

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Studium přípravy, fotokatalytické aktivity nitridu
uhlíku a jeho interakce s dalšími fotoaktivními
látkami**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Matyáš Wolfram
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Typ studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Ing., Mgr. Radka Pocklanová

Olomouc 2024

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci sepsal samostatně pod dohledem vedoucího bakalářské práce a že jsem uvedl všechnu použitou literaturu na konci práce. Dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce neporušil autorská práva.

Souhlasím s tím, aby byla tato práce přístupná v knihovně katedry fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 9. 5. 2024

.....

Matyáš Wolfram

Poděkování

Chtěl bych především poděkovat Ing., Mgr. Radce Pocklanové za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a čas strávený s vedením mé bakalářské práce. Mé poděkování patří i paním laborantkám Karle Slavičkové a Dagmar Musilové za ochotu a vstřícnost, a také celému kolektivu Katedry fyzikální chemie. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu během mého studia.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Matyáš Wolfram

Název práce: Studium přípravy, fotokatalytické aktivity nitridu uhlíku a jeho interakce s dalšími fotoaktivními látkami

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

Vedoucí práce: Ing., Mgr. Radka Pocklanová

Rok obhajoby práce: 2024

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou, charakterizací a fotokatalytickou aktivitou nanomateriálu nitridu uhlíku ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) a jeho kompozitů s dalšími fotoaktivními látkami, konkrétně ZnO a CuO. Dopace $g\text{-C}_3\text{N}_4$ prvky a kombinace s jinými fotoaktivními látkami může snižovat rekombinaci, a tudíž fotokatalytickou aktivitu, jak je popsáno v teoretické části, která se nejprve věnuje nanomateriálům, fotokatalýze a heterogenním fotokatalyzátorům. Byly syntetizovány vzorky $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ZnO, ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /CuO pomocí různých metod. Syntetizované nanomateriály byly charakterizovány pomocí SEM, EDS, AAS a ATR-IR. Fotokatalytická aktivita syntetizovaných vzorků byla testována na degradaci organického barviva rhodaminu B při bílém světle pomocí spektrofotometrické detekce. Pro tuto specifickou reakci byly nejvíce fotoaktivní vzorky $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Vzorek ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ byl dále vybrán pro zkoumání vlivu množství fotokatalyzátoru na fotokatalytickou aktivitu, kdy se fotokatalytická aktivita zvyšovala s množstvím použitého fotokatalyzátoru.

Klíčová slova: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ZnO, CuO, fotokatalýza, nanomateriály

Počet stran: 58

Jazyk: Čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Matyáš Wolfram

Title: Study of carbon nitride synthesis, photocatalytic activity, and its interaction with other photoactive substances

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, Czech Republic

Supervisor: Ing., Mgr. Radka Pocklanová

Year of presentation: 2024

Abstract:

This bachelor thesis is focused on the preparation, characterization and photocatalytic activity of carbon nitride (g-C₃N₄) nanomaterial and its composites with other photoactive substances, namely ZnO and CuO. The doping of g-C₃N₄ elements and the combination with other photoactive substances can reduce the recombination and the photocatalytic activity too, as is described in the theoretical section, which first discusses nanomaterials, photocatalysis and heterogeneous photocatalysts. Samples of g-C₃N₄, ZnO, ZnO/g-C₃N₄ and ZnO/g-C₃N₄/CuO were synthesized by various syntheses. The synthesized nanomaterials were characterized by SEM, EDS, AAS and ATR-IR techniques. The photocatalytic activity of the synthesized samples was tested by degradation of the organic dye rhodamine B under white light and was spectrophotometrically determined. For this specific reaction, the most photoactive samples were g-C₃N₄ and ZnO/g-C₃N₄. The ZnO/g-C₃N₄ sample was further selected to investigate the effect of the amount of photocatalyst on the photocatalytic activity. The photocatalytic activity increased with the amount of photocatalyst used.

Keywords: g-C₃N₄, ZnO, CuO, photocatalysis, nanomaterials

Number of pages: 58

Language: Czech

Obsah

Úvod	11
Teoretická část	12
1 Nanomateriály	12
1.1 Metody přípravy nanomateriálů	13
1.2 Klasifikace nanomateriálů dle dimensionalit	14
1.2.1 Bezrozměrné nanomateriály (0D)	15
1.2.2 Jednorozměrné nanomateriály (1D)	15
1.2.3 Dvourozměrné nanomateriály (2D)	15
1.2.4 Trojrozměrné nanomateriály (3D)	15
1.3 Vlastnosti nanomateriálů	16
1.3.1 Optické vlastnosti	16
1.3.2 Povrch	17
1.3.3 Vysoká tepelná a elektrická vodivost	17
1.3.4 Mechanické vlastnosti	17
1.3.5 Magnetické vlastnosti	18
1.3.6 Kvantové efekty	18
1.3.7 Antibakteriální vlastnosti:	18
1.4 Využití nanomateriálů	18
2 Fotokatalýza	19
2.1 Homogenní fotokatalýza	20
2.2 Heterogenní fotokatalýza	22
2.2.1 Heteropřechody binárních kompozitů	23
3 Heterogenní fotokatalyzátory	25
3.1 Oxidy kovů	25
3.1.1 Oxid titaničitý	26
3.1.2 Oxid zinečnatý	26
3.2 Uhlíkové fotokatalyzátory	27
3.2.1 Grafen	28
3.2.2 Grafitický nitrid uhlíku	28

Experimentální část	31
4 Chemikálie	31
5 Přístrojové vybavení.....	32
6 Syntézy	33
6.1 Syntéza g-C ₃ N ₄ a ZnO/g-C ₃ N ₄	33
6.2 Syntéza ZnO/CuO a ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO	33
6.3 Syntéza ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO (srážecí reakcí).....	35
7 Výsledky.....	36
7.1 Skenovací elektronový mikroskop (SEM) a Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDS)	36
7.2 Atomová absorpční spektroskopie (AAS)	42
7.3 ATR-IR spektroskopie	43
7.4 Fotokatalýza.....	45
Diskuse a závěr.....	50
Discussion and summary	51
Seznam obrázků.....	52
Seznam tabulek.....	53
Seznam literatury	54

Seznam použitých zkratek

g-C ₃ N ₄	grafitický nitrid uhlíku
CNTs	uhlíkové nanotrubičky
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
AAS	Atomová absorpční spektroskopie
ATR-IR	infračervená spektroskopie (<i>Attenuated total reflectance</i>)
0D, 1D, 2D, 3D	dimenzionalita
eV	elektronvolt
V	volt
E _g	energie zakázaného pásu
e ⁻	záporně nabitý elektron
h ⁺	kladně nabitá díra
VB	valenční pás
CB	vodivostní pás
·OH	hydroxylový radikál
·O ₂ ⁻	superkyslíkový radikál
H ⁺	vodíkový kationt
UV	ultrafialové záření
VIS	viditelné záření
IR	infračervené záření
CVD	chemická depozice z plynné fáze
MRI	magnetická rezonance
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
ROS	reaktivní formy kyslíku
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital

LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
SSA	specifická povrchová plocha
COVID-19	koronavirové onemocnění 2019
p-n	přechod polovodiče typu p a polovodiče typu n
sp ²	označení typu hybridizace

Úvod

V oblasti materiálových věd hraje studium fotokatalytických materiálů klíčovou roli ve vývoji moderních technologií. Fotokatalýza má dlouhou historii a její počátky se datují od počátku minulého století. Jedny z prvních materiálů studovaných pro fotokatalytické aplikace byly oxidy kovů, jako TiO_2 a ZnO . Bylo zjištěno, že tyto materiály vykazují schopnost katalýzy organických látek pod vlivem UV záření. V roce 1972 Fujishima a Honda učinili přelomový objev, který prokázal schopnost elektrochemického štěpení vody pomocí TiO_2 , čímž zahájili éru prudkého rozvoje výzkumu v oblasti využití fotokatalyzátorů pro aplikace, jako je štěpení vody, ale i rozklad látek znečišťujících životní prostředí a samočisticí povrchy.¹

V současné době je fotokatalýza široce studována a používána pro různé environmentální a energetické aplikace. Mezi běžné fotokatalyzátory patří TiO_2 , ZnO , CdS , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a jejich heterostrukтуры. Tyto materiály se používají pro čištění vod (degradaci organických znečišťujících látek, dezinfekci a odstraňování těžkých kovů), čištění vzduchu (rozklad těkavých organických sloučenin a odstraňování patogenů přenášených vzduchem), výrobu energie (fotokatalytické štěpení vody pro výrobu vodíku, solární články), samočisticí povrchy a v organické fotokatalýze. Vývoj heteropřechodů vedl k výraznému zlepšení fotokatalytické účinnosti a rozšíření spektra aplikací. Jedním z materiálů, který vzbuzuje značný zájem v tomto směru, je grafitický nitrid uhlíku ($\text{g-C}_3\text{N}_4$). Tento materiál nabízí široké spektrum aplikací ve fotokatalýze díky svým výjimečným fotokatalytickým vlastnostem, chemické a tepelné stabilitě.^{1,2}

Tato bakalářská práce se zabývá studiem přípravy nanomateriálu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, jeho fotokatalytické aktivity a interakcí s jinými fotoaktivními látkami (ZnO , CuO). Tyto interakce mohou vést k synergickým efektům, které zlepšují fotokatalytickou aktivitu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nebo otevírají nové možnosti jeho využití v jiných fotokatalytických aplikacích.

Teoretická část práce se nejprve obecně zaměřuje na nanomateriály, jejich definici, metody přípravy, vlastnosti a využití. Následně je vysvětlen princip fotokatalýzy, homogenní i heterogenní. V neposlední řadě jsou rozebrány aktuálně hojně zkoumané fotokatalyzátory a současné poznání v oblasti heterogenní fotokatalýzy. Jsou zde diskutovány oxidy kovů a uhlíkové nanomateriály, mezi které patří již zmiňovaný $\text{g-C}_3\text{N}_4$, kde je rozebrána jeho struktura, metody přípravy a vlastnosti. Experimentální část práce se věnuje syntéze $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a jeho kompozitů se ZnO a CuO . Syntetizované materiály podstoupily řadu charakterizačních technik a také byla stanovována jejich fotokatalytická aktivita.

Teoretická část

1 Nanomateriály

Nanomateriály jsou tvořené nanočásticemi (částice o velikosti 1 až 100 nanometrů) nebo materiály s alespoň jednou z dimenzí splňující podmínku 1–100 nm. Některé zdroje zmiňují druhou podmínku pro nanomateriály, která je založená na tom, že poměr povrchu k objemu nanomateriálu by měl být nad $60 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$.

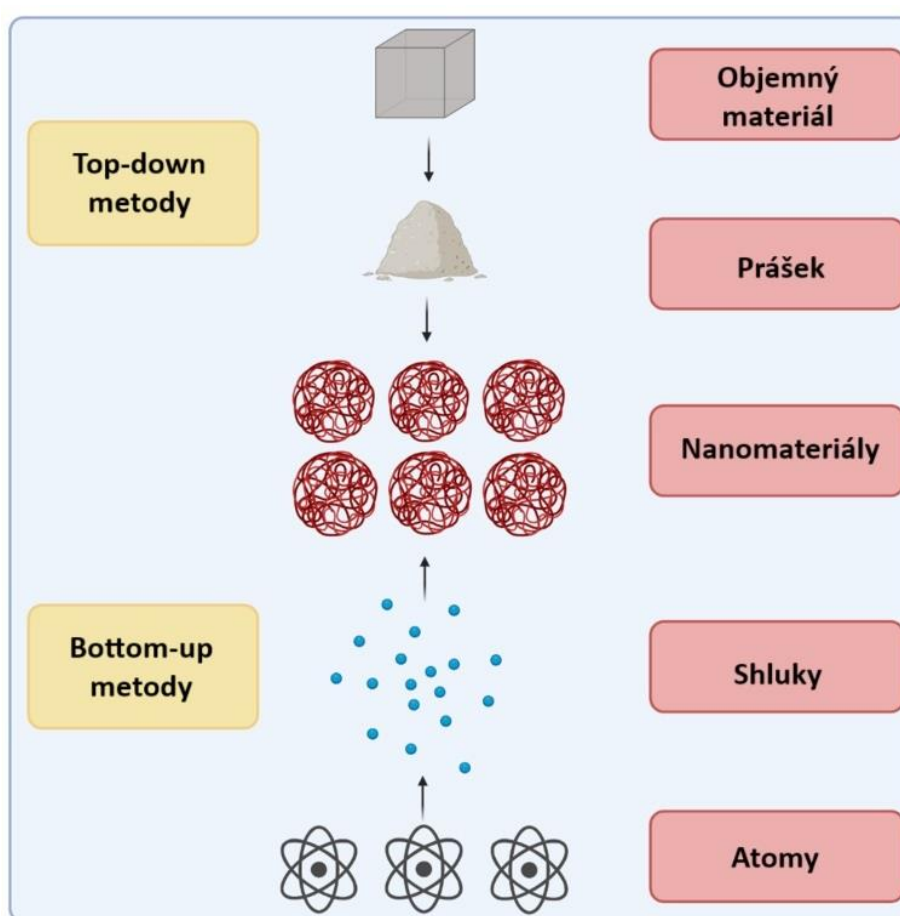
Nanomateriály se mohou vyskytovat v přírodě, mohou vznikat jako vedlejší produkty spalovacích reakcí nebo být záměrně připraveny tak, aby plnily specifickou funkci. Díky svým jedinečným vlastnostem vykazují částice v nanoměřítku jedinečné chemické, fyzikální a biologické vlastnosti ve srovnání s částicemi téže látky ve vyšších měřítkách, a to díky vysokému poměru povrchu k objemu. Nanomateriály mohou mít podobu nanočástic, nanostruktur nebo nanoobjektů a lze je syntetizovat různými metodami, například přístupem top-down nebo bottom-up. Obecně lze říci, že nanomateriály mají revoluční potenciál v mnoha oborech, proto se stále častěji objevují nejen ve vědecké literatuře, ale i v průmyslu a v praktickém využití. Stále existují mezery ve znalostech o jejich výrobním procesu a potenciálních zdravotních a environmentálních rizicích.^{3,4}

Obor známý jako nanotechnologie se zabývá syntézou, inženýrstvím a aplikacemi nanomateriálů. Vzhledem k inovativním a zajímavým aplikacím získává nanotechnologie v poslední době stále více pozornosti a stává se důležitým oborem. Nanomateriály se používají v široké škále průmyslových odvětví a spotřebitelských výrobků, včetně zdravotnictví, kosmetiky, ochrany životního prostředí, čištění vzduchu, elektroniky a energetiky. Snížení rizika globální změny klimatu a globálního oteplování má v poslední době vysokou prioritu a pro její uskutečnění je zapotřebí ekologických technologií, které využívají nanomateriály. Významnou roli hrají i ve vývoji nástrojů pro diagnostiku a léčbu epidemických onemocnění, která se vyskytují po celém světě. Úspěšně byly nanomateriály aplikovány například v diagnostice, prevenci a léčbě onemocnění COVID-19 nebo opičích neštovic. Očekává se, že v budoucnosti budou hrát nanomateriály a nanotechnologie ještě významnější roli.³

Jedním z využití nanomateriálů je i heterogenní fotokatalýza, kde se využívá polovodičových nanomateriálů díky jejich vysokému povrchu, který je velice důležitý pro absorpci záření a redoxní reakce iniciující se na jejich povrchu. Touto aplikací se budeme více zabývat v další kapitole teoretické části této práce.

1.1 Metody přípravy nanomateriálů

Existují různé metody příprav nanomateriálů, jejich základní rozdělení je na top-down a bottom-up metody. Oběma těmito způsoby lze připravit materiály, které splňují podmínku nanomateriálu. Přístup top-down zahrnuje rozklad objemných materiálů pomocí různých procesů (pro příklad mletí nebo drcení) na struktury nebo částice o velikosti nanometrů, zatímco přístup bottom-up zahrnuje vytváření nanočástic z jednotlivých atomů nebo molekul (viz. obrázek 1). Mezi příklady top-down metod patří litografie, mechanické nebo kulové mletí, laserová ablace, naprašování a tepelný rozklad. Příklady technik bottom-up zahrnují například chemickou depozici z plynné fáze (CVD), sol-gel, pyrolýzu a biologickou syntézu.^{3,5}



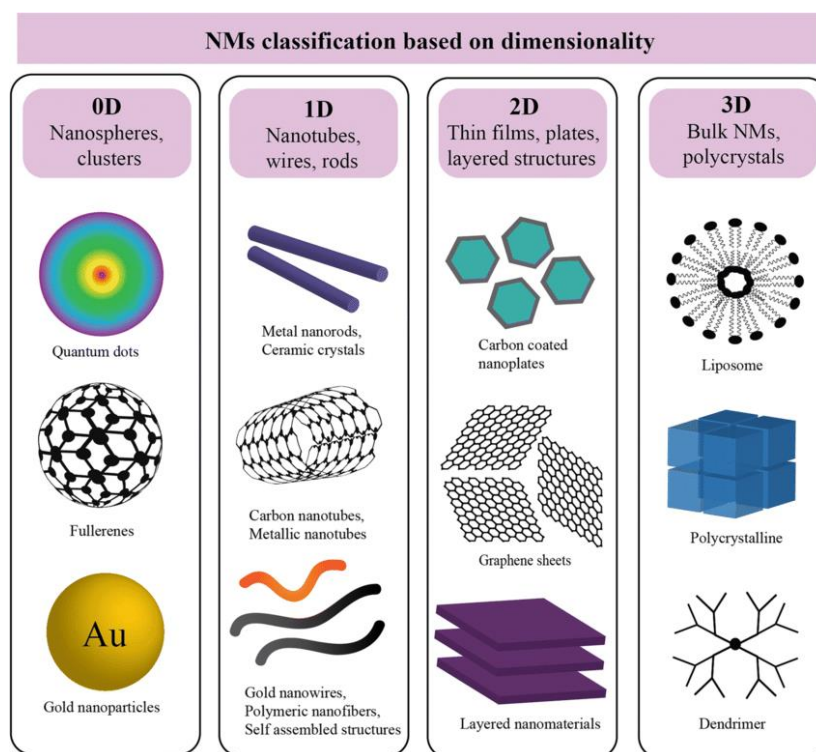
Obrázek 1: Schéma přípravy nanomateriálu pomocí metod top-down a bottom-up (převzato a upraveno z⁵⁾)

Při přístupu bottom-up je možné vytvářet i struktury, kterých není možné docílit přístupem top-down jako jsou nanoobaly, určité kompozity, ultrajemné nanočástice, nanotrubičky, a také upravovat parametry depozice. Přístup bottom-up je také ekonomičtější než top-down. Jedním z hlavních problémů bottom-up strategie je chemické čištění nanočástic od jiných chemických

látek použitých při syntéze. V případě metod top-down se jedná například o mechanické mletí, kdy meleme pouze jednu substanci nebo směs, výsledný nanomateriál by tak teoreticky neměl obsahovat nečistoty. Na druhou stranu však metoda top-down produkuje množství různých velikostí (10–1000 nm) a také variabilní tvar částic, který se však dá do jisté míry kontrolovat. U metod bottom-up jsou velikost a tvar kontrolovány různými faktory v rámci syntézy například použitými sloučeninami nebo změnou jejich koncentrace. Kromě toho metody top-down zahrnují složité a nákladné postupy, ale výhodou je příprava nanomateriálů o daných vlastnostech ve větším množství. Volba metody závisí na požadované velikosti, morfologii, krystalové struktuře, chemickém složení a také konkrétní aplikaci nanomateriálu. ⁴

1.2 Klasifikace nanomateriálů dle dimensionality

Jedním z přístupů dělení nanomateriálů je takzvané dělení dimenzionální. Nanomateriály se dělí do čtyř typů na základě jejich rozměrů: 0D, 1D, 2D a 3D. Na obrázku 2 jsou znázorněny jednotlivé skupiny a příklady takových nanomateriálů.



Obrázek 2: Klasifikace nanomateriálů dle dimensionality (převzato z ⁶)

1.2.1 Bezrozměrné nanomateriály (0D)

Tyto nanomateriály mají všechny tři rozměry (x, y a z) v rozmezí 1–100 nm. Kvantové tečky, fullereny a nanočástice jsou příklady 0D nanomateriálů. Mohou být amorfni nebo krystalické, monokrystalické nebo polykrystalické, vykazovat různé tvary a formy, či být kovové nebo keramické.

1.2.2 Jednorozměrné nanomateriály (1D)

Nanomateriály této třídy mají dva ze svých tří rozměrů (x, y) v rozmezí 1–100 nm, třetí rozměr tuto podmínku nespĺňuje. Příkladem těchto 1D nanomateriálů jsou nanovlákna, nanotrubičky, nanorohy, nanopruty, tenké filmy a nanodrátky. Mohou být amorfni nebo krystalické, monokrystalické nebo polykrystalické, chemicky čisté nebo kompozitní, samostatné materiály nebo zabudované do jiného média, například kovového, keramického nebo polymerního. Oproti 0D materiálům nemusí být jen kovové a keramické, ale i polymerní.

1.2.3 Dvourozměrné nanomateriály (2D)

2D nanomateriály mají deskovitý tvar se dvěma rozměry mimo rozsah nanometrů, ale jeden rozměr (x) je v nanoměřítku (1–100 nm). Příkladem 2D nanomateriálů jsou povlaky a tenkovrstvé multivrstvy, nanopláště nebo nanostěny, volné částice, trubičky, vlákna, dráty a destičky. 2D nanomateriály mohou být amorfni nebo krystalické, o různém chemickém složení, nanosené na substrát nebo integrované do okolního matricového materiálu.

1.2.4 Trojrozměrné nanomateriály (3D)

Trojrozměrné nanomateriály také známé jako *bulk materials* jsou materiály, které nejsou v žádném směru omezeny na rozměr 1–100 nm. Všechny rozměry 3D nanomateriálu jsou větší než 100 nm, ale materiál se skládá z jednotlivých bloků, které jsou v nanometrové škále (1–100 nm). Patří sem disperze nanočástic, svazky nanodrátků a nanotrubiček a vícenásobné nanovrstvy, v nichž jsou 0D, 1D a 2D strukturální prvky v těsném kontaktu a tvoří rozhraní. Příkladem 3D nanomateriálů jsou tenké vrstvy s pórovitostí v atomárním měřítku, koloidy a volné nanočástice s různou morfologií.^{3,7}

1.3 Vlastnosti nanomateriálů

Vlastnosti hmoty na úrovni nanorozměrů se podstatně liší od jejich tzv. bulk protějšků. V nanoměřítku se více projevují efekty závislé na velikosti. Například částice kovů mohou mít jiné optické vlastnosti. Například makroskopické zlaté částice se jeví ve vodě jako žluté, avšak nanočástice jako červené či fialové. Vlastnosti materiálů lze ovlivnit z hlediska řízení jejich velikostí. Na nanoúrovni se elektrické vlastnosti ve srovnání s bulk materiály podstatně liší. Například bór v bulk formě nemá kovové vlastnosti, tudíž není klasifikován jako kov, ale jako polokov, zatímco dvojrozměrná síť bóru (borofen) se jeví jako vynikající 2D nanomateriál s kovovými vlastnostmi. Ve srovnání s jejich objemovými protějšky se mechanické vlastnosti nanomateriálů výrazně zlepšují díky zvýšení krystalové dokonalosti nebo snížení krystalografických defektů. Elektrické vlastnosti polovodičů v rozmezí 1–10 nm jsou řízeny kvantově mechanickými úvahami. Nanosféry o průměru 1–10 nm se proto označují jako kvantové tečky. Optické vlastnosti nanomateriálů, jako jsou kvantové tečky, silně závisí na jejich tvaru a velikosti. Fotogenerovaný pár elektron-díra má průměr excitonu v rozsahu 1–10 nm. Absorpci a emisi světla polovodiči by tedy bylo možné řídit pomocí ladění velikosti nanočástic v tomto rozsahu. V případě kovů je však střední volná dráha elektronů ~10–100 nm, a proto se očekává, že elektronické a optické efekty budou pozorovány v rozsahu ~10–100 nm.⁸

1.3.1 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti nanomateriálů se týkají jedinečného chování světla při interakci s materiály v nanorozměrech. Tyto vlastnosti se výrazně liší od vlastností pozorovaných u objemových materiálů a jsou ovlivněny přítomností povrchového plazmonu. Optické vlastnosti nanomateriálů se mohou měnit, což vede k rozdílům v barvě, průhlednosti a dalších fyzikálních vlastnostech. Například již zmíněné zlaté částice nebo nanočástice oxidu zinečnatého jeví se jako průhledné díky menší velikosti částic, než je vlnová délka viditelného světla. Hlavním důvodem této změny optických vlastností v nanoměřítku je omezený pohyb elektronů v nanočásticích, které reagují se světlem jinak než objemové materiály. Index lomu a absorpční, transmisní, reflexní a emisní vlastnosti nanomateriálů jsou dynamické a mohou se výrazně lišit od vlastností objemových materiálů.

1.3.2 Povrch

Povrch nanomateriálů hraje zásadní roli při určování jejich vlastností, chování, aplikací a potenciálních nebezpečí. Nanomateriály vykazují ve srovnání s objemovými materiály výrazně větší poměr plochy povrchu k objemu, což vede ke zvýšené reaktivitě a jedinečným vlastnostem. Se zmenšující se velikostí nanomateriálů se zvětšuje jejich povrchová plocha, což umožňuje, aby nanomateriál byl ve větším kontaktu s okolním prostředím. Toto zvětšení plochy povrchu ovlivňuje reaktivitu materiálu, jeho biologické vlastnosti a potenciální aplikace v oblastech jako katalýza, fotokatalýza, nanomedicína a nanotoxikologie. Souhrnně lze říci, že plocha povrchu nanomateriálů je kritickým parametrem, který ovlivňuje jejich reaktivitu, biologické interakce a použití. Měření plochy povrchu nanomateriálů je zásadní pro definování jejich vlastností.

1.3.3 Vysoká tepelná a elektrická vodivost

O nanomateriály s vysokou tepelnou a elektrickou vodivostí je velký zájem v různých oblastech, včetně termoelektrických zařízení, skladování energie a chlazení elektroniky. Nanomateriály mohou vykazovat výrazně vyšší tepelnou vodivost ve srovnání se svými makro protějšky. Typickým příkladem zlepšení těchto vlastností je např. grafen, oproti grafitu má totiž výborné tepelné a elektrické vlastnosti. Nanomateriály na bázi uhlíku, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, grafen, grafenové aerogely a uhlíková vlákna, mají vysokou tepelnou vodivost, což je činí vhodnými pro aplikace v termoelektrických zařízeních. Mezi tyto aplikace patří například tepelná rozhraní, chlazení elektroniky, lithium-iontové baterie, palivové články a solární panely.

1.3.4 Mechanické vlastnosti

Nanomateriály disponují výbornými mechanickými vlastnostmi, které chybí jejich makroskopickým protějškům. Díky těmto mechanickým vlastnostem, jako je zvýšená pružnost, tažnost, pevnost v tahu a ohebnost, mohou nanomateriály zlepšit nebo nahradit stávající materiály. Zlepšení mechanických vlastností je zejména způsobeno nižší pravděpodobností vzniku defektů a nedokonalostí. Byla pozorována zvýšená tvrdost a houževnatost slitin v nanoměřítku a na druhé straně byla připravena super plastická keramika.

1.3.5 Magnetické vlastnosti

V nanoměřítku se může daný materiál stát magnetickým nebo naopak ztratit tuto vlastnost. Velikost má schopnost zvýšit koaktivitu a superparamagnetické chování při velmi malých velikostech částic. Například zlato a platina jsou nemagnetické, ale mohou se chovat jako magnetické v nanoměřítku. Magnetické nanomateriály se používají v biomedicínských aplikacích, jako je magnetická rezonance (MRI) pro podávání léčiv a hypertermie nádorových buněk.

1.3.6 Kvantové efekty

Čím menší je daný nanomateriál, tím výraznější je u něho vliv kvantových efektů. Velikost, při které se tyto efekty projeví, však silně závisí na složení nanomateriálu. Mezi tyto efekty patří kolektivní oscilace elektronů (plazmony), kvantový superparamagnetismus a kvantové jevy atomových sil a chemických vazeb.

1.3.7 Antibakteriální vlastnosti:

Některé nanomateriály mají antivirové, antibakteriální a antimykotické vlastnosti, což je v dnešní době velice důležitá a vyhledávaná vlastnost, která může pomoci v boji proti různým bakteriálním kmenům a jejich antibiotické rezistenci.^{3,8-11}

1.4 Využití nanomateriálů

Díky výše zmíněným vlastnostem získaly nanomateriály širokou škálu využití. Zde je přehled některých klíčových aplikací nanomateriálů.

Nanomateriály vykazují velký potenciál v aplikacích skladování a přeměny energie. Uhlíkové nanotrubičky a grafen byly použity k vývoji vysoce výkonných baterií, superkondenzátorů a palivových článků se zvýšenou hustotou energie, hustotou výkonu a životností cyklu. Nanomateriály, jako jsou nanočástice oxidů kovů, byly rovněž použity jako účinné katalyzátory pro štěpení vody a výrobu vodíku.⁸

Jedinečné elektrické, optické a tepelné vlastnosti nanomateriálů je činí atraktivními pro aplikace v elektronice a optoelektronice. Nanovodiče, nanotrubičky a 2D nanomateriály, jako

je grafen, byly použity k výrobě vysoce výkonných tranzistorů, senzorů, displejů a fotovoltaických zařízení.¹²

Nanomateriály mají řadu biomedicínských aplikací, včetně dodávání léčiv, biozobrazování, biosenzoriky a terapie rakoviny. Nanočástice lze konstruovat tak, aby selektivně cílily na nemocné buňky a tkáně, zlepšovaly rozpustnost a stabilitu léčiv a umožňovaly řízené a dlouhodobé uvolňování léčiv. Kvantové tečky byly použity pro biologické zobrazování, zatímco plazmonické nanočástice se ukázaly jako slibné pro fototerminální terapii rakoviny.¹³

Také našly uplatnění v environmentálních aplikacích jako je čištění vody, filtrace vzduchu a sanace životního prostředí. Byly vyvinuty nanoadsorbenty, nanomembrány a nanokompozity pro odstraňování těžkých kovů, organických znečišťujících látek a patogenů z vody. Fotokatalytické nanomateriály, jako jsou nanočástice TiO₂, byly použity pro čištění vzduchu a samočisticí povrchy.⁸

Integrace nanomateriálů, zejména kovových nanočástic, do organické katalýzy způsobila revoluci v účinnosti, selektivitě a udržitelnosti různých chemických procesů a nabízí slibnou cestu k ekologičtějším a účinnějším katalytickým metodám. V některých organických syntézách tak nemusí být použita toxická nebo nebezpečná organická rozpouštědla.¹⁴

Přestože nanomateriály nabízejí obrovský potenciál, existují také obavy ohledně jejich potenciální toxicity a dopadu na životní prostředí, které je třeba řešit dalším výzkumem a regulací. Celkově lze říci, že jedinečné vlastnosti nanomateriálů vedly k jejich širokému uplatnění v různých oblastech a budoucnost nanomateriálů v pokročilých technologiích je slibná.⁸

2 Fotokatalýza

Fotokatalýza je proces urychlení chemického rozkladu některých látek pomocí fotokatalyzátoru za přítomnosti světelného záření. IUPAC – Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii, vymezuje jako změnu rychlosti chemické reakce nebo její iniciování pod vlivem ultrafialového (UV), viditelného (VIS) nebo infračerveného (IR) záření v přítomnosti látky – fotokatalyzátoru, který absorbuje toto záření a je zapojen do chemické transformace reakčních partnerů. V excitovaném stavu fotokatalyzátor opakovaně interaguje s reakčními partnery, vytváří reakční meziprodukty a po každém cyklu takových interakcí se regeneruje.¹⁵

Ačkoli se většina prvních fotokatalytických studií týkala přirozené fotosyntézy, později se objevovaly nové fotokatalyzátory oxidů kovů, jako je oxid zinečnatý (ZnO). První zmínka pochází z roku 1911 kdy německý chemik Alexander Eibner publikoval článek o ozařování ZnO a následné zesvětlení tmavě modré barvy pruské modři. Bruner a Kozak psali o světlem indukovaných procesech uranylových solí rozkládajících kyselinu šťavelovou. Samotný princip těchto procesů a role elektronů a děr byly popsány dokonce až v roce 1967.^{16,17}

Velkou pozornost fotokatalýza získala v roce 1972 díky objevu fotochemického štěpení vody v přítomnosti oxidu titaničitého (TiO₂). Fujishima a Honda jsou tak považováni za pomyslné zakladatele moderní fotokatalýzy. Odstartovali tak rozsáhlý výzkum, z velké části publikovaný, zaměřený na výrobu vodíku z vody v oxidačně redukčních reakcích a s využitím různých polovodičových katalyzátorů.

V poslední době je největší zájem ve využití fotokatalyzátorů v odstranění organických a anorganických látek o malých koncentracích ve vodné nebo plynné fázi při čištění životního prostředí, úpravě pitné vody, průmyslových, zdravotnických aplikacích, organické fotokatalýze a produkci vodíku. Velkou pozornost fotokatalýza získala především díky využitelnosti světelného záření a snížení dopadu průmyslu na životní prostředí.¹⁸

Fotokatalytické děje se dělí na homogenní a heterogenní podle typu použitého katalyzátoru.¹⁹

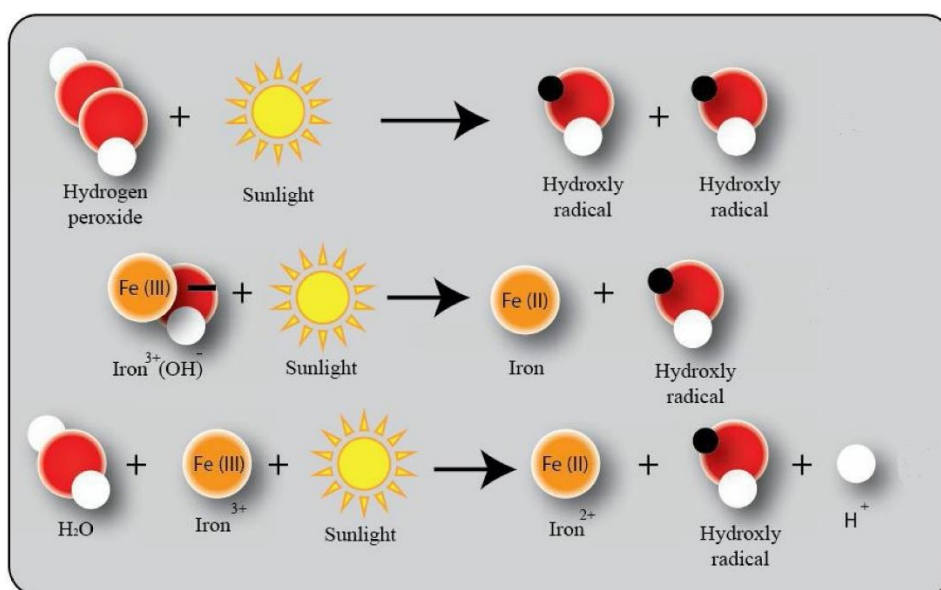
2.1 Homogenní fotokatalýza

U homogenní fotokatalýzy jsou fotokatalyzátory rozpustné homogenní molekuly, které existují spolu s reaktanty ve stejné fázi. Ty jsou rovnoměrně rozprostřeny v reakčním médiu a reakce probíhá v této homogenní směsi.^{19,20}

Tento druh reakce může probíhat dvěma způsoby; u prvního způsobu dochází k excitaci fotosenzibilizátoru dopadajícím světlem, který nakonec přenesse elektrony na katalyzátor a podpoří redukční reakci. Označení fotokatalyzátory zde zahrnuje kombinaci fotosenzibilizátorů a katalyzátorů. U druhého způsobu je fotokatalyzátorem jedna molekula, která funguje jako katalyzátor i jako absorbér světla. Při dopadu světla jsou elektrony v molekulárním fotokatalyzátoru excitovány z nejvýše obsazeného molekulárního orbitalu (zkráceně HOMO) na nejnižší neobsazený molekulární orbital (zkráceně LUMO), čímž se katalyzátor excituje. Excitovaný katalyzátor se účastní redukčních ale i oxidačních reakcí.

V homogenní fotokatalýze se jako katalyzátor obvykle používají komplexy přechodných kovů.¹⁹

Foto-fentonův proces využívající železnaté ionty (Fe^{2+}) a molekuly peroxidu vodíku (H_2O_2) je vylepšení a zefektivnění Fentonovy reakce. Fentonova reakce je definovaná jako oxidace organických látek pomocí Fentonova činidla neboli směsi železnatých iontů (Fe^{2+}) a peroxidu vodíku (H_2O_2). Klasická Fentonova reakce probíhá až 40× pomaleji. Foto-fentonův proces využívá blízké ultrafialové (UV) a viditelné (VIS) záření až do vlnové délky 600 nm ke zvýšení produkce hydroxylových radikálů rozpadem H_2O_2 a ke zrychlení redukce Fe^{3+} iontů na Fe^{2+} ionty, jak můžeme vidět na obrázku 3. Tento proces nepotřebuje pro svůj průběh neustálé doplňování Fe^{2+} iontů, protože jsou Fe^{3+} ionty konstantně redukovány. To má za výsledek menší množství použitého železa než u klasické Fentonovy reakce, tudíž je tento proces nejen rychlejší ale i ekonomičtější a šetrnější vůči životnímu prostředí. Redukce iontů Fe^{3+} sebou nese i tvorbu hydroxylových radikálů, které mohou opět reagovat s Fe^{2+} ionty.²⁰



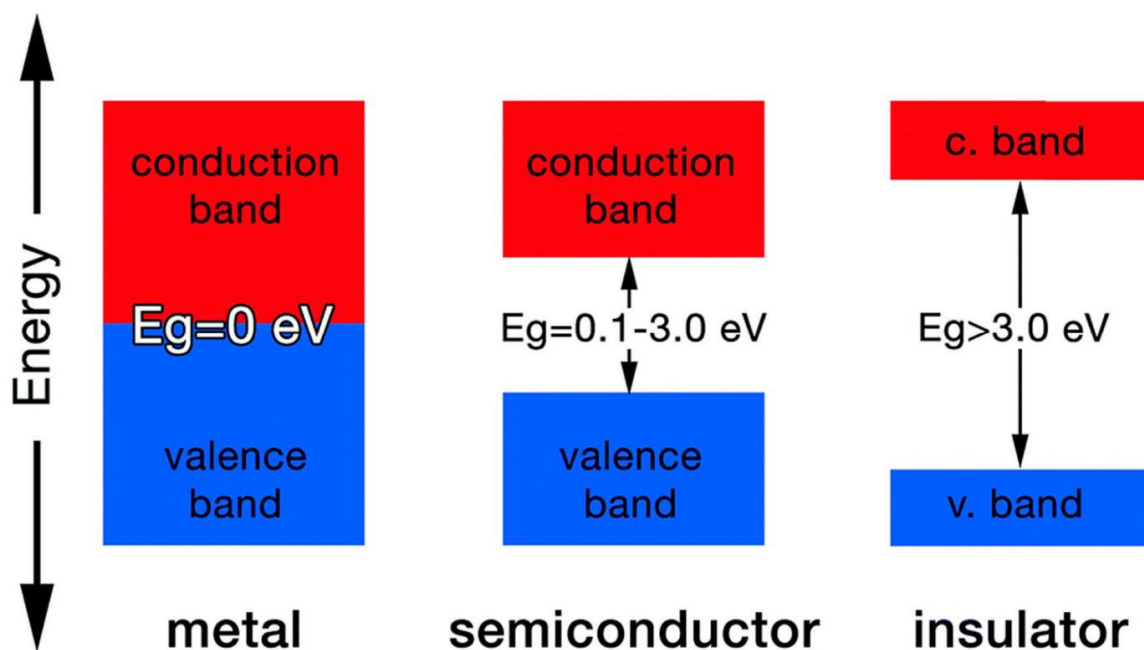
Obrázek 3: Reakce popisující mechanismus foto-Fentonova procesu (převzato z²⁰)

Homogenní fotokatalýza a konkrétně foto-Fentonův proces získaly široké využití v oblasti čištění vody od různých nežádoucích organických látek, odstraňování léčiv z odpadních vod a organických látek ze zpracovávání ropy atd. Poslední dobou je zkoumán z hlediska antimikrobiálních účinků, kdy hydroxylové radikály poškozují buněčnou membránu mikroorganismů a Fe^{2+} ionty mohou procházet skrz buněčnou membránu, kde se zúčastňují „nitrobuněčných Fentonových reakcí“.²⁰

2.2 Heterogenní fotokatalýza

U heterogenní fotokatalýzy se využívá pevných látek, polovodičů, které se nejčastěji řadí se řadí mezi oxidy, sulfidy přechodných kovů, uhlíkové nanomateriály a sloučeniny uhlíku. Nejpoužívanějším polovodičových nanomateriálem je TiO_2 , dále např. ZnO , SiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a MnO_2 .²¹⁻²³

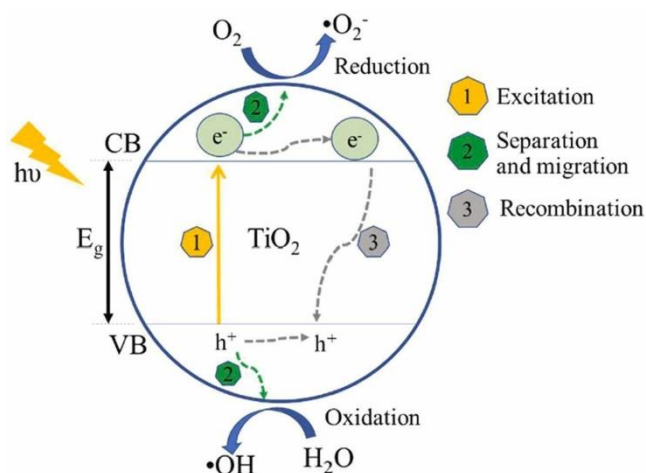
Pevné materiály rozdělujeme na vodiče, polovodiče a izolanty podle jejich elektrické vodivosti, která je dána strukturou jejich zakázaných pásů (viz. obrázek 4). Zakázaný pás je oblast energií v pevné látce a představuje minimální energii potřebnou k excitaci elektronu do vodivostního pásu a její velikost určuje elektrické vlastnosti materiálu. Izolanty mají veliký zakázaný pás (větší jak 3 eV), který brání pohybu elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu, elektrony tak nemohou být excitované. Polovodiče mají menší zakázaný pás (0,1–3 eV), která umožňuje některým elektronům pohyb do vodivostního pásu při pokojové teplotě, což vede ke střední vodivosti. U vodičů se valenční a vodivostní pásy překrývají, což umožňuje volný pohyb elektronů, a vykazují tak vysokou vodivost.^{21,24}



Obrázek 4: Rozdíl ve struktuře zakázaného pásu kovu (metal), polovodiče (semiconductor) a nevodiče (insulator) (Energy: energie, valence band: valenční pás, conduction band: vodivostní pás) (převzato z²⁴)

Proces heterogenní fotokatalýzy je spojený s teorií zakázaného pásu polovodiče, když je fotokatalyzátor ozářen fotony o vhodné energii, která je větší nebo rovna energii zakázaného pásu (E_g); elektrony (e^-) jsou excitovány a dochází k pohybu elektronů do vodivostního pásu (CB: conduction band). Po excitaci elektronu za sebou elektron zanechá kladně nabitou díru

(h^+) ve valenčním pásu (VB: *valence band*). Excitované elektrony (e^-) a kladně nabitě díry (h^+) se oddělují a migrují k povrchu polovodiče a iniciují redoxní reakce za vzniku volných radikálů jako je $\cdot OH$, $\cdot lumoO_2$ nebo H^+ . Může také docházet k rekombinaci a uvolnění energie (viz. obrázek 5).²³



Obrázek 5: Schéma fotokatalytického procesu v TiO_2 (VB: valenční pás; CB: vodivostní pás; $h\nu$: ozáření; E_g : zakázaný pás) (převzato z ²⁵)

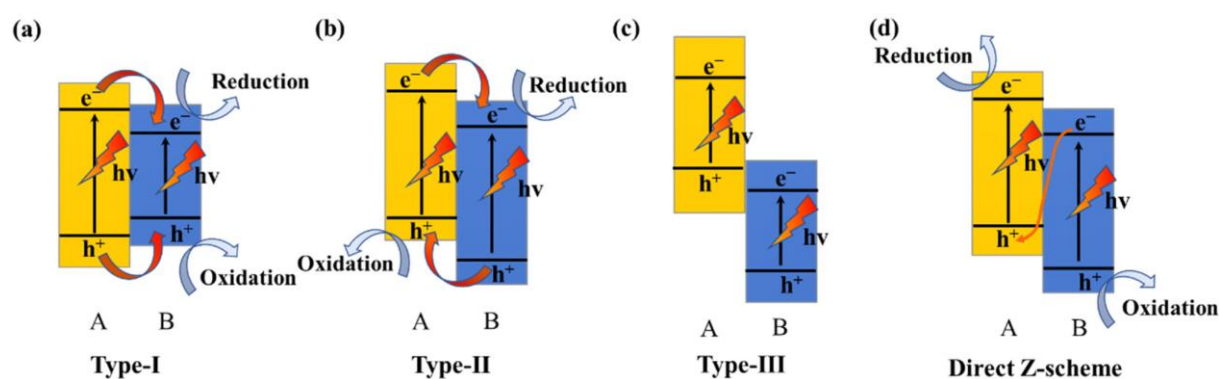
2.2.1 Heteropřechody binárních kompozitů

Fotokatalyzátor by měl mít úzký zakázaný pás, aby mohl účinně absorbovat světlo (energie fotonu záření musí mít větší energii nebo stejnou energii jako energie zakázaného pásu, aby mohlo dojít k účinné excitaci) a vhodnou pozici pásu pro efektivní redoxní reakci.²⁶ Zúžení zakázaného pásu polovodičového fotokatalyzátoru může zvýšit jeho absorpci záření zejména v oblasti viditelného světla. Například v případě oxidu titaničitého (TiO_2) byly vyvinuty snahy o zlepšení jeho absorpce viditelného světla zúžením zakázaného pásu zavedením dopantů nebo defektů a také spojením s fotokatalyzátory s menším zakázaným pásem.²⁷ To má obrovský význam pro fotokatalýzu, jelikož to umožňuje polovodiči využít širší rozsah slunečního spektra pro fotokatalytické reakce. Proto jsou polovodiče s úzkým zakázaným pásmem důležité pro zvýšení fotokatalytické aktivity z důvodu využitelnosti viditelného světla a sluneční energie.²⁸

Vytvoření nanokompozitu dvou polovodičů o vhodných polohách vodivostního pásu (CB) a valenčního pásu (VB) vede ke snížení rekombinace fotogenerovaných elektronů a děr, zvyšuje jejich oddělování a fotokatalytickou aktivitu v porovnání s jednoduchým polovodičem.²⁹

Na obrázku 6 můžeme vidět schéma binárních polovodičových kompozitů ve fotokatalýze rozdělené podle polohy vodivostního pásu (CB) a valenčního pásu (VB). Tyto polohy určují jejich fotokatalytické schopnosti.

Uspořádání polovodičových heteropřechodů je rozděleno do tří kategorií na základě těchto poloh. U *typu I* (viz. obrázek 6a) je vodivostní pás polovodiče B více negativní než polovodiče A a zároveň je valenční pás polovodiče B více pozitivní než polovodiče A. Na základě principu přenosu náboje se budou elektrony a díry akumulovat rychleji v polovodiči B z důvodu menšího zakázaného pásu, kvůli tomu může nastat rekombinace, a tudíž snížení fotokatalytické efektivity. U *typu II* (viz. obrázek 6b) je vodivostní pás polovodiče B více negativní než polovodiče A a zároveň je valenční pás polovodiče A více pozitivní, než jak je tomu u polovodiče B. To znamená, že dochází k přenosu elektronů z polovodiče A na polovodič B, zatímco kladně nabitě díry se přesouvají z polovodiče B na A. Oddělování elektronů a děr je u tohoto typu mnohem účinnější než u typu I, protože jsou náboje od sebe oddělovány do obou polovodičů a oddělení nábojů snižuje pravděpodobnost rekombinace. U *typu III* (viz. obrázek 6c) je vodivostní i valenční pás polovodiče B nižší než polovodiče A. Elektrony a díry nemohou migrovat mezi polovodiči, brání jim v tom energetická bariéra. Ze všech tří typů je neúčinnější typ II, protože poskytuje účinnou separaci elektronů a děr, tudíž bývá nejvyužívanější kombinací dvou polovodičů ve fotokatalýze.^{29,30}



Obrázek 6a-d: Schéma typů polovodičových binárních kompozitů ve fotokatalýze podle vzájemné polohy VB a CB (převzato z²⁹)

Přestože jsou elektrony a díry u *typu II* efektivně oddělovány, mají nižší oxidační a redukční potenciál. K vyřešení tohoto problému byl navržen přímý heteropřechod se Z-schématem (viz. obrázek 6d). Přímý Z-schématický heteropřechod a heteropřechod typu II mají podobné polohy vodivostního pásu a valenčního pásu, ale jejich mechanismus migrace nosičů náboje je odlišný. Své pojmenování získal podobností schématu s písmenem „Z“. Záporně nabitě

elektrony se hromadí na vodivostní pásu polovodiče A a kladně nabitě díry na valenčním pásu polovodiče B, čímž si kompozit zachovává silné redoxní vlastnosti a prostorově oddělená centra pro oxidaci a redukci. V důsledku toho získal Z-schematický heteropřechod velkou pozornost v oblasti fotokatalýzy. Mezi další využívané heteropřechody patří např. p-n, step-scheme, Schottky a povrchový heteropřechod.^{29,31}

3 Heterogenní fotokatalyzátory

U heterogenní fotokatalýzy se využívá pevných látek, polovodičů, které se nejčastěji řadí mezi oxidy, sulfidy přechodných kovů, uhlíkové nanomateriály a sloučeniny uhlíku. Nejpoužívanějším polovodičovým nanomateriálem je TiO_2 , dále např. ZnO , SiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a MnO_2 .²¹⁻²³ Fotokatalytický proces v polovodičích zahrnuje generaci nosičů náboje při excitaci dopadajícím fotonem s energií stejnou nebo vyšší než je zakázaný pás. Tyto nosiče náboje pak mohou reagovat s adsorbovanými molekulami na povrchu fotokatalyzátoru, což vede k chemickým přeměnám. Samotný fotokatalyzátor se při takových přeměnách nemění.^{21,32}

3.1 Oxidy kovů

Oxidy kovů jsou široce používány jako fotokatalyzátory díky své nízké ceně, snadné syntéze, stabilní krystalové struktuře a šetrnosti k životnímu prostředí. Nejvyužívanější z těchto fotokatalytických materiálů jsou TiO_2 , Cu_2O , ZnO , WO_3 a CeO_2 . Jako fotokatalyzátory se používají také kompozity na bázi oxidů kovů, které mohou být díky lepší separaci nosičů náboje a absorpci světla účinnější než monolitické oxidy kovů. Mezi aplikace patří např. rozklad toxických organických sloučenin (remediace životního prostředí), fotovoltaika, štěpení vody za účelem výroby vodíku a kyslíku a různé chemické syntézy především organické. V poslední době bylo dosaženo pokroku v syntéze fotokatalyzátoru z oxidů kovů pro redukci CO_2 na solární paliva. Z těchto fotokatalyzátorů lze získat CO , CH_4 , HCHO , HCOOH , CH_3OH a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, které lze použít jako paliva nebo chemické suroviny. Vývoj vysoce aktivních katalyzátorů však stále naráží na problémy, které jsou způsobeny nízkou schopností využitelnosti světla, nízkou schopností adsorpce rekcčních složek na povrch fotokatalyzátoru a rychlou rekombinací nosičů náboje. Pro zlepšení fotokatalytické aktivity oxidů kovů byly navrženy různé strategie, kontrola morfologie, syntéza kompozitů, defekty, dopování ionty atd.

Tyto strategie mohou zlepšit absorpci světla, separaci nosičů náboje a adsorpci reakčních složek, což vede ke zlepšení fotokatalytické účinnosti.³²

3.1.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý (TiO_2) je široce studovaný fotokatalyzátor, který prokázal velký potenciál pro různé aplikace, včetně degradace organických znečišťujících látek, štěpení vody a redukce CO_2 . Vysoký stupeň rekombinace párů elektron-díra a omezená absorpce viditelného světla jsou však hlavními nevýhodami TiO_2 jako fotokatalyzátoru. K překonání těchto omezení byly použity různé strategie pro modifikaci struktury a vlastností TiO_2 , včetně zavedení defektů, dopování kovovými nebo nekovovými ionty a vytvoření heteropřechodů s jinými polovodiči. Z těchto strategií vykazuje tvorba heteropřechodů slibné výsledky při zlepšování fotokatalytické aktivity TiO_2 tím, že podporuje separaci párů elektron-díra a zvyšuje absorpci viditelného světla.³³

V jedné studii byla popsána syntéza heteropřechodu $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a jeho použití pro fotokatalytickou produkci vodíku při ozařování viditelným světlem. Výsledky ukázaly, že heteropřechody $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ vykazují vyšší fotokatalytickou aktivitu než čistý TiO_2 , což bylo přičítáno účinnému oddělení párů elektron-díra a zvýšené absorpci viditelného světla v důsledku vzniku heteropřechodů.³⁴ Fotokatalytickou aktivitu TiO_2 lze navíc dále zvýšit zavedením defektů, jako jsou kyslíkové vakance. Tyto defekty vznikají, když je z mřížky TiO_2 odstraněn atom kyslíku a zůstane po něm místo s kyslíkovou vakancí a jedním nebo dvěma elektrony, které mohou být lokalizovány v místě kyslíkové vakance. Kyslíkové vakance v TiO_2 mohou fungovat jako donory elektronů a zavádět lokalizované stavy, což může zvýšit absorpci záření TiO_2 z UV do viditelné a blízké infračervené oblasti světla, ale také podporovat oddělení párů fotogenerovaných elektronů a děr.³⁵

3.1.2 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý (ZnO) se stal slibným fotokatalyzátorem díky své vynikající fotokatalytické aktivitě, díky svému širokému zakázanému pásu 3,37 eV a vysoké vazebné energii excitonů 60 meV. ZnO se široce používá v různých aplikacích, včetně transparentních elektrod v solárních článcích, piezoelektrických nanogenerátorů, sensoriky a jako plnivo v mnoha výrobcích. Fotokatalytická aktivita ZnO se výrazně projevuje, když jsou částice v rozmezí nanorozměrů (1–100 nm), což je klíčové pro jeho účinné použití jako fotokatalyzátoru.

ZnO byl použit jako fotokatalyzátor pro rozklad organických znečišťujících látek ve vodě při osvětlení UV světlem, což je slibná alternativa k tradičním metodám, jako je adsorpce, srážení, filtrace, koagulace a biologické čištění. Kromě toho má ZnO schopnost generovat reaktivní formy kyslíku (ROS) při ozáření UV světlem, které mohou degradovat organické znečišťující látky a inaktivovat nebo inhibovat mikroorganismy ve vodě.

Fotokatalytická aktivita ZnO je ovlivněna velikostí jeho částic a syntéza vysoce kvalitních nanočástic oxidu zinečnatého je pro jeho účinné využití jako fotokatalyzátoru klíčová. Pro syntézu nanočástic ZnO byly popsány různé chemické a fyzikální metody, včetně sol-gel, spalování, hydro/solvotermální metody, chemická depozice z plynné fáze (CVD), mikroemulzní techniky. Rovněž mohou být použity techniky „top-down“, jako je mechanické, mechanochemické mletí a laserová ablace. Také je jeho fotokatalytická účinnost negativně ovlivňována rychlou rekombinací fotogenerovaných párů elektronů a děr. Rychlá rekombinace může být řešena dopováním nebo kombinací s kokatalyzátory pro účinnou separaci fotogenerovaných částic.³⁶

3.2 Uhlíkové fotokatalyzátory

Uhlíkové fotokatalyzátory jsou díky svým jedinečným fyzikálně-chemickým, strukturním, optickým a elektronickým vlastnostem široce studovány v oblasti fotokatalýzy. Mezi tyto materiály patří uhlíkové nanotrubičky, grafen a grafitický nitrid uhlíku (g-C₃N₄). Uhlíkové nanotrubičky (CNTs) byly použity jako kokatalyzátory pro tradiční fotokatalytické materiály, jako jsou TiO₂, ZnO, SnO₂ a další. Mají velký povrch a mnoho aktivních míst, díky čemuž účinně absorbují některé nebezpečné chemické látky. V kombinaci s TiO₂ vytvářejí účinný fotokatalytický materiál se zvýšenou aktivitou a sníženou rychlostí rekombinace párů záporně nabitých elektronů a kladně nabitých děr. Grafen a jeho deriváty byly rovněž intenzivně studovány v oblasti fotokatalýzy díky svým vynikajícím fyzikálně-chemickým vlastnostem, silné schopnosti přijímat elektrony, regulaci separace náboje a elektrickým vlastnostem. Bylo prokázáno, že lépe adsorbují reakční složky než jiné uhlíkové nanostruktury. Nanokompozity grafenu zdobené nanočásticemi oxidů kovů zejména TiO₂ prokázaly vysokou fotokatalytickou aktivitu při osvětlení UV světlem.² Grafitický nitrid uhlíku (g-C₃N₄) byl díky své stabilitě a vysoké fotokatalytické aktivitě široce studován v oblasti fotokatalýzy. Lze jej modifikovat strukturálními úpravami, řízením morfologie, dopováním a kokatalytickými materiály, aby se

zvýšila jeho fotokatalytická aktivita. Používá se při fotokatalytickém štěpení vody, redukcí CO₂ nebo degradaci nežádoucích organických látek.³⁷

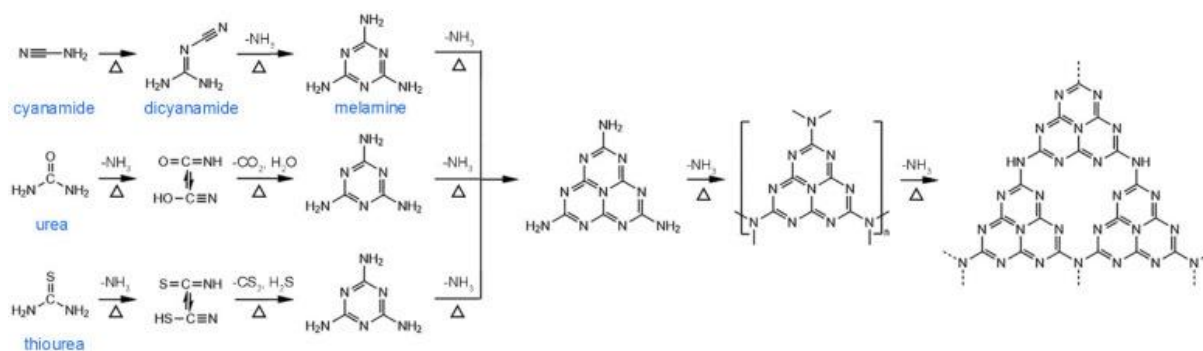
3.2.1 Grafen

Od roku 2004, kdy byl tento materiál poprvé vyroben mechanickou exfoliací známou jako „scotch tape“, se grafenu, jednoatomovému plátku složenému ze sp²-hybridizovaného uhlíku, dostalo značné pozornosti jak ve vědecké, tak v inženýrské komunitě. Jedinečná 2D mřížková hexagonální struktura grafenu z něj činí nejen nejtenčí a nejpevnější zatím známý materiál ve vesmíru a propůjčuje mu také mnoho vynikajících chemických a fyzikálních vlastností.

Grafen si získal značnou pozornost v oblasti fotokatalýzy díky svým výjimečným vlastnostem, jako je vysoká elektronová vodivost, široký rozsah absorpce světla, velký povrch a vysoká stabilita. Integrace grafenu do fotokatalyzátorů vedla k vývoji vysoce účinných kompozitních materiálů se zvýšenou fotokatalytickou aktivitou pro různé aplikace, včetně degradace znečišťujících látek, výroby vodíku a redukce CO₂. V posledních letech byly polovodičové kompozitní fotokatalyzátory na bázi grafenu intenzivně zkoumány a aplikovány v heterogenní fotokatalýze s cílem řešit kritické energetické a environmentální výzvy udržitelným způsobem. Tyto kompozitní materiály využívají jedinečné optické, elektrické a fyzikálně-chemické vlastnosti grafenu ke zlepšení celkového výkonu fotokatalytických systémů. K optimalizaci fotokatalytické účinnosti kompozitů na bázi grafenu byly zkoumány různé konstrukční strategie, včetně dopování a senzibilizace polovodičů grafenem, zvýšení elektrické vodivosti, zvýšení počtu elektrokatalytických aktivních míst a zlepšení propojení rozhraní mezi polovodiči a grafenem.³⁸

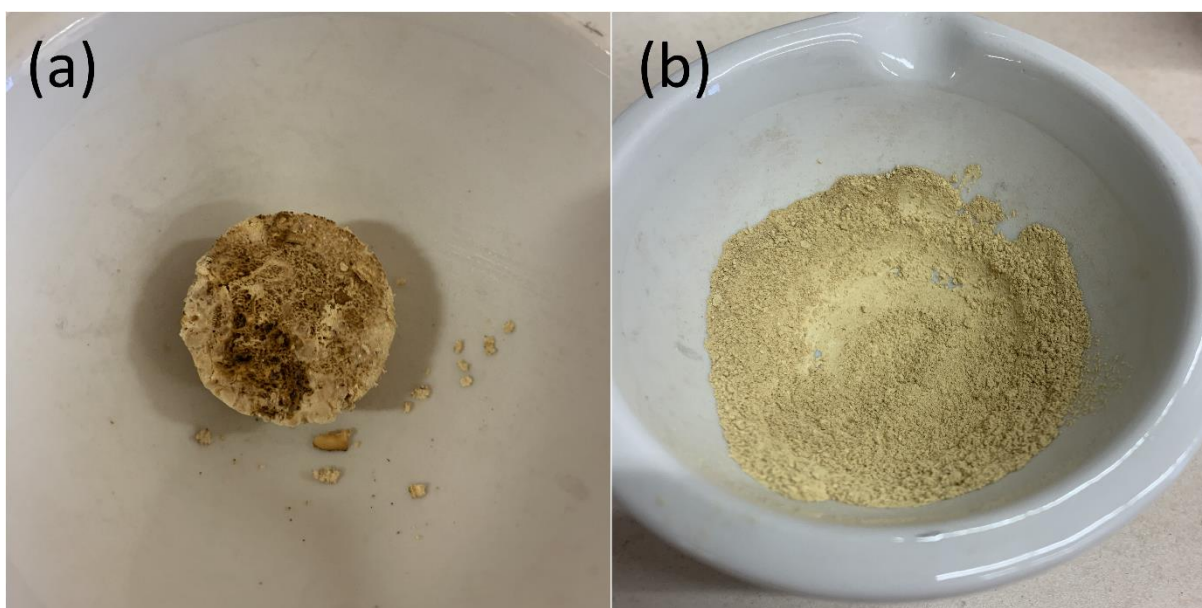
3.2.2 Grafitický nitrid uhlíku

Grafitický nitrid uhlíku (dále jen g-C₃N₄) je polovodičovým polymerním materiálem, který v poslední letech získává popularitu v oblasti vědeckého výzkumu, především v oblasti heterogenní fotokatalýzy. G-C₃N₄ má schopnost absorbovat světelnou energii a vytvářet páry elektronů a elektronových děr ve viditelné oblasti světla a díky tomu iniciovat fotokatalytické reakce. Je vhodným kandidátem pro ekonomické a ekologické fotokatalytické aplikace, díky svým vhodným vlastnostem jako je nízká cena a relativně snadná příprava. Většinou se g-C₃N₄ připravuje kalcinací organických prekurzorů bohatých na dusík.³⁹



Obrázek 7: Schéma přípravy g-C₃N₄ tepelnou kondenzací kyanamidu, dikyanamidu, melaminu, močoviny a thiomčoviny (převzato z ³⁹)

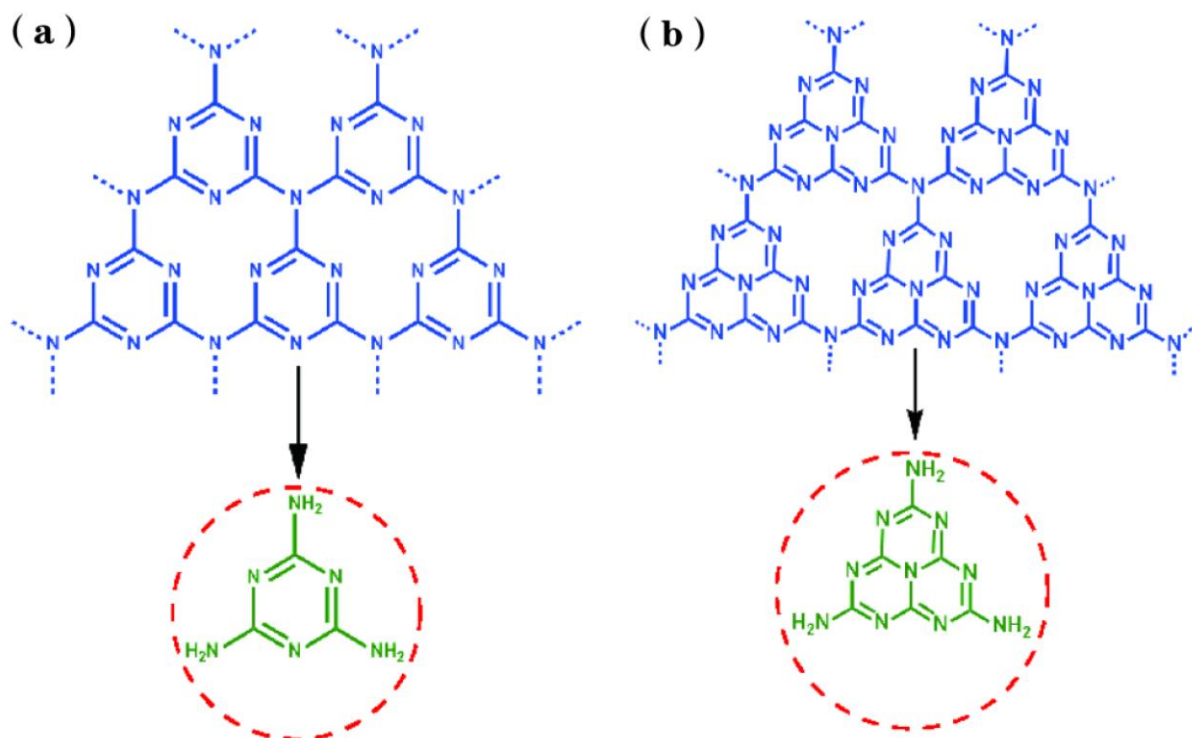
Na obrázku 7 můžeme pozorovat schéma přípravy g-C₃N₄ polymerací z výše uvedených organických látek. Tato metoda má několik výhod. Běžně využívané prekurzory pro tuto reakci jako je kyanamid,⁴⁰ dikyanamid,⁴¹ melamin,⁴² močovina⁴³ a thiomčovina⁴⁴ jsou relativně levné a snadno dostupné. Příprava je jednoduchá a bezpečná. Kelímek obsahující prekurzorový prášek je umístěn do elektrické pece. Následně se zvýší teplota na 500–600 °C po dobu několika hodin. Jak můžeme vidět na obrázku 8, materiál g-C₃N₄ v podobě houby je odebrán z kelímku (viz. obrázek 8a) a rozemlet na velmi jemný materiál (viz. obrázek 8b).



Obrázek 8: Vzhled g-C₃N₄: a) před pomletím b) po pomletí

g-C₃N₄ připomíná grafen a má jedinečnou dvoudimenzionální (2D) delokalizovanou konjugovanou strukturu, která vzniká nekonečným rozšířením heterocyklického triazinového kruhu (C₃N₃) nebo tri-s-triazinového kruhu (C₆N₇). Dvě základní stavební jednotky této polymerní struktury jsou znázorněné na obrázku 9. Takové strukturální vlastnosti poskytují

g-C₃N₄ relativně větší specifickou povrchovou plochu (SSA) a tím více aktivních míst pro separaci náboje a redoxní reakce než u jiných polymerních polovodičů. Kromě toho silná kovalentní vazba mezi triazinovým kruhem v g-C₃N₄ vede k mimořádné chemické a tepelné stabilitě (až do 600 °C) ve srovnání s jinými polymorfy a tato stabilita patří mezi nejvyšší v organických materiálech.⁴⁵



Obrázek 9: Struktura g-C₃N₄ tvořená: a) triazinovými kruhy b) tri-s-triazinovými kruhy (převzato z⁴⁶)

g-C₃N₄ disponuje průměrným zakázaným pásem (Eg) 2,7 eV a také vodivostním pásem (CB) a valenčním pásem (VB) o polohách -1,4 eV a 1,3 eV (proti vodíkové elektrodě). To by mohlo znamenat vysoký redoxní potenciál v kombinaci s jinými fotokatalyzátory. Tyto vlastnosti našly g-C₃N₄ široké uplatnění v aplikacích jako je štěpení vody, redukce oxidu uhličitého, degradace organických polutantů a antibakteriální procesů. Přes tato pozitiva trpí g-C₃N₄ stále určitými nevýhodami jako je úzká reakce na viditelné světlo (nejvyšší míra absorpce kolem 450 nm) a rychlá rekombinace fotogenerovaných elektronů a děr, což limituje jeho účinnost jako fotokatalyzátoru.³⁹ Zlepšení absorpce viditelného světla zúžením zakázaného pásu zavedením dopantů nebo defektů nebo spojením s kokatalyzátory s menším zakázaným pásem může tento problém řešit, může vést ke snížení rekombinaci fotogenerovaných elektronů a děr, zvýšit jejich oddělování, specifický povrch a celkově tak fotokatalytickou aktivitu.²⁶

Experimentální část

4 Chemikálie

Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií a výrobců

Chemikálie (pevné)	Značka	Molární hmotnost [g/mol]	Obsah [%]	Výrobce
melamin	$C_3H_6N_6$	126,12	99,0	Sigma-Aldrich s.r.o.
chlorid amonný	NH_4Cl	53,49	101,9	Lachner, s.r.o.
octan zinečnatý dihydrát	$Zn(CH_3COO)_2$	219,51	98,0	Sigma-Aldrich s.r.o.
síran zinečnatý heptahydrát	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287,54	99,0	Lachner, s.r.o.
síran měďnatý pentahydrát	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,68	99,0	PENTA s.r.o.
komerční oxid zinečnatý	ZnO	81,39	99,0	Sigma-Aldrich s.r.o.
hydroxid draselný	KOH	56,11	85,0	Lachner, s.r.o.
hydroxid sodný	$NaOH$	40,00	99,3	Lachner, s.r.o.
kyselina trihydrogen boritá	H_3BO_3	61,83	99,5	Lachema a.s.
rhodamin B		479,02	100	Lachema a.s.
Chemikálie (kapalné)	Značka	Hustota [g/ml]	Obsah [%]	Výrobce
kyselina dusičná 65%	HNO_3	1,40	69,6	Lachner, s.r.o.
použitá rozpouštědla: ethanol, destilovaná voda				

5 Přístrojové vybavení

Tabulka 2: Seznam přístrojové vybavení, výrobců a typů

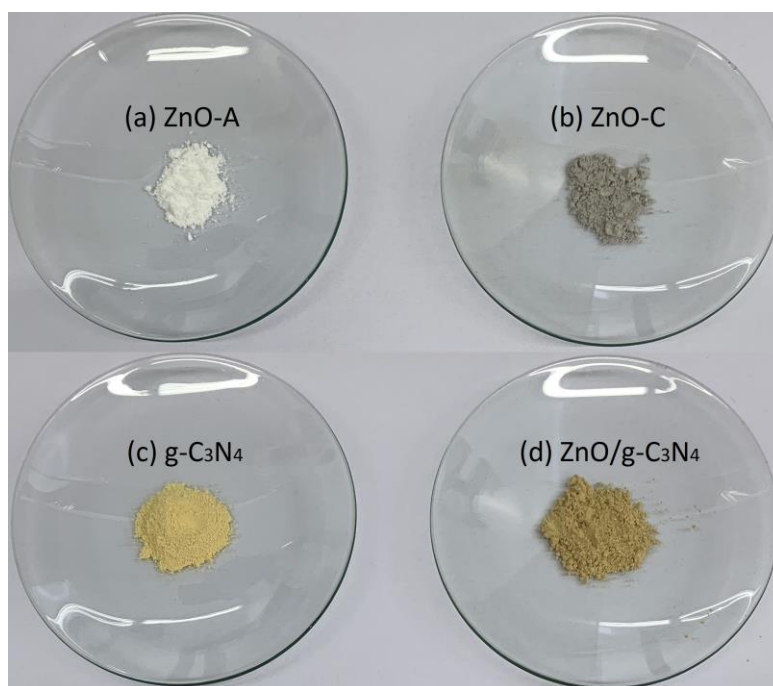
Zařízení	Výrobce	Typ
Skenovací elektronový mikroskop (SEM)	Jeol	JSM-7900F
SDD detektor (EDS)	Jeol	JED-2300
AAS spektroskop	Analytik Jena	countraAA 300
ATR-IR spektroskop	Nicolet s.r.o.	IS50 FT-IR
fotoreaktor	ThalesNano	PhotoCube
pH metr	Eutech intruments	Eutech ph700 Stan
magnetická míchačka	Heidolph	Mr Hei-Mix S
odstředivka	Eppendorf	Centrifuga 5702
sušárna	Memmert	UN30
sušárna vakuová	Memmert	VO 400
UV-VIS spektroskop	Analytik Jena	Specord S600
elektrická pec	LAC s.r.o.	LE 15/11
analytické váhy	Kern & Sohn	KERN 770-14
ultrazvuková lázeň	Fisherbrand	FB11201
míchačka magnetická s ohřevem	SI Analytics	
automatické pipety	Eppendorf	

6 Syntézy

6.1 Syntéza g-C₃N₄ a ZnO/g-C₃N₄

V rámci této syntézy byl připravován grafitický nitrid uhlíku (g-C₃N₄) a kompozit ZnO/g-C₃N₄ následovně:

Bylo smícháno 40 mmol chloridu amonného a 20 mmol melaminu ve 40 ml ethanolu, vzniklá směs byla míchána na magnetické míchače po dobu 16 h. Potom bylo v sušárně odpařeno rozpouštědlo při 90 °C. Vzniklý bílý prášek byl kalcinován 5 hodin v elektrické peci při výhřevu 2,5 °C·min⁻¹, maximální dosažená teplota byla 600 °C. Vzorek byl po kalcinaci rozdrcen. Kompozit ZnO/g-C₃N₄ byl připravován stejně jako g-C₃N₄ s tím rozdílem, že k reakčním složkám na začátku syntézy byl přidán 1 mmol octanu zinečnatého. Dále byly kalcinovány vzorky octanu zinečnatého a komerčního oxidu zinečnatého při stejných podmínkách. Kalcinovaný octan zinečnatý byl označen ZnO-C a komerční oxid zinečnatý ZnO-A.⁴⁷ Na obrázku 10 jsou fotografie syntetizovaných vzorků.



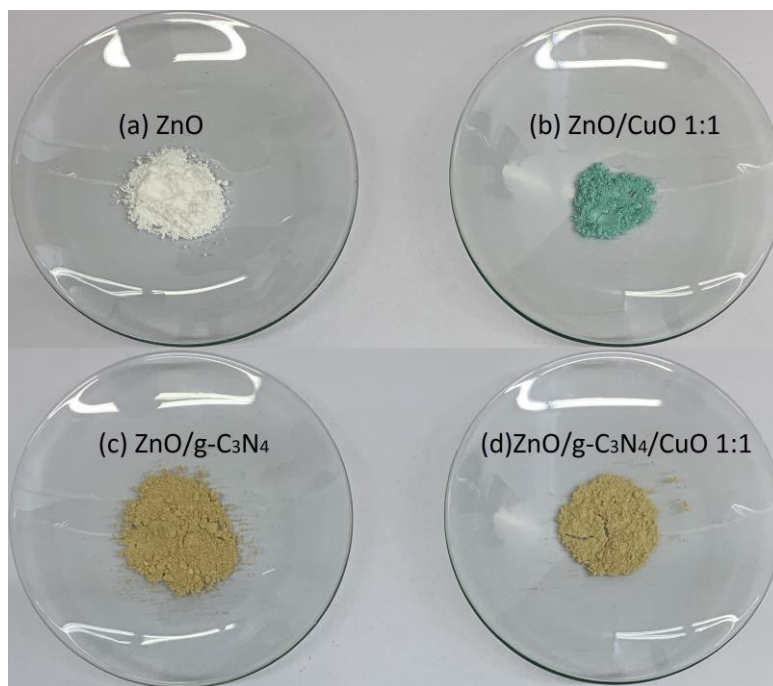
Obrázek 10: Fotografie syntetizovaných vzorků: (a)ZnO-A (b)ZnO-C (c)g-C₃N₄(d)ZnO/g-C₃N₄

6.2 Syntéza ZnO/CuO a ZnO/g-C₃N₄/CuO

Nejprve byly připraveny ZnO částice: 50 mmol heptahydrátu síranu zinečnatého bylo rozpuštěno ve 100 ml destilované vody, po rozpuštění bylo přidáno postupně za konstantního

míchání na magnetické míchačce 100 mmol hydroxidu draselného. Směs byla míchána a zahřívána při teplotě kolem 50 °C po dobu 5 hodin za udržování pH 8. Směs byla poté nechána stát po dobu přibližně 18 hodin. Následně byly částice odstředěny při 4400 otáčkách za minutu po dobu 10 minut a byly promyty třikrát destilovanou vodou a jednou ethanolem. Výtěžek byl sušen v sušárně při teplotě přibližně 75 °C. Výsledný produkt byl rozdrcen na jemný prášek ve třecí misce s tloučkem.

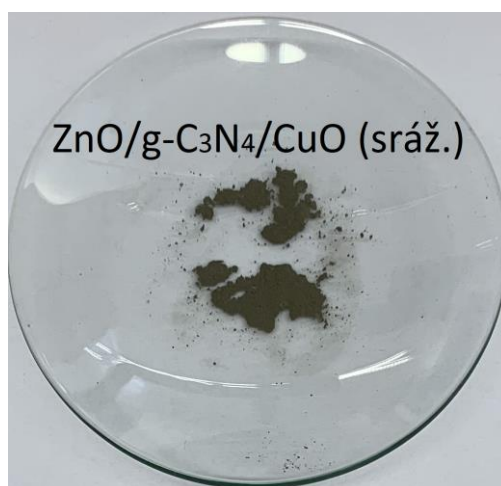
Syntetizované ZnO částice byly použity v další kroku, kdy byly připraveny částice ZnO/CuO. 35 mmol pentahydrátu síranu měďnatého bylo rozpuštěno ve 100 ml destilované vody a po rozpuštění bylo následně přidáno 68 mmol kyseliny borité za konstantního míchání. Po rozpuštění obou složek bylo přidáno množství syntetizovaných částic ZnO v molárním poměru ZnO:CuO 1:2, což vedlo k vytvoření modrobílé suspenze. Konstantní míchání po dobu 3 hodin a následné stání asi 18 hodin vedlo ke světle modrému sedimentu na dně kádinky. Následně byly částice odstředěny při 4400 otáčkách za minutu po dobu 10 minut a byly promyty třikrát destilovanou vodou. Následně byl produkt vysušen v sušárně při 95 °C. Výsledný produkt byl rozdrcen na jemný prášek. Byly syntetizovány 3 vzorky o molárních poměrech ZnO:CuO 1:2, 1:1 a 2:1.⁴⁸ Dále byly syntetizovány vzorky ZnO/g-C₃N₄/CuO podle stejného postupu, místo ZnO částic byl použit syntetizovaný ZnO/g-C₃N₄ z první syntézy ve stejných poměrech. Na obrázku 11 jsou fotografie syntetizovaných vzorků.



Obrázek 11: Fotografie syntetizovaných vzorků: (a) ZnO (b) ZnO/CuO (c) ZnO/g-C₃N₄ (d) ZnO/g-C₃N₄/CuO

6.3 Syntéza ZnO/g-C₃N₄/CuO (srážecí reakcí)

Pro porovnání s předchozím postupem byl zvolen jiný postup syntézy kompozitu. Cílem této syntézy bylo připravit kompozit ZnO/g-C₃N₄/CuO pomocí srážecí reakce. Bylo dispergováno 0,32 g ZnO/g-C₃N₄ spolu s 1 mmol pentahydrátu síranu měďnatého v 60 ml destilované vody ultrazvukem po dobu 30 minut. Poté bylo k disperzi kapátkem za neustálého míchání přidáno 10 ml 1 M roztoku hydroxidu sodného. Směs byla míchána po dobu 2 hodin. Následně byl vysrážený materiál odstředěn při 4400 otáčkách za minutu po dobu 10 minut a byl promyt třikrát destilovanou vodou a jednou ethanolem. Výtěžek byl sušen v sušárně při teplotě přibližně 75 °C. Vysušený prášek byl kalcinován v elektrické peci při teplotě 300 °C o výhřevu 2,5 °C min⁻¹ po dobu 2 hodin. Fotografie připraveného vzorku je na obrázku 12.



Obrázek 12: Fotografie syntetizovaného vzorku ZnO/g-C₃N₄/CuO (sráž.)

7 Výsledky

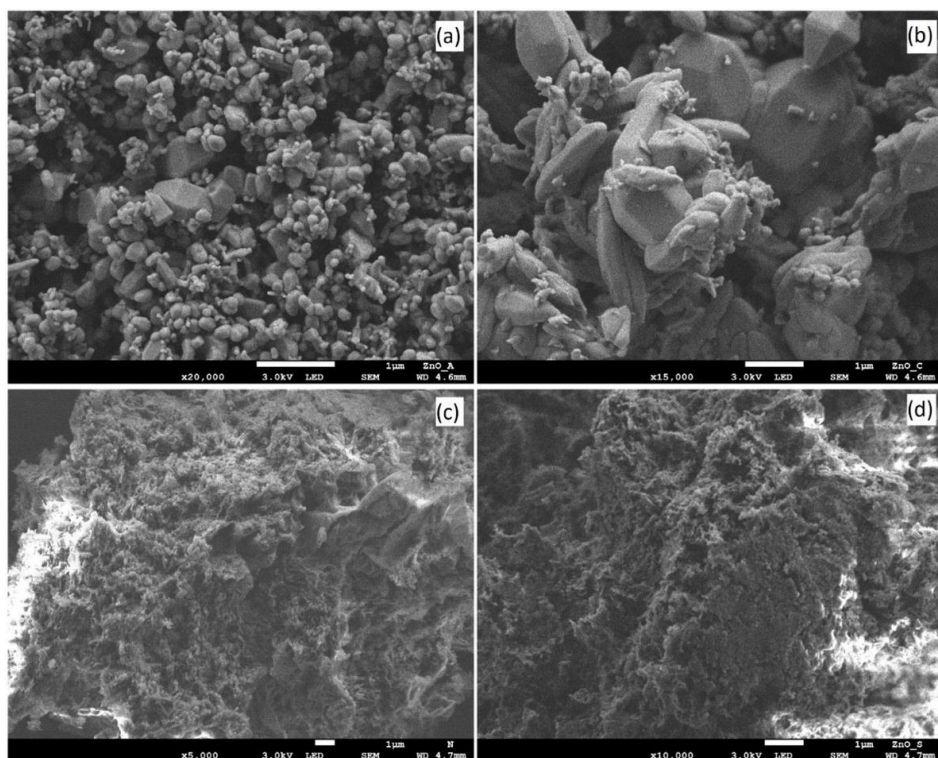
Syntetizované vzorky byly podrobeny řadě charakterizačních technik. Snímky na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) sloužily ke studiu morfologie a tvaru připravených vzorků, energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (EDS) pro stanovení prvků. Dále byla provedena atomová absorpční spektroskopie (AAS) pro stanovení obsahu zinku (Zn) a mědi (Cu). Pomocí ATR-IR spektroskopie byla pozorována a poté popsána chemická struktura připravených kompozitů. Nakonec byla testována fotokatalytická aktivita syntetizovaných vzorků na degradaci organického barviva rhodaminu B spektrofotometricky.

7.1 Skenovací elektronový mikroskop (SEM) a Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (EDS)

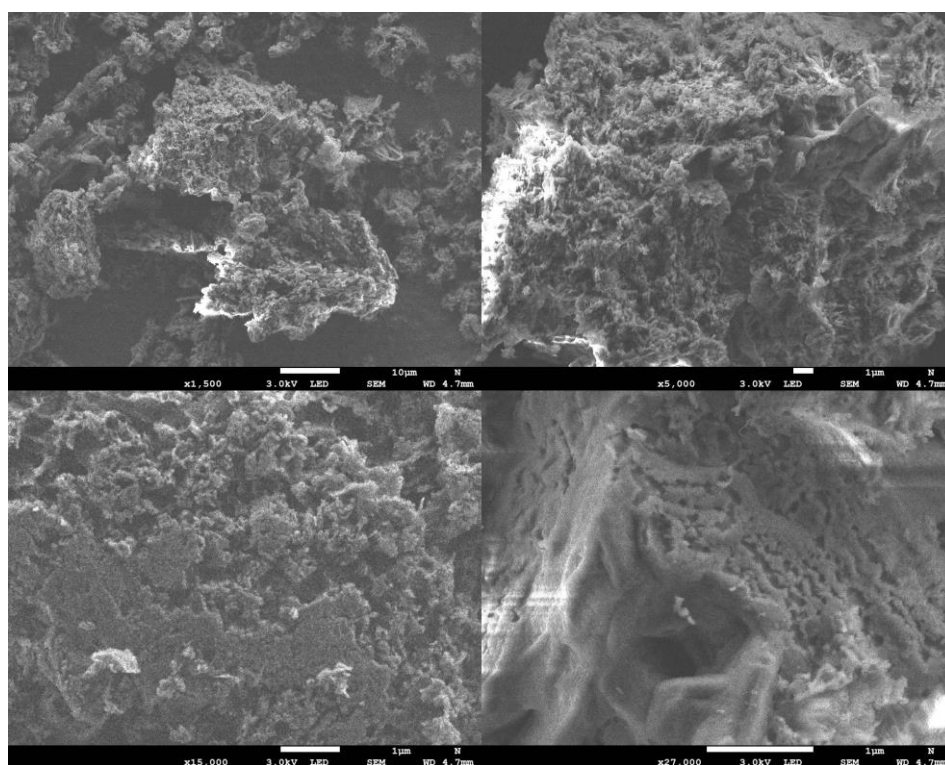
Snímky Skenovací Elektronové Mikroskopie (SEM) vzorků byly použity ke zkoumání struktury a morfologie syntetizovaných práškových vzorků. Snímky byly pořízeny elektronovým mikroskopem s urychlovacím napětím 3 kV nebo 5 kV a s velkým přiblížením 1500× až 40000× a jsou na obrázcích 13, 14, 15, 17, 19 a 21 (urychlovací napětí, přiblížení a měřítko je vždy uvedeno u obrázku).

Pro ověření složení vzorků byla provedena EDS pomocí SDD detektoru s akviziční dobou 60 sekund a při urychlovacím napětí 15 kV. Na obrázcích 16, 18, 20 a 22 jsou znázorněny získané grafy z EDS analýz, píky jsou označeny odpovídajícími prvky. Vzorky obsahovaly předpokládané prvky, bylo potvrzeno, že vzorky s g-C₃N₄ obsahovaly uhlík a dusík, s CuO měď a kyslík, se ZnO zase zinek a kyslík.

Na obrázku 13a je pomocí SEM snímku znázorněna struktura a morfologie kalcinovaného komerčního ZnO, kde jsou vidět krystalické struktury v řádu stovek nanometrů. Obrázek 13b znázorňuje velké krystaly ZnO vzniklé kalcinací octanu zinečnatého, jejichž velikost má velké rozpětí stovek nanometrů po jednotky mikrometrů. Na obrázku 13c, 13d a 14 můžeme pozorovat nanomateriálovou strukturu typickou pro g-C₃N₄ u syntetizovaných vzorků g-C₃N₄ a ZnO/g-C₃N₄.

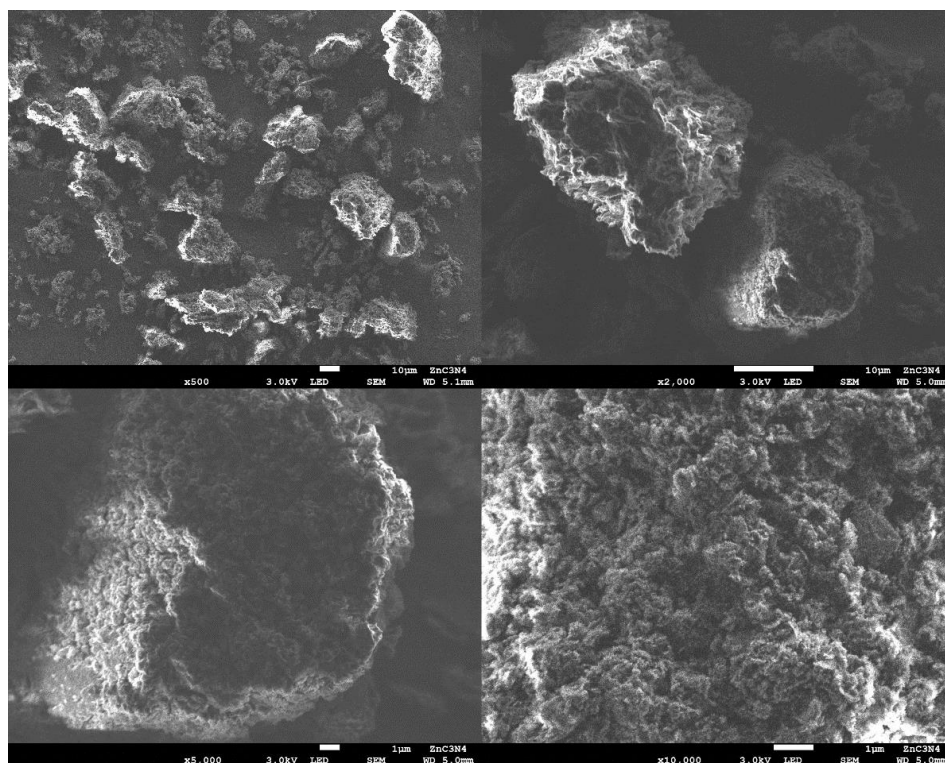


Obrázek 13: SEM snímky: (a) ZnO-A, (b) ZnO-C, (c) g-C₃N₄, (d) ZnO/g-C₃N₄

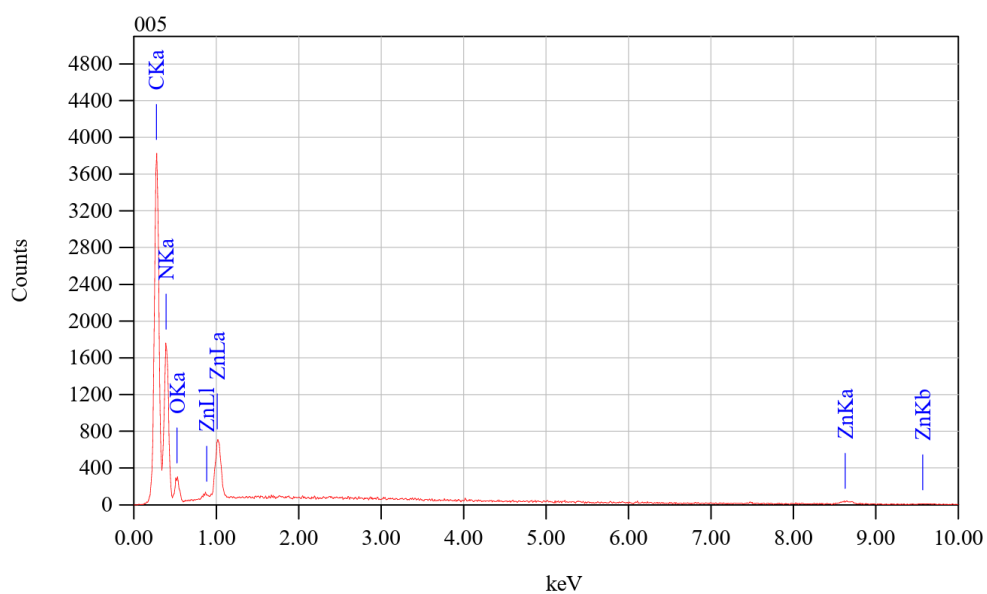


Obrázek 14: SEM snímky g-C₃N₄

Na obrázku 15 je pomocí SEM snímku znázorněna struktura a morfologie vzorku ZnO/g-C₃N₄, můžeme pozorovat, že se struktura a morfologie vzorku výrazně neliší od g-C₃N₄. EDS prvková analýza potvrdila přítomnost uhlíku, dusíku, kyslíku a zinku (viz. obrázek 16).

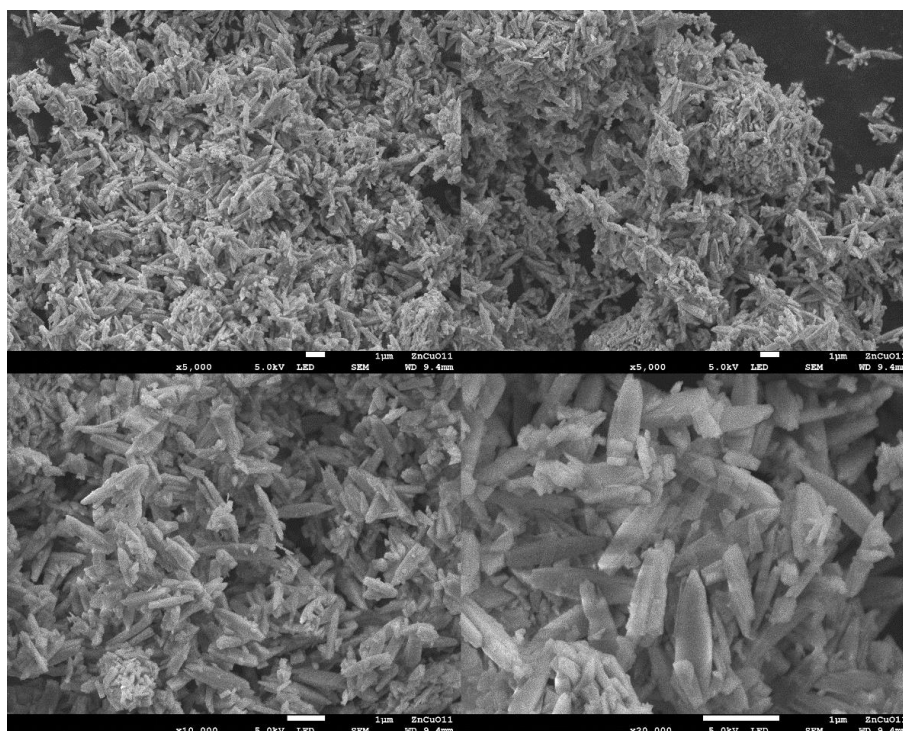


Obrázek 15: SEM snímky ZnO/g-C₃N₄

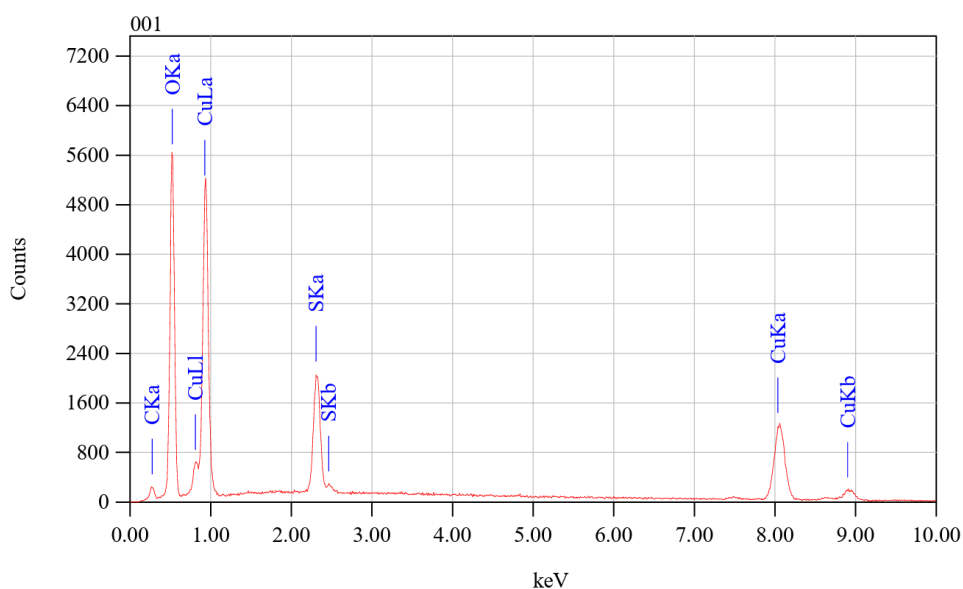


Obrázek 16: EDS analýza ZnO/g-C₃N₄

Na obrázku 17 je pomocí SEM snímku znázorněna struktura a morfologie vzorku ZnO/CuO 1:1, můžeme pozorovat částice o různých tvarech a velikostech, kde nejvíce převažují částice ve tvaru tyčinek o velikosti v řádu stovek nanometrů až jednotek mikrometrů. EDS prvková analýza potvrdila přítomnost kyslíku a mědi (viz. obrázek 18), zinek nebyl pomocí EDS vidět, z důvodu dominance mědi ve spektru (stejná odezva v oblasti 1 keV). Ve vzorku se nacházely také mírné nečistoty uhlíku a síry, síra byla pravděpodobně ze síranu měďnatého, který byl použit při syntéze, a uhlík z procesu přípravy.

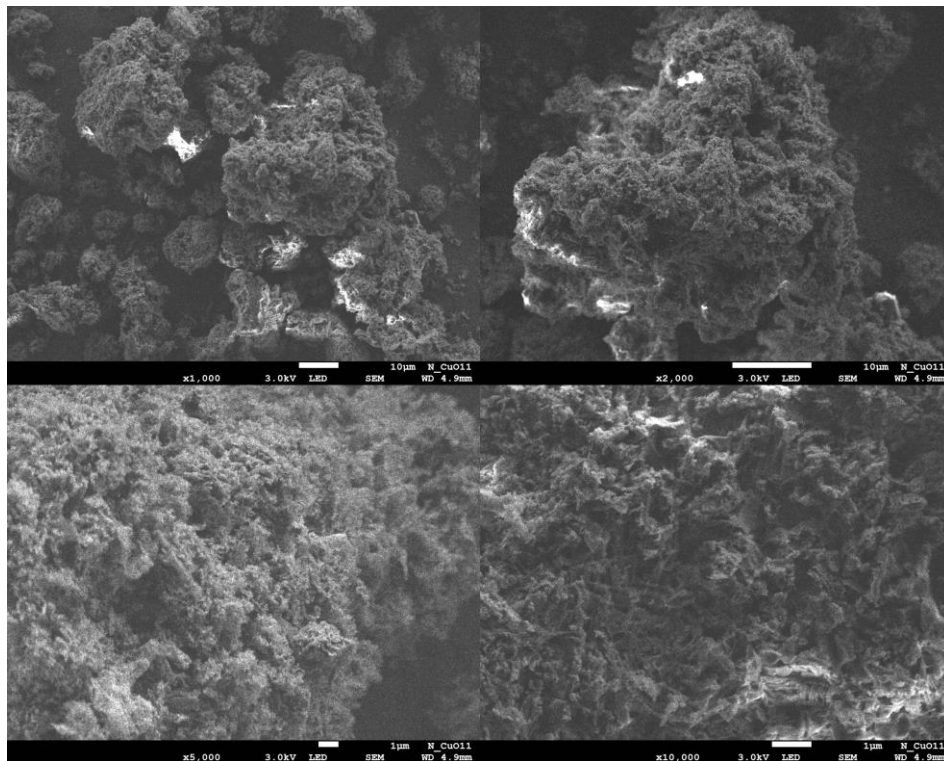


Obrázek 17: SEM snímky ZnO/CuO 1:1

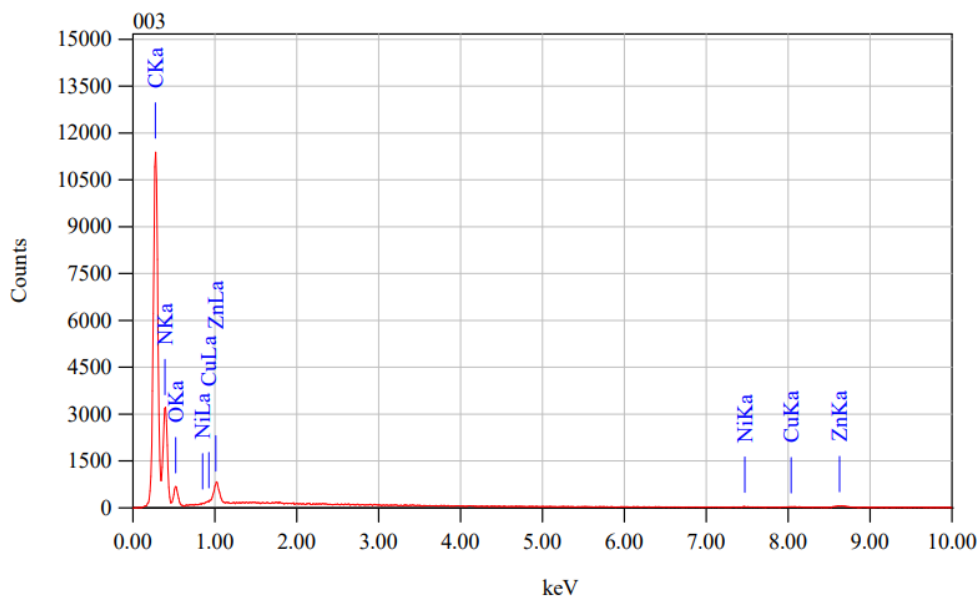


Obrázek 18: EDS analýza ZnO/CuO 1:1

Na obrázku 19 je pomocí SEM snímku znázorněna struktura a morfologie vzorku ZnO/g-C₃N₄/CuO (1:1), můžeme pozorovat, že se struktura a morfologie vzorku výrazně neliší od g-C₃N₄. EDS prvková analýza potvrdila přítomnost uhlíku, dusíku, kyslíku, zinku a mědi (viz. obrázek 20).

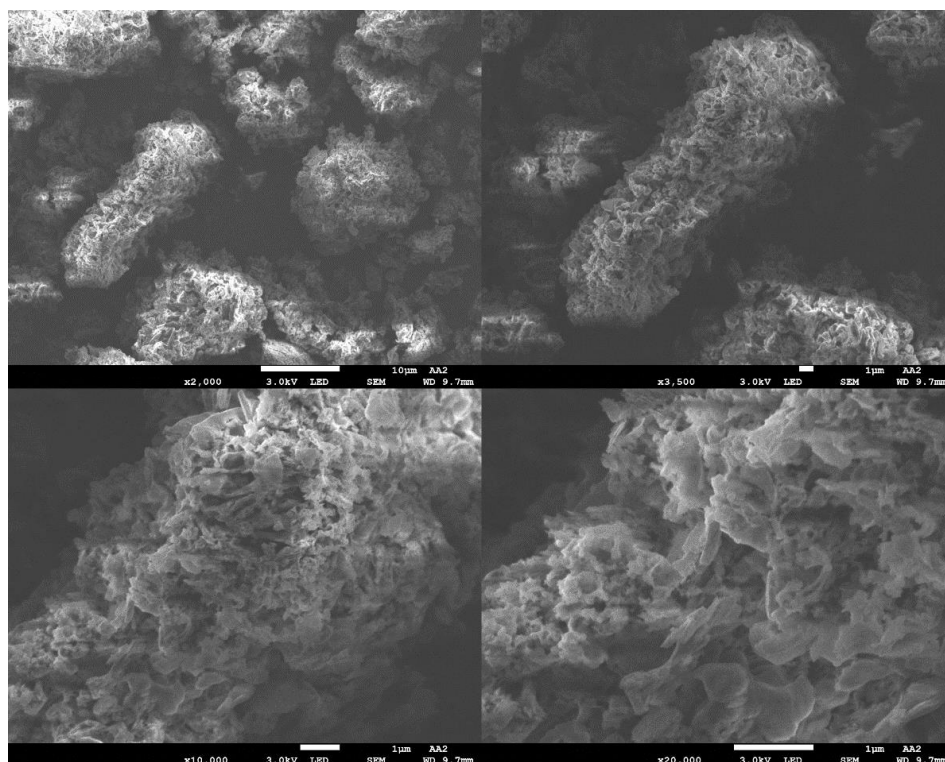


Obrázek 19: SEM snímky ZnO/g-C₃N₄/CuO 1:1

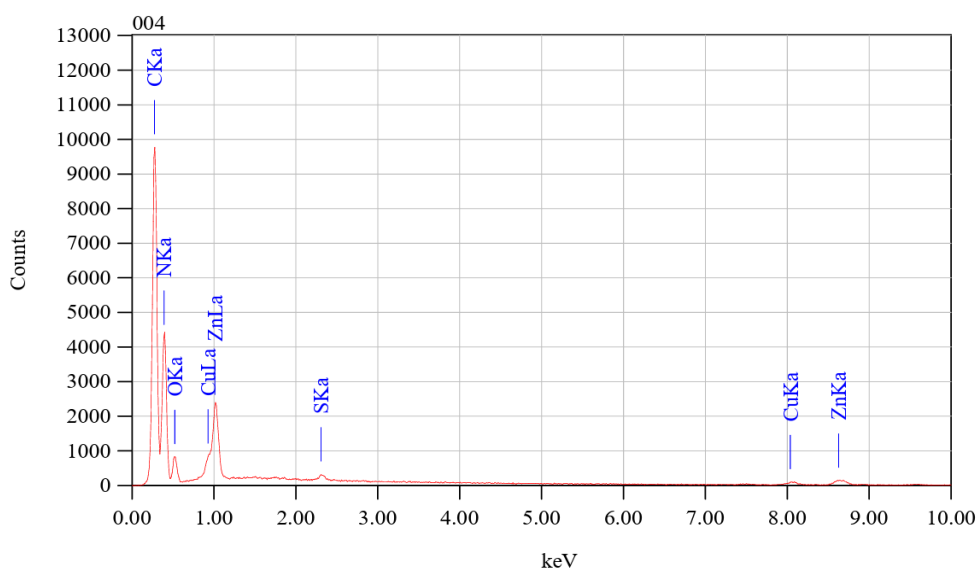


Obrázek 20: EDS analýza ZnO/g-C₃N₄/CuO 1:1

Na obrázku 21 je pomocí SEM snímku znázorněna struktura a morfologie vzorku ZnO/g-C₃N₄/CuO (sráž.), kromě struktury g-C₃N₄ můžeme pozorovat struktury o odlišné morfologii, ta je přisuzována CuO. EDS prvková analýza potvrdila přítomnost uhlíku, dusíku, kyslíku, zinku a mědi (viz. obrázek 22), ve vzorku se nacházela i síra pravděpodobně ze síranu měďnatého, který byl použit při syntéze.



Obrázek 21: SEM snímky ZnO/g-C₃N₄/CuO (sráž.)



Obrázek 22: EDS analýza ZnO/g-C₃N₄/CuO (sráž.)

7.2 Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

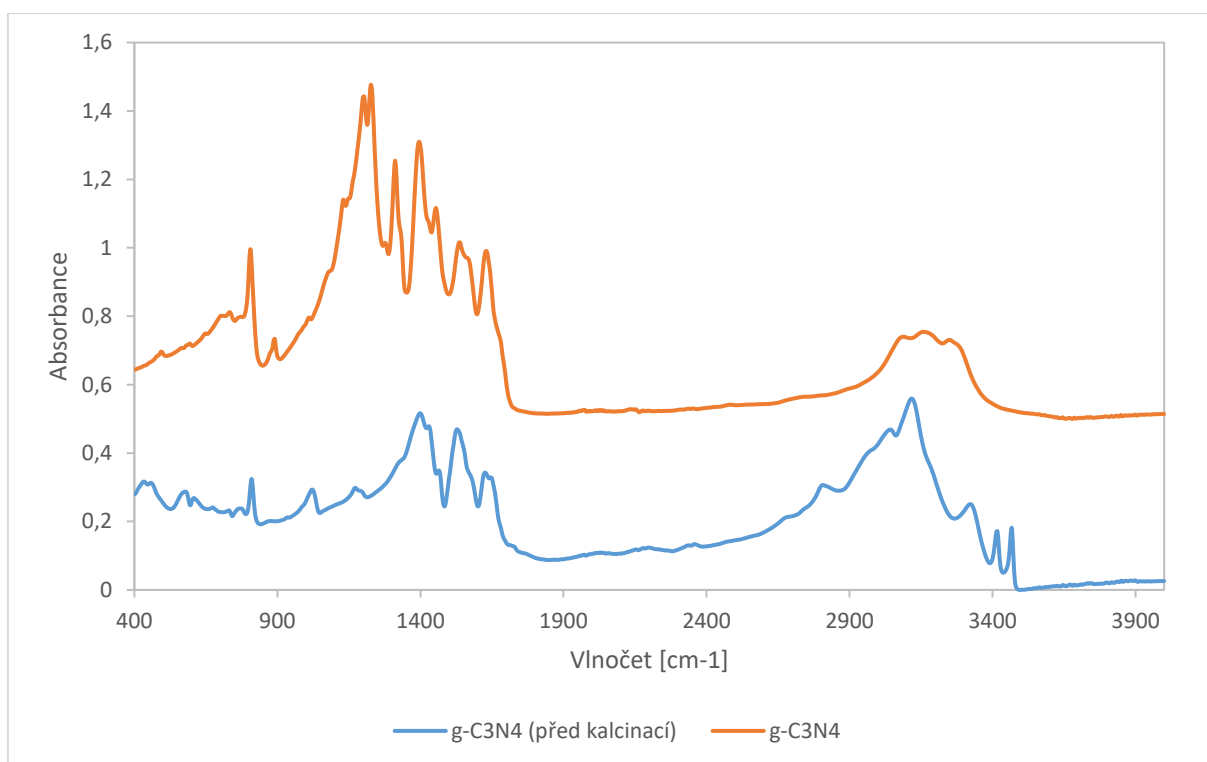
Atomová absorpční spektroskopie (AAS) posloužila k analýze kovů v syntetizovaných vzorcích, konkrétně byl stanovován hmotnostní obsah zinku (Zn) a mědi (Cu). Malé množství vzorku (cca 20 mg) bylo rozpuštěno v 5 ml 5 % kyselině dusičné (HNO_3), následně přefiltrováno přes filtry pro oddělení od větších nerozpuštěných částic do odměrné baňky o objemu 10 ml. Odměrná baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku. Na AAS spektrometru byla proměřena sada kalibračních roztoků a následně proměřen rozpuštěný vzorek, který byl dále ředěn podle potřeby dle získané absorbance, dokud se absorbance nenacházela zhruba uprostřed hodnot absorbancí kalibrační sady. Následně byla vypočítána koncentrace Zn a Cu a hmotnostní obsah Zn a Cu (dle faktoru ředění) ve vzorku. Stejný postup byl opakován pro všechny vzorky. Výsledky jsou uvedené v tabulce 3. U vzorků ZnO/CuO můžeme pozorovat trend, kdy obsah Zn klesal a obsah Cu rostl na základě molárních poměrů při syntézách, avšak obsah Zn a Cu byl pouze ovlivněn těmito molárními poměry. U vzorků ZnO/g-C₃N₄/CuO tento trend pozorován nebyl, zde hraje při analýze pomocí AAS významný vliv přítomnost a rozpustnost nitridu uhlíku, čímž negativně snižuje detekované množství ostatních prvků.

Tabulka 3: Hmotnostní obsah Zn a Cu ve vzorcích stanovený pomocí AAS

Vzorky	AAS	
	Obsah Zn [%]	Obsah Cu [%]
ZnO/ g-C ₃ N ₄	0,15	0,00
ZnO/CuO 2:1	39,78	34,43
1:1	7,00	45,91
1:2	4,27	57,92
ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO 2:1	0,16	0,21
1:1	0,19	0,22
1:2	0,20	0,26
ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO (sráž.)	0,18	19,26

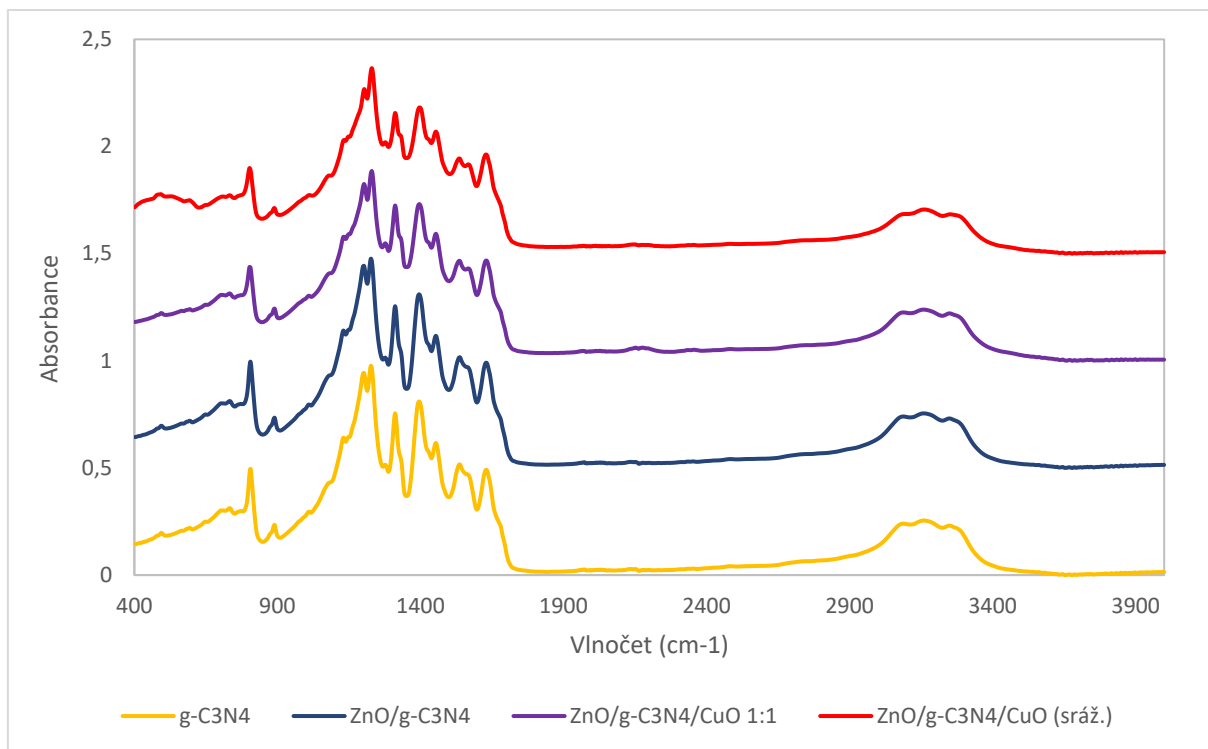
7.3 ATR-IR spektroskopie

Chemická struktura syntetizovaných vzorků byla analyzována pomocí metody ATR-IR. Byla změřena spektra vzorků v rozsahu 400 až 4000 cm^{-1} . Na obrázku 23 jsou znázorněny ATR-IR spektra vzorku $\text{g-C}_3\text{N}_4$ po kalcinaci a před kalcinací (jednalo se pouze o homogenizovanou směs melaminu, NH_4Cl a octanu zinečnatého). Po kalcinaci můžeme pozorovat vznik chemických skupin a vazeb o specifických vibracích. Všechny syntetizované vzorky vykazovaly podobná spektra a silné píky v rozmezí 1100-1750 cm^{-1} . Vysoké píky pozorované přibližně při 1230, 1311, 1396 a 1454 cm^{-1} odpovídaly aromatickým C-N vibracím, zatímco C=N vibrace bylo možné nalézt při 1565 a 1631 cm^{-1} . Dále byl pozorován oddělený pík při 806 cm^{-1} , který byl připsán dýchacímu módu s-triazinových jednotek. Široké pásy při 3089-3251 cm^{-1} byly přiřazeny vibracím N-H.⁴⁹



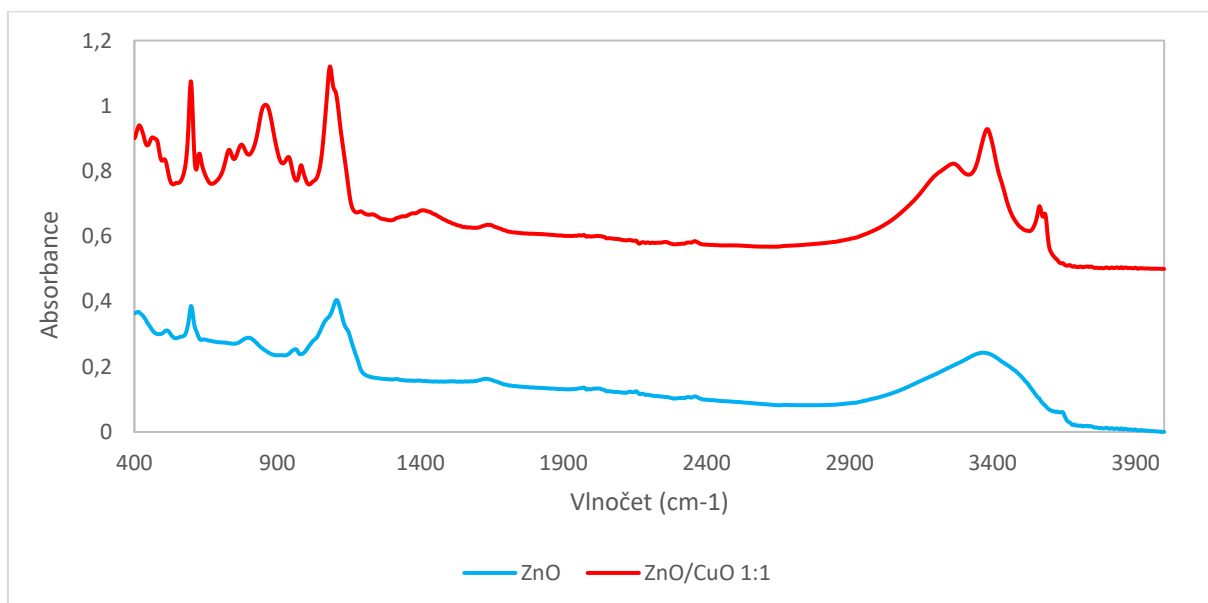
Obrázek 23: ATR-IR spektra $\text{g-C}_3\text{N}_4$ před a po kalcinaci

Na obrázku 24 jsou znázorněny spektra vybraných syntetizovaných vzorků, můžeme pozorovat, že jsou spektra velmi podobná a mají specifické píky ve stejných polohách, při syntézách nedošlo k znehodnocení chemické struktury $\text{g-C}_3\text{N}_4$.



Obrázek 24: ATR-IR spektra syntetizovaných vzorků

Na obrázku 25 můžeme pozorovat ATR IR spektra vzorků ZnO a ZnO/CuO 1:1. Pík při 410 cm^{-1} odpovídá vibraci ZnO a 597 cm^{-1} odpovídá vibraci CuO. Píky při 859 cm^{-1} a 1084 cm^{-1} odpovídaly síranovým iontům. Vibrace molekul vody jsou očekávány v pásech $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$.^{50,51}



Obrázek 25: ATR-IR spektra ZnO a ZnO/CuO 1:1

7.4 Fotokatalýza

Fotokatalytická aktivita syntetizovaných vzorků byla testována na degradaci organického barviva rhodaminu B. Byl stanovován úbytek koncentrace rhodaminu B v přítomnosti fotokatalyzátoru v čase pomocí UV-VIS spektroskopu.

Nejprve byl připraven roztok rhodaminu B o koncentraci 300 mg/l, který byl pro reakci dále naředěn na koncentraci 30 mg/l.

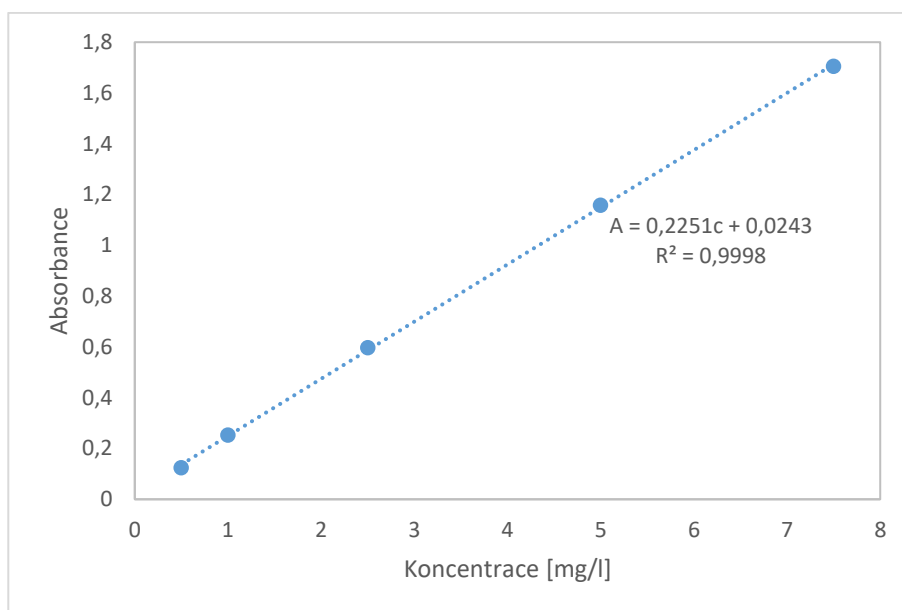
Byla připravena kalibrační sada rhodaminu B, do pěti kyvet byl napitován přesný objem rhodaminu B 30 mg/l a destilované vody, kyvety byly ponechány minutu v klidu pro ustálení koncentrace a následně byla změřena absorbance na UV-VIS spektrometru v rozsahu vlnových délek 400–800 nm (viz. Tabulka 4).

Měření fotoaktivity probíhalo následovně: Do vialky o objemu 25 ml bylo naváženo 36 mg vzorku fotokatalyzátoru, následně bylo odpipetováno 20 ml roztoku rhodaminu B o koncentraci 30 mg/l. Směs byla míchána na míchačce ve tmě a po 30 minut pro dosažení adsorpčně-desorpční rovnováhy, poté bylo odebráno 500 μ l pomocí automatické pipety do zkumavky a ta byla vložena do odstředivky po dobu 1 minuty, roztok byl tímto způsobem oddělen od pevných částí fotokatalyzátoru. Po odstředění bylo z mikrozkušavky opatrně odebráno 300 μ l roztoku do plastové kyvety spolu s 2 ml destilované vody. Kyveta byla vložena do UV-VIS spektroskopu a byla změřena absorbance v rozsahu vlnových délek 400 až 800 nm. Koncentrace rhodaminu B byla stanovována z naměřených absorbancí pomocí kalibrační křivky při stanoveném absorpčním maximu 554 nm.

Po temnostní fázi byla vialka vložena do fotoreaktoru při zapnutém bílém světle a magnetickém míchání po dobu 150 minut. V pravidelných časových intervalech byly stejným způsobem jako po skončení temnostní fáze odebírány a měřeny vzorky.

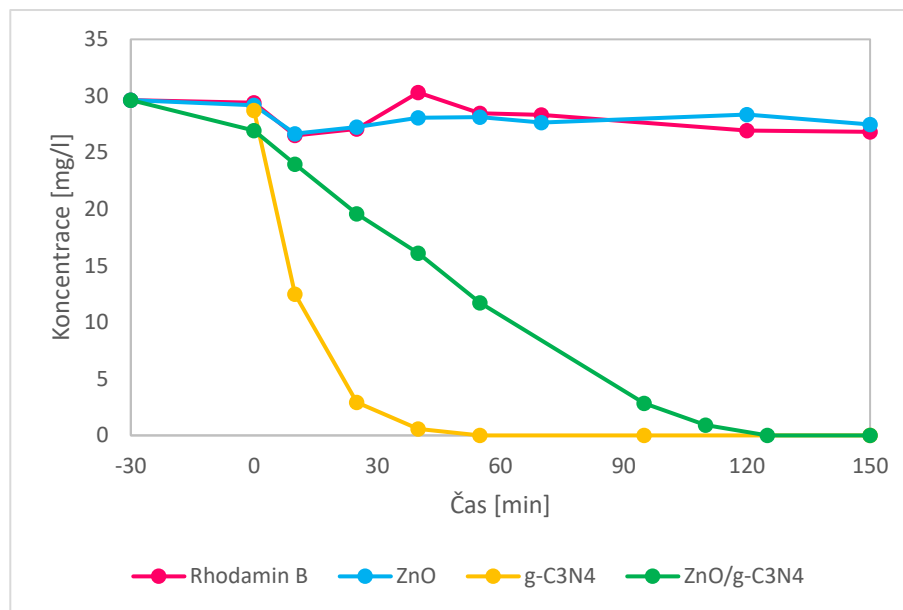
Tabulka 4: Kalibrační roztoky rhodaminu B

Číslo kalib. roztoku	V (RhB 30 mg/l) [μl]	V (dest.H ₂ O) [ml]	c (RhB) [mg/l]	A
1	50	2,95	0,5	0,124
2	100	2,9	1	0,253
3	250	2,75	2,5	0,597
4	500	2,5	5	1,158
5	750	2,25	7,5	1,705

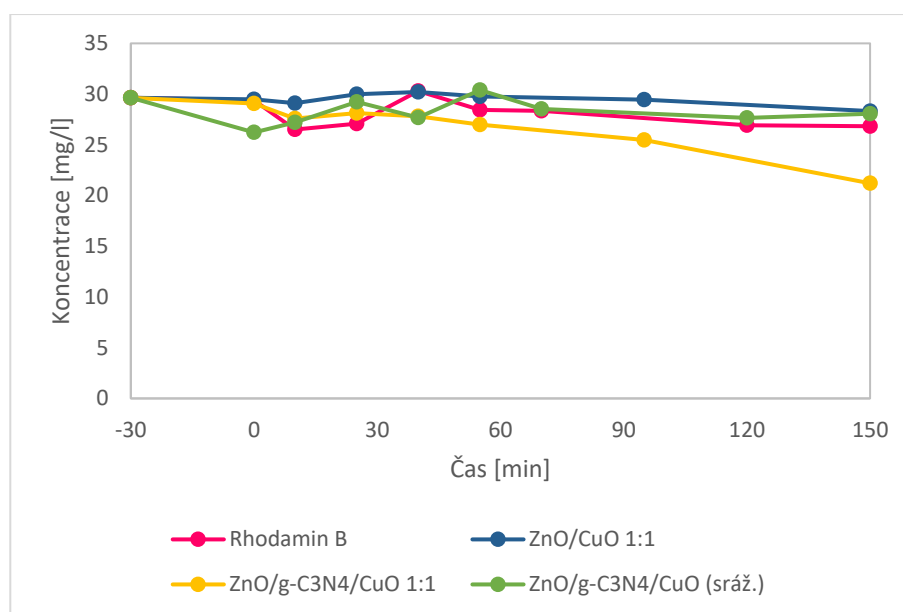


Obrázek 26: Kalibrační přímka rhodaminu B

Z hodnot absorbancí a koncentrací byla sestavena kalibrační křivka (viz. obrázek 26), která měla lineární závislost o vysoké hodnotě spolehlivosti $R^2 = 0,9998$. Z lineární závislosti byla stanovována koncentrace rhodaminu B v odebíraných vzorcích.

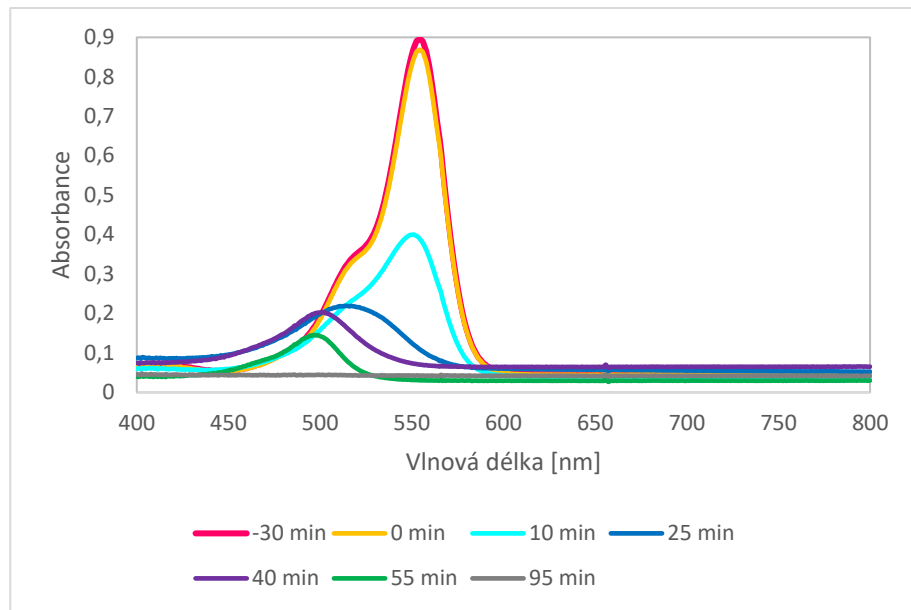


Obrázek 27: Graf změny koncentrace rhodaminu B v čase při fotokatalytickém experimentu vybraných vzorků (Rhodamin B: bez fotokatalyzátoru)



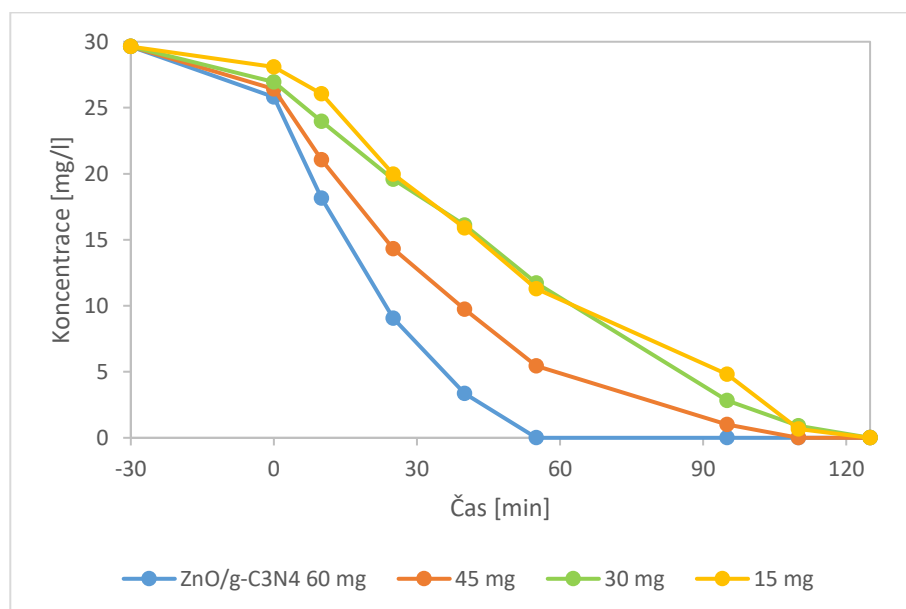
Obrázek 28: Graf změny koncentrace rhodaminu B v čase při fotokatalytickém experimentu vybraných vzorků s CuO (Rhodamin B: bez fotokatalyzátoru)

Byly provedeny fotokatalytické degradace rhodaminu B pro vybrané vzorky (viz. obrázek 27 a 28), ze vzorků byl dále vybrán vzorek ZnO/g-C₃N₄ byl dále vybrán pro zkoumání vlivu množství fotokatalyzátoru na fotokatalytické aktivitě (viz. obrázek 30).



Obrázek 29: UV VIS spektra fotokatalýzy Rhodaminu B pomocí g-C₃N₄ v čase

Na obrázku 29 jsou znázorněna spektra odebíraných vzorků v čase při fotokatalýze pomocí g-C₃N₄. Docházelo k posunu absorpčního maxima od 554 nm ke 496 nm. Podle literatury se jedná o meziprodukt fotokatalýzy rhodamin 110, který vznikl v rámci degradace a po 95 minutách byl úplně degradován.⁵²



Obrázek 30: Graf změny koncentrace rhodaminu B v čase při fotokatalytickém experimentu v závislosti na množství fotokatalyzátoru ZnO/g-C₃N₄

Při specifické reakci fotokatalytické degradace rhodaminu B projevily největší aktivitu vzorky g-C₃N₄ a ZnO/g-C₃N₄. ZnO/g-C₃N₄ byl dále vybrán pro zkoumání vlivu množství fotokatalyzátoru na fotokatalytické aktivitě, kdy se fotokatalytická aktivity zvyšovala s množstvím použitého fotokatalyzátoru, jak je znázorněno na obrázku 30. V případě kompozitů s měďnatými částicemi nedocházelo k výraznému projevení fotokatalytické aktivity. Během experimentu docházelo k výraznému zahřívání, což mohlo mít za následek negativní odezvu po přidání měďnatých částic do kompozitu.

Diskuse a závěr

Cílem této bakalářské práce byla příprava g-C₃N₄ a jeho kompozitů s fotoaktivními látkami jako je ZnO a CuO, charakterizování těchto vzorků a testování jejich fotokatalytické aktivity.

Byla syntetizována řada vzorků g-C₃N₄, ZnO, ZnO/g-C₃N₄ a ZnO/g-C₃N₄/CuO, které byly následně charakterizovány pomocí snímků skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a byla ověřena jejich struktura a morfologie. Pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS) byly stanoveny prvky nacházející se ve vzorcích, bylo potvrzeno složení vzorků. Pomocí atomové absorpční spektroskopie (AAS) byl stanovován obsah Zn a Cu. ATR-IR spektroskopie sloužila ke stanovení chemické struktury a funkčních skupin kompozitů.

Na závěr byly vzorky podrobeny fotokatalytickým experimentům degradace organického barviva rhodaminu B. Největší fotokatalytickou aktivitu při degradaci rhodaminu B projevily vzorky g-C₃N₄ a ZnO/g-C₃N₄. ZnO a CuO jsou silné absorbéry UV záření, proto není překvapením, že jejich kompozity při bílém světle méně katalyzovaly než samotný g-C₃N₄.^{53,54} Mezi důležité faktory patří například vlnová délka a intenzita použitého záření, teplota reakce, pH, přítomnost oxidačních činidel atd.⁵⁵ Při jiných reakčních podmínkách nebo fotokatalytických reakcích, zejména organických, by mohl být ZnO i CuO naopak přínosný či klíčový. Nakonec byl vybrán ZnO/g-C₃N₄ pro zkoumání vlivu množství fotokatalyzátoru na fotokatalytické aktivitě, kdy se aktivita zvyšovala s množstvím použitého fotokatalyzátoru.

Perspektivou této práce je otestovat vzorky v dalších fotokatalytických reakcích a v organické fotokatalýze. Studium fotokatalytických reakcí organických sloučenin má velký význam ve vývoji nových katalytických systémů bez použití organických rozpouštědel, optimalizaci syntéz a zlepšení ekonomické i ekologické stránky výroby těchto organických látek. Jednou takovou reakcí je selektivní oxidace benzylalkoholu na benzylaldehyd. Benzylaldehyd je důležitý meziprodukt pro výrobu různých organických sloučenin, může být dále oxidován na kyselinu benzoovou, čímž se otevírá cesta k derivátům benzoové kyseliny. Je využíván v mnoha průmyslových odvětvích a je klíčovým prekurzorem pro výrobu léčiv, vonných látek a dalších organických sloučenin.

Discussion and summary

The aim of this bachelor thesis was to prepare g-C₃N₄ and its composites with photoactive cocatalyzors such as ZnO and CuO, to characterize these samples and to test their photocatalytic activity.

A series of g-C₃N₄, ZnO, ZnO/g-C₃N₄ a ZnO/g-C₃N₄/CuO samples were synthesized and subsequently characterized using Scanning Electron Microscope (SEM) images to investigate the structure and morphology of the synthesized powder samples. Using Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), the elements present in the samples were determined and the composition of the samples was confirmed. The mass of Zn and Cu were evaluated by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). ATR-IR spectroscopy was used to show the chemical structure and functionalization.

Finally, the samples were subjected to photocatalytic experiments with degradation of the organic dye rhodamine B. Samples of g-C₃N₄ and ZnO/g-C₃N₄ showed the highest photocatalytic activity in the degradation of rhodamine B. ZnO and CuO are strong absorbers of UV radiation, so it is not surprising that their composites catalyzed less under white light than bare g-C₃N₄.^{53,54} Important factors include the wavelength and intensity of the irradiation, reaction temperature, pH, presence of oxidants, etc.⁵⁵ In other reaction conditions or different reactions, mainly photocatalytic organic reactions, ZnO and CuO could be beneficial or crucial. Finally, ZnO/g-C₃N₄ was chosen to investigate the effect of the amount of photocatalyst on the photocatalytic activity, where the activity increased with the amount of photocatalyst.

The prospect of this work is to test the samples in other photocatalytic reactions and in organic photocatalysis. The study of photocatalytic reactions of organic compounds is of great importance in the development of new catalytic systems without the use of organic solvents, optimization of syntheses, improvement of the economic and environmental aspects of the production of these organic compounds. One such reaction is the selective oxidation of benzyl alcohol to benzyl aldehyde. Benzyl aldehyde is an important intermediate for the production of various organic compounds and can be further oxidized to benzoic acid, opening way to benzoic acid derivatives. It is used in many industries and is a key precursor for the production of pharmaceuticals, fragrances and other organic compounds.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma přípravy nanomateriálu pomocí metod top-down a bottom-up (převzato a upraveno z ⁵)	13
Obrázek 2: Klasifikace nanomateriálů dle dimensionalit (převzato z ⁶).....	14
Obrázek 3: Reakce popisující mechanismus foto-Fentonova procesu (převzato z ²⁰).....	21
Obrázek 4: Rozdíl ve struktuře zakázaného pásu kovu (metal), polovodiče (semiconductor) a nevodivce (insulator) (Energy: energie, valence band: valenční pás, conduction band: vodivostní pás) (převzato z ²⁴)	22
Obrázek 5: Schéma fotokatalytického procesu v TiO ₂ (VB: valenční pás; CB: vodivostní pás; hv: ozáření; Eg: zakázaný pás) (převzato z ²⁵).....	23
Obrázek 6a-d: Schéma typů polovodičových binárních kompozitů ve fotokatalýze podle vzájemné polohy VB a CB (převzato z ²⁹)	24
Obrázek 7: Schéma přípravy g-C ₃ N ₄ tepelnou kondenzací kyanamidu, dikyanamidu, melaminu, močoviny a thiomčoviny (převzato z ³⁹).....	29
Obrázek 8: Vzhled g-C ₃ N ₄ : a) před pomletím b) po pomletí	29
Obrázek 9: Struktura g-C ₃ N ₄ tvořená: a) triazinovými kruhy b) tri-s-triazinovými kruhy (převzato z ⁴⁶).....	30
Obrázek 10: Fotografie syntetizovaných vzorků: (a)ZnO-A (b)ZnO-C (c)g-C ₃ N ₄ (d)ZnO/g C ₃ N ₄	33
Obrázek 11: Fotografie syntetizovaných vzorků: (a)ZnO (b)ZnO/CuO (c)ZnO/g-C ₃ N ₄ (d) ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO	34
Obrázek 12: Fotografie syntetizovaného vzorku ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO (sráž.)	35
Obrázek 13: SEM snímky: (a) ZnO-A, (b) ZnO-C, (c) g-C ₃ N ₄ , (d) ZnO/g-C ₃ N ₄	37
Obrázek 14: SEM snímky g-C ₃ N ₄	37
Obrázek 15: SEM snímky ZnO/g-C ₃ N ₄	38
Obrázek 16: EDS analýza ZnO/g-C ₃ N ₄	38
Obrázek 17: SEM snímky ZnO/CuO 1:1	39
Obrázek 18: EDS analýza ZnO/CuO 1:1	39

Obrázek 19: SEM snímky ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO 1:1	40
Obrázek 20: EDS analýza ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO 1:1	40
Obrázek 21: SEM snímky ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO (sráž.)	41
Obrázek 22: EDS analýza ZnO/g-C ₃ N ₄ /CuO (sráž.)	41
Obrázek 23: ATR-IR spektra g-C ₃ N ₄ před a po kalcinaci	43
Obrázek 24: ATR-IR spektra syntetizovaných vzorků	44
Obrázek 25: ATR-IR spektra ZnO a ZnO/CuO 1:1	44
Obrázek 26: Kalibrační přímka rhodaminu B	46
Obrázek 27: Graf změny koncentrace rhodaminu B v čase při fotokatalytickém experimentu vybraných vzorků (Rhodamin B: bez fotokatalyzátoru)	47
Obrázek 28: Graf změny koncentrace rhodaminu B v čase při fotokatalytickém experimentu vybraných vzorků s CuO (Rhodamin B: bez fotokatalyzátoru)	47
Obrázek 29: UV VIS spektra fotokatalýzy Rhodaminu B pomocí g-C ₃ N ₄ v čase	48
Obrázek 30: Graf změny koncentrace rhodaminu B v čase při fotokatalytickém experimentu v závislosti na množství fotokatalyzátoru ZnO/g-C ₃ N ₄	48

Seznam tabulek

Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií a výrobců	31
Tabulka 2: Seznam přístrojové vybavení, výrobců a typů	32
Tabulka 3: Hmotnostní obsah Zn a Cu ve vzorcích stanovený pomocí AAS	42
Tabulka 4: Kalibrační roztoky rhodaminu B	46

Seznam literatury

1. Serpone, N. & Emeline, A. V. Semiconductor Photocatalysis — Past, Present, and Future Outlook. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 673–677 (2012).
2. Hassaan, M. A. *et al.* Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. *Top. Curr. Chem. Cham* **381**, 31 (2023).
3. Mekuye, B. & Abera, B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Sel.* **4**, 486–501 (2023).
4. El-Khawaga, A. M., Zidan, A. & El-Mageed, A. I. A. A. Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review. *J. Mol. Struct.* **1281**, 135148 (2023).
5. Huston, M., DeBella, M., DiBella, M. & Gupta, A. Green Synthesis of Nanomaterials. *Nanomaterials* **11**, 2130 (2021).
6. Poh, T. Y. *et al.* Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives. *Part. Fibre Toxicol.* **15**, 46 (2018).
7. Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A. & Bukhari, A. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chem. Lett. Rev.* **13**, 223–245 (2020).
8. Baig, N., Kammakakam, I. & Falath, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater. Adv.* **2**, 1821–1871 (2021).
9. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. & Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2003).
10. Wu, Q., Miao, W., Zhang, Y., Gao, H. & Hui, D. Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnol. Rev.* **9**, 259–273 (2020).
11. Navya, P. N. & Daima, H. K. Rational engineering of physicochemical properties of nanomaterials for biomedical applications with nanotoxicological perspectives. *Nano Converg.* **3**, 1 (2016).
12. Chai, Z., Childress, A. & Busnaina, A. A. Directed Assembly of Nanomaterials for Making Nanoscale Devices and Structures: Mechanisms and Applications. *ACS Nano* **16**, 17641–17686 (2022).

13. Paramasivam, G. *et al.* Nanomaterials: Synthesis and Applications in Theranostics. *Nanomaterials* **11**, 3228 (2021).
14. Attar, S. R. & Kamble, S. B. Recent advances in nanoparticles towards sustainability and their application in organic transformations in aqueous media. *Nanoscale* **14**, 16761–16786 (2022).
15. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac200779030293/html>.
16. Kamat, P. V. Unsung Heroes of Energy Research. *ACS Energy Lett.* **3**, 1394–1395 (2018).
17. Coronado, J. M. A Historical Introduction to Photocatalysis. in *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (eds. Coronado, J. M., Fresno, F., Hernández-Alonso, M. D. & Portela, R.) 1–4 (Springer, London, 2013).
18. Ibhaddon, A. O. & Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **3**, 189–218 (2013).
19. Devi, M., Praharaj, S. & Rout, D. 20 - Industrial problems and solution towards visible light photocatalysis. in *Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis* (eds. Nayak, A. K. & Sahu, N. K.) 535–567 (Elsevier, 2022).
20. O’Dowd, K. & Pillai, S. C. Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *J. Environ. Chem. Eng.* **8**, 104063 (2020).
21. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Jr. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
22. Mohapatra, L., Cheon, D. & Yoo, S. H. Carbon-Based Nanomaterials for Catalytic Wastewater Treatment: A Review. *Molecules* **28**, 1805 (2023).
23. Zhao, Y. *et al.* Classification and catalytic mechanisms of heterojunction photocatalysts and the application of titanium dioxide (TiO₂)-based heterojunctions in environmental remediation. *J. Environ. Chem. Eng.* **10**, 108077 (2022).
24. Morab, S., Sundaram, M. M. & Pivrikas, A. Review on Charge Carrier Transport in Inorganic and Organic Semiconductors. *Coatings* **13**, 1657 (2023).
25. He, J., Kumar, A., Khan, M. & Lo, I. M. C. Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals- and carbon nanomaterials-TiO₂ composites to challenges of water characteristics and strategic solutions. *Sci. Total Environ.* **758**, 143953 (2021).

26. Ismael, M. A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis. *J. Alloys Compd.* **846**, 156446 (2020).
27. Guan, S. *et al.* Oxygen vacancies induced band gap narrowing for efficient visible-light response in carbon-doped TiO₂. *Sci. Rep.* **13**, 14105 (2023).
28. Xiao, J., Hisatomi, T. & Domen, K. Narrow-Band-Gap Particulate Photocatalysts for One-Step-Excitation Overall Water Splitting. *Acc. Chem. Res.* **56**, 878–888 (2023).
29. Chen, X. *et al.* Two-Dimensional ZnS/SnS₂ Heterojunction as a Direct Z-Scheme Photocatalyst for Overall Water Splitting: A DFT Study. *Materials* **15**, 3786 (2022).
30. Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L. & Sim, L. C. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **27**, 2522–2565 (2020).
31. He, X., Kai, T. & Ding, P. Heterojunction photocatalysts for degradation of the tetracycline antibiotic: a review. *Environ. Chem. Lett.* **19**, 4563–4601 (2021).
32. Li, X. *et al.* Recent Progress in Metal Oxide-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction to Solar Fuels: A Review. *Molecules* **28**, 1653 (2023).
33. Navalón, S., Dhakshinamoorthy, A., Álvaro, M., Ferrer, B. & García, H. Metal–Organic Frameworks as Photocatalysts for Solar-Driven Overall Water Splitting. *Chem. Rev.* **123**, 445–490 (2023).
34. Xu, D., Hai, Y., Zhang, X., Zhang, S. & He, R. Bi₂O₃ cocatalyst improving photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* **400**, 530–536 (2017).
35. Chen, S. *et al.* A Facile Approach to Prepare Black TiO₂ with Oxygen Vacancy for Enhancing Photocatalytic Activity. *Nanomaterials* **8**, 245 (2018).
36. Islam, Md. T. *et al.* Sucrose-Mediated Fast Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. *ACS Omega* **4**, 6560–6572 (2019).
37. Fernández-Catalá, J. *et al.* g-C₃N₄-Based Direct Z-Scheme Photocatalysts for Environmental Applications. *Catalysts* **12**, 1137 (2022).
38. Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A. & Xie, J. Graphene in Photocatalysis: A Review. *Small* **12**, 6640–6696 (2016).

39. Dong, J. *et al.* g-C₃N₄: Properties, Pore Modifications, and Photocatalytic Applications. *Nanomaterials* **12**, 121 (2021).
40. Wang, Y., Wang, X., Antonietti, M. & Zhang, Y. Facile One-Pot Synthesis of Nanoporous Carbon Nitride Solids by Using Soft Templates. *ChemSusChem* **3**, 435–439 (2010).
41. Ji, H., Chang, F., Hu, X., Qin, W. & Shen, J. Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol over g-C₃N₄ under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* **218**, 183–190 (2013).
42. Yan, S. C., Li, Z. S. & Zou, Z. G. Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir* **25**, 10397–10401 (2009).
43. Zhang, Y., Liu, J., Wu, G. & Chen, W. Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production. *Nanoscale* **4**, 5300–5303 (2012).
44. Zhang, G., Zhang, J., Zhang, M. & Wang, X. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. *J. Mater. Chem.* **22**, 8083–8091 (2012).
45. Zhou, Z., Zhang, Y., Shen, Y., Liu, S. & Zhang, Y. Molecular engineering of polymeric carbon nitride: advancing applications from photocatalysis to biosensing and more. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 2298–2321 (2018).
46. Gu, Z. *et al.* Recent Advances in g-C₃N₄-Based Photocatalysts for NO_x Removal. *Catalysts* **13**, 192 (2023).
47. Jiang, X. *et al.* Solvent-free aerobic photocatalytic oxidation of alcohols to aldehydes over ZnO/C₃N₄. *Green Chem.* **24**, 7652–7660 (2022).
48. Mahajan, P., Singh, A. & Arya, S. Improved performance of solution processed organic solar cells with an additive layer of sol-gel synthesized ZnO/CuO core/shell nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **814**, 152292 (2020).
49. Narkbuakaew, T. & Sujaridworakun, P. Synthesis of Tri-S-Triazine Based g-C₃N₄ Photocatalyst for Cationic Rhodamine B Degradation under Visible Light. *Top. Catal.* **63**, 1086–1096 (2020).

50. Aghaei, M., Sajjadi, S. & Keihan, A. H. Sono-coprecipitation synthesis of ZnO/CuO nanophotocatalyst for removal of parathion from wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **27**, 11541–11553 (2020).
51. Rahmani, S. A., Meidianto, A., Amal, M. I., Wismogroho, A. S. & Widayatno, W. B. Characterization of dross and its recovery by sulphuric acid leaching. *J. Phys. Conf. Ser.* **985**, 012033 (2018).
52. Jakimińska, A., Pawlicki, M. & Macyk, W. Photocatalytic transformation of Rhodamine B to Rhodamine-110 – The mechanism revisited. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **433**, 114176 (2022).
53. Pudukudy, M. & Yaakob, Z. Facile Synthesis of Quasi Spherical ZnO Nanoparticles with Excellent Photocatalytic Activity. *J. Clust. Sci.* **26**, 1187–1201 (2015).
54. Renuga, D., Jeyasundari, J., Athithan, A. S. S. & Jacob, Y. B. A. Synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using Brassica oleracea var. italic extract for its antifungal application. *Mater. Res. Express* **7**, 045007 (2020).
55. Reza, K. M., Kurny, A. & Gulshan, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl. Water Sci.* **7**, 1569–1578 (2017).