignite. *Scientific reports*. Bengaluru: Nature Publishing Group, 2017, **7**(1), 18012. DOI: 10.1038/s41598-017-18338-2. ISSN 2045-2322.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AFM	Atomic force microscopy
a-GQD	grafenové kvantové tečky z antracitu
b-GQD	grafenové kvantové tečky z černého uhlí
CDs	uhlíkové tečky (carbon dots)
c-GQD	grafenové kvantové tečky z koksu
CND	uhlíkové nano tečky (carbon nano dots)
CNPs	uhlíkové nanočástice (carbon nanoparticles)
CQDs	uhlíkové kvantové tečky (Carbon Quantum Dots)
ECL	elektrochemiluminiscence (electrochemiluminescence)
EDA	ethylendiamin
EDS	disperzní rentgenová spektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
FL	fluorescence
FT-IR	Fourierova transformace v infračervené oblasti (Fourier transform infrared)
GQDs	grafenové kvantové tečky (Graphene Quantum Dots)
HRTEM	high-resolution transmission electron microscopy
JLR	Jihomoravský lignitový revír
MFTIR	mikroskopická Fourierova transformace v infračervené oblasti (microscopic Fourier transform infrared spectroscopy)
MWNT	mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (multi-walled nanotube)
NMR	nukleární magnetická rezonance (nuclear magnetic resonance)
PL	fotoluminiscence (photoluminescence)
PTFE	polytetrafluorethylen
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
S-GQDs	jednovrstevné grafenové kvantové tečky (single-layer graphene quantum dots)
SWNT	jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (single-walled nanotube)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie (transmission electron microscopy)

8 PŘÍLOHY

V přílohách jsou rozepsány podrobnější postupy, výsledky, chemikálie a pomůcky metod izolace uhlíkových nanočástic z uhlíkových matic zmíněných v části 2 Současný stav řešené problematiky.

8.1 Příloha 1 - Extrakce elektrochemiluminiscenčních oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivovaného uhlí

Příloha číslo jedna se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2010 s názvem Extraction of Electrochemiluminescent Oxidized Carbon Quantum Dots from Activated Carbon, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Extrakce elektrochemiluminiscenčních oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivovaného uhlí.

8.1.1 Chemikálie a pomůcky

Práškové aktivní uhlí

0,5 M Na₂SO₄

4 M HNO₃

Dvakrát destilovaná voda

Membrány (MWCO) Amicon Ultra-4, Milipore s molekulovou hmotností 1–30 kDa

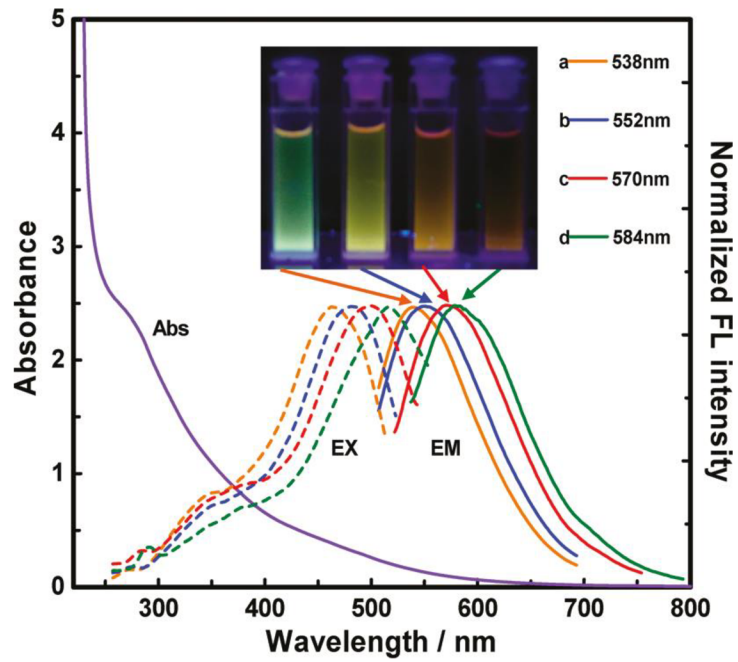
Fosfátové pufrý o různém pH (titrace 0,1 M kyseliny fosforečné koncentrovaným roztokem NaOH)

8.1.2 Postup

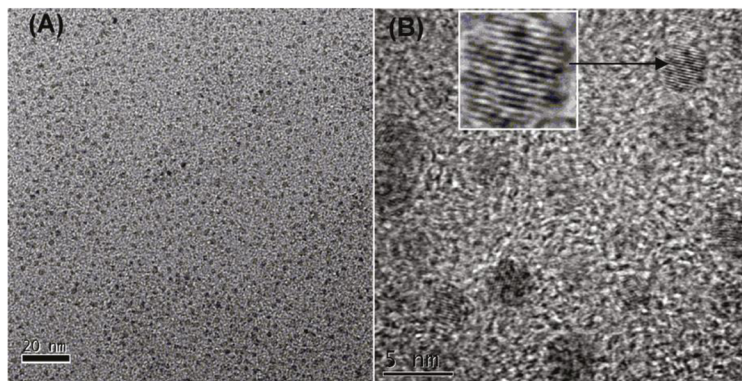
Do 100 ml 4 M HNO₃ byl dispergován 1 g suchého práškového uhlí a refluxován po dobu 24 hodin. Po ochlazení na pokojovou teplotu byla suspenze neutralizována NaOH. Následně byla suspenze 10 minut centrifugována, aby došlo k odstranění nefluorescenčního depositu. Aby byla odstraněna vzniklá anorganická sůl NaNO₃, byl supernatant dialyzován přes 1 kDa dialyzační membránu ve dvakrát destilované vodě. Připravené oxidované CQD byly odděleny ultrafiltrací pomocí centrifugačních filtrů se čtyřmi různými membránami. Bylo získáno 5 frakcí s molekulovou hmotností 1–3 kDa, 3–5 kDa, 5–10 kDa, 10–30 kDa a více než 30 kDa [28].

8.1.3 Výsledky

Kvantové tečky o hmotnosti 1–30 kDa vykazovaly absorpční pás se středem při 280 nm (Obrázek 29). HRTEM analýza ukázala, že připravené uhlíkové QD (1–30 kDa) byly uspořádány v rozeznatelných mřížkových strukturách a jejich velikost byla 3–4 nm (Obrázek 30). Pomocí elementární analýzy bylo zjištěno hmotnostní zastoupení prvků: 50,01 % C, 1,01 % H₂, 1,67 % N₂, 47,31 % O₂. QDs tedy měly vysoký obsah kyslíku, a proto bylo vhodnější je nazývat oxidované uhlíkové QDs. Rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií byla dokázána grafitová struktura s vysokým obsahem karboxylových funkčních skupin, které byly vázány na povrchu. Jak excitační, tak emisní spektra vykazovala červený posun se zvyšující se molekulovou hmotností (Obrázek 29), z čehož vyplývalo, že fluorescence oxidovaných CQDs byla závislá na velikosti částic. Je třeba poznamenat, že závislost FL nebyla ovlivněna stupněm oxidace CQDs, protože stupeň oxidace byl pro různě velké částice stejný. Fluorescenční intenzity oxidovaných CQDs vykazovaly závislost na pH. Jejich intenzita byla optimální v rozmezí pH 5–9. Při vyšším nebo nižším pH intenzita klesala. Avšak jejich fluorescenční vlnové délky byly na hodnotě pH nezávislé. Výtěžek této metody byl více než 10 % hm [28].



Obrázek 29: UV-VIS absorpční spektrum vodných roztoků oxidovaných CQDs a fluorescenční spektra různých frakcí: (a) 1–3 kDa, (b) 3–5 kDa, (c) 5–10 kDa, (d) 10–30 kDa. Fotografie ukazuje o fluorescenci čtyř získaných frakcí při 365 nm [28].



Obrázek 30: HRTEM snímek oxidovaných uhlíkových QDs (1–30 kDa). (A) měřítko 20 nm, (B) měřítko 5 nm, převzato z [28]

8.2 Příloha 2 – Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček

Příloha číslo dvě se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2013 s názvem Coal as an abundant source of graphene quantum dots, která je také zmíněna v Současném stavu řešení problematiky v části nazvané Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček.

8.2.1 Chemikálie a pomůcky

Antracit (Fisher Scientific, katalogové číslo S98806)

Černé uhlí (Fisher Scientific, katalogové číslo S98809)

Koks (M-I SWACO, název produktu: C-SEAL)

Grafit (Sigma-Aldrich, katalogové číslo 332461, B150 mm vločky)

H₂SO₄ (95–98%, Sigma-Aldrich)

HNO₃ (70%, Sigma-Aldrich)

H₃PO₄ (≥85%, Sigma-Aldrich)

KMnO₄ (Sigma-Aldrich)

PTFE membrány (Sartorius, číslo šarže 11806-47-N)

Dialyzační membrány (Membrane Filtration Products, Inc. číslo produktu 1-0150-45) k čištění GQD

Sonifikátor (Cole Pamer, model 08849-00)

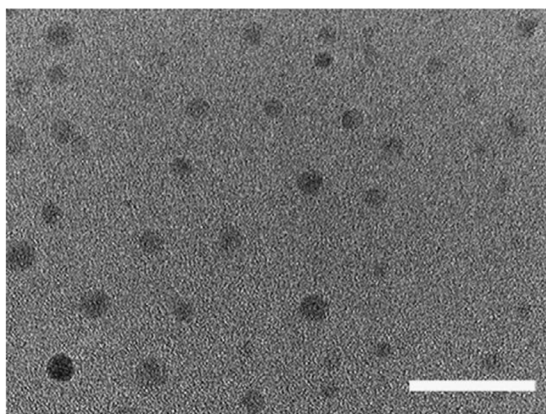
8.2.2 Postup

Uhlí (300 mg) bylo suspendováno ve směsi koncentrované H₂SO₄ (60 ml) a HNO₃ (20 ml). Následovala sonifikace po dobu 2 hodin. Potom byla reakční směs míchána a zahřívána v olejové lázni při teplotě 100–120 °C po dobu 24 hodin. Roztok byl ochlazen na pokojovou teplotu a přelit do kádinky obsahující 100 ml ledu. Následně bylo pH upraveno na hodnotu 7 pomocí 3 M roztoku NaOH. Neutrální směs byla zfiltrována přes PTFE membránu o velikosti 0,45 μm. Filtrát byl dialyzován přes dialyzační membránu 1,000 Da po dobu 5 dnů. Po purifikaci byl roztok koncentrován za použití rotační vakuové odparky a byl získán pevný prášek GQD [29].

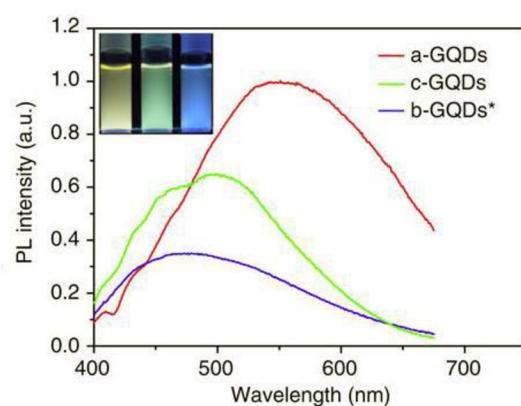
8.2.3 Výsledky

Mikrostruktura GQDs připravených z antracitu, černého uhlí a koku byla zkoumána přenosovou elektronovou mikroskopií (TEM). GQDs připravené z černého uhlí vykazovaly rovnoměrné rozložení velikosti teček $2,96 \pm 0,96$ nm v průměru (viz Obrázek 31

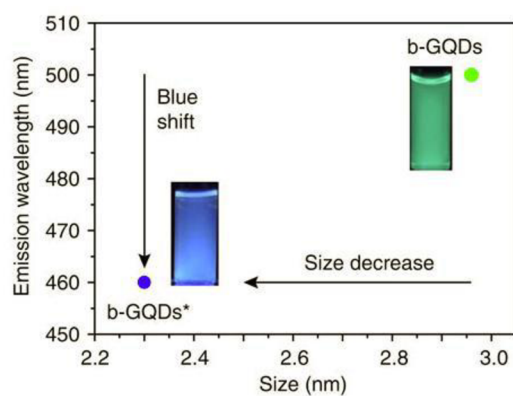
Obrázek 31). GQDs připravené z antracitu a koku měly velikost $5,8 \pm 1,7$ nm v průměru. Připravené kvantové tečky byly analyzovány UV–VIS spektrometrií a fotoluminiscenční spektrometrií. Připravené GQDs vykazovaly absorpenci 0,13 v UV oblasti při vlnové délce 345 nm. Poté byla při této vlnové délce měřena intenzita fluorescence (viz Obrázek 32). Emisní vlnová délka GQDs závisela na jejich velikosti a to tak, že menší kvantové tečky emitovaly záření o kratší vlnové délce (viz Obrázek 33). Výtěžky izolovaných GQDs byly 10–20 hmotnostních % [29].



Obrázek 31: TEM analýza zobrazující pravidelné rozměry GQDs připravených z černého uhlí (měřítko 20 nm), převzato z [29]



Obrázek 32: Závislost intenzity fotoluminiscence GQDs excitovaných při 345 nm na vlnové délce. Fotografie ukazuje žlutou (a-GQDs), zelenou (c-GQDs) a modrou (b-GQDs*) fluorescenci. Koncentrace roztoků GQDs $80 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a pH 6, převzato z [29]



Obrázek 33: Závislost fotoluminiscenční emisní vlnové délky na velikosti GQDs z černého uhlí (b-GQDs), menší GQDs vedou k modrému posunu, převzato z [29]

8.3 Příloha 3 – Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly z uhlí

Příloha číslo tři se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2014 s názvem Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals, která je také zmíněna v Současném stavu řešení problematiky v části nazvané Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly v uhlí. Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček.

8.3.1 Chemikálie a pomůcky

Šest vzorků uhlí s různým obsahem uhlíku – viz Tabulka 6

Dvakrát destilovaná voda

0,1 M NH₄OH

5 M HNO₃

Spektrofotometr Lambda 750 UV/VIS

Fluorimetr Cary Eclipse Varian

HRTEM Tecnai G2 F20S-TWIN

Rentgenová spektroskopie – ESCALab 250 XPS

Fourierova transformace – Spektrofotometr Thermo Nicolet 360

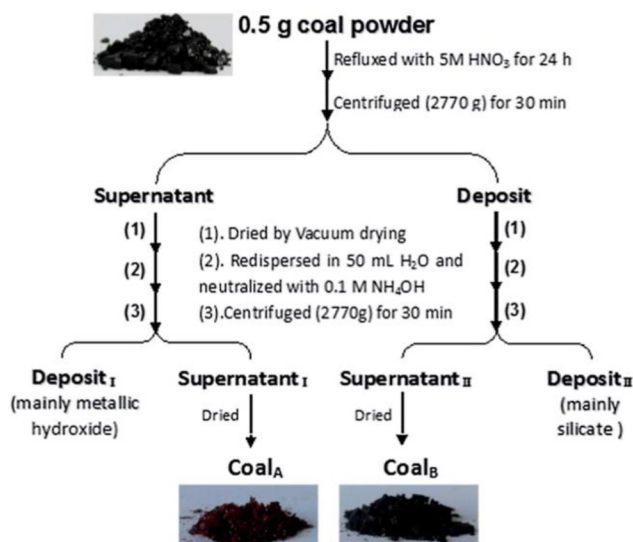
Elementární analýza – Vario MICRO organic elementar analyzer

Tabulka 6: Analýza použitých vzorků uhlí, převzato z [30]

Coals	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Ash (%)	Provenance
ZBM093	90,20	3,01	0,58	5,41	3,95	Shandong, China
ZBM094	87,10	2,86	0,60	7,21	6,40	Shandong, China
SD	79,70	4,63	1,30	10,34	8,74	Nei Monggol, China
OD	72,00	4,67	1,24	19,88	5,48	Nei Monggol, China
KD	68,89	5,39	1,35	25,47	2,98	Kalimantan, Indonesia
Fu	66,36	4,39	1,26	25,98	9,49	FuShun, China

8.3.2 Postup

Suché uhlí o hmotnosti 0,5 g bylo dispergováno do 100 ml 5 M HNO₃. Následně byla disperze refluxována při teplotě 130 °C po dobu 12 hodin. Výsledná suspenze byla studenou vodou ochlazená na pokojovou teplotu. Získaná suspenze byla po ochlazení centrifugována po dobu 30 minut, aby se supernatant usadil. Potom byly obě části (supernatant i depozit) vysušeny pomocí vakuové odparky. Prášky získané ze supernatantu i depozitu byly rozpuštěny ve 30 ml dvakrát destilované vody a následně byly neutralizovány 0,1 M NH₄OH. Získané roztoky byly centrifugovány po dobu 30 minut. Poté byl původní supernatant rozdělen na depozit_I a supernatant_I a původní depozit na depozit_{II} a supernatant_{II}. Supernatant_I rozpustný v kyselině dusičné byl označen jako Coal_A a supernatant_{II} nerozpustný v kyselině dusičné jako Coal_B [30]. Celý postup je znázorněn na obrázku 34.



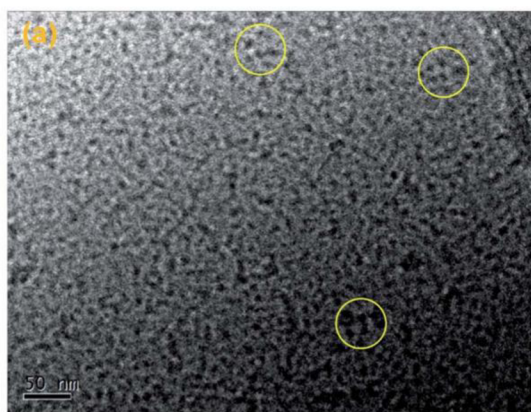
Obrázek 34: Postupy ošetření vzorků uhlí, převzato z [30]

8.3.3 Výsledky

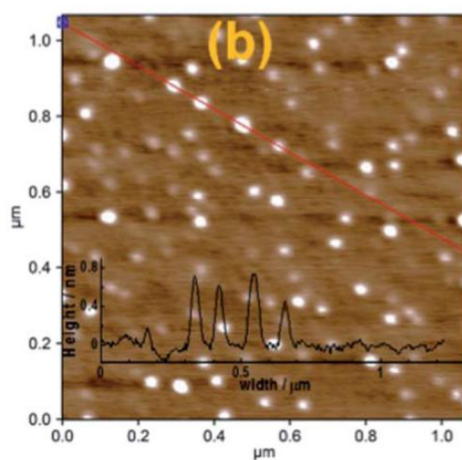
Výsledky elementární analýzy (Tabulka 7) ukázaly, že obě frakce Coal_A i Coal_B obsahují převážně uhlík a kyslík. FT-IR a XPS ukázaly, že jak Coal_A, tak i Coal_B obsahovaly bohaté grafitové struktury a mnoho skupin obsahujících kyslík (zejména karboxylové a hydroxylové skupiny). HRTEM analýza ukázala, že frakce Coal_A se skládala hlavně z nanovrstev o velikosti přibližně 10 nm (Obrázek 35). AMF analýzou (Obrázek 36) byla indikována výška vrstev od 0,3 do 0,9 nm. Bledě žlutý roztok Coal_A vykazoval modrou luminiscenci pod ozařováním 365 nm UV zářením (Obrázek 37). Podle mikroskopické analýzy frakce Coal_A tedy obsahovala S-GQDs. Fluorescenční analýza ukázala široký rozsah excitačních maxim od 280 do 520 nm. HRTEM analýza frakce Coal_B ukázala, že její mikrostruktury jsou mnohem složitější. Byly zde nalezeny nejméně čtyři typy uhlíkových nanočástic (Obrázek 38). Chování frakce Coal_B při FL a ECL bylo podobné jako u Coal_A, nicméně intenzity byly mnohem slabší [30].

Tabulka 7: Prvková analýza frakcí Coal_A a Coal_B z rozdílných druhů uhlí, převzato z [30]

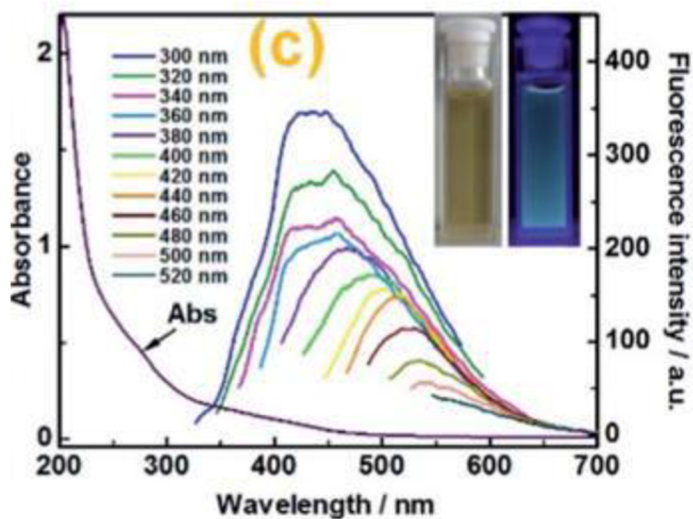
Coals	Coal _A				Coal _B			
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
ZBM093	45,34	2,59	4,62	47,45	61,28	2,58	4,38	31,76
ZBM094	45,03	2,72	4,35	74,90	61,02	2,68	4,34	31,96
SD	44,89	2,78	4,32	48,01	60,53	2,90	4,24	32,33
OD	43,78	2,61	4,72	48,89	60,32	2,82	4,01	32,85
KD	42,59	2,79	4,85	49,77	59,89	2,73	3,98	33,40
Fu	42,98	2,64	4,76	49,62	59,95	2,85	4,12	33,08



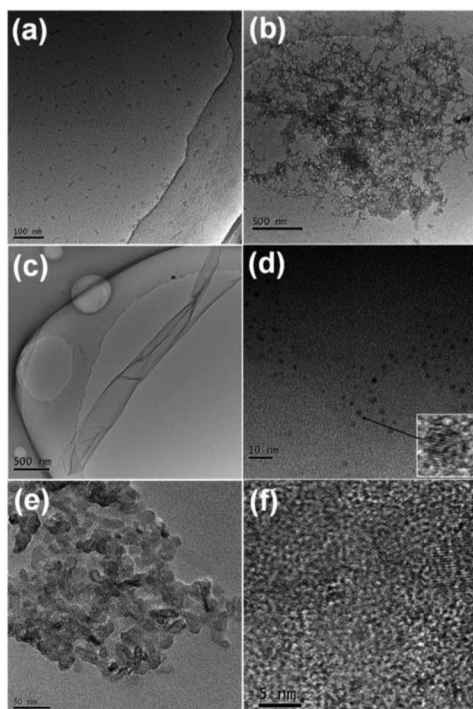
Obrázek 35: HRTEM analýza frakce $Coal_A$, převzato z [30]



Obrázek 36: AMF analýza frakce $Coal_A$, převzato z [30]



Obrázek 37: Absorpční a fluorescenční spektrum frakce $Coal_A$ o koncentraci 0,2 ml/ml. Fotografie ukazuje vzorek pod viditelným světlem (vlevo) a pod 365 nm UV světlem (vpravo), převzato z [30]



Obrázek 38: HRTEM analýza frakce $Coal_B$ (a) tenkovrstvé nanostruktury; (b) nepravidelné agregáty tenkovrstvých nanostruktur; (c) grafén; (d) monodisperzní CQDs; (e) a (f) velké agregáty složené z nadměrných uhlíkových nanočástic při různém zvětšení. Vložka v (d) zvětšený obraz kolem CQD, převzato z [30]

8.4 Příloha 4 – Nanodiamanty z uhlí

Příloha číslo čtyři se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2015 s názvem Nanodiamonds from coal under ambient conditions, která je také zmíněna v Současném stavu řešení problematiky v části nazvané Nanodiamanty z uhlí.

8.4.1 Chemikálie a pomůcky

Surový antracit (Vietnam)

Bitumit (Indonésie)

Koks (Čína)

Deionizovaná voda

Absolutní alkohol

Kyselina sírová 98%

Kyselina dusičná 70%

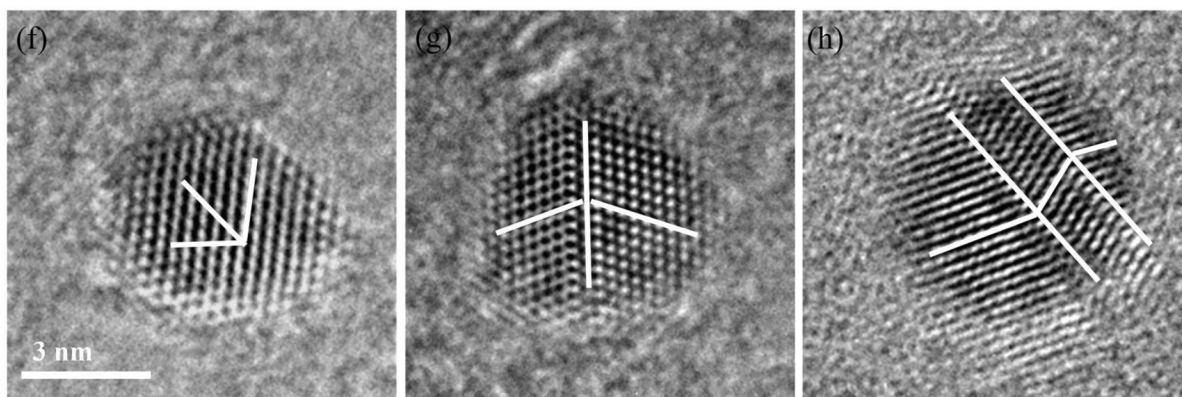
8.4.2 Postup

Tři druhy uhlí byly třikrát čištěny vodou a absolutním alkoholem, aby byly odstraněny adsorbované nečistoty a organické polutanty. Přibližně 5 mg surového uhlí bylo umístěno do 10 ml láhve naplněné absolutním alkoholem. Potom bylo laserové zařízení s vlnovou délkou 532 nm, šířkou pulzu 10 nm, opakovací frekvencí 10 Hz a laserovou pulzní energií 200 mJ zaměřeno na střed lahve. Velikost skvrny byla 1 mm a vzorky byly odebrány v různých intervalech. Celý experiment trval 2 hodiny.

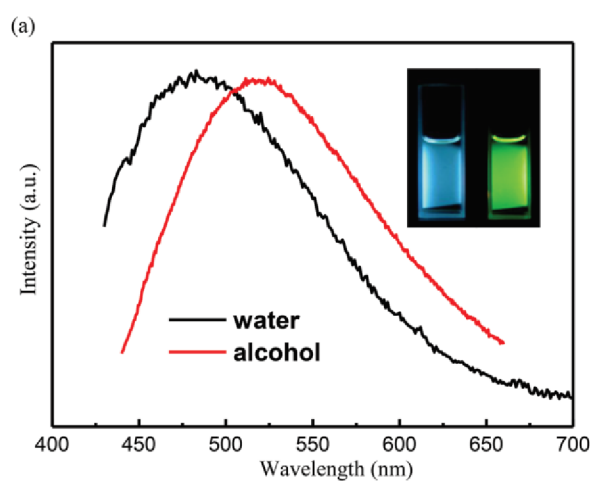
Pro přesné vyhodnocení byly vzorky podrobeny dalším úpravám. Byly dispergovány ve směsi kyseliny sírové (98%) a dusičné (70%). Tato směs byla zahřívána k bodu varu pod zpětným chladičem a míchána na magnetické míchačce po dobu 5 hodin. Poté byly vzorky odstředěny, několikrát promyty deionizovanou vodou a sušeny při 80 °C po dobu 24 hodin [31].

8.4.3 Výsledky

Analýza disperzní rentgenovou spektroskopii (EDS) ukázala, že antracit a koks obsahovaly čistý uhlík bez jakýchkoli nečistot, avšak bitumit obsahoval vedle uhlíku také kyslík. Pomocí laserové ablace v kapalině byly získány neaglomerované, rovnoměrně velké krystalické nanodiamanty s průměrnou velikostí 3,1 nm (antracit), 3,6 nm (bitumit) a 3,2 nm (koks). Vybraná oblast elektronové difrakce ukazovala 3 silné prstence odpovídající rovinám diamantů. EDS spektrum navíc ukazovala, že nanodiamanty jsou více oxidovány než původní surové uhlí, to bylo způsobeno pravděpodobně adsorbovanými oxidovanými skupinami na povrchu. HRTEM analýza ukázala, že nanodiamanty tvořily kubickou, monokrystalickou a twinningovou strukturu (Obrázek 39). Pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) bylo zjištěno, že nanodiamanty obsahovaly jak sp^2 , tak sp^3 hybridizované uhlíky. Po ablaci byl obsah uhlíku sp^3 zvětšen na 54,4 % z původních 26,6 %, které obsahovalo surové uhlí. Výtěžek syntetizovaných nanodiamantů byl odhadován na 5–10 %. Avšak i amorfní uhlík a jiné složky uhlíku mají rovněž složku sp^3 , proto byly vzorky podrobeny dalším úpravám viz 8.4.2 Postup. Po těchto úpravách byl výnos nanodiamantů stanoven na 6,2 %. Fotoluminiscenční spektra ukázala emisní pík 520 nm při excitaci 420 nm (Obrázek 40). Nanodiamanty syntetizované ve vodě a v alkoholu vykazovaly luminiscenci závislou na excitaci. Pomocí MFTIR bylo odhaleno, že povrch nanodiamantu obsahuje OH, karbonylové, ketonové a esterové skupiny, které byly pravděpodobně zodpovědné za fluorescenci a červený posun [31].



Obrázek 39: Snímky HRTEM různých struktur nanodiamantů, - krystalická, monokrystalická a twinningová struktura, převzato z [31]



Obrázek 40: PL spektrum nanodiamantů syntetizovaných ve vodě (černá) a alkoholu (červená) excitovaných při 420 nm. Fotografie ukazuje jasně zelenou a modrou fluorescenci koloidních nanodiamantů syntetizovaných v alkoholu, respektive ve vodě, převzato z [31]

8.5 Příloha 5 – Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí

Příloha číslo pět se podrobněji zabývá metodou popsanou v patentu z roku 2015 s názvem Method for preparing fluorescent carbon dots by using coal, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí.

8.5.1 Chemikálie a pomůcky

Antracitový prášek

Deionizovaná voda

Peroxid vodíku

Planetární kulový mlýn

Centrifuga

8.5.2 Postup 1

Do deionizované vody byly přidány **2 g** suchého antracitového prášku. Získaná suspenze byla umístěna do planetárního kulového mlýnu a byla mleta při pokojové teplotě rychlostí **600 otáček za minutu** po dobu **3 hodin**. Po mletí byl přidán peroxid vodíku v takovém množství, aby výsledná objemová koncentrace peroxidu činila **20 %**. Poté byla suspenze míchána po dobu **5 hodin** při **400 otáčkách za minutu** při teplotě **30 °C**. Nezareagovaný antracit byl odfiltrován a filtrát byl vařen **15 minut** při teplotě **100 °C**. Roztok byl centrifugován po dobu **15 minut** rychlostí **9 000 otáček za minutu**. Poté byl supernatant zmrazen. Výsledkem byl fluoreskující prášek uhlíkových kvantových teček [32].

8.5.3 Postup 2

Do deionizované vody byly přidány **2 g** suchého antracitového prášku. Získaná suspenze byla umístěna do planetárního kulového mlýnu a byla mleta při pokojové teplotě rychlostí **400 otáček za minutu** po dobu **6 hodin**. Po mletí byl přidán peroxid vodíku v takovém množství, aby výsledná objemová koncentrace peroxidu činila **15 %**. Poté byla suspenze míchána po dobu **3 hodin** při **1 000 otáčkách za minutu** při teplotě **60 °C**. Nezareagovaný antracit byl odfiltrován a filtrát byl vařen **25 minut** při teplotě **100 °C**. Roztok byl centrifugován po dobu **25 minut** rychlostí **5 000 otáček za minutu**. Poté byl supernatant zmrazen. Výsledkem byl fluoreskující prášek uhlíkových kvantových teček [32].

8.5.4 Postup 3

Do deionizované vody byly přidány **2 g** suchého antracitového prášku. Získaná suspenze byla umístěna do planetárního kulového mlýnu a byla mleta při pokojové teplotě rychlostí **300 otáček za minutu** po dobu **8 hodin**. Po mletí byl přidán peroxid vodíku v takovém množství, aby výsledná objemová koncentrace peroxidu činila **12 %**. Poté byla suspenze míchána po dobu **2 hodin** při **600 otáčkách za minutu** při teplotě **90 °C**. Nezareagovaný antracit byl odfiltrován a filtrát byl vařen **10 minut** při teplotě **100 °C**. Roztok byl centrifugován po dobu **10 minut** rychlostí **11 000 otáček za minutu**. Poté byl supernatant zmrazen. Výsledkem byl fluoreskující prášek uhlíkových kvantových teček [32].

8.5.5 Postup 4

Do deionizované vody byly přidány **2 g** suchého antracitového prášku. Získaná suspenze byla umístěna do planetárního kulového mlýnu a byla mleta při pokojové teplotě rychlostí **500 otáček za minutu** po dobu **4 hodin**. Po mletí byl přidán peroxid vodíku v takovém množství, aby výsledná objemová koncentrace peroxidu činila **10 %**. Poté byla suspenze míchána po dobu **4 hodin** při **800 otáčkách za minutu** při teplotě **50 °C**. Nezareagovaný antracit byl odfiltrován a filtrát byl vařen **1 minutu** při teplotě **100 °C**. Roztok byl centrifugován po dobu **30 minut** rychlostí **4 000 otáček za minutu**. Poté byl supernatant zmrazen. Výsledkem byl fluoreskující prášek uhlíkových kvantových teček [32].

8.6 Příloha 6 – Fluorescenční uhlíkové nano tečky z lignitu

Příloha číslo šest se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2016 s názvem Fluorescent carbon nano dots from lignite: unveiling the impeccable evidence for quantum confinement, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Fluorescenční uhlíkové nano tečky z lignitu.

8.6.1 Chemikálie a pomůcky

Lignit z lignitového dolu Neyveli (Indie)

Ethylendiamin 99,9% (Fischer Scientific) – před použitím destilován za sníženého tlaku

Kyselina sírová 97% (Fischer Scientific)

Hydroxid sodný (Fischer Scientific)

Ethanol 99,9% Haymans speciality products

Voda Millipore

Filtrační papír Whatman40

Dialyzační membrány 1 kDa (Spectra/Por Float-A-Lyzer)

Nd: YAG laser

8.6.2 Postup 1 – refluxování

Vzorky lignitu byly v třecí misce rozdrobeny na jemný prášek. 100 mg prášku bylo přidáno do 50 ml 5% roztoku EDA a udržováno pod refluxem po dobu 12 hodin. Potom byla reakční směs ochlazena a filtrována s použitím filtračního papíru Whatman40, za účelem odstranění větších částic lignitu. Tmavě hnědý roztok byl zahuštěn na 10 ml odpařením za sníženého tlaku a poté byl za míchání přidán do 30 ml ethanolu a udržován v klidu po dobu 15 minut. Nezareagované fragmenty lignitu se usadily na dně (ethanol je dobrým rozpouštědlem pouze pro uhlí ošetřené aminem) a byly odstraněny filtrací. Následovala centrifugace při 6 000 otáčkách za minutu. Získané CNPs byly označeny jako CNP1 [33].

8.6.3 Postup 2 – mikrovlnné ozařování

100 mg jemně namletého práškového lignitu bylo přidáno do 50 ml 5% roztoku EDA a udržováno při mikrovlnném ozařování při výkonu 600 W po dobu 5 minut (barva roztoku se změnila na tmavě hnědou). Roztok byl ochlazen a přefiltrován. K roztoku byl přidán EDA a byl extrahován ethanolem jako v předchozím postupu. Poté byl přebytek ethanolu odpařen a roztok udržován pod dialýzou po dobu 72 hodin. Po dialýze bylo rozpouštělo odpařeno za sníženého tlaku za účelem získání pevných CNPs. Získané CNPs byly označeny jako CNP2 [33].

8.6.4 Postup 3 – laserová ablace v roztoku EDA

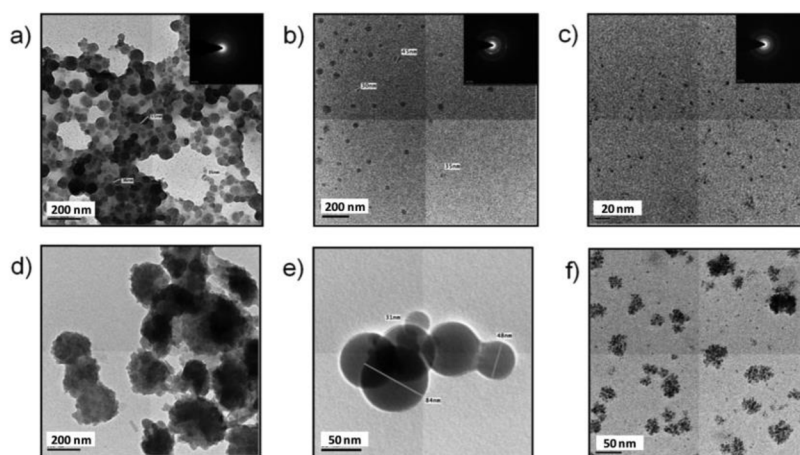
Lignit byl na povrchu vyhlazen a vložen do vody Millipore na dobu 1 hodiny. Základní paprsek (1 064 nm) z Nd: YAG laseru byl zaměřen na povrch vlhkého lignitu (velikost bodu 4 mm) ponořeného do 50 ml 5% roztoku EDA za použití čočky $F = 25$ cm. Laserový zdroj byl nastaven na opakující se frekvenci 10 Hz, šířku pulzu 8 ns a pulzní energii 200 mJ. Vzorek byl vystaven laserovému paprsku po dobu 60 minut. Barva roztoku se změnila na hnědou, což indikovalo tvorbu CNP. Poté byl roztok filtrován, za účelem odstranění pevných částic usazených ve vzorku lignitu během ablace. Filtrát byl ošetřen aminem a poté byl extrahován ethanolem, jak je uvedeno výše. Po extrakci byl přebytek ethanolu odpařen a roztok udržován pod dialýzou po dobu 72 hodin. Po dialýze bylo rozpouštědlo odpařeno za sníženého tlaku za účelem získání pevných CDs. Získané CDs byly označeny jako CD3 [33].

8.6.5 Postup 4 – syntéza CNP dispergovaných v matrici Na₂SO₄

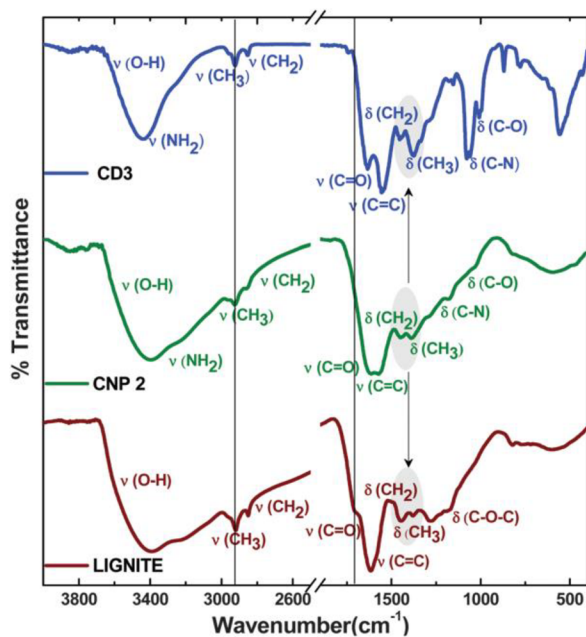
Po ozáření laserem byl hnědý roztok zfiltrován, odstředěn a zkoncentrován na 10 ml pomocí rotační odparky. Poté bylo za míchání při teplotě 0–5 °C přidáno 30 ml ethanolu. Nezareagovaný EDA byl vysrážen a odstraněn jako ethylendiamonium sulfát přidáním koncentrované kyseliny sírové až do pH 4. Poté byl roztok neutralizován přidáním hydroxidu sodného (vznik síranu sodného) a sušen za sníženého tlaku, aby se dispergované CDs shromáždily v matrici síranu sodného. Získané CDs byly označeny jako CD3M [33].

8.6.6 Výsledky

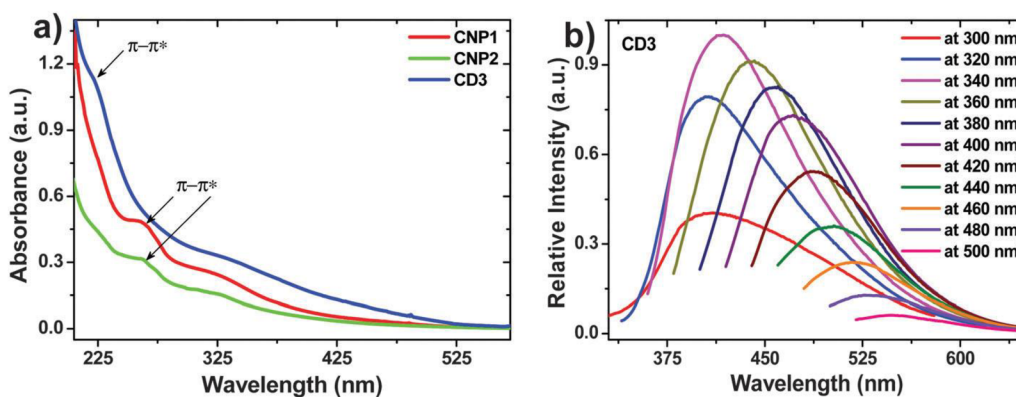
Výsledky TEM analýzy (Obrázek 41) ukázaly, že CNP2 měly průměrnou velikost 35 nm, CD3 3,5 nm, kdežto CNP1 byly podstatně větší. Ze SAED vzoru (vločka obrázku) bylo identifikováno, že CNP1 byly v podstatě amorfni, CNP2 vykazovaly koncentrickou strukturu podobnou kruhu, což ukazovalo monokrystalickou povahu CNP a u CD3 docházelo ke zvýšení stupně uspořádání struktury. FTIR spektrum CNP1 odpovídalo spektru lignitu, kromě IR signálu odpovídajícímu posunům karbonylového posunu směrem k oblasti nižšího vlnového čísla, což indikovalo tvorbu amidové funkční skupiny. Mikrovlnné ozáření bylo vyhodnoceno jako lepší metoda. Ramanovo spektrum CNP2 ukázalo zvýšení obsahu amorfního uhlíku, což mohlo být způsobeno vadami vytvořenými na povrchu a na okrajích. Cílené štěpení vazby a doprovodné povrchové modifikace, k nimž docházelo během nano-řezného procesu, bylo odráženo v poloze a intenzitě IR signálu (Obrázek 42). Absorpční spektrum (Obrázek 43 a)) ukazovalo silné absorpční pásy v UV oblasti. Absorpční rameno se u CNP1 a CNP2 objevovalo u 260 nm, což odpovídalo π - π^* přechodu. V případě CD3 byl tento přechod posunut směrem k UV oblasti k 220 nm. Spektrum bylo závislé na velikosti částic. Další rameno u všech tří vzorků bylo objeveno u 325 nm, což odpovídalo n - π^* přechodu povrchově funkcionalizované karbonylové skupiny. Emisní maxima byla závislá na excitační vlnové délce (Obrázek 43 b)). Delší vlnové délky excitačního pásma byly způsobeny povrchovými defekty. CD3M byly účinně dispergovány v matrici síranu sodného. Excitační spektra závislá na vlnové délce (Obrázek 44 a)) měly maximální intenzitu u 490 nm při excitační vlnové délce 400 nm. Fluorescenční kvantový výtěžek CD3 ve vodě byl stanoven na 7 % při excitační vlnové délce 366 nm a neluminiscenční v pevném stavu, zatímco absolutní kvantový výtěžek CD3M byl stanoven na 34 %, to bylo způsobeno potlačením neradiativních deaktivacních drah a fotoluminiscenčním zhášením indukovaným agregací CD. CD3M vykazovaly fosforescenci při pokojové teplotě s maximální intenzitou při 515 nm s životností fosforescence 290 ms (Obrázek 44 c)) [33].



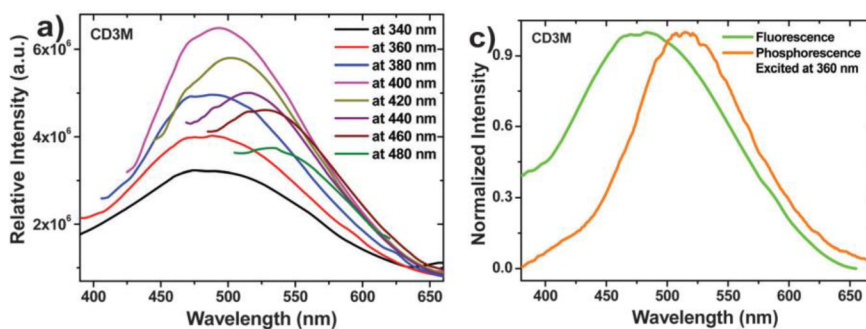
Obrázek 41: Snímky TEM analýzy zředěných roztoků (a) CNP1, (b) CNP2, (c) CD3 a koncentrovaných roztoků (d) CNP1, (e) CNP2, (f) CD3, převzato z [33]



Obrázek 42: FTIR spektra lignitu, CNP2 a CD3, převzato z [33]



Obrázek 43: (a) absorpční spektra CNP1, CNP2 a CD3, (b) excitační spektra CD3 závislá na emisní vlnové délce, převzato z [33]



Obrázek 44: (a) emisní spektrum CD3M závislé na excitační vlnové délce, (c) fluorescenční a fosforescenční spektra CD3M, zaznamenaná excitací při 360 nm, převzato z [33]

8.7 Příloha 7 – Fotoluminiscenční organické polovodičové nanočástice z lignitu

Příloha číslo sedm se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2017 s názvem Tunable direct band gap photoluminescent organic semiconducting nanoparticles from lignite, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Fotoluminiscenční organické polovodičové nanočástice z lignitu.

8.7.1 Chemikálie a pomůcky

Lignit z lignitového dolu Neyveli (Indie)

Kyselina dusičná

Deionizovaná voda

Hydroxid sodný

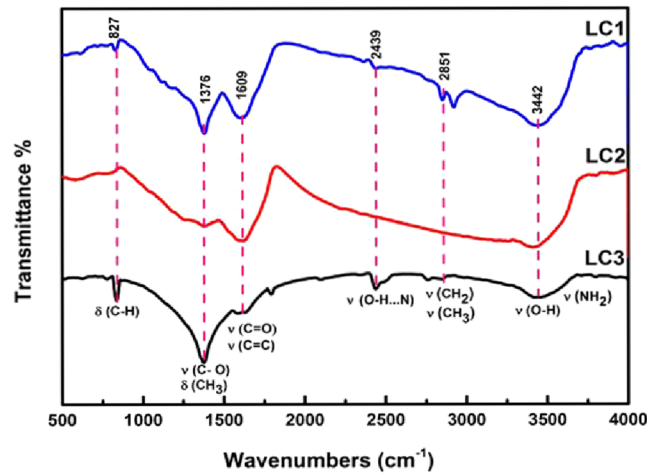
8.7.2 Postup

Přibližně 5 g namletého práškového lignitu bylo oxidováno 100 ml zředěné HNO_3 (voda: HNO_3 5:1). Směs byla následně opakovaně promývána deionizovanou vodou. Poté byla sonifikována po dobu 1 hodiny a míchána na magnetické míchačce při teplotě 100 °C po dobu 1 hodiny. Získaný vzorek byl redukován na pH 7,7 použitím NaOH (4 g NaOH ve 100 ml H_2O). Následně byl vzorek míchán na magnetické míchačce bez zahřívání po dobu 1 hodiny, poté centrifugován při 12 000 otáčkách za minutu po dobu 30 minut. Po centrifugaci byl vzorek rozdělen na zbytek (LC1 výtěžek 1,3 g) a supernatant. Supernatant byl přefiltrován přes dialyzační membránu, která zadržela velké částice uvnitř membrány (LC2 výtěžek 0,9 g). Zbylý permeát (LC3 výtěžek 1,7 g) byl oddělen mimo membránu. Všechny tři vzorky byly sušeny pomalým odpařováním při 80 °C. Celkový výtěžek odpovídal 78 % [34].

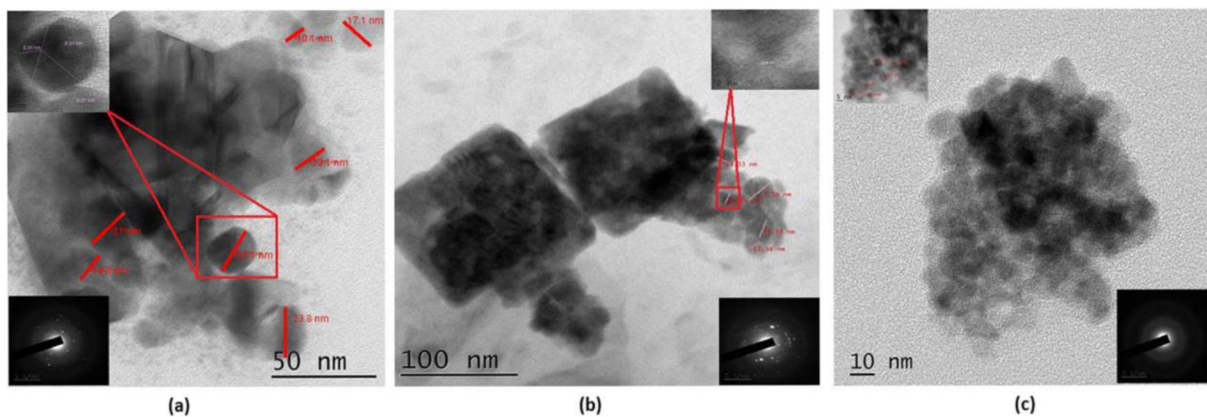
8.7.3 Výsledky

Elementární analýza vzorků ukázala, že produkty byly uhlovodíky s hlavním obsahem uhlíku, kyslíku, dusíku a vodku a menším množstvím síry. LC3 měly ze vzorků nejvyšší obsah kyslíku a dusíku, což ukazovalo na hojný obsah uhlíkových funkčních skupin. FTIR analýza je uvedena na obrázku 45. Skupiny dusíku pocházely pravděpodobně z lignitu nebo oxidace HNO_3 , která působila jako dopingové činidlo dusíku v organických tečkách. FT-IR analýzou bylo potvrzeno, že syntetizovaný produkt obsahoval bohatou grafitovou strukturu s hydroxylovými a karbonylovými funkčními skupinami, což podporovalo výsledek elementární analýzy. Tyto nanostruktury byly vysoce rozpustné a tvořily stabilní suspenzi ve vodě v důsledku vysokého obsahu karboxylových funkčních skupin. Ramanova spektra všech tří vzorků vykazovala silný grafitický pík a potvrdily, že nanostruktury měly defektně indukované sp^2 řetězce s navázanými kyslíkovými funkčními skupinami. TEM analýza (Obrázek 46) ukázala, že ve zbytku LC1 šlo pozorovat vznik heterogenních struktur tvarů hexagonálních, pentagonálních a trigonálních sférických částic s velikostí 10–23 nm (většina 21 nm). Vybrané plošné elektronové difrakce (SAED) ukázaly kruhy odpovídající rovinám a grafitu, čímž byla potvrzena přítomnost krystalických rovin grafenu. Boční rozměr částic LC2 se pohyboval v rozmezí 10–17 nm, přičemž většina měla 17 nm. Částice byly naskládány tak, aby vytvořily nanočástice krychlové struktury. SAED ukázala kruhy, které byly přičítány polykrystalické povaze nanouhlíku. Částice LC3 měly velikost řádově 5 nm, byly homogenní a měly jednotnou velikost se sklonem k aglomeraci. LC3 byly směsí amorfních a nanokrystalických organických teček, zatímco LC1 a LC2 byly nanokrystalické povahy. Výškový profil byl určen pomocí AFM – CL1 5–10 nm, LC2 4–8 nm, LC3 1–2 nm. Všemi metodami byla potvrzena tvorba organických nanočástic s kyslíkovými funkčními skupinami připojenými k uhlíkovému jádru. U světla žlutého vzorku byla pozorována vysoce zelená fluorescence (Obrázek 47). LC1 a LC2 měly maximální intenzitu fluorescenční emise v zelené, zatímco LC3 v modré, oblasti. Batochromní posun na žlutou oblast byl pozorován se zvýšením vlnové délky excitace, což je zvláštní znak uhlíkových nanoteček. Vzorky měly dobrou fotostabilitu i po dlouhém období, tudíž by se daly

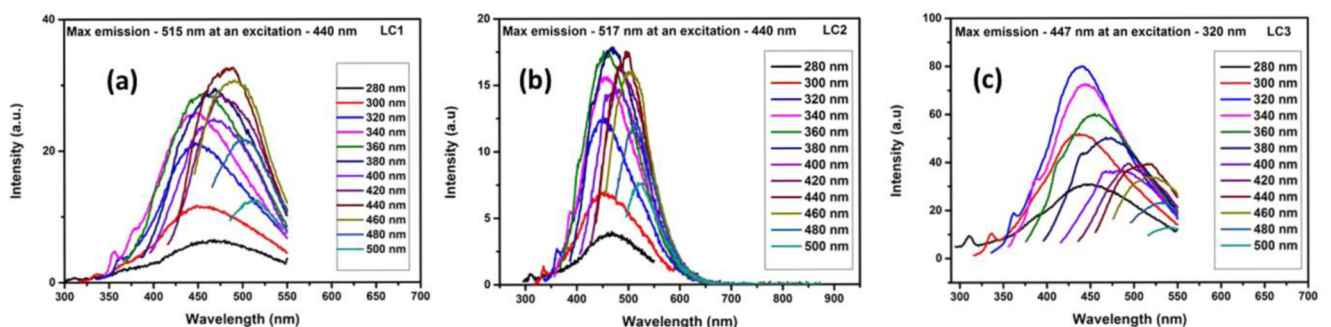
využívat jako stabilní zobrazovací sonda. Byl zkoumán vliv pH rozpouštědla na fluorescenci při třech hodnotách pH (4 – kyselé, 7 – neutrální a 9 – zásadité). Při neutrálním a zásaditém pH zůstávala poloha fluorescenčního spektra nezměněna, avšak v pH 4 docházelo ke změně polohy fluorescenčních spekter. Výsledek byl v souladu s fluorescenčním chováním závislým na pH u GQD [34].



Obrázek 45: (a) FTIR spektra uhlikových nanočástic. (b) Ramanovy spektra LC1, LC2 a LC3, převzato z [34]



Obrázek 46: Snímky TEM analýzy (a) LC1, (b) LC2, (c) LC3, vložky ukazují TEM snímky zobrazující mříčkový okraj a vzor SAED označené oblasti (stupnice-5 1/nm), převzato z [34]

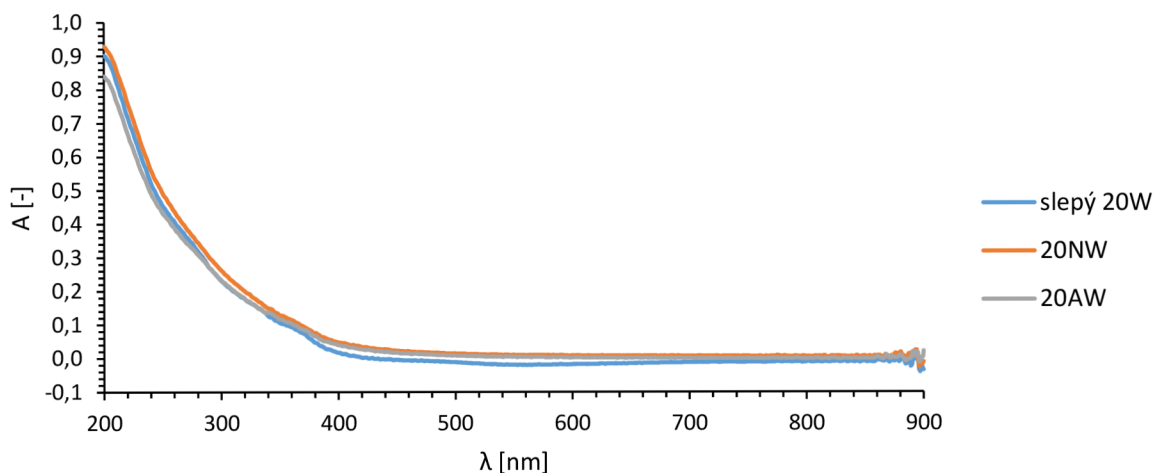


Obrázek 47: PL emise (a) LC1, (b) LC2, (c) LC3 za různých excitačních vlnových délek od 280 do 500 nm, převzato z [34]

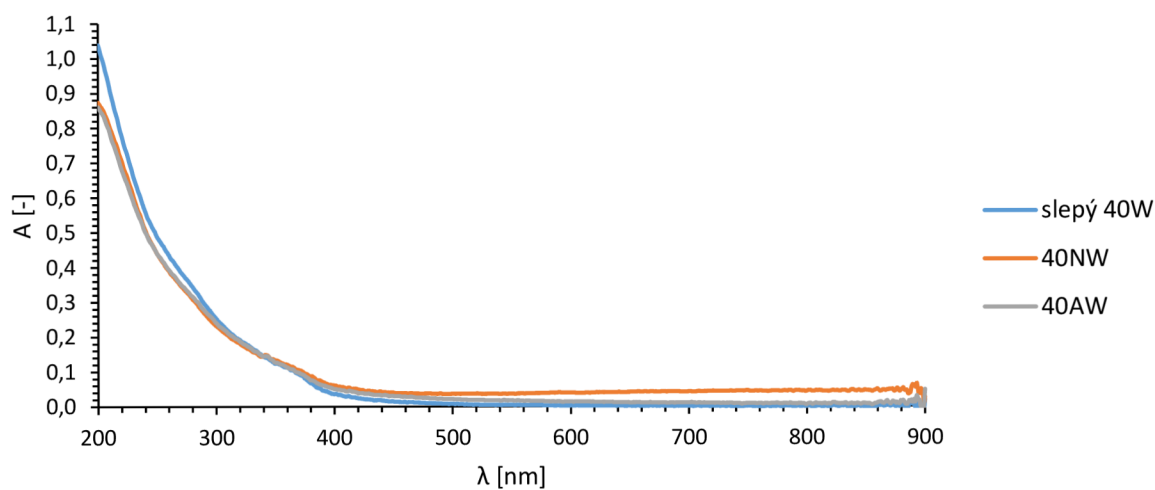
8.8 Příloha 8 – UV-VIS spektra zbylých vzorků

V této příloze jsou srovnání UV-VIS spekter 20minutových i 40minutových vzorků připravených jak v deionizované vodě, tak v 30% peroxidu vodíku.

8.8.1 Vzorky ve vodě

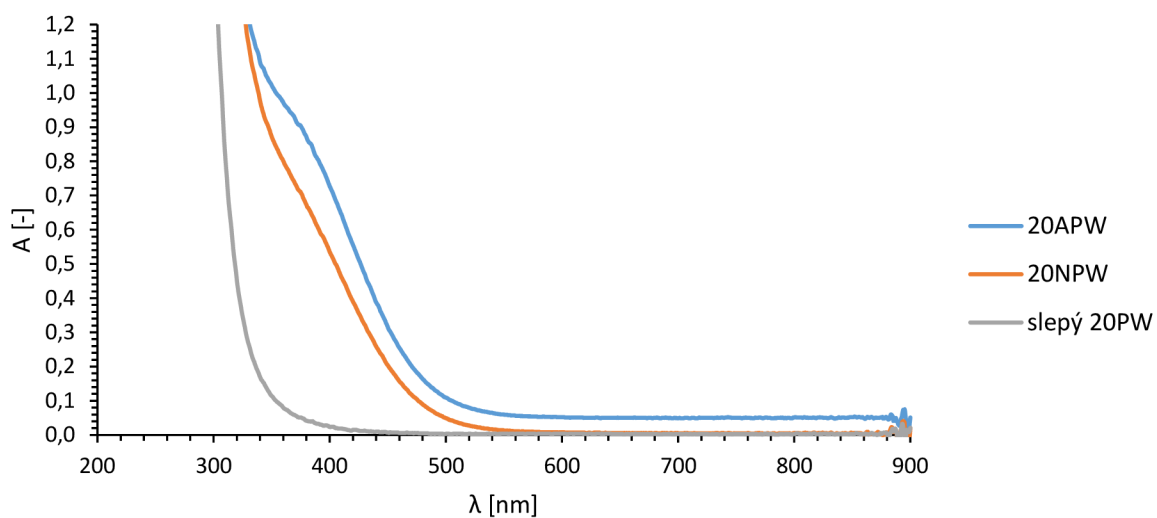


Obrázek 48: Srovnání absorpčních spekter 20minutových vzorků měřených proti deionizované vodě

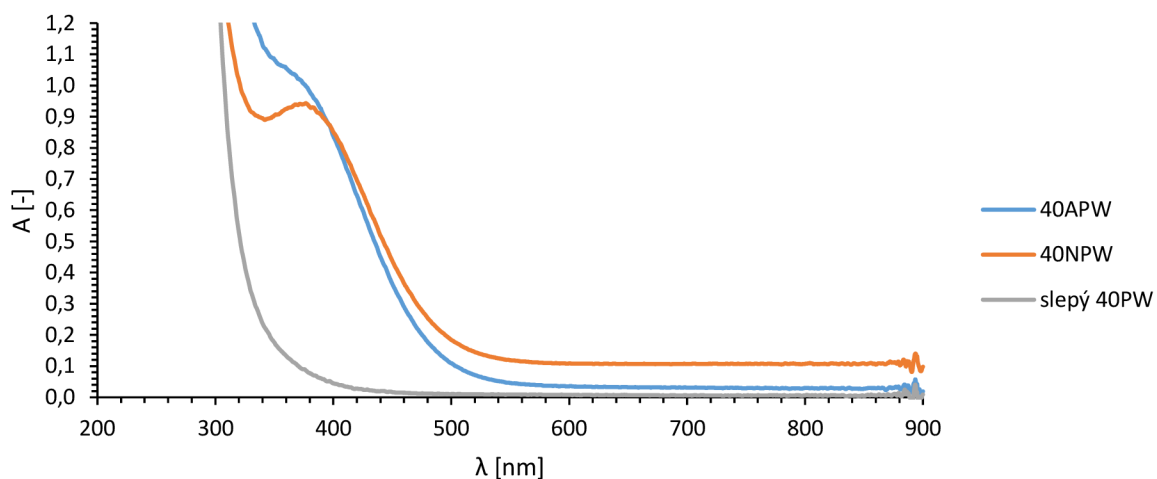


Obrázek 49: Srovnání absorpčních spekter 40minutových vzorků měřených proti deionizované vodě

8.8.2 Vzorky v peroxidu



Obrázek 50: Srovnání absorpčních spekter 20minutových peroxidových vzorků měřených proti deionizované vodě



Obrázek 51: Srovnání absorpčních spekter 40minutových peroxidových vzorků měřených proti deionizované vodě