



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

**JIHOMORAVSKÝ LIGNIT JAKO ZDROJ UHLÍKOVÝCH
NANOČÁSTIC**

SOUTH-MORAVIAN LIGNITE AS A SOURCE OF CARBON NANOPARTICLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Miroslava Drozdová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1606/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Miroslava Drozdová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.**

Název diplomové práce:

Jihomoravský lignit jako zdroj uhlíkových nanočástic

Zadání diplomové práce:

1. Provést rešerši na téma uhlí jako zdroj uhlíkových nanočástic. Přitom se seznámit se základními poznatky o jihomoravském lignitu.
2. Na základě rešerše a dosavadních zkušeností navrhnout laboratorní postupy izolace nanočástic z jihomoravského lignitu. Zaměřit se na ekologicky šetrné neboli tzv. zelené postupy.
3. Ověřit navržené postupy, zjistit jejich výtěžnost, provést charakterizaci získaných částic.
4. Zhodnotit možnosti využití jihomoravského lignitu jako zdroje uhlíkových nanočástic pro účely laboratorní i větších měřítek; vytyčit případné další směry bádání v dané oblasti.

Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

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

Bc. Miroslava Drozdová
student(ka)

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou izolace uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu pomocí „zelené“ – ekologicky šetrné metody. Tato metoda spočívá v mechano-chemicko-termickém namáhání lignitu pomocí ultrazvuku, peroxidu vodíku a zvýšené teploty. Cílem práce je vypracovat rešerši na téma uhlí jako zdroj uhlíkových nanočástic a na základě této rešerše navrhnout postupy izolace nanočástic z jihomoravského lignitu pomocí ekologicky šetrných postupů. Pomocí navržených postupů byly získány částice s uhlíkovým základem a naoxidovaným povrchem. Z výsledků lze usuzovat, že jihomoravský lignit lze využít pro přípravu uhlíkových nanočástic. Postup však bude nutné dále upravit a také optimalizovat přečištění získaných částic.

ABSTRACT

This Master's thesis deals with isolating carbon nanoparticles from South Moravian lignite using "green" – environmentally friendly methods. This method consists of mechanical-chemical-thermal stressing of lignite using ultrasound, hydrogen peroxide and high temperatures. This work aims to develop recommendations on coal as a source of carbon nanoparticles and based on these recommendations, to design procedures for isolating nanoparticles from South Moravian lignite using environmentally friendly methods. The identified procedures were designed to meet carbon-based particles with an oxidized surface. From the results we can deduct that it is possible to use South Moravian lignite for the preparation of carbon nanoparticles. However, it will be necessary to modify the process further and also to optimize the purification of the obtained particles.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lignit, uhlíkové nanočástice, uhlíkové kvantové tečky, ultrazvuk, sonikace, peroxid vodíku

KEYWORDS

Lignite, carbon nanoparticles, carbon quantum dots, ultrasound, sonication, hydrogen peroxide

DROZDOVÁ, Miroslava. Jihomoravský lignit jako zdroj uhlíkových nanočástic [online]. Brno, 2021 [cit. 2020-10-01]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131362>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Miloslav Pekař.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Bc. Miroslava Drozdová

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Miloslavu Pekařovi, CSc., za jeho odborné vedení a rady. Dále bych chtěla poděkovat všem podílejícím se na měřeních mých vzorků: Ing. Jiřímu Másilkovi Ph.D. (XRD), doc. Ing. Filipu Mravcovi Ph.D. (fluorescence), Ing. Vojtěchu Enevovi Ph.D. (Raman, IČ), doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. (XPS) a Ing. Monice Trudičové (SEM). Poděkování patří také paní laborantkám Sylvě Mihočové a Leoně Kubíkové, které mi vždy vyšli vstříc. Nemenší dík patří také přítelkyni Lence, která mě po celou dobu podporovala a rodině, která mi studium umožnila. Zvláštní poděkování patří také mému bratřovi, který mi pomáhal s grafickou stránkou diplomové práce.

OBSAH

ABSTRAKT	3
ABSTRACT	3
KLÍČOVÁ SLOVA	3
KEYWORDS	3
PROHLÁŠENÍ	4
PODĚKOVÁNÍ	4
OBSAH	5
ÚVOD	8
1 TEORETICKÁ ČÁST	9
1.1 Uhlí	9
1.1.1 Fyzikální vlastnosti uhlí	10
1.1.2 Chemická struktura uhlí	12
1.2 Uhlíkové nanomateriály	12
1.3 Uhlíkové kvantové tečky	13
1.4 Syntéza uhlíkových teček z uhlí a z uhlí odvozených materiálů	14
1.4.1 Hydrotermální a solvotermální syntéza	14
1.4.2 Elektrochemická oxidace	16
1.4.3 Fyzikální exfoliace	17
1.4.4 Ovlivnění mikrostruktury a vlastností CD metodou přípravy	18
1.5 Mechanismus tvoření CDs	19
1.6 Jodometrie	20
1.6.1 Standardizace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	21
1.6.2 Příprava a standardizace roztoku jodu	21
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	22
2.1 Systematické zkoumání grafenových vrstev v subbituminózním uhlí	22
2.2 Snadná a zelená metoda přípravy fluorescenčních uhlíkových teček na bázi uhlí s fotokatalytickou aktivitou	22
2.3 Zelená příprava fluorescenčních grafenových kvantových teček s vysokým výtěžkem pomocí mírné oxidace uhelné dehtové smoly	22
2.4 Příprava uhlíkových kvantových teček z Pensylvánského antracitu a hnědého uhlí z Kentucky	23
2.5 Srovnávací studie metod přípravy a vlastností uhlíkových nanočástic na bázi uhlí	24
2.6 Modré fluorescenční biokompatibilní uhlíkové tečky z uhlí nízké kvality	25
2.7 Uhlíkové nanočástice z laktózy a jedlé sody	26
2.8 Snadná a efektivní výroba laditelných uhlíkových kvantových teček z antracitu	26

2.9	Uhlíkové tečky z lignitu jako nový fluorescenční senzor s vysokou selektivitou a citlivostí pro detekci Cu^{2+} iontů.....	27
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	29
3.1	Chemikálie.....	29
3.2	Lignit.....	29
3.3	Přístroje.....	29
3.4	Pracovní postup.....	29
3.4.1	Zopakování pokusů z bakalářské práce.....	30
3.4.2	Jodometrické stanovení koncentrace peroxidu vodíku při vaření lignitu.....	31
3.4.3	Postupné přidávání peroxidu vodíku při vaření lignitu.....	32
3.4.4	Vzorky chlazené ledem.....	33
3.4.5	Neuskutečněné myšlenky a nepovedené pokusy.....	34
3.4.6	Sonikace a vaření – vzorky 60APLV, 60NPLV a slepý.....	35
3.4.7	Příprava většího množství.....	37
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	40
4.1	Sonikace vzorků.....	40
4.2	Vzhled vzorků.....	40
4.3	Výtěžky vzorků.....	41
4.4	XRD.....	41
4.5	UV-VIS spektrofotometrie.....	42
4.6	Fluorescenční analýza.....	44
4.7	Infračervená spektroskopie.....	50
4.8	Ramanova spektroskopie.....	53
4.9	XPS.....	55
4.10	Rastrovací elektronový mikroskop – SEM.....	60
4.11	Elektronový mikroskop – SEM-EDS.....	63
5	ZÁVĚR.....	64
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	66
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	70
8	PŘÍLOHY.....	72
8.1	Příloha 1 – Systematické zkoumání grafenových vrstev v subbituminózním uhlí.....	72
8.1.1	Chemikálie a pomůcky.....	72
8.1.2	Postup.....	72
8.1.3	Výsledky.....	72
8.2	Příloha 2 – Snadná a zelená metoda přípravy fluorescenčních uhlíkových teček na bázi uhlí s fotokatalytickou aktivitou.....	74
8.2.1	Chemikálie a pomůcky.....	74

8.2.2	Postup	74
8.2.3	Výsledky.....	74
8.3	Příloha 3 – Zelená příprava fluorescenčních grafenových kvantových teček s vysokým výtěžkem pomocí mírné oxidace uhelné dehtové smoly.....	76
8.3.1	Chemikálie a pomůcky	76
8.3.2	Postup	76
8.3.3	Výsledky.....	76
8.4	Příloha 4 – Příprava uhlíkových kvantových teček z Pensylvánského antracitu a hnědého uhlí z Kentucky	78
8.4.1	Chemikálie a pomůcky	78
8.4.2	Postup	78
8.4.3	Výsledky.....	78
8.5	Příloha 5 – Srovnávací studie metod přípravy a vlastností uhlíkových nanočástic na bázi uhlí ..	82
8.5.1	Chemikálie a pomůcky	82
8.5.2	Postup	82
8.5.3	Výsledky.....	83
8.6	Příloha 6 – Modré fluorescenční biokompatibilní uhlíkové tečky z uhlí nízké kvality	86
8.6.1	Chemikálie a pomůcky	86
8.6.2	Postup	86
8.6.3	Výsledky.....	86
8.7	Příloha 7 – Uhlíkové nanočástice z laktózy a jedlé sody.....	91
8.7.1	Chemikálie a pomůcky	91
8.7.2	Postup.....	91
8.7.3	Výsledky.....	91
8.8	Příloha 8 – Snadná a efektivní výroba laditelných uhlíkových kvantových teček z antracitu .	93
8.8.1	Chemikálie a pomůcky	93
8.8.2	Postup	93
8.8.3	Výsledky.....	93
8.9	Příloha 9 – Uhlíkové tečky z lignitu jako nový fluorescenční senzor s vysokou selektivitou a citlivostí pro detekci Cu ²⁺ iontů	95
8.9.1	Postup	95
8.9.2	Výsledky.....	95

ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá metodami izolace uhlíkových nanočástic z uhelných matric, převážně těch slabě prouhelněných jako je lignit. Značný důraz je kladen na to, aby uhlíkové nanočástice byly izolovány pomocí „zelené“ ekologicky šetrné metody. Diplomová práce přímo navazuje na předchozí bakalářskou práci s názvem Izolace uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu, která byla obhájena v roce 2019.

Díky svým výjimečným fyzikálním, chemickým a biologickým vlastnostem přitahují uhlíkové nanomateriály stále větší pozornost. Jejich vlastnosti je dělají slibnými kandidáty pro transformaci nejrůznějších aplikací. Většina obvyklých technik syntézy uhlíkových nanočástic však používá drahé uhlíkové suroviny, jako jsou například uhlovodíky a grafit. To však vede k vysokým výrobním nákladům. Uhlí nebo dokonce lignit, který je hojným levným přírodním zdrojem, je nyní považován za dostupnou alternativu pro efektivní vytváření uhlíkových nanomateriálů, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, nanoválna, nanočástice, grafen, grafen oxid, kvantové nebo uhlíkové tečky. I přestože je vyvíjena spousta výrobních strategií, stále je velkovýroba ekologicky šetrných uhlíkových nanomateriálů při nízkých nákladech velkou výzvou [1].

Tradiční top-down postupy pro přípravu uhlíkových částic využívají řadu toxických a těkavých organických rozpouštědel nebo naopak mohou vyžadovat katalyzátory pro kondenzační reakce a organické prekurzory, které není jednoduché získat. V průmyslovém měřítku jsou také často používána silná oxidační činidla jako je kyselina dusičná, kyselina sírová nebo manganistan draselný. Tato velmi reaktivní činidla však brání produkci vysoce kvalitních uhlíkových kvantových teček, neboť je velmi obtížné odstranění nadbytku oxidačních činidel i anorganických solí, které jsou ve vzorcích vytvořeny během následné neutralizační fáze, kdy je přidávána báze. Navíc reakce silných oxidačních činidel bývají často doprovázeny uvolňováním vysoce toxických plynů. Proto je nutné vyvinout snadné ekologicky nenáročné postupy pro produkci uhlíkových nanomateriálů [2].

I přes své neideální vlastnosti, rozličné chemické a fyzikální vlastnosti, jako jsou například vysoký obsah síry a dalších prvkových příměsí, vysoká vlhkost a obsah těkavých látek, se uhlí a uhelné prekurzory ukazují jako slibné výchozí látky pro izolaci uhlíkových částic. Podle některých studií jsou lepší uhlíkové kvantové tečky získávány právě ze slabě prouhelněného hnědého uhlí a lignitu než z uhlí černého antracitového. Nachází se tak praktické využití pro uhelné matrice, které jsou kvůli výše zmiňovaným vlastnostem nevhodné například ke spalování a aplikacím, kde je vyžadováno uhlí vysoké kvality.

Mezi „zelené“ metody přípravy uhlíkových nanočástic z uhelné matrice patří například top-down mokrá chemická metoda využívající ultrazvuk. Kde je jako oxidační činidlo používán peroxid vodíku. Tato metoda překonává nedostatky předešlých metod, při kterých byla uhelná matrice namáhána mnoho hodin při vysokých teplotách silnými oxidačními činidly, jako jsou kyselina sírová nebo dusičná. Peroxid vodíku je k životnímu prostředí mnohem šetrnější než zmiňované kyseliny a doba namáhání při použití ultrazvuku byla také výrazně zkrácena. Navíc nedochází k velkým problémům při přečištění vzorku, kdy by bylo nutné odstraňovat zbytky kyselin, bází nebo solí. Touto technikou lze získat uhlíkové kvantové tečky vykazující téměř rovnocenné optické vlastnosti jako uhlíkové kvantové tečky získané syntetickými cestami [3].

Tato diplomová práce pojednává o hledání takové „zelené“ metody, která by mohla vést k izolování uhlíkových nanočástic z lignitu, nedalekého lignitového dolu Mír v Mikulčicích. Jsou zde kombinovány postupy mechano-chemicko-termického namáhání lignitu pomocí ultrazvuku a peroxidu vodíku.

1 TEORETICKÁ ČÁST

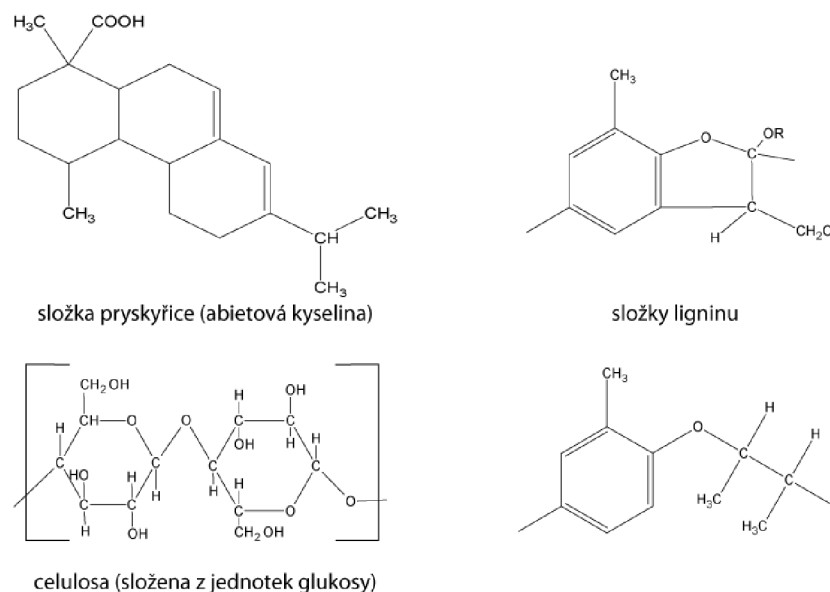
Teoretická část diplomové práce je zaměřena nejprve na charakteristiku uhlí (jeho fyzikální a chemické vlastnosti), protože málo prouhelněné uhlí (lignit) je výchozím materiálem pro pokusy v experimentální části. Dále se teoretická část zabývá uhlíkovými nanomateriály, které lze z uhelných matric izolovat, a uhlíkovými kvantovými tečkami. Pozornost je také věnována různým způsobům izolace uhlíkových nanočástic a mechanismu jejich tvorby při „zelené“ metodě jejich výroby – působením peroxidu vodíku. Teoretickou část uzavírá jodometrické stanovení koncentrace peroxidu vodíku

1.1 Uhlí

Uhlí je nejhojnějším a široce distribuovaným fosilním palivem na Zemi [4]. Jedná se o heterogenní materiál s trojrozměrnou sítí. Skládá se z aromatických a hydroaromatických jednotek spojených krátkými alifatickými a etherovými vazbami [1]. Můstkové vazby a makromolekulární struktura mají lokalizované π elektrony a obsahují vysokou koncentraci různých funkčních skupin a visících vazeb [4]. Nanometrové krystalické oblasti nebo shluky s sp^2 uhlíkovými alotropy závisí na stupni zuhelnatění. Koncentrace uhlíku stoupá ze 70 % hmotnostních v lignitu na 75 a 85 % hmotnostních v subbituminózním a bituminózním uhlí a dosahuje 94 % hmotnostních v antracitech. Uhlí je navíc nízkonákladovým zdrojem s bohatým výskytem v přírodě. Tyto výhody dělají z uhlí slibný zdroj uhlíku pro přípravu nanomateriálů [1]. Je potvrzeno, že více než 95 % uhlí je organická hmota složená převážně z uhlíku, vodíku a kyslíku. Různými nečistotami ve stopovém množství jsou hliník, křemík, vápník, draslík, železo, hořčík, kobalt, mangan, nikl a měď. Uhlí obsahuje také síru, fosfor, fluor, chlor a arsen, jež spalováním oxidují a dochází k vytváření toxického plynu a kouře. Tepelným a katalytickým zpracováním lze ale uhlí přeměnit na různá paliva a chemické produkty včetně koksu, uhelného asfaltu, uhelného dehtu, aktivního uhlí, kapalného paliva, methanolu atd. [4].

Uhlí vzniklo převážně z rostlinných zbytků nahromaděných v oblastech mírného pásma ve vodních tocích, jezerech, mořských zálivech a lagunách. Zde postupným zaplňováním vznikaly bažiny, které v některých geologických obdobích pokrývala další vegetace. K tvorbě organických sedimentů přispíval i plankton a odumřelé zbytky živočichů. Hmotnost organického uhlíku na Zemi je odhadována na $6,4 \cdot 10^{15}$ tun, z čehož na uhlík v sedimentech připadá $5 \cdot 10^{15}$ tun a na ostatní horniny $1,4 \cdot 10^{15}$ tun. Geologické zásoby uhlí na Zemi oceňované u černého uhlí do hloubky 1 200 m a u hnědého uhlí do hloubky 800 m jsou hodnoceny na $15 \cdot 10^{12}$ tun. V zásobách tuhých kaustobiolitů (uhlí) je uloženo asi 90 % fosilní energie, zatímco na kapalné a plynné kaustobiolity připadá pouze zbylých 10 % [5].

Protože k utváření uhlí docházelo značně různorodým procesem, jsou vytvořena uhlí značně odlišná a to makroskopicky, mikroskopicky i svým chemickým složením. Z hlediska chemie uhlí jsou podstatné rozdíly ve složení rostlinných těl, která přispěla k materiálovému utváření uhlí v jednotlivých geologických obdobích. Ve většině prostředí byl rostlinný materiál ve styku s atmosférou, tudíž přístupný jak oxidaci, tak i působení bakterií a hub, jimž podléhaly rostlinné tuky, vosky a pryskyřice. Hlavními složkami jsou uhlovodíky (cukry, škrob, celulóza), lignin, bílkoviny, pryskyřice, tuky a vosky. Obrázek 1 uvádí strukturální vzorce některých známých základních stavebních jednotek celulosy, ligninu a pryskyřice [5].



Obrázek 1: Stavěbní jednotky a složky základních rostlinných materiálů, převzato z [5]

1.1.1 Fyzikální vlastnosti uhlí

Stanovení fyzikálních vlastností je důležité pro popis uhlí. Mezi nejdůležitější vlastnosti patří obsah vody, popis porézní struktury, hustota, tvrdost, melitelnost, mechanické a tepelně-fyzikální vlastnosti. O těchto vlastnostech lignitu je pojednáváno v následující odstavcích.

1.1.1.1 Formy vody, její vliv na vlastnosti uhlí

Každé tuhé palivo obsahuje vodu. Ta je nehořlavou, a proto nežádoucí, složkou paliva, která snižuje jeho hodnotu. Podle prouhelnění obsahují tuhá paliva 1 až 60 % vody. Původ vody souvisí jak s geologickými poměry utváření uhelného ložiska, tak s pozdějším přímým stykem s vodou. Voda je v tuhých palivech vázána různými způsoby. Analyticky se nestanovuje pouze její malá část, hydrátová voda, vázaná na popeloviny a voda konstituční, chemicky vázaná na hořlavinu se analyticky. Přimíšenou vodu lze od paliva oddělit odkapáváním, filtrací nebo odstředěním. Zbývající voda je označována jako veškerá voda a dělí se na hrubou, hygroskopickou a okludovanou vodu. Zejména hnědá uhlí obsahují v těžkém stavu značné množství vody. Skladováním na vzduchu se voda vypařuje a současně dochází k rozpadu uhlí v důsledku změn fyzikálních vlastností uhlí. Tyto změny mají význam zejména pro dopravu a skladování uhlí. Obsah vody ovlivňuje i samozápalnost uhlí. Bylo prokázáno, že smáčením suchého nebo částečně vysušeného uhlí se vyvíjí smáčecí teplo v závislosti na typu a složení uhlí. Významný je vliv obsahu vody na objemovou hmotnost (sypnou hmotnost) dispersí uhelných zrn, který se uplatňuje zejména v procesech karbonizace uhlí [5].

1.1.1.2 Porézní textura uhlí

Textura uhlí je složitý porézní systém podobný molekulárním sítům. Některé molekuly mohou texturu proniknout, u velkých je to však vyloučeno. Při difúzi plynů uhlím uhraje důležitou úlohu teplota. Porézní texturu lze všeobecně charakterizovat vnitřním povrchem a velikostí pórů. Vnitřní povrch a jeho přístupnost pro reaktanty má určující účinek na rychlost reakcí jako je zplynění, spalování, zkapalňování nebo rozpouštění. Charakter reakčních produktů nicméně závisí na porozitě nebo vnitřním povrchu uhlí. Metodou pro učení měrného povrchu tuhých porézních látek je BET (Brunauer, Emmett a Teller) metoda absorpce plynů. Většina vnitřního povrchu uhlí je tvořena velmi jemnými póry. Plocha povrchu makropórů bývá měřena rtuťovou porozimetrií. Distribuce pórů podle velikosti a rezultující porozita se mění se stupněm prouhelnění. „Otevřená struktura“ nízkoprouhelněných uhlí má vysokou porozitu,

„kapalná struktura“ má nízkou porozitu a „antracitická struktura“ má opět vysokou porozitu. V „otevřené struktuře“ nízkoprouhelněných uhlí s méně než 75 % uhlíku je porozita tvořena prvořadě makropóry. U uhlí s obsahem uhlíku 76 až 84 % je přibližně 80 % celkového objemu pórů tvořeno mikropóry a mezopóry. V „aromatické struktuře“ vysokoprouhelněných uhlí je porozita tvořena především mikropóry [5].

1.1.1.3 Hustota

Základním fyzikálním parametrem charakterizujícím stavbu organické uhelné hmoty (hořlaviny) je hustota. Je ovšem třeba rozlišovat zdánlivou a skutečnou hustotu uhlí. Zdánlivá hustota je poměrem hmotnosti uhlí k jeho zdánlivému objemu, zatímco skutečná hustota je poměrem hmotnosti uhlí k jeho skutečnému objemu. Jak zdánlivá, tak skutečná hustota uhlí závisí na obsahu vody, obsahu popelovin, macerálovém složení a stupni prouhelnění. Metoda laboratorního stanovení zdánlivé hustoty uhlí (i koksů) je založena na stanovení hmotnosti standardní navážky vzorku o zrnitosti 10–30 mm a na změření jeho objemu vážením na vzduchu a ve vodě. Stanovení skutečné hustoty tuhých paliv (uhlí, koksů, hořlavých břidlic aj.) je prováděno pyknometricky s použitím metanolu podle standardního postupu ze vzorků třídy pod 0,06 mm. Exaktní stanovení skutečné hustoty uhlí je prováděno heliem. Je totiž předpokládáno, že jednoatomové helium proniká do všech pórů v uhlí. Měření hustoty je podmínkou pro hodnocení porézní textury tuhých paliv. Hodnoty hustoty a odvozených parametrů v korelaci s parametry prouhelnění, macerálového složení a chemické struktury jsou klíčem k popisu textury a struktury tuhých paliv [5].

1.1.1.4 Tepelně-fyzikální vlastnosti

Tepelně-fyzikální vlastnosti uhlí ovlivňují jeho chování při využití, a to zejména při termických procesech konverze uhlí. Měrné teplo vyjadřuje schopnost jednotlivých uhlí vázat tepelnou energii. Čistý uhlík v modifikaci grafitu má měrné teplo $0,167 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, u uhlí je měrné teplo ovlivněno přítomností vody, minerálních složek i organogenních prvků (H, N, S, O) v hořlavině [5].

Tepelná vodivost vyjadřuje schopnost uhlí vést teplo. Černá uhlí, antracity i koksy patří do skupiny polovodičů. Hodnoty tepelné vodivosti u černých uhlí leží v rozmezí $0,14 - 0,25 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, u antracitu $0,18 - 0,32 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, u koksů $0,6 - 1,2 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ při $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Hnědá uhlí, rezultující polokoksy a prachová uhlí jsou horšími vodiči tepla. Hodnoty tepelné vodivosti se u nich pohybují na rozhraní polovodičů a izolantů ($0,028 - 0,108 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). U všech uhlí i u tuhých produktů jejich pyrolýzy jsou hodnoty tepelné vodivosti závislé na řadě činitelů: teplotě, obsahu vody, macerálovém složení, obsahu a druhu popelovin, na porézní textuře aj. Zvětšování obsahu vody v uhlí vede ke zvyšování hodnoty tepelné vodivosti, protože tepelná vodivost vody je $0,506 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ – přibližně 25krát větší než tepelná vodivost vzduchu [5].

Teplotní součinitel délkové roztažnosti charakterizuje stabilitu a rigiditu hodnoceného materiálu. U uhlí je většinou délková roztažnost měřena na hranolech o standardní délce a půdoryse. Podmínkou srovnatelnosti je neporušenost tvarovek (bez puklin a makroskopických trhlin). Detekované změny délky u speciálních dilatometrů jsou nad $0,01 \text{ } \mu\text{m}$. Se zvyšujícím se obsahem uhlíku (nad 86 %) klesá hodnota teplotního součinitele délkové roztažnosti [5].

1.1.1.5 Tvrdost, melitelnost, mechanické vlastnosti

Fyzikálně-mechanické vlastnosti uhlí zahrnují pevnost v tlaku, tvrdost a mikrotvrdost, melitelnost, rázovou pevnost i odolnost proti namáhání v rotujícím bubnu. Řada zkoušek má srovnávací charakter, a proto interpretace výsledků ve fyzikálních jednotkách není možná [5].

Tvrdost uhlí jako odolnost proti vrypu je většinou určována podle Mohrovy stupnice tvrdosti. Tvrdost těžkých uhlí se pohybuje od stupně 1 do stupně 3. Mikrotvrdost uhlí je měřena vlačováním tělísek různých tvarů do plochy uhelného nábrusu. Běžné je použití Vickersovy diamantové pyramidy se čtvercovou základnou a s úhlem sklonu 22° [5].

Melitelnost (grindability) a strukturální pevnost uhlí jsou určovány několika postupy. Nejrozšířenější z nich jsou Hardgrove Grindability Test a Brabender Structure Test. Tyto metody nehodnotí uhlí v původní velikosti zrna, ale na předdrcených vzorcích. Při zkoušce melitelnosti Hardgrove je používána velikost zrna 0,6 až 1,2 mm, pro zkoušku strukturální pevnosti Brabender třídy zrna 1 až 3 mm. Výsledky zkoušek jsou tudíž ovlivněné energií spotřebovanou na drcení. Maximum melitelnosti je při obsahu uhlíku C^{daf} kolem 90 %, tj. v oblasti skokového přechodu uhlí z „open“ struktury na „liquid“ strukturu. Kromě prouhelnění a chemické struktury je významný i vliv macerátového složení [5].

Oproti melitelnosti uhlí má závislost strukturální pevnosti uhlí na prouhelnění zcela odlišný průběh. Nejvyšších hodnot strukturální pevnosti dosahují nejméně prouhelněná uhlí s nejméně uspořádanou strukturou [5].

1.1.2 Chemická struktura uhlí

Hořlavina všech druhů tuhých paliv je složena převážně z uhlíku, menšího množství vodíku a z malých množství dusíku a síry. Velmi rozdílné je množství kyslíku. Množství uhlíku v hořlavině uhlí (C^{daf}) stoupá s prouhelněním a zároveň množstvím kyslíku (O^{daf}) a vodíku (H^{daf}) klesá. Prvkové složení hořlaviny uhlí vyjádřené v hmotnostních procentech je z hlediska pochopení stavby (struktury) organické hmoty nevýstižné a zavádějící. Zastírá totiž klíčovou roli vodíku. Nejvhodnější vyjádření podílu organogenních prvků (C, H, N, S, O) je proto v atomových procentech. Organická síra v uhlí pochází nejenom ze síry původních rostlin, ale i ze syntetických reakcí, ke kterým docházelo při prouhelnování odumřelých zbytků rostlin. Většinou je vázána v sírných heterocyklech, jakými jsou např. thiofeny, benzothiofeny a thioxanthy. V hořlavině připadá 1 atom síry na 100–300 atomů uhlíku. 90 % organické síry je obsaženo ve strukturách -SH, -SR a -S-S-. Při zvyšujícím se prouhelněním uhlí dochází ke snížení množství bočních vazeb (řetězců) vázaných na makromolekulární systém hořlaviny. Kyslík se vyskytuje v periferních částech systému v hydroxylových (O_{OH}), karboxylových (O_{COOH}) a karbonylových ($C_{C=O}$) funkčních skupinách [5].

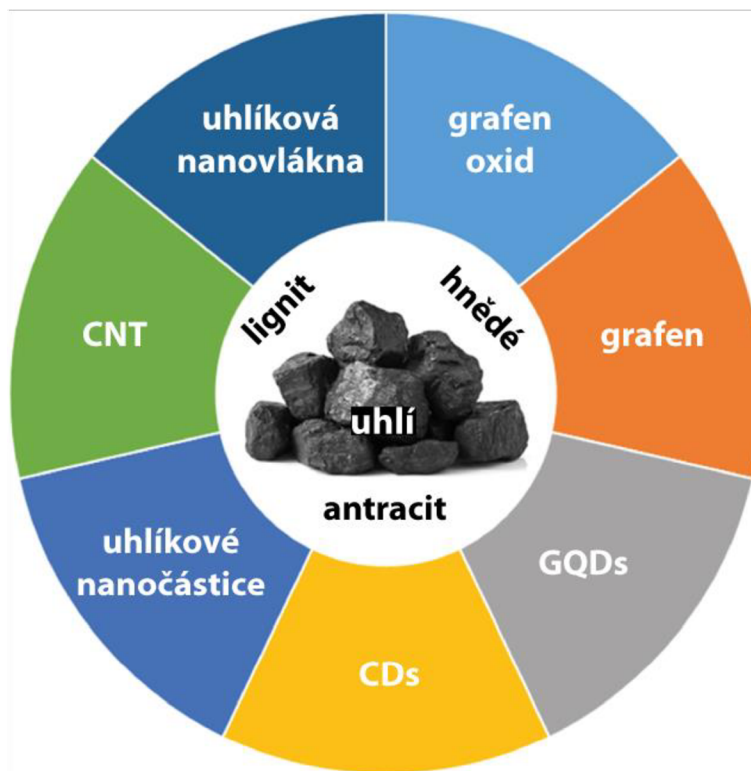
Na uhlí je třeba nahlížet jako na heterogenní makromolekulární systém, jehož uspořádanost roste s prouhelněním. Uspořádání makromolekulárního systému je nekystalické, gelovité a atomy uhlíku jsou rozloženy dvourozměrně, tj. v jedné rovině. U výše prouhelněných uhlí jsou atomy uhlíku uspořádány ve víceméně pravidelných šestiúhelnících, které lze považovat za zárodky grafitického uspořádání [5].

Mimořádně cennou metodou pro hodnocení struktury uhlí je infračervená spektroskopie (IR), která při použití techniky Fourierovy transformace (FTIR) umožňuje získat spektra vysoké kvality a orientační kvantitativní (semikvantitativní rozdělení alifatických i aromatických skupin. Infračervená spektrální analýza prokázala, že vazby $C=O$ se v uhlí téměř nevyskytují, uhlí má však izolované vazby $C=C$ a $C\equiv C$. Bohatě jsou zastoupeny alifatické skupiny CH , CH_2 , a CH_3 a prstencové aromatické skupiny. Kvantitativní analýza ^{13}C NMR v pevném stavu umožňuje rozlišit hybridizované uhlíkové atomy sp^3 (aromatické) od atomů sp^2 (alifatické). V černém uhlí je 65–80 % uhlíku v aromatické formě. Aromaticita uhlí stoupá se stupněm prouhelnění, zbytek uhlíku je v nearomatické formě a podílí se na tvorbě hydroaromatických struktur. Vodík je v černých uhlích většinou vázán v alifatických vazbách. Pouze malá část je vázána v methylenových vazbách a rovněž pouze malá část je přítomna ve formě fenolových hydroxidů [5].

1.2 Uhlíkové nanomateriály

Nanomateriály na bázi uhlíku jsou s jejich výjimečnými charakteristikami slibnými kandidáty pro budoucnost různých aplikací. Například uhlíkové nanotrubičky (CNT) a grafen vykazují mimořádnou mechanickou pevnost a elektrickou vodivost, pozoruhodné fyzikální a chemické vlastnosti, díky nimž jsou atraktivní pro použití jako klíčové komponenty v katalyzátorech, biosenzorech, palivových článcích nebo elektronických zařízeních [1].

V poslední době se uhlíkovým tečkám (CD) a grafenovým kvantovým tečkám (GQD) věnuje pozornost pro širokou škálu aplikací, jako je bioimaging, fotovoltaika, optické snímání a dodávka léků. Dalšími jejich klíčovými vlastnostmi jsou chemická inertnost, laditelná fotoluminiscence, netoxičita a vynikající biokompatibilita [1]. Různé druhy uhlí jako prekurzory pro syntézu různých nanomateriálů na bázi uhlíku jsou znázorněny na obrázku níže (Obrázek 2)



Obrázek 2: Různé druhy uhlí jako prekurzory pro syntézu nanomateriálů na bázi uhlíku, převzato z [1]

1.3 Uhlíkové kvantové tečky

Uhlíkové tečky s velikostí ≤ 10 nm jsou označovány jako kvantové uhlíkové tečky (CQD = carbon quantum dots). Nanočástice grafenu o velikosti roviny < 100 nm jsou nazývány kvantové tečky grafenu (GQD) [3]. CQD byly objeveny v roce 2004 při čištění jednovrstevných uhlíkových nanotrubic pomocí preparativní elektroforézy [6]. Kvůli výraznému kvantovému uvěznění a okrajovým efektům mají uhlíkové nanomateriály s nulovými dimenzemi širokou škálu aplikací [2], příkladem je dodávání léčiv, bioimaging, biosenzoring, fotokatalýza, fotovoltaická zařízení a optoelektronika. Ve srovnání s tradičními polovodičovými kvantovými tečkami mají CQD jedinečné vlastnosti jako jsou nízká toxicita, chemická inertnost, biokompatibilita, jsou nákladově efektivní a mají podobné fluorescenční vlastnosti polovodičových kvantových teček [3]. Díky svým vlastnostem jsou CQD považovány za jeden ze zelených nanomateriálů nové generace [6]. CQD jsou také označovány jako uhlíkové tečky – CD (carbon dots), uhlíkové nanotečky – CND (carbon nanodots) nebo uhlíkové nano-tečky – C-tečky (carbon nano-dots) [4].

CQD jsou definovány jako povrchově funkcionalizované uhlíkové jádro. Jsou to kvazikruhové uhlíkové nanočástice stávající se z amorfních nebo nanokrystalických center s převládajícími turbostratickými nebo grafitickými uhlíky (sp^2) nebo grafenovými a grafen-oxidovými vrstvami s přidavkem diamantových sp^3 hybridizací. Zároveň jsou CQD obvykle na povrchu ukončeny kyslíkovými skupinami. Tyto skupiny nanočásticím dodávají vysokou rozpustnost ve všech vodných roztocích. Povrchové stavy CQD jsou určovány specifickými syntézami, ty mohou být upraveny tak, aby dosahovaly vyladěných emisí. Fyzikální vlastnosti se řídí velikostí, plochou povrchu a funkčními

skupinami přítomnými na povrchu CQD. Taktéž fluorescenční vlastnosti lze připisovat velikosti a funkčním skupinám na povrchu [3].

CQD byly syntetizovány z makroskopických struktur uhlíku (uhlíkové nanotrubičky, grafit, fullereny, grafenoxid a aktivní uhlí) pomocí přístupu top-down. Příkladem je obloukový výboj, elektrochemická oxidace, chemická oxidace, laserová ablace nebo ultrazvuková syntéza. Naopak pro výrobu CQD z molekulárních prekurzorů (kyselina citronová, močovina, kyselina askorbová, ethanol, sacharóza a glukóza) byla využit přístup bottom-up. Oba přístupy jsou účinné při syntéze CQD různých velikostí a vlastností. Avšak pro výrobu ve velkém měřítku jsou preferovány top-down metody. Uhlí je shledáno jako cenově výhodný materiál pro syntézu CQD [3]. V současnosti je dostupným, levným a dobrým zdrojem uhlíku pro výrobu vysoce hodnotných CQD. Navíc může být výhodné syntetizovat CQD z různých typů uhlí, protože uhlík uvnitř uhlé struktury je snadněji oxidačně přemístitelný než v čisté sp^2 uhlíkové struktuře (grafitu) [6]. Kromě toho struktura uhlí obsahuje některé kovové ionty (jako Fe^{2+} , Al^{3+} a Ca^{2+}), polovodičové minerály (jako TiO_2 a FeS_2), fotocitlivé anorganické prvky jako prvky vzácných zemin a nekovové prvky jako N, F a S. Tyto látky nebo jejich komplexy s uhlíkatými makromolekulami mohou generovat nová excitační místa na povrchu fluorescenčních uhlíkových nanočástic. Díky tomu mohou mít připravené fluorescenční uhlíkové nanočástice odlišné fotoelektrické vlastnosti než ostatní fluorescenční uhlíkové nanomateriály, čímž se dále rozšiřuje jejich aplikační oblast [2].

V průběhu let vědci zaznamenali několik metod pro syntézu CQD z uhlí využitím odlišných typů fyzikálních, chemických i hydrotermálních metod. Většina metod byla vícestupňová, časově náročná a vyžadovala drastická zpracování pomocí silných kyselin jako kyselina sírová a dusičná pro oxidaci vzorků uhlí [3]. Jiné top-down postupy využívají řadu toxických a těžkých organických rozpouštědel nebo mohou vyžadovat nákladné katalyzátory pro řízení kondenzačních reakcí a organické prekurzory, které může být obtížné získat. Ošetření silnými oxidačními činidly (např. HNO_3 , H_2SO_4 a $KMnO_4$) bylo široce využíváno k odlupování CQD ze sazí, aktivního uhlí, uhlíkových vláken, oxidu grafenu a uhlí. Tato je přístupná pro zpracování ve velkém měřítku ze snadno dostupných levných zdrojů uhlíku. Hlavním omezujícím faktorem, který brání produkci vysoce kvalitních CQD v průmyslovém měřítku, je obtížné důkladné odstranění nadbytku jak oxidačních činidel, tak anorganických solí, které se tvoří během neutralizační fáze při přidání bází. Kromě toho jsou reakce silných oxidačních činidel doprovázeny uvolněním vysoce toxických plynů. Proto, aby mohla být uskutečněna produkce CQD ve velkém měřítku, je nezbytné vyvinout zelené a snadné strategie produkce CQD [2].

1.4 Syntéza uhlíkových teček z uhlí a z uhlí odvozených materiálů

Uhlíkové tečky byly původně objeveny neočekávaně v procesu čištění jedностěnných uhlíkových nanotrubiček v roce 2004 (Xu a kol.). Od té doby bylo navrženo mnoho syntetických postupů pro přípravu CD. Tyto postupy se dělí na „top-down“ a „bottom-up“ metody. Top-down metoda se týká štěpení a exfoliace sypkých materiálů obsahujících uhlík metodami jako obloukový výboj, laserová ablace a elektrochemická oxidace. Naopak bottom-up metoda využívá molekulárních prekurzorů. Na rozdíl od bottom-up metody využívá metoda top-down relativně velké množství reaktantů. Získání CD je snadnější a rychlejší. Navíc prekurzory pro bottom-up metody jsou často drahé kvůli složitému procesu přípravy (fullereny, uhlíkové nanotrubičky, uhlíková vlákna). Přirozeně se tak těžné uhlí a produkty chemického průmyslu uhlí stávají ekonomicky příznivější pro výrobu CD ve velkém. Aktuálně bývají CD vyráběny několika různými způsoby, včetně hydrotermálních, elektrochemických a ultrazvukových [4].

1.4.1 Hydrotermální a solvotermální syntéza

Nejčastěji používanými metodami pro výrobu CD jsou řazeny metody hydrotermální a solvotermální syntézy. Pracují v uzavřeném prostředí. Vodný nebo organický roztok může dosáhnout superkritického stavu. Jednoduchý vodný roztok vystavený atmosféře se používá také k úpravě uhlí a materiálů od něj

odvozených. Pracuje se s nízkou spotřebou energie, protože není vyžadováno žádné konkrétní reakční zařízení. Pozoruhodné je, že oxidační proces probíhá ve vodném roztoku a připravené CD jsou distribuovány spíše v supernatantu než v depozitu. CD tedy musí být v následném procesu zpracování separovány a čištěny pomocí centrifugace, ultrafiltrace, dialýzy atd. Aby došlo k rozbití sil mezivrstev a velké sp^2 uhlíkové domény byly rozřezány na malé kousky, provádí se tento postup ve vodném roztoku za přítomnosti činidel (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2) [4].

1.4.1.1 Kyselé leptání a oxidace

Jedná se o tradiční metodu leptání a oxidace uhlí, a materiálům z uhlí odvozených, pomocí oxidační kyseliny. HNO_3 a H_2SO_4 jsou silnými oxidačními a korozivními kyselinami, kromě toho je jejich směs důležitým nitrifikačním činidlem. Tento postup zavádí do připravených CD různé skupiny obsahující kyslík, dusík nebo síru, což je prokázáno výsledky Fourierovy transformační infračervené spektrometrie (FTIR) a plynové chromatografie-hmotností spektrometrie (GC/MS). CD bývají náchylné k agregaci, která může zhoršit odezvu na světlo a snížit tak výkon ve fluorescenční emisi a fotokatalýze, ale hydrofilní funkční skupiny přítomné na povrchu CD mohou zvýšit dispergovatelnost CD ve vodném roztoku [4].

Geng a kol. připravovali CD z uhelného dehtu ve vodném roztoku HNO_3 za refluxu, míchání a poté za hydrotermálního zpracování v toluenu. Získali CD rozpustné v oleji o průměru 1,5–4,5 nm vykazující oranžovou fluorescenci při 605 nm s optickou excitací 535 nm a kvantovým výtěžkem 29,7 % v roztoku toluenu. Výsledky FTIR ukázaly přítomnost vibrací O–H, C=C, C–N=, C–O a C–H. Data z Ramanovy spektroskopie vykazovala I_D/I_G 1,029. XPS spektra s vysokým rozlišením potvrdily existenci funkčních skupin [7]. Zhu a kol. využili k likvidaci živice směs HNO_3 a H_2SO_4 . Získali CD o velikosti 2–4 nm s koncentrací uhlíku 63 %. FTIR prokázalo přítomnost C=C, C–O, C–N a C=O vibrací [8]. Awati a kol. k odstranění popela z uhlí nejprve použili HNO_3 , poté byla přidána směsná kyselina (H_2SO_4/HNO_3 v objemovém poměru 3:1) pro přípravu CD pod ultrazvukem. Velikost získaných CD byla $6,8 \pm 1,4$ nm. Vykazovaly červený posun fotoluminiscence z 535 na 563 nm při excitační vlnové délce od 320 do 520 nm s průměrným kvantovým výtěžkem 17,3 % [9]. Více o této metodě je napsáno v části 2.5 Srovnávací studie metod přípravy a vlastností uhlíkových nanočástic na bázi uhlí.

Strategie kyselé oxidace je účinná k dosažení CD. Úprava reakčních podmínek může vést k získání různých CD. Korozivní kyseliny však vyžadují pečlivý provoz a odolnost proti korozi. Tyto kyseliny totiž mohou snadno způsobit vážné poškození kůže a tkání lidského těla [4].

1.4.1.2 Oxidace H_2O_2

Peroxid vodíku má tendenci spontánně generovat hydroxylový radikál ($\bullet OH$), který má vynikající schopnost získávat elektrony. Ve srovnání s intenzivní oxidací silnou kyselinou poskytuje H_2O_2 mírnější a snadnější metodu oxidace uhlí. Kromě toho je molekula H_2O_2 tak jednoduchá, že obsahuje pouze atomy H a O. Snadno se rozkládá při vysoké teplotě, takže je snazší dosáhnout separace a čištění připravených CD z reakčního roztoku. GC/MS předpokládala, že funkční skupiny jako karboxylová, hydroxylová a ketonová skupina mohou být také připojeny na povrchu připravených CD. Tento předpoklad potvrdila i XPS a FTIR analýza. Prokázaly přítomnost vrcholů Csp^2 (284,5 eV), Csp^3 (285,0 eV), C–O (285,8 eV), C=O (286,5 eV) a COOH (288,7 eV) a funkční skupiny obsahující oxidaci včetně karbonylových, karboxylových a hydroxylových skupin. Skupiny přispívají k přizpůsobení pásma a slouží jako most mezi CD a nano polovodičovými materiály pro konstrukci kompozitního fotokatalyzátoru. Druhy funkčních skupin také mohou ovlivňovat vlnovou délku emise [4].

Hu a kol. navrhli selektivní oxidační redukci uhlí. Proces byl prováděn v H_2O_2 (30%) při 80 °C. Po odstředění a varu byla získána tmavě žlutá suspenze obsahující CD. Tvorba radikálu $\bullet OH$ byla detekována kyselinou tereftalovou. Výtěžek byl stanoven v rozmezí 50–60 %, což je mnohem více než při oxidaci kyselinou [2]. Více o této metodě je napsáno v části 2.2 Snadná a zelená metoda přípravy fluorescenčních uhlíkových teček na bázi uhlí s fotokatalytickou aktivitou. Prášková uhelná smola byla

upravována směsí kyseliny mravenčí a peroxidu vodíku bez vnějšího ohřevu. Získány byly CD závislé na koncentraci. Experimenty ukázaly, že různé směšovací poměry kyseliny mravenčí a H_2O_2 vedou ke změnám v oxidačních schopnostech a způsobují odchylku fotoluminiscenčního výkonu. CD obsahující skupiny bohaté na kyslík mohly být také sestaveny do náhodně velký, široce anizotropních tvarů. Postupným odstraňováním rozpouštědla v suspenzi CD dosáhly těsně zabaleného (ale ne agregovaného) uspořádání [10]. Saikia a kol. uvedli kombinovanou strategii oxidace H_2O_2 kombinované s ultrazvukovým zpracováním, aby se vypořádali s antracitem z Pensylvánie a hnědého uhlí z Kentucky. Výsledná suspenze byla neutralizována amoniakem a čištěna ultrafiltrací a rotačním odpařováním, aby byla zachycena čirá kapalina CD. Získané CD měly velikost 2–12 nm a vykazovaly jasně modrou fluorescence pod UV zářením při 365 nm. Kvantový výtěžek byl stanoven na 0,53 % [6]. Více o této metodě je napsáno v části 2.4 Příprava uhlíkových kvantových teček z Pensylvánského antracitu a hnědého uhlí z Kentucky.

1.4.1.3 Oxidace ozonem

Ozon, jako běžné oxidační činidlo, se používá při přípravě vrstvených nanomateriálů, jako je grafen, ZnO, hydroxid niklu a železa. Drobné bublinky rozptýlené ve vodném roztoku mohou vstoupit do vrstevnaté struktury, poškodit tak interlaminární Van der Waalovy síly a rozdělit vrstevnatou strukturu. Oxidační proces je mírný a vytváří netoxické a neznečišťující produkty. Výtěžek této metody je však relativně nízký [4]. V práci Xue byly CD připraveny ozonovou oxidací uhlí. Ozon byl 2 hodiny probubláván roztokem uhelného prášku při laboratorní teplotě. Po odstranění sraženiny byl odebrán prášek CD a odpařen za sníženého tlaku. Průměrná velikost izolovaných CD byla 4,2 nm. Vrcholy XPS při 284,6, 286,5, 287,9 a 288,8 eV byly přiřazeny vazbám C=C, C–O, C=O a O–C=O. Byly pozorovány dva absorpční píky při 250 a 319 nm, které byly přičítány přechodu vazby C=C ($\pi-\pi^*$) a C=O ($\pi-\pi^*$). Nejvyšší fluorescence byla pozorována při 530 nm při excitační délce 470 nm. Kvantový výtěžek byl stanoven na 8,4 % [11].

1.4.1.4 Jiná rozpouštědla

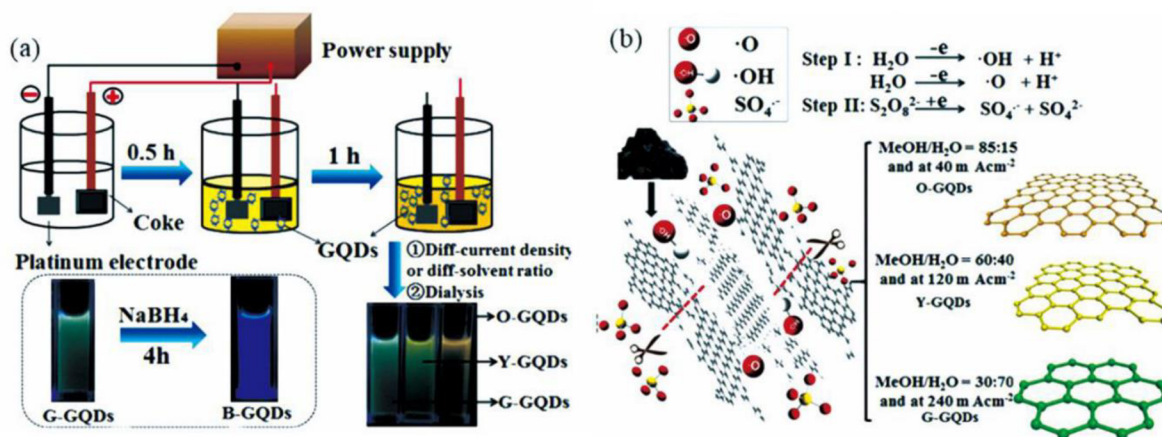
K exfoliaci aromatických ostrůvků ze zesíťovaných molekul v uhlí se používají také reaktivní rozpouštědla jako ethylendiamin (EDA), dimethylformamid (DMF) a N-methyl-2pyrrolidon [4]. Li a kol použili DMF k odlupování sp^2 uhlíkových struktur z antracitu. Syntetizovali uhlíkové tečky dopované dusíkem (N-CD). Jako rozpouštědlo bývá často používán EDA, protože je dobrouází a redukčním činidlem, které může narušovat síťované struktury a interakce vodíkových vazeb a nabobtnat práškové uhlí i při pokojové teplotě [12]. Thiyagarajan a kol publikovali existenci fluorescenčních CD získaných exfoliací lignitu pomocí refluxu a mikrovlňného záření v 5% roztoku EDA. Výsledkem byly různé velké CD s odlišným rozsahem funkcionalizace povrchu. Fluorescence byla způsobena relaxací a rekombinací kvantově omezeného páru elektron-díra v místech povrchových defektů [13].

1.4.2 Elektrochemická oxidace

Výhodami elektrochemické exfoliace jsou pohodlí, nízké náklady nebo například vysoká účinnost. Mechanismy elektrochemické oxidace lze rozdělit do dvou typů. Prvním je útok aktivních radikálů (např. $\bullet OH$ a $\bullet O$), které působí jako „nůžky“ k přerušování spojení mezi jednotlivými grafitickými doménami. Druhým typem je interakční účinek aniontů. Řízením podmínek jako hustota proudu na elektrodách, druhy elektrolytů a koncentrace lze odpovídajícím způsobem přizpůsobit velikost částic a funkčních skupin na jejich povrchu [4].

Vnitřní uhlí nespĺňuje požadavek na elektrochemickou elektrodu kvůli své špatné vodivosti a špatným mechanickým vlastnostem [4]. Hu a kol rozdrtili uhlí, jemný prášek smíchali s uhelným dehtem, vtláčili jej do válce a karbonizovali při 900 °C po dobu 2 hodin, aby vyrobili vodivé samonosné tyče pro elektrooxidaci. Elektrochemická operace byla prováděna při +9 V ve vodném roztoku NaOH s 0,5 mol·l⁻¹ amoniaku. Byly získány N-CD s bohatými okraji a defekty dopovanými dusíkem [14]. He a kol navrhli jednostupňový způsob elektrochemického stripování k přípravě CD z koksu kvůli jeho

vysokému obsahu uhlíku sp^2 , délce lokalizace a hustotě defektních míst (Obrázek 3). První elektrodou byla platinová deska a druhou kus koku. Jako elektrolytu sloužila směs methanolu, vody a $(NH_4)_2S_2O_8$. Nastavením poměru MeOH:H₂O a aplikované hustoty proudu na elektrody od 40 do 240 mA·cm⁻² byly připraveny CD s odlišnou fluorescencí: zelené (G-CD), žluté (Y-CD) a oranžové (O-CD). Výtěžky byly 31,13, 42,86 a 17,88 % hmot a velikosti připravených částice 3–5 nm [15].



Obrázek 3: (a) schématická ilustrace syntetického procesu výroby vícebarevných CD z koku, (b) proces exfoliace ukazující napadení okrajů koku radikály $\cdot OH$ a $\cdot O$, převzato z [15]

1.4.3 Fyzikální exfoliace

Fyzikální proces exfoliace zahrnuje zpracování uhlí vysoce výkonnou energií v podobě laseru nebo ultrazvuku. Ta je potřeba k rozbití uhlí na malé nanočástice. Obecně jsou chemická činidla zbytečná. To velmi zjednodušuje proces čištění a předchází to následným problémům se znečištěním. V některých experimentech byla do reakce přidávána rozpouštědla, aby byla usnadněna disperze malých částic a byly rozpuštěny nečistoty. Tímto způsobem je dosahováno nižší koncentrace defektů a skupin obsahujících kyslík na povrchu CD než při oxidaci kyselinou. Fyzikální způsob navíc nevyžaduje tak dlouhý čas na přípravu CD, naopak ale vyžaduje výkonné zařízení způsobující nárůst energetických výdajů [4].

Zhang a kol. použili k výrobě CD z antracitu v DMF ultrazvukový drtič buněk. Nejprve docházelo k vytváření vazeb mezi molekulami DMF a skupinami obsahujícími kyslík. Akustická kavitace produkovaná ultrazvukovou vlnou poté vyvolala intenzivní lokální ohřev (5 000 °C) a vysoký tlak (přesahující 500 barů). To může způsobit rozbití můstkových vazeb a vytvoření nových funkčních skupin na okrajích molekuly uhlí. Připravené CD měly v průměru $3,2 \pm 1,0$ nm. Skládaly se z 8 až 10 naskládaných monoatomových grafenových vrstev. Fluorescenční spektrum vykazovalo maximální vrcholy při 469 a 429 nm. Vrcholy zůstávaly konstantní i při změně excitační vlnové délky z 270 na 340 nm. Kvantový výtěžek byl stanoven na 5,98 % [16]. Superkritické tekutiny mohou v řízené atmosféře selektivně depolymerizovat uhlí za uvolňování grafítové domén, aniž by způsobovaly mnoho defektů [4]. Sasikala a kol. využili superkritickou kapalinu k úpravě antracitového uhlí. Připravili CD a grafítové pásy s výtěžkem 63,0 %. Úprava antracitového uhlí superkritickou vodou při 400 °C a 25 MPa po dobu 60 minut vedla k produkci vysoce fotoluminiscenčních CD o velikosti 4–6 nm. Kontakt po dobu 120 minut vedl k úzké distribuci velikosti $2,6 \pm 0,4$ nm [17].

Pulzní laserová ablace v kapalině (PLAL) je účinnou technikou pro přípravu nanomateriálů. K vyzářování povrchu cílového povrchu využívá vysokoenergetický pulzní laser s vysokou teplotou (desítky tisíc stupňů v blízkosti ohniska). To okamžitě způsobuje rychlý proces tavení, odpařování a krystalizace a dochází tak k získávání nanočástic, nanoprášků a nanofilmů [4].

Kang a kol. vyrobili kvantové tečky oxidu grafenu použitím 0,03 g/ml uhlíkové suspenze ve vysoce čistém ethanolu pomocí PLAL s laserovým zdrojem o hustotě výkonu $1,2 \times 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Celý proces vyžadoval pouze 5 minut a nebyly zapotřebí žádné kroky čištění. Průměr připravených CD byl 5–30 nm. Výtěžek byl stanoven na 18 %. Při excitační vlnové délce 360 nm vykazovaly CD zelenou fluorescenci s kvantovým výtěžkem 0,8–0,9 % [18]. Thiagarajan a kol. také použili PLAL k přípravě CD. Lignit ponořený do 5% roztoku EDA byl vystaven laseru 1 063 nm po dobu 60 minut. Průměr získaných CD byl asi 3,5 nm. Nejsilnější vrchol fluorescence byl při optimální vlnové délce excitace pozorován při 403 nm. Kvantový výtěžek ve vodě byl 7 %. Pevné skupenství luminiscenci nevykazovalo [13].

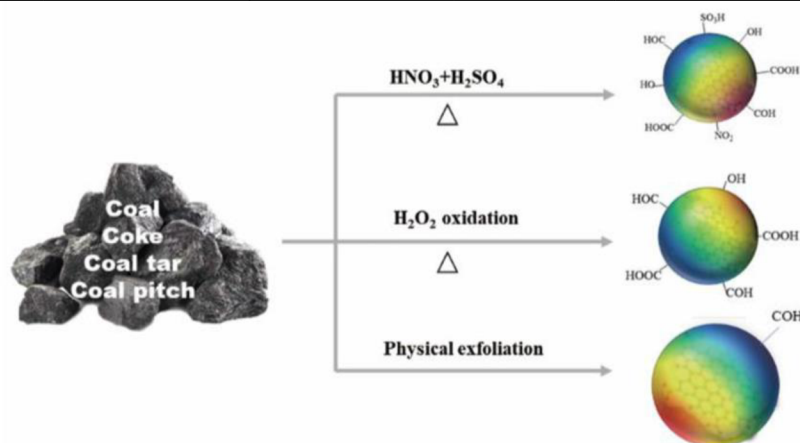
1.4.4 Ovlivnění mikrostruktury a vlastností CD metodou přípravy

Tabulka 1 ukazuje podmínky experimentů, jimiž byly CD na bázi uhlí připravovány. Srovnáním metod lze získat následující závěry. CD připravené chemickými a elektrochemickými procesy mají jednodušší velikost a jsou na povrchu bohatší na skupiny obsahující kyslík. Pokud je jako oxidační činidlo používána HNO_3 a H_2SO_4 objevují se skupiny obsahující N a S (Obrázek 4). Oxidací pomocí H_2O_2 je dosahováno relativně nejvyššího výtěžku ze všech zmíněných metod. Ve srovnání s kyselou oxidací trvá oxidace peroxidem vodíku kratší dobu a proces čištění je jednodušší, proto se jedná o nejslibnější strategii pro velkovýrobu. Oxidace ozonem je méně přijatelnou. I když proces není komplikovaný, nízký výtěžek brání této metodě v aplikaci. Elektrochemická oxidace je dalším rychlým způsobem, jak připravit CD z uhlí, přičemž velikost částic a povrchové skupiny lze regulovat způsobem aplikace. Materiály odvozené od uhlí by však měly být předem upraveny, aby z nich mohly být vyrobena elektroda se správnou vodivostí. Tento postup je náročný a časově náročný. Pokud jde o rychlost reakce, nejrychlejší je fyzikální proces přípravy CD. Na dosažení stejného výtěžku jako při jiných metodách fyzikálnímu procesu stačí několik minut, ale k metodě je nutné vlastnit energeticky náročné zařízení [4].

Tabulka 1: Souhrn metod přípravy CD a základní údaje o CD na bázi uhlí, převzato z [4]

Typ uhlí	Oxidační činidlo	Výrobní metoda	Teplota/čas	Velikost/nm	Metoda separace	Výtěžek	ref
uhlí	HNO_3	reflux	130 °C 12 h	10	centrifugace vakuové sušení	14,7–56,3 % 1,8 % (QY)	[19]
antracit	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=3:1$	míchání, ultrazvuk	100 °C 24 h	4,5–70	cross-flow ultracentrifugace	20 %	[20]
antracit asfaltové uhlí koks	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=3:1$	míchání	120 °C 24 h	29 ± 11 2,96 ± 0,96 5,8 ± 1,7	filtrace, dialýza, ultrafiltrace	10–20 %	[21]
uhlí	HNO_3	karbonizace předúprava	140 °C 24 h	1,96–3,10	centrifugace dialýza	30 % 8,8 % (QY)	[22]
uhelný dehet	HNO_3 + toluen	solvotermální molekulární fúze	80 °C 24 h	1,5–4,5	filtrace	29,7 % (QY)	[7]
uhelná smola	kyselina mravenčí + H_2O_2	míchání	RT 20 h	3–5	centrifugace	49 %	[10]
antracit	H_2O_2	míchání	80 °C 3 h	1–3	centrifugace	50–60 %	[2]
uhlí	H_2O_2	ultrasonikace	ledově studené 6 h	1–30	filtrační dialýza	2,34–21,95 % 3–14 % (QY)	[3]
antracit asfaltové uhlí	H_2O_2	ultrasonikace	ledově studené 5–6 h	2–12	filtrační dialýza	0,38–1,1 % (QY)	[6]
antracit	H_2O_2	reflux	100 °C 2 h	1,7 ± 0,4	filtrace	80 %	[23]

antracit	Krok 1: H ₂ SO ₄ /K ₂ FeO ₄ Krok 2: H ₂ O ₂	míchání	Krok 1: 40 °C 1 h Krok 2: 100 °C 1 h	3,2–5,8	filtrační dialýza	4,3–18,9 %	[24]
uhlí	ozon	probublávání	lab. teplota 2 h	2–9	centrifugace	8,4 % (QY)	[11]
lignit	DMF	solvotermální	180 °C 12 h	4,7	rotační odpařování	47 % (QY)	[12]
koks	metanol, H ₂ O (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	elektrochemické leptání	RT, 1 h	2,90–4,61	centrifugace dialýza	13,04–42,86 % 7,9–19,27 % (QY)	[15]
antracit	DMF	ultrasonikace	2 h	3,2 ± 1,0	filtrační dialýza	5,98 % (QY)	[16]
uhlí	etanol	PLAL	tisíce stupňů 5 min	5–30	filtrace	18 %	[18]
lignit	EDA	reflux mikrovlny PLAL	12 h 600 W 5 min 1064 nm 60 min	60 35 3,5	centrifugace filtrační dialýza dialýza	<10 % (QY) <10 % (QY) 7 % (QY)	[13]



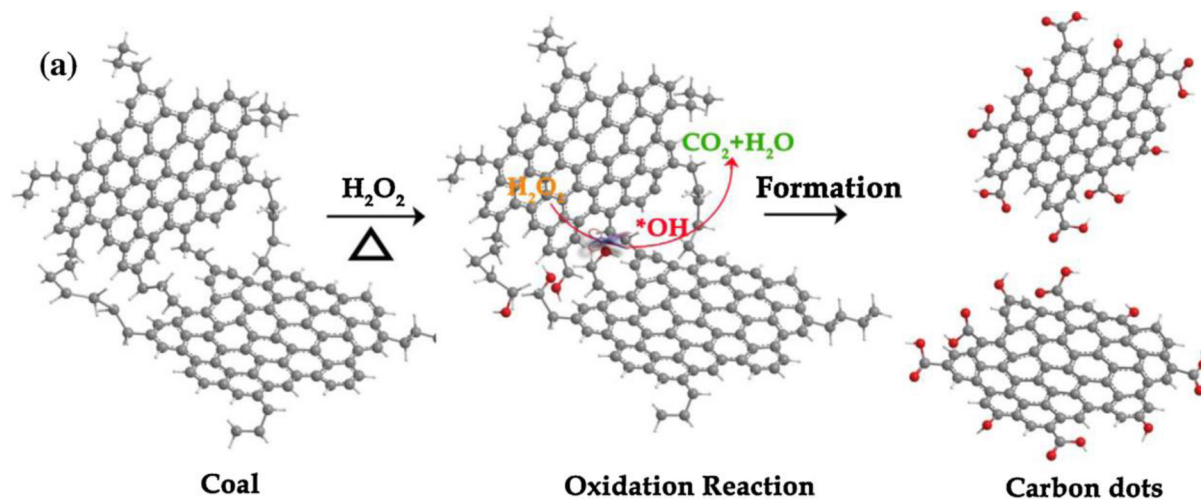
Obrázek 4: Porovnání příprav CD různými metodami, převzato z [4]

Vlastnosti připravených CD také velmi ovlivňuje typ uhlí. Obecně platí, že uhlí vyššího stupně, jako je antracit, poskytuje grafítizovanější uhlíkovou strukturu produktu, zatímco uhlí nižšího stupně, jako je bituminózní uhlí a lignit, vytváří více kyslíkových funkčních skupin na povrchu uhlíkových nanočástic. Kromě toho vysokoteplotně předupravené uhelné produkty (uhelný dehet, koks) tvoří v procesu ohřevu větší grafitické domény, takže velikost připravených CD je relativně větší než z ostatních uhlí odvozených materiálů. Vlastnosti CD také značně ovlivňují reakční podmínky. Klíčovým parametrem je teplota, která může ovlivnit velikost částic a také má vliv na výkon fluorescence CD kvůli efektu kvantového omezení [4]. Ye a kol. regulovali velikost CD řízením reakční teploty oxidačního procesu z 50 na 110, 130 a 150 °C. Vyšší teplota vedla k vytvoření CD o menší velikosti ($54 \pm 7,2$, $27 \pm 3,8$, $25 \pm 5,0$ a $7,6 \pm 1,8$ nm). Kromě toho při vzrůstu teploty z 50 na 150 °C došlo k posunutí vrcholu emise fluorescence z 508 nm (oranžovo-červená) na 420 nm (modrozelená). Stejným zvýšením teploty došlo také ke změnám v procentuálním zastoupení funkčních skupin: –COOH ze 4 na 22 %, C–C z 93 na 65 % [20].

1.5 Mechanismus tvoření CDs

Uhlí je druh zesíťovaných polymerů tvořených alifatickými nebo etherem vázanými aromatickými blokovými strukturami, které mohou bobtnat pouze v organických rozpouštědlech a nelze je rozpustit. Avšak alifatické řetězce nebo etherové vazby mohou být zničeny při procesu smíšené kyselý/ultrazvukové oxidace nebo ošetřením O₂/H₂O₂. Takže aromatická bloková struktura již není zesíťovaná a od sebe oddělená [9].

Obrázek 5 ukazuje mechanismus tvorby CDs. Uhlíkové mikrostruktury jsou krystalické domény spojené řetězci organického uhlíku. Radikál $\bullet\text{OH}$, který je považován za jeden z nejsilnějších oxidujících druhů, může při zahřívání selektivně oxidovat organické uhlíkové řetězce na CO_2 a H_2O , takže se může přesouvat za stabilní krystalický uhlík a tím vytvářet CDs. Faktory ovlivňující tento reakční systém jsou reakční teplota, reakční doba a přidané množství H_2O_2 . Při aloterních podmínkách, které zůstávají nezměněny, CDs odvozené při různých reakčních teplotách vykazují podobná emisní spektra, ale výrazně odlišné intenzity fotoluminiscence (nelineární vztah). Nízké teploty potlačují schopnost přeměny H_2O_2 na $\bullet\text{OH}$ kvůli nedostatečné energii, zatímco příliš vysoké teploty usnadňují rozklad H_2O_2 na O_2 , což snižuje generaci $\bullet\text{OH}$. Reakční teplota teda může vést ke změně množství $\bullet\text{OH}$ v reakčním systému, což ovlivní tvorbu CDs. Zvyšování reakční doby vede ke zvýšení množství $\bullet\text{OH}$, což teoreticky vede k vytváření více produktů. Radikál $\bullet\text{OH}$ však může atakovat atomu uhlíku krystalových nanočástic obsahujících hydroxylové a epoxidové skupiny. Intenzita fotoluminiscence CDs se zvyšuje s reakční dobou, avšak nižší intenzity jsou pozorovány, pokud reakce probíhá příliš dlouho. Je tedy jasné, že za účelem získání maximální intenzity fluorescence CDs je potřeba vhodného množství H_2O_2 , které je přidáno do reakčního systému a vhodná reakční teplota. Na druhé straně neexistuje žádný lineární vztah mezi množstvím H_2O_2 a počtem generovaných $\bullet\text{OH}$ [2].



Obrázek 5: Mechanismus vzniku CD z uhlí – schematické znázornění tvorby CD selektivní oxidací organického uhlíku v uhlí, převzato z [2]

1.6 Jodometrie

Základem jodometrických stanovení je ideálně reverzibilní reakce (1) nebo zjednodušeně (2).



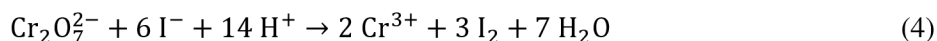
Vratnost uvedených reakcí je důvodem jak pro využití odměrného roztoku jodu jako oxidimetrického titračního činidla pro stanovení snadno oxidovatelných látek, tak pro využití jodidu draselného jako redukovačla (v kyselém prostředí) ke stanovení látek snadno redukovatelných. V tomto druhém případě je přidáván k roztoku nadbytek jodidu a množství vyloučeného jodu je zjišťováno titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného. Ten se jodem oxiduje na tetrathionan podle rovnice (3).



Specifickým indikátorem jodometrických titrací je škrobový maz, který se jodem za přítomnosti jodidu zbarvuje modře až modrofialově. Ani jod ani thiosíran nejsou základní látky. Ke standardizaci roztoku thiosíranu lze použít jako základní látku dichroman draselný. Roztok jodu lze standardizovat odměrným roztokem thiosíranu nebo pomocí oxidu arsenitého [25].

1.6.1 Standardizace odměrného roztoku Na₂S₂O₃

Základní látkou pro standardizaci odměrného roztoku thiosíranu je dichroman draselný. Ten se nejprve převádí přidávkem velkého nadbytku jodidu na odpovídající množství jodu (4).



Dichroman je silné oxidační činidlo, které by při přímé titraci oxidovalo thiosíran až na síran. Aby reakce proběhla kvantitativně, je nutno roztok okyselit, protože redoxpotenciál dichromanu závisí na pH (klesá přibližně o 140 mV při vzestupu pH o jednotku). Vzniklý I₂ se titruje thiosíranem na škrobový maz (5).



Z uvedených schémat je patrné, že se jedná o nepřímou titraci [25].

1.6.2 Příprava a standardizace roztoku jodu

Elementární jod je ve vodě málo rozpustný (asi 0,3 g I₂ v litru vody) a nelze z něj připravit dostatečně koncentrované odměrné roztoky. Podstatně rozpustnější je trijodid I₃⁻ (respektive izopolyanionty jodu – jejich rozpustnost je až desítky procent jodu v roztoku), který vzniká reakcí jodu s jodidem a který reaguje z hlediska jodometrie v podstatě stejně jako samotný jod, neboť jejich standardní redoxpotenciály jsou téměř totožné (6).



I v tomto případě je však rozpouštění jodu obtížné. Postupuje se tak, že navážka jodu je přidávána k ovlhčenému jodidu, směs je důkladně rozetřena v třecí misce a vyloužena vodou. K nerozpuštěnému zbytku jodu je přidán další podíl jodidu a celý postup je opakován až do úplného rozpuštění jodu. Jodidu je ve výsledném roztoku hmotnostně alespoň třikrát více než jodu [25].

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V této části diplomové práce jsou zmíněny rešerše článků zabývajících se izolací uhlíkových nanočástic (kvantových teček) z uhlíkových matic. Jsou zde zmíněny různé izolace ať už mechanické či chemické povahy publikované v letech 2014 až 2020. Metody jsou seřazeny chronologicky podle data publikace článků, v nichž byly popsány. Více podrobností o jednotlivých metodách je zmíněno v přílohách.

2.1 Systematické zkoumání grafenových vrstev v subbituminózním uhlí

B. Manoj a A. G. Kunjomana působící na Christ University Bangaloru v Indii v roce 2014 publikovali článek s názvem Systematic Investigations of Graphene Layers in Sub-bituminous Coal, v němž popisují jednoduchou levnou jednostupňovou chemickou cestu k extrakci grafenu z uhlí ve formě uhlíkových nanočástic. Principem metody je chemická oxidace uhlí pomocí HNO_3 , HF, roztoku EDTA a kyseliny octové. Zkoumán byl také vliv loužení vzorků uhlí v minerálních a organických kyselinách. Syntetizovány byly grafenové plošky velikosti několika nanometrů, ve kterých byla prokázána přítomnost amorfního i krystalického uhlíku. Výsledky ukázaly, že vzorky vyluhované v HF jsou více uspořádané než vzorky luhované v organických kyselinách [26].

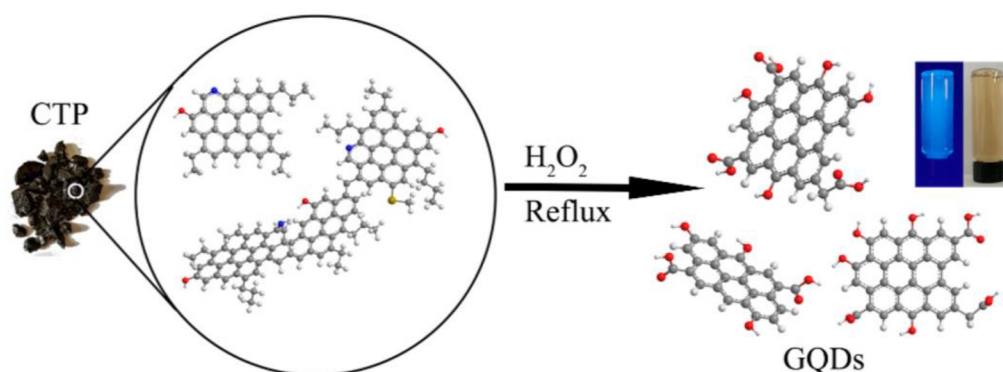
Chemické loužení vedlo k morfologickým změnám na povrchu částic a tvorbě vrstevnaté struktury grafitu. Bylo zjištěno, že delší doba loužení organickými kyselinami vede k ukládání minerálů do organické struktury uhlí. Byly vytvořeny částice o velikostech 3,69, 4,19 a 7,49 nm. FTIR spektra odhalila vibrace vazeb Si–O–Si, C–H, C=C, –CH₃, C–S, a C–O–R. Bylo tedy zjištěno, že povrch vytvořených částic byl značně modifikován funkčními skupinami [26]. Více se touto metodou zabývá Příloha 1 – Systematické zkoumání grafenových vrstev v subbituminózním uhlí.

2.2 Snadná a zelená metoda přípravy fluorescenčních uhlíkových teček na bázi uhlí s fotokatalytickou aktivitou

S. Hu a kolektiv působící na School of Material Science and Engineering, North University of China v roce 2016 publikovali článek s názvem A facile and green method towards coal-based fluorescent carbon dots with photocatalytic activity, v němž popisují jednoduchou, zelenou a levnou top-down strategii k vytvoření fluorescenčních uhlíkových teček z uhlí pomocí selektivní oxidace H_2O_2 a ultrazvuku. Metoda má vysoký výnos (50–60 %) a velký potenciál pro rozšíření produkce uhlíkových teček z uhlí. Připravené CDs vykazovaly fotokatalytické chování schopné rychle rozkládat organická barviva při viditelném světle. Analýzy ukázaly, že touto metodou byly vytvořeny nanočástice s krystalickou strukturou o rozměrech 1–3 nm, jež byly uskupeny převážně z uhlíku a kyslíku. V tomto článku byl popsán mechanismus tvorby CDs pomocí selektivní oxidace radikálem $\cdot\text{OH}$, tvořícího se z H_2O_2 , a také faktory ovlivňující tento reakční systém [2]. Zmiňovaný postup je uveden v teoretické části 1.5 nazvané Mechanismus tvoření CDs. Další analýzy ukázaly, že vytvořené CDs měly povrch značně pokryt funkčními skupinami, převážně karboxylovými skupinami. Díky své vysoké fotokatalytické aktivitě i při opakovaném používání jsou tyto vytvořené CDs využitelné pro fotodegradaci znečišťujících látek bezpotřeby externího zdroje UV záření [2]. Více se touto metodou zabývá Příloha 2 – Snadná a zelená metoda přípravy fluorescenčních uhlíkových teček na bázi uhlí s fotokatalytickou aktivitou.

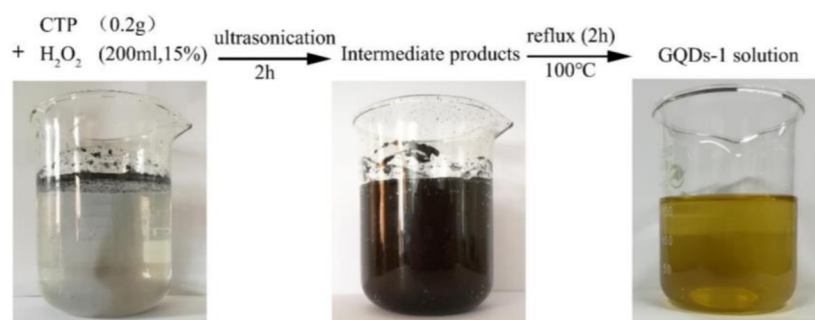
2.3 Zelená příprava fluorescenčních grafenových kvantových teček s vysokým výtěžkem pomocí mírné oxidace uhlé dehtové smoly

Q. Liu a kolektiv působící na College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University v Číně v roce 2018 publikovali článek s názvem Green Preparation of High Yield Fluorescent Graphene Quantum Dots from Coal-Tar-Pitch by Mild Oxidation, v němž popisují jednoduchou jedнокrokovou zelenou cestu pro výrobu GQD. Ultrazvukováním a zahříváním směsi CTP a peroxidu vodíku získali GQD s vysokým výtěžkem a úzkou distribucí velikosti částic. Metoda nevyžaduje drsná činidla, komplikované podmínky syntézy, dlouhou reakční dobu ani složité postupy čištění [23].



Obrázek 6: Schematické znázornění výroby GQD, převzato z [23]

Obrázek 6 ukazuje schematické znázornění výroby GQD. CTP byly nejdříve ultrazvukovány v 15% peroxidu vodíku po dobu 2 hodin za laboratorní teploty. TEM obrázek ukázal, že při ultrazvukovém ošetření nedocházelo k odlupování agregovaných molekul CTP, ale vedlo jen k dispergaci CTP jako malých vloček o velikosti několika stovek nanometrů v peroxidu vodíku. Získané vločky nevykazovaly pozorovatelnou fotoluminiscenci při excitaci UV lampou (365 nm). Poté byla směs CTP a peroxidu vodíku ultrazvukována po dobu 2 hodiny a za míchání při teplotě 100 °C po dobu 120 minut byla opatrně refluxována. Tmavá směs byla převedena na tmavě žlutý transparentní roztok a byly získány vysoce rozpustné fluorescenční GQDs-1 (Obrázek 7). Připravené částice CQD-1 měly průměrnou velikost $1,7 \pm 0,4$ nm a pod UV lampou vykazovaly jasně modrou fluorescenci [23].



Obrázek 7: Postup přípravy GQD-1, převzato z [23]

Všechny výsledky naznačovaly, že CQD odvozené od CTP se skládaly hlavně z grafitových uhlíků sp^2 s defekty uhlíku sp^3 a hranami bohatými na kyslík (hydroxylové, karbonylové a karboxylové skupiny na povrchu). Tyto skupiny umožňují funkcionalizaci povrchu různými organickými, anorganickými, polymerními nebo biologickými druhy. Byl předpokládán následující mechanismus produkce GQD z CTP: alkylové řetězce spojující okraje molekul CTP byly selektivně oxidovány H_2O_2 na skupiny obsahující kyslík, zatímco aromatické jádro v molekulách CTP bylo konzervováno a tvořilo grafitovou doménu GQD. Výtěžek GQD-1 přesahoval 80 hmot. % [23]. Více se touto metodou zabývá Příloha 3 – Zelená příprava fluorescenčních grafenových kvantových teček s vysokým výtěžkem pomocí mírné oxidace uhelné dehtové smoly.

2.4 Příprava uhlíkových kvantových teček z Pensylvánského antracitu a hnědého uhlí z Kentucky

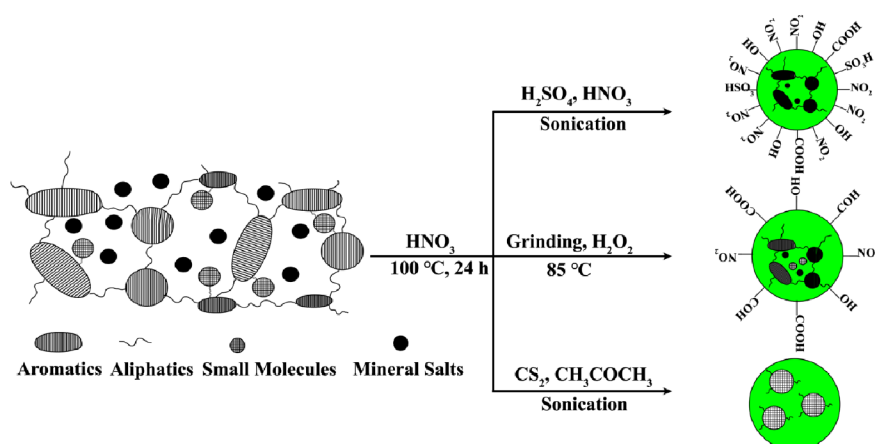
M. Saikai a kolektiv působící v CSIR-North East Institute of Science & Technology v Indii v roce 2019 publikovali článek s názvem Feasibility study of preparation of carbon quantum dots from Pennsylvania anthracite and Kentucky bituminous coals, v němž popisují jednoduchou strategii pro syntézu CQD z uhlí pomocí mokré chemické metody. K rozbití uhelné struktury byla používána stolní ultrazvuková lázeň a 30% peroxid vodíku. Touto metodou byly vytvořeny kulovité homogenní nanostruktury

o velikosti 2–12 nm. Prvková analýza ukázala, že částice byly tvořeny převážně uhlíkem. Byla však zjištěna také přítomnost vodíku, kyslíku, dusíku a síry. Další analýzy ukázaly, že povrch syntetizovaných částic byl značně modifikován funkčními skupinami, jako jsou skupiny hydroxylové, karboxylové nebo karbonylové. Výsledky naznačovaly, že se jednalo o aromatickou strukturu s fenolickými hydroxylovými skupinami na povrchu, díky nimž byly CQD rozpustné ve vodě. Pod UV zářením byla pozorována jasně modrá fluorescence. Absorpční spektrum vykazovalo dva charakteristické píky indikující přechody C=C a C=O vazeb. Kvantové výtěžky syntetizovaných CQD jednotlivých druhů uhlí byly stanoveny na 53, 20 a 4 % [6]. Více se touto metodou zabývá Příloha 4 – Příprava uhlíkových kvantových teček z Pensylvánského antracitu a hnědého uhlí z Kentucky.

2.5 Srovnávací studie metod přípravy a vlastností uhlíkových nanočástic na bázi uhlí

A. Awati a kolektiv působící na Institute of Chemistry and Chemical Industry, Xinjiang University v Číně v roce 2019 publikovali článek s názvem A comparative study on the preparation methods and properties of coal-based fluorescent carbon nanoparticles, v němž popisují tři metody přípravy FCNPs z uhlí. FCNPs jsou z uhlí získávány směsnou oxidací kyselinami dusičnou a sírovou v přítomnosti ultrazvuku, leptáním peroxidem vodíku a extrakcí organickým rozpouštědlem v přítomnosti ultrazvuku. Schéma metod znázorňuje Obrázek 8 [9].

U vytvořených FCNPs byla prokázána aromatická struktura spojená se skupinami obsahujícími kyslík. Velikosti všech částic byly pod 10 nm. Výsledky EDS ukázaly, že syntetizované FCNPs obsahovaly méně uhlíku než původní vzorek uhlí, naopak kyslíku a dusíku obsahovaly výrazně více. Povrch FCNPs byl značně modifikován funkčními skupinami (hydroxylové, karboxylové, karbonylové, esterové, nitroskupiny). FCNPs oxidované kyselinami a leptané peroxidem byly dobře dispergovatelné v polárních rozpouštědlech jako je voda, DMSO, DMF a aceton, ale nebylo možné je dispergovat v méně polárním rozpouštědle, jako je CHCl_3 . Oproti tomu FCNPs extrahované organickým rozpouštědlem byly dobře dispergovatelné v organických rozpouštědlech jako DMSO, DMF, CHCl_3 , ale ne ve vodě. Rozpustnost FCNPs byla tedy závislá na druhu jejich přípravy. Emisní vlnová délka a intenzita vykazovala závislost na excitační vlnové délce. FCNPs měly nejen podobné fluorescenční vlastnosti jako tradiční kvantové tečky, ale mohly být také fotoexcitovány za účelem generování fotogenerovaných elektronů a děr a mohly také potlačovat rekombinaci fotogenerovaných elektronů a děr pomocí vlastních povrchových defektů [9].



Obrázek 8: Způsob přípravy fluorescenčních uhlíkových nanočástic na bázi uhlí (FCNP) pomocí smíšené oxidace kyselin, leptání peroxidem vodíku a metod extrakce organickým rozpouštědlem, převzato z [9]

Prvním ze zmíněných postupů byla uhelná matrice namáhána směsnou kyselinou sírovou a dusičnou a ultrazvukem. Po zpracování směsnou kyselinou a ultrazvukem prošla molekulární struktura uhlí

zásadními změnami. Předběžným ošetřením pomocí HNO_3 byl popel v uhelné struktuře téměř odstraněn, obsah síry byl snížen, zatímco obsah kyslíku a dusíku zvýšen. Alifatické řetězce nebo ethery spojené s polycyklickými aromatickými uhlovodíky v uhelné struktuře byly rozbity. Současně byly vypuštěny malé aromatické molekuly, které byly mezi alifatickými řetězci distribuovány. Přerušené alifatické řetězce a malé aromatické molekuly byly oxidovány smíšenými kyselinami, byly tak tvořeny funkční skupiny obsahující kyslík. Poté se tyto molekuly rozpustily ve vodné fázi. Postupným promýváním byl obsah kyseliny v systému snižován, tedy hodnota pH zvyšována. Při dosažení určitého poměru kyseliny a vody bylo v systému generováno velké množství $\cdot\text{NO}_2$. Tyto radikály iniciují elektrofilní útok na aromatické kruhy, což má za následek další oxidaci a dehydrataci polycyklických aromatických uhlovodíků a propojení skupin obsahujících kyslík (jako nitroskupiny $-\text{NO}_2$). Depolymerizovaný polymer dosahuje velikosti kvantových teček a má vícevrstvé grafenové fragmenty s sp^2 uhlíkovou strukturou. Výtěžek této metody byl 6,18 % [9].

V druhé metodě byl pomletý vzorek uhlí upravený HNO_3 leptán peroxidem vodíku. Alifatické řetězce a ethery spojené s polycyklickými aromatickými uhlovodíky v uhelné struktuře byly odděleny a oxidovány pomocí $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. Polycyklické aromatické uhlovodíky spojené s aromatickými malými molekulami byly odlupovány. Současně na nich byly připojovány skupiny obsahující kyslík, jako je $-\text{COOH}$ nebo $-\text{OH}$. Tyto molekuly se pak rozpouštěly ve vodě za vzniku disperze FCNPs na bázi uhlí. Tyto FCNPs měly vícevrstvou strukturu fragmentu grafenu sp^2 . H_2O_2 tedy nejen oxiduje a odlupuje aromatické uhlovodíky v uhlí, ale také oxiduje alifatické řetězce nebo étery, které jsou s nimi spojeny, a tyto vazby ruší. Výtěžek této metody byl 14,8 % [9].

Třetím postupem byla ultrazvuková extrakce organickým rozpouštědlem. Uhlí nízkého stupně prouhelnatění obsahuje velké množství malých aromatických molekul (více než 30 %). Obvykle jsou distribuovány v meziprostorech mezi hlavní strukturou uhlí a polycyklickými aromatickými uhlovodíky se slabými mezimolekulárními silami (vodíkové a $\pi-\pi$ vazby). Proto je proces extrakce FCNPs na bázi uhlí metodou organického rozpouštědla/ultrazvuku ve skutečnosti procesem, ve kterém organické rozpouštědlo za asistence ultrazvuku soutěží s hlavní strukturou uhlí o malou aromatickou molekulu. Nejprve jsou polární rozpouštědla CS_2 a CH_3COCH_3 spojena se strukturou uhlí. Potom malé aromatické molekuly působí tak, že vytváří silné chemické vazebné síly a oddělují se od hlavní struktury uhlí. Výtěžek této metody byl 33,2 % [9]. Více se těmito metodami zabývá Příloha 5 – Srovnávací studie metod přípravy a vlastností uhlíkových nanočástic na bázi uhlí.

2.6 Modré fluorescenční biokompatibilní uhlíkové tečky z uhlí nízké kvality

T. Das a kolektiv působící v CSIR-North East Institute of Science & Technology v Indii v roce 2019 publikovali článek s názvem Blue-fluorescent and biocompatible carbon dots derived from abundant low-quality coals, v němž popisují jednoduchou, levnou, k životnímu prostředí šetrnou oxidační chemickou metodu pro syntézu ve vodě rozpustných uhlíkových teček z uhelných matric nízké kvality a vysokým obsahem síry [3].

Principem metody je namáhání uhelných matric s různým obsahem uhlíku, vodíku, minerálních látek, síry i popela v ultrazvukové lázni v přítomnosti chlazeného peroxidu vodíku. Velikost syntetizovaných CDs z různých typů uhlí se pohybuje v rozmezí 1–4 nm, 1–6 nm, 2–5 nm a 10–30 nm. FTIR spektrum ukázalo výskyt $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$ a $\text{O}-\text{H}$ vibrací na povrchu částic. XPS ukázalo píky odpovídající uhlíku, dusíku, kyslíku a síře. Analýzy tedy ukázaly, že povrch CDs byl vysoce funkcionalizovaný hydrofilními funkčními skupinami obsahujícími kyslík. Díky těmto skupinám byly CDs rozpustné ve vodě. Také byl potvrzen výskyt jak sp^2 , tak sp^3 hybridizace uhlíku. Absorpční UV-VIS spektrum ukázalo dva typické pásy odpovídající $\pi-\pi^*$ a $n-\pi^*$ přechodům. Po ozáření UV zářením (365 nm) částice vykazovaly jasně modrou fluorescenci. Se zvyšující se excitační vlnovou délkou byl pozorován červený posun do zelenožlutých oblastí spektra. Z toho vyplývá, že částice byly bohaté na chromoforové nebo fluoroforové systémy s aromatickými a oxidačními skupinami. Kvantový výtěžek se pohyboval kolem

3–14 %. CDs byly také testovány na toxicitu. Bylo zjištěno, že pro environmentální a biologické aplikace jsou bezpečné [3].

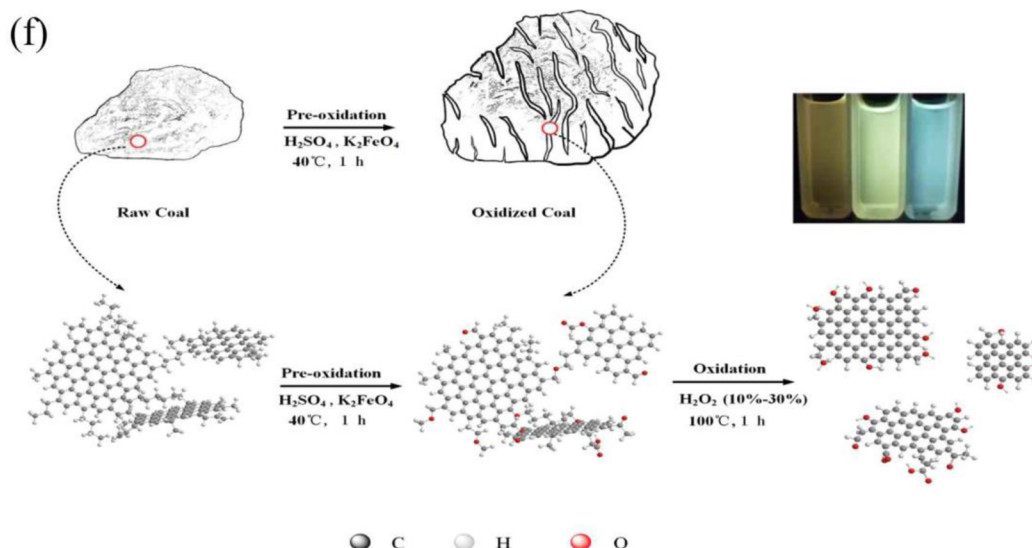
Studie předpokládá, že ultrazvuk může v přítomnosti peroxidu vodíku u uhlí nízké kvality způsobovat odlupování grafitizovaných a negrafitizovaných polyaromatických uhlovodíků (PAH) přítomných v uhlí. Fragmenty PAHs jsou poté dále fragmentovány a v důsledku polymorfní reakce jednotek uhlíku C₂ jsou vytvořeny CDs. Mechanismus tvorby CDs je také předpokládán kvůli jevům metastabilní fázové nukleace velikosti nanometrů. Vodík obsažený v surovém uhlí hraje při tvorbě CDs také zásadní roli. Toxicita CDs je nízká, proto by mohly být použity jako materiál pro optické zobrazování/biologické zobrazování. Další možnou aplikací je použití CDs jako sondy pro detekci kovových iontů, vyhodnocení kontaminace vody atd. [3]. Více se touto metodou zabývá Příloha 6 – Modré fluorescenční biokompatibilní uhlíkové tečky z uhlí nízké kvality.

2.7 Uhlíkové nanočástice z laktózy a jedlé sody

B. Klobes a Ch. Koch působící v Bremerhaven Institute for Nanotechnology (University of Applied Sciences Bremerhaven) v Německu v roce 2019 publikovali článek s názvem Carbon Nanoparticles from Lactose and Baking Soda: Light Absorption and Fluorescence, v němž popisovali levnou jednoduchou zelenou metodu pro přípravu fluorescenčních uhlíkových nanočástic zahříváním směsi laktózy a jedlé sody ve vodném roztoku. Tvorba NCPs byla indikována barevnou změnou roztoků. Vzorky vykazovaly barevnou změnu od žluté po tmavě červenou v závislosti na délce probíhajícího experimentu. Existence syntetických uhlíkových nanočástic byla detekována pomocí Tyndallového efektu. Výsledný roztok intenzivně rozptyloval zelené laserové světlo. Tento rozptyl zeleného světla naznačil tvorbu a růst částic koloidních rozměrů. Metoda je určena převážně pro výuku ve školách. Výhodami metody jsou značná jednoduchost, nenáročnost a rychlost. Reaktanty jsou netoxické a levné [27]. Více se touto metodou zabývá Příloha 7 – Uhlíkové nanočástice z laktózy a jedlé sody.

2.8 Snadná a efektivní výroba laditelných uhlíkových kvantových teček z antracitu

Jia a kol působící na Henan Key Laboratory of Coal Green Conversion, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University v Číně vydali v roce 2020 publikovali článek s názvem Facile and Efficient Fabrication of Bandgap Tunable Carbon Quantum Dots Derived From Anthracite and Their Photoluminescence Properties, v něm popisovali snadnou a rychlou dvoustupňovou metodu výroby CQD s laditelnou fluorescencí. Většina současně připravených CQD z uhlí vykazuje zelenou nebo modrou fluorescenci, proto účelem tohoto zkoumání bylo získání CQD se žlutou a červenou fluorescencí. V prvním kroku (preoxidace) byl antracit oxidován pomocí K₂FeO₄ v H₂SO₄. Preoxidací byly oslabeny vazebné síly mezi molekulami uhlí, ale také bylo vytvořeno množství aktivních míst na povrchu částic. Alifatické části byly oxidovány, zatímco oxidant reaguje s H⁺ nebo vodou za vzniku velkého množství kyslíku, to může narušit nekovalentní interakce (vodíkové vazby π–π interakce, van der Waalovy interakce a elektrostatické interakce). Také dochází k bobtnání většiny práškového uhlí. Celkově má oxidované uhlí vyšší reaktivitu při reakci s H₂O₂ než uhlí původní. Celkový proces výroby CQD trval 1 hodinu. Upravováním koncentrace H₂O₂ byly připraveny CQD s různými pásmovými mezerami (Obrázek 9) [24].



Obrázek 9: Schématická ilustrace syntézy CQDs, převzato z [24]

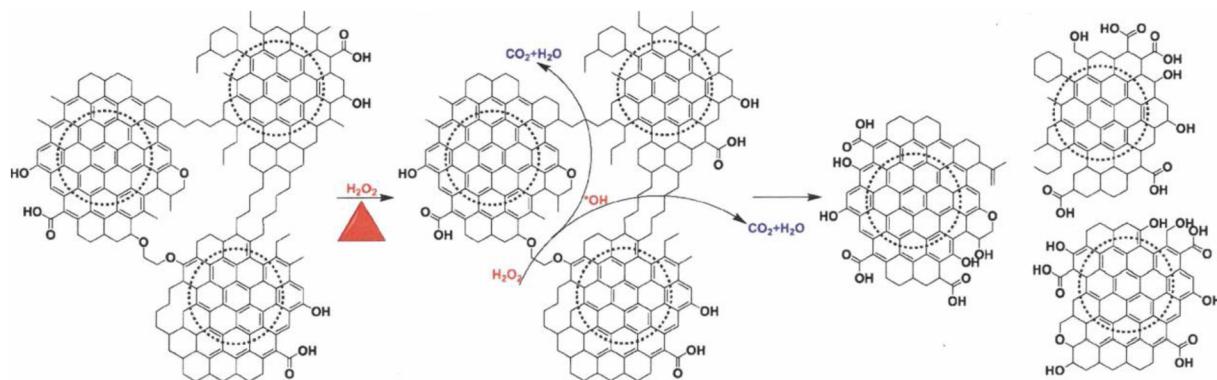
Připraveny byly CQD s mordou, zelenou a žlutou fluorescencí. Jejich výtěžky činily od 4,3 do 18,9 %. Tyto CQD vykazovaly úzké distribuce velikostí kolem 5,8, 4,8 a 3,2 nm. FTIR analýza ukázala vibrace patřící C=O, O–H, C–O, C=C, C–H skupinám hojně pokrývajícím povrch částic. XPS analýza odhalila vysoký obsah kyslíku (34,4–42,6 %). Absorpční UV-VIS spektra ukázala charakteristické dva píky při 221 a 298 nm [24]. Více se touto metodou zabývá Příloha 8 – Snadná a efektivní výroba laditelných uhlíkových kvantových teček z antracitu.

2.9 Uhlíkové tečky z lignitu jako nový fluorescenční senzor s vysokou selektivitou a citlivostí pro detekci Cu²⁺ iontů

Chong Schi a kolektiv působící v Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization, University of Mining & Technology v Číně v roce 2020 publikovali článek s názvem Carbon Dots Derived from Facile Tailoring of Shaerhu Lignite as a Novel Fluorescence Sensor with High- Selectivity and Sensitivity for Cu²⁺ Detection. Cílem tohoto článku bylo najít vhodnou metodu výroby fluorescenčních uhlíkových teček z uhlí nízké kvality, pochopit fluorescenční mechanismus a prozkoumat možnosti použití FCD. Ve studii byla prezentována mírná, zelená a levná top-down metoda pro výrobu FCD, kdy byl lignit Shaerhu (SL) selektivně oxidován peroxidem vodíku. Pomocí radikálů •OH odvozených z H₂O₂ byl v lignitu odstraněn amorfní organický uhlík. Následně byly částice parciálně redukovány pomocí NaBH₄, čímž byla významně zvýšena intenzita fluorescence. Získány byly FCD s malou distribucí velikosti vykazující různé emisní režimy. Bylo zjištěno, že na emisi mají vliv různá fluorescenční centra, domény a povrchové defekty. Dále byla luminiscence ovlivňována velikostí částic. Částice redukované NaBH₄ bylo možné využívat jako účinný vysoce selektivní fluorescenční materiál k detekci Cu²⁺ iontů v prostředí skutečné vody. Vynikající selektivita byla připisována vysoké termodynamické afinitě Cu²⁺ s chelatujícími skupinami na povrchu FCD. Byl zde tedy nastíněn velký potenciál FCD jako senzorů [28].

V článku také bylo uvedeno schematické znázornění možného mechanismu vytváření SLDFCD pomocí selektivní oxidace organické hmoty v SL (Obrázek 10) s následujícím vysvětlením. Na obrázku je znázorněno, jak jsou krystalické domény na mikroskopické úrovni spojeny methylenovými řetězci. Krystalické domény uhlí představují stupeň zuhelnatění. Tyto domény obsahují mnoho malých sp² uhlíkových krystalitů, které jsou povrchově modifikovány a snadno exfoliovány oxidací. Emise krátkých vlnových délek kolem 380 nm pochází z nanometrových sp² uhlíkových domén, zatímco emise dlouhých vlnových délek kolem 450 nm je emisí defektního stavu (důsledek povrchových vad). Pomocí NaBH₄ je tedy získáno zpět malé množství π sítě ztracené během oxidace. Je možné, že povrchové

defekty nanometrových sp^2 domén podstoupily redukcí $NaBH_4$, což mělo za následek méně defektů. V důsledku toho mohly být izolované sp^2 ostrůvky do určité míry seskupeny. Radikál $\bullet OH$ odvozený z H_2O_2 je považován za jeden z nejučinnějších oxidantů, který selektivně oxiduje methylové řetězce za vzniku CO_2 a H_2O , a zanechává stabilní krystalický uhlík. Vznikají tak FCDs. Okraje a povrch stabilního krystalického uhlíku je částečně oxidován na funkční skupiny obsahující kyslík. Defekty na okrajích a površích ve spojení s místními elektronovými stavy CO v oxidovaných místech jsou pravděpodobně důvodem delších emisních vlnových délek [28]. Více se metodou popsanou v článku zabývá Příloha 9 – Uhlíkové tečky z lignitu jako nový fluorescenční senzor s vysokou selektivitou a citlivostí pro detekci Cu^{2+} iontů.



Obrázek 10: Schematické znázornění možného mechanismu tvorby SLDFCD selektivní oxidací organické hmoty v SL, převzato z [28]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část se zabývá postupným vývojem potenciální jednoduché „zelené“ metody přípravy a izolace uhlíkových nanočástic z lignitu. Metoda je založena mechano-chemicko-termickém namáhání uhelné matrice. Pomletý lignit je oxidován 30% peroxidem vodíku za současného působení ultrazvuku a poté je tato směs lignitu a peroxidu vodíku vystavována vysoké teplotě. Povařená směs je rozdělena na tuhou a kapalnou část. Kapalným supernatantem je přesušen a tím jsou z něj izolovány pevné částice.

3.1 Chemikálie

Deionizovaná voda

Peroxid vodíku 30% (Penta)

Thiosíran sodný

Kyselina sírová 96% (Lachner)

Jodid draselný

Molibdenan amonný

Dichroman draselný

Škrobový maz

3.2 Lignit

Na experimenty byl použit mikromletý jihomoravský lignit z nyní již uzavřeného dolu Mír v Mikulčicích na jižní Moravě. Tento lignit byl pomlet na velikost částic menší než 0,2 mm a přesušen. Ve skutečnosti byla velikost částic lignitu 0,67–112,56 μm [29]. Pro lepší charakterizaci výchozí látky byl tento lignit podoben analýzám XRD, FT-IR, XPS, SEM a SEM-EDS viz níže.

3.3 Přístroje

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

Centrifuga Eppendorf MiniSpin, Verkon

Topné hnízdo Brněnská Drutěva LTHS 500

Termostat HAAKE K20

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

Fluorimetr FS5, Edinburgh Instruments (měřicí program Fluoracle)

XRD Difraktometr EMPYREAN

XPS AXIS SupraTM (KRATOS-XPS)

NICOLET iS50 FT-IR Thermo Fisher Scientific Inc.

NICOLET iS50 Raman Modul Thermo Fisher Scientific Inc.

Rastrovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS10

EDS analyzátor OXFORD X-Max 80mm²

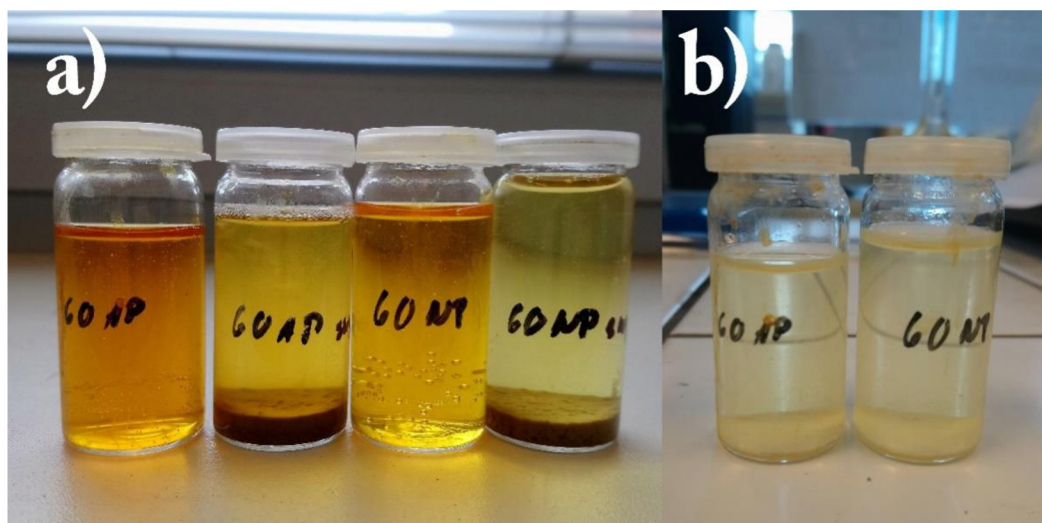
3.4 Pracovní postup

Pro tuto diplomovou práci bylo zvoleno více rozličných pracovních postupů. Prvním z nich bylo zopakování vybraných pokusů (namáhání lignitu ultrazvukem v 30% peroxidu vodíku po dobu jedné hodiny) z bakalářské práce s názvem Izolace uhlíkatých nanočástic z jihomoravského lignitu [29].

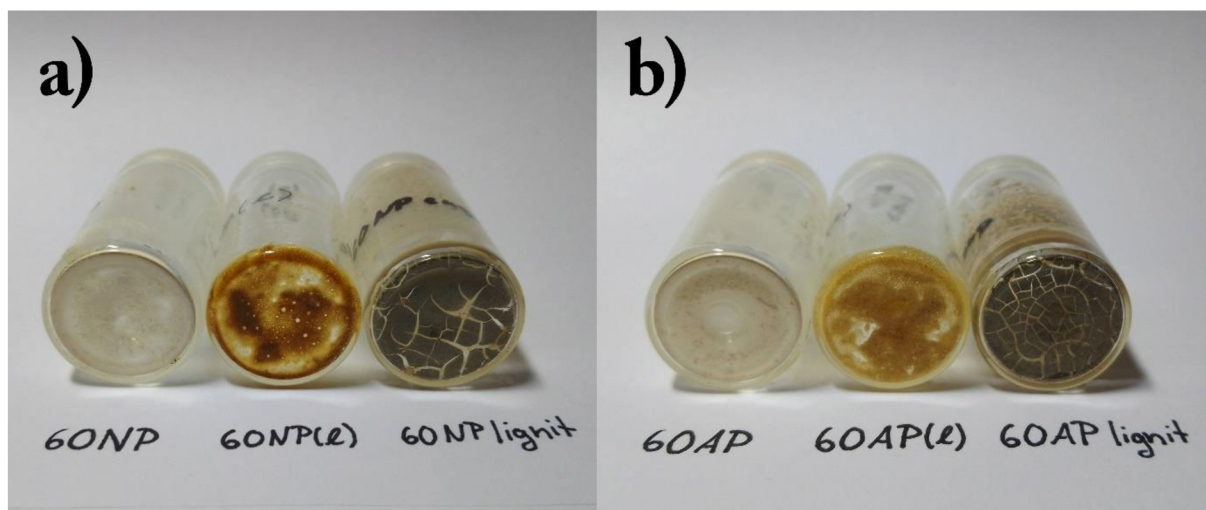
Z technických důvodů však musel být tento postup upravován a také musely být pozměněny parametry na přístroji. Jako další část postupu bylo přidáno 6hodinové vaření pomletého lignitu nebo i lignitu již prošlého sonikací v peroxidu vodíku. Tento postup vycházel z průběžného jodometrického stanovování koncentrace peroxidu vodíku během jeho vaření. Závěrem byl připraven jeden větší vzorek.

3.4.1 Zopakování pokusů z bakalářské práce

Do kádinky byl navážen 1 g namletého jihomoravského lignitu. K němu bylo přidáno 20 ml 30% peroxidu vodíku. Kádinka s touto směsí byla vložena do skříňky ultrazvuku. Sonda byla ponořena asi 0,5 cm do roztoku. Ultrazvuk byl nastaven na nejvyšší možný výkon 150 W, tj amplituda 100 %. Dále byly nastaveny pulzy ultrazvuku (time ON 10 s, time OFF 5 s – pouze pro vzorek 60AP) a čas sonikace 60 minut. Po 35 minutách sonikace bylo přidáno 5 ml 30% peroxidu vodíku, aby byla zachována potřebná výška kapaliny pro sonikaci. Během sonikace docházelo k vysokému vývoji tepla a pěny. Po sonikaci byla směs rozdělena do několika centrifugačních mikrozkuvek a odstředěna v centrifuze (20 minut 10 000 otáček za minutu). Po odstředění byl oddělen supernatant od tuhého zbytku lignitu, který byl následně uskladněn. Supernatant byl ještě jednou odstředěn (20 minut, 10 000 otáček za minutu) a uskladněn ve skleněné víalce. Výsledkem byly dva oranžovožluté roztoky a dva zbytky lignitu (Obrázek 11 a)). Vzorky byly pojmenovány stejně jako ve zmiňované bakalářské práci 60AP (s pulzy) a 60NP (bez pulzů) a ponechány v klidu. Po třech měsících byl ve víalčkách s původně čirými žlutooranžovými supernatanty nalezen bílý prášek pokrývající dno a stěny viálek. Také barva supernatantů se změnila ze žlutooranžové světle žlutou (Obrázek 11 b)). Bílé prášky byly od zbytku kapalin odděleny a byly jim ponechány názvy 60NP a 60AP. Odděleným kapalinám byly přiděleny názvy 60NP(l) a 60AP(l). Tou dobou byl bílý prášek považován za druh nečistoty případně za agregát vzniklý po dlouhé době v klidu. Poté byly všechny vzorky sušeny v sušárně s ohřevem nastaveným na 50 °C. Vysušením byly získány prášky lignitu, bílých částic a částic ze zbytku supernatantu. Vizualní srovnání vzorků získaných tímto postupem viz Obrázek 12.



Obrázek 11: a) vzorky 60AP, 60NP a jejich lignitové zbytky, b) vysrážené bílé částice ve vzorcích 60AP a 60NP



Obrázek 12: Srovnání vzorků a) vzorky 60NP, 60NP(l) a 60NP lignit b) vzorky 60AP, 60AP(l) a 60AP lignit

3.4.2 Jodometrické stanovení koncentrace peroxidu vodíku při vaření lignitu

Protože se peroxid vodíku při vaření rozkládá na vodu a kyslík, bylo před samotnými pokusy nutné zjistit koncentrační závislost peroxidu vodíku na čase, po který bude lignit v peroxidu vařen. Pro stanovení koncentrace peroxidu vodíku byla použita jodometrická metoda popsaná v odstavci 1.6.

3.4.2.1 Potřebné roztoky, suroviny

0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (thiosíran sodný)

10% roztok KI (jodidu draselného)

3% roztok $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (molybdenanu amonného)

20% H_2SO_4 (kyselina sírová)

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dichromitan draselný)

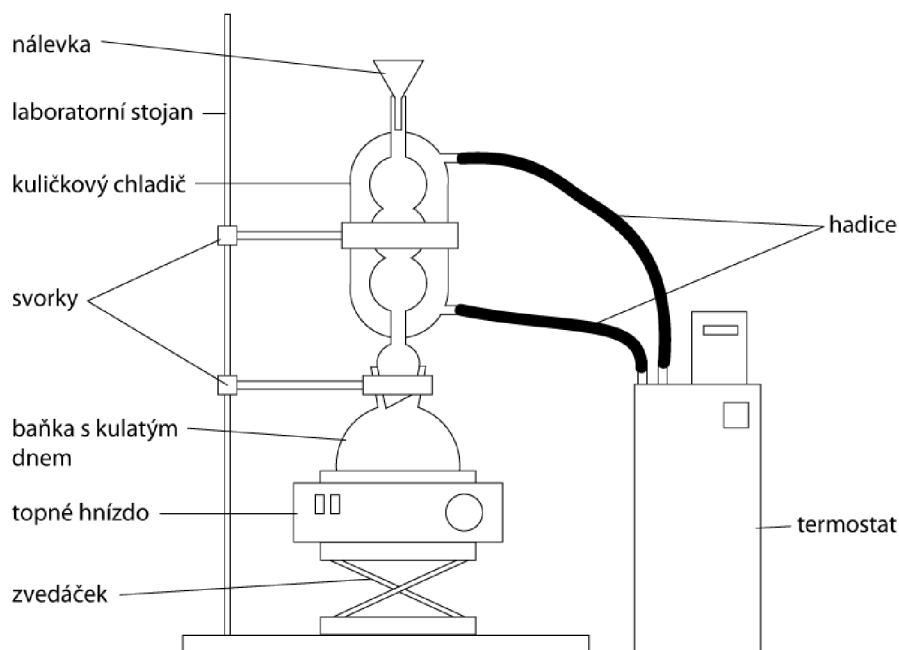
Škrobový maz

3.4.2.2 Standardizace 0,1 M roztoku thiosíranu sodného

Roztok thiosíranu sodného byl standardizován na dichroman draselný. Na analytických vahách bylo odváženo 0,0773 g dichromanu draselného, které bylo rozpuštěno ve 20 ml deionizované vody. Poté bylo přidáno 5 ml 20% kyseliny sírové a 1 g pevného jodidu draselného. Koncentrace roztoku thiosíranu sodného byla stanovena na 0,09167 mol/l.

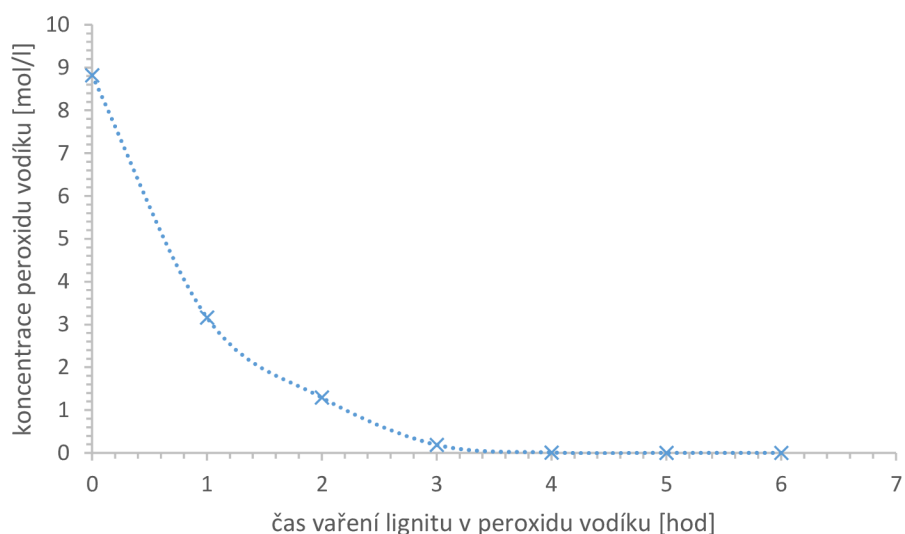
3.4.2.3 Stanovení koncentrace peroxidu vodíku

Do 500ml baňky bylo odváženo 10 g namletého lignitu, poté bylo přidáno 250 ml 30% peroxidu vodíku. Baňka byla zahřívána topným hnízdem. Páry byly chlazeny kuličkovým chladičem s vodou o teplotě 10 °C (aparatura viz Obrázek 13). Lignit byl takto vařen po dobu 6 hodin. Každou hodinu bylo z aparatury odpipetováno 10 ml kapaliny do titrační baňky. Poté bylo přidáno 40 ml deionizované vody, 8 ml 20% kyseliny sírové, 8 ml 10% roztoku jodidu draselného a 3 kapky 3% roztoku molybdenanu amonného. Směs byla pečlivě promíchána a zavřena na 5 minut do temna. Poté byl roztok titrován standardizovaným roztokem thiosíranu sodného do světle žlutého zbarvení. Dále bylo přidáno pár kapek škrobového mazu a pokračovalo se v titrování do odbarvení. Pro příliš malé nebo naopak velké spotřeby byly všechny suroviny přidávány ve stejných poměrech.



Obrázek 13: Schéma aparatury vaření lignitu

Obrázek 14 znázorňuje časový průběh koncentrace peroxidu vodíku při šestihodinovém vaření lignitu. Z grafu je patrné, že po třech hodinách vaření již v baňce není obsažen téměř žádný peroxid vodíku. Proto byl postup upraven tak, aby peroxid vodíku byl do aparatury přidáván postupně viz postup 3.4.3 Postupné přidávání peroxidu vodíku při vaření lignitu.



Obrázek 14: Graf závislosti koncentrace peroxidu vodíku na čase při vaření lignitu

3.4.3 Postupné přidávání peroxidu vodíku při vaření lignitu

Do 500ml baňky bylo odváženo 10 g namletého lignitu, poté bylo přidáno 150 ml 30% peroxidu vodíku. Baňka byla zahřívána topným hnízdem. Páry byly chlazeny kuličkovým chladičem s vodou o teplotě 5 °C. Lignit byl takto vařen po dobu 6 hodin. Každou hodinu bylo ke směsi v baňce přidáváno 50 ml 30% peroxidu vodíku. Teplota na topném hnízdě, byla postupně zvyšována tak, aby byl udržen var. Po 6 hodinách byla baňka se směsí ochlazená a uskladněna. Po usazení lignitového sedimentu

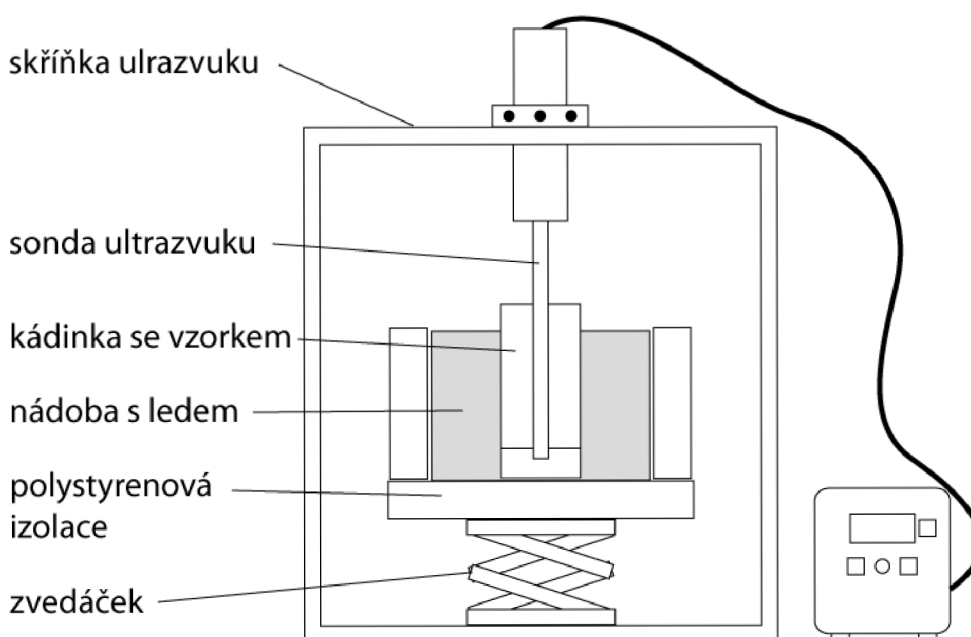
zůstala povařená kapalina čirá a bezbarvá (Obrázek 15). Proto bylo usuzováno, že pouhým povařením pravděpodobně mnoho uhlíkových nanočástic získáno nebude.



Obrázek 15: Lignit vařený 6 hodin v H_2O_2 s postupným přidáváním peroxidu

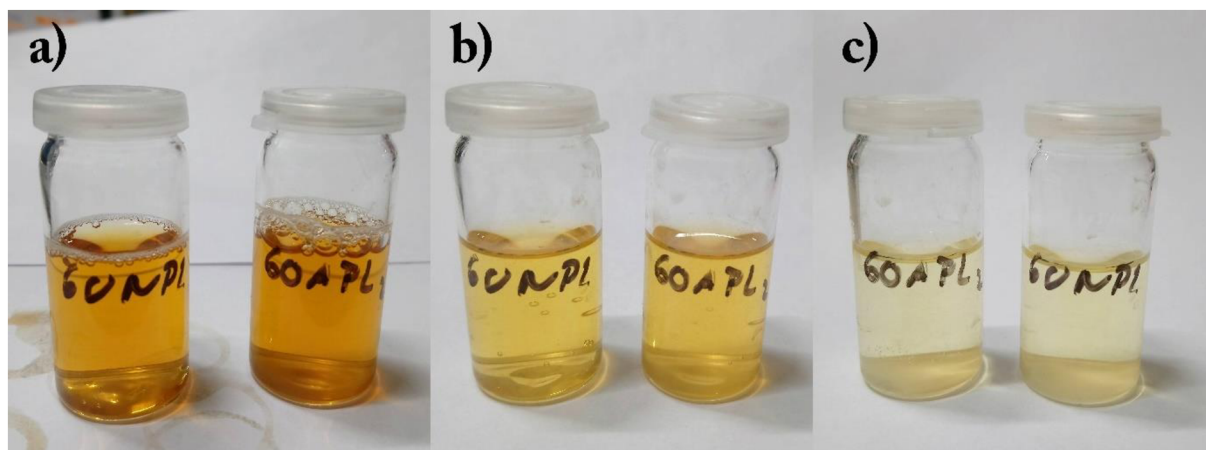
3.4.4 Vzorky chlazené ledem

Z důvodu ničení titanové sondy ultrazvuku způsobeného zahříváním 30% peroxidu vodíku během sonikace nad $60\text{ }^\circ\text{C}$ bylo nutno postup upravit, amplitudu snížit na 90 % a také další připravované vzorky chladit. Vzorky byly chlazeny pomocí nadrceného ledu umístěného v izolovaném boxu kolem kádinky se vzorkem viz Obrázek 16. Dodatečně byla chlazená také sonda samotná. Chlazení probíhalo nejpozději po každých 5 minutách sonikace.

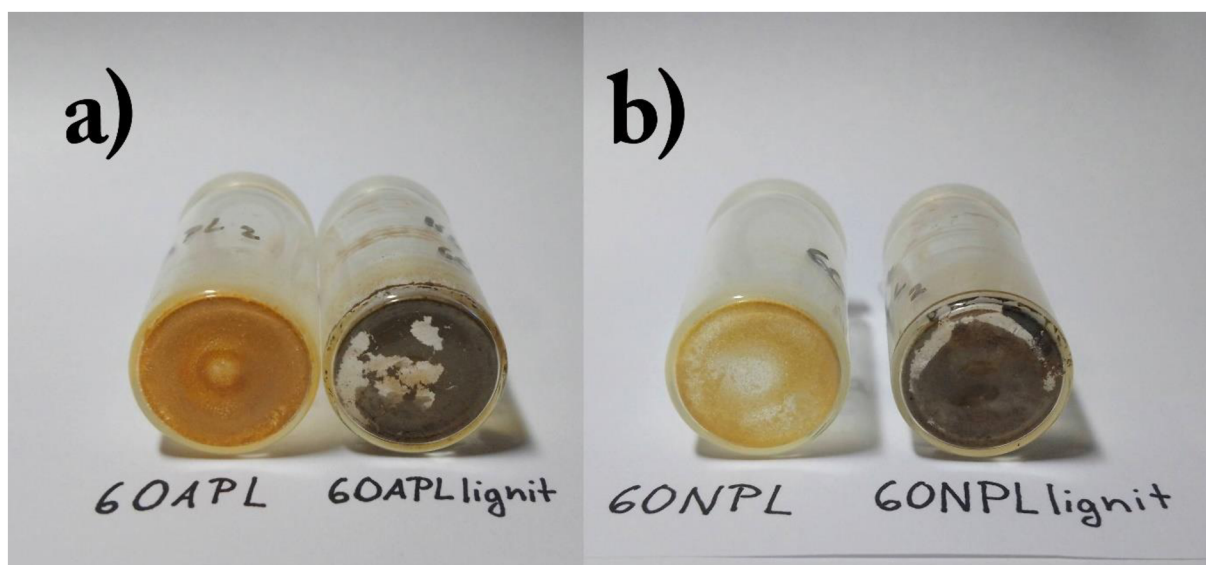


Obrázek 16: Schéma chlazení při sonikaci

Tímto způsobem byly připraveny vzorky 60APL (60 minut, pulzy ON 10 s, OFF 5 s, v peroxidu, chlazeno ledem) a 60NPL (60 minut, bez pulzů, v peroxidu, chlazeno ledem). Pro přípravu vzorků byl použit 1 g namletého jihomoravského lignitu a 25 ml 30% peroxidu vodíku. Jako v předešlých pokusech byl oddělen zbytek lignitu od supernatantu pomocí centrifugace (10 min při 10 000 otáčkách za minutu). Výsledky byly zbytky lignitu a žlutooranžově zbarvené supernatanty. Tyto vzorky byly následně sušeny v sušárně s ohřevem nastaveným na 50 °C. Zajímavé bylo zjištění, že postupným sušením supernatanty postupně blednou od barvy oranžové přes žlutou až po téměř bezbarvou (Obrázek 17). Během sušení bylo také pozorováno, že na dně víalek se supernatanty se sráží částice. Oproti vzorkům 60AP a 60NP sonikovaným bez chlazení avšak měly částice odlišnou barvu, viz Obrázek 18 (vzorky bez chlazení Obrázek 12).



Obrázek 17: Sušení vzorků 60NPL a 60APL – vzorky postupně blednou



Obrázek 18: Srovnání vzorků a) 60APL a 60APL lignit, b) 60NPL a 60NPL lignit

3.4.5 Neuskutečněné myšlenky a nepovedené pokusy

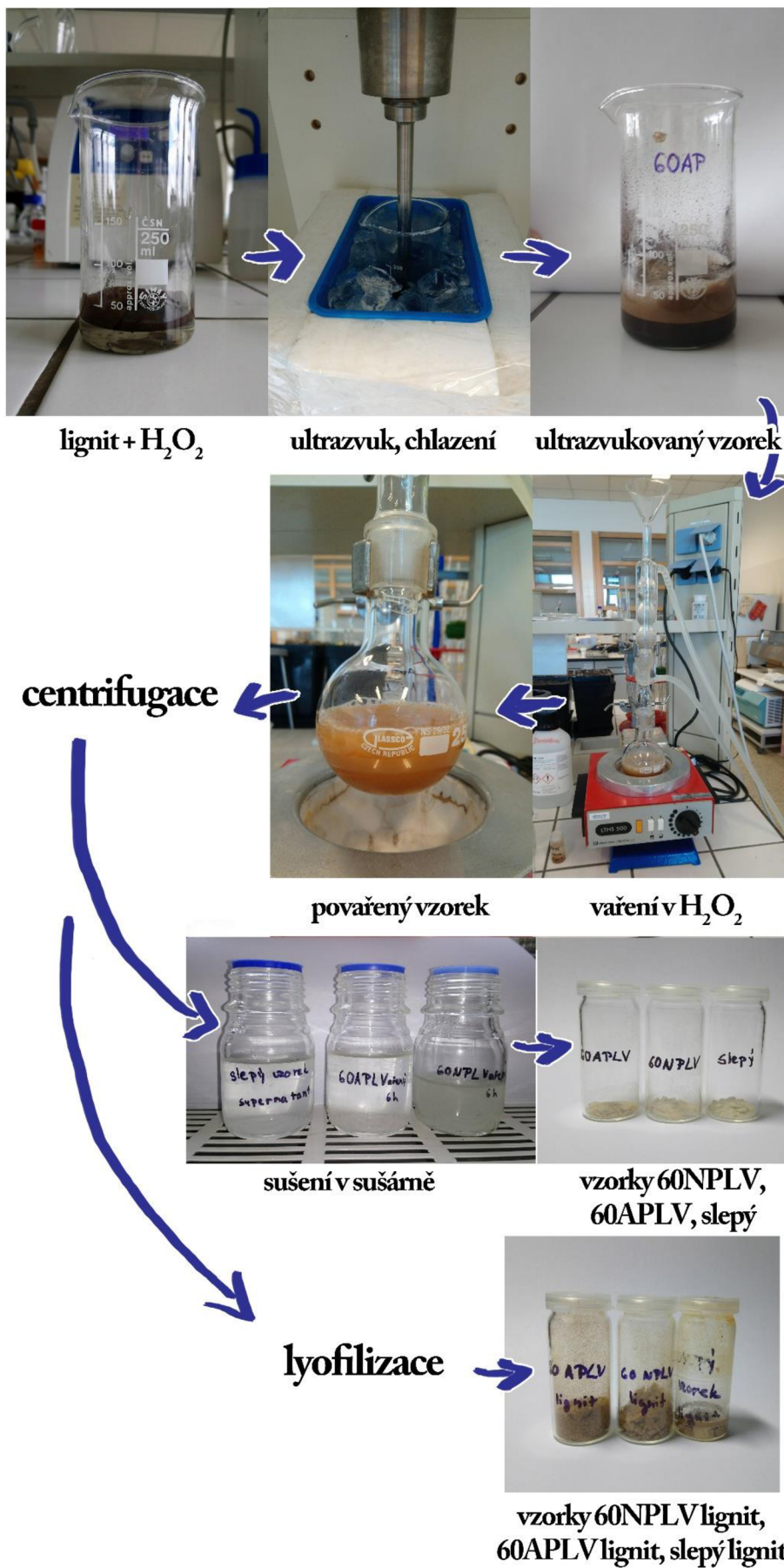
Pro větší namáhání částic, a tudíž i větší rozbití struktury lignitu, bylo zamýšleno spojit postup sonikace a vaření lignitu v peroxidu vodíku. Lignit měl být nejprve 6 hodin povařen v peroxidu vodíku s postupným přidáváním peroxidu (postup popsán v části 3.4.3), aby bylo získáno větší množství upraveného lignitu najednou. Poté byl povařený lignit namáhán ultrazvukem při různém nastavení. Bylo však zjištěno, že kvůli rychle sedimentujícímu zbytkovému lignitu nelze zajistit, aby všechny vzorky měly stejné složení. Také nebylo jasné, která část vzorku by měla být ještě dále ultrazvukem namáhána

– jestli čirá kapalina (která pravděpodobně moc částic neobsahuje), zbytkový lignit nebo směs lignitu a kapaliny. Tento postup byl nakonec zavržen a místo toho byl uskutečněn postup popsáný v části 3.4.6.

Také byla navrhována ochrana titanové sondy ultrazvuku. Tato ochrana měla zabránit přímému styku titanové sondy s peroxidem vodíku, ale zároveň přes ni měly procházet vlny ultrazvuku do vzorku. Ochrana měla mít dostatečnou výšku, aby vyčnívala nad hladinu vzorku i kdyby došlo k tvorbě pěny, a průměr, aby do ní mohla být sonda nasunuta. Také bylo nutné ochranu pevně fixovat, aby nedocházelo k jejímu pohybu během sonikace. Vybrána byla široká plastová zkumavka. Ta byla naplněna deionizovanou vodou, jež měla přenášet vlny ultrazvuku, byla nasunuta na sondu ultrazvuku a připevněna pomocí systému lékařských špachtlí ke kádince se vzorkem. Po spuštění ultrazvuku docházelo k prudkému poskakování deionizované vody ve zkumavce. Voda přetékala přes okraj do kádinky se vzorkem, který tak ředila. Navíc ani po delší době sonikace nebyly na vzorku pozorovatelné žádné změny. Kvůli kontaminaci vzorku vodou a malé průchodnosti vln ultrazvuku bylo následně od tohoto způsobu upuštěno.

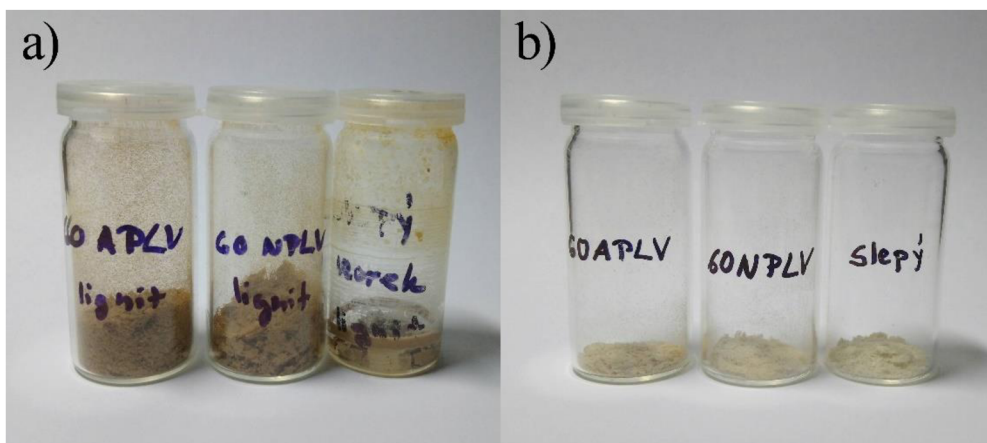
3.4.6 Sonikace a vaření – vzorky 60APLV, 60NPLV a slepý

Do kádinky bylo naváženo 2,00 g pomletého jihomoravského lignitu. Přidáno bylo 30 ml 30% peroxidu vodíku. Kádinka se směsí peroxidu a lignitu byla vložena do izolovaného boxu vyplněného nadrceným ledem. Do kádinky byla ponořena sonda ultrazvuku tak, aby byla správně ponořena (aparatura viz Obrázek 16). Amplituda ultrazvuku byla na doporučení snížena z původních 90 na 60 %. Během sonikace byla sonda chlazená stejně jako při předchozích experimentech. Připraveny byly vzorky 60APL (s pulzy time OFF 5 s, time ON 10 s) a 60NPL (bez pulzů). Vzorky nebyly odstředěny, ale předělány do baňky s kulatým dnem, do které bylo přidáno 30 ml 30% H₂O₂. Poté byly vzorky 6 hodin vařeny. Zahřívány byly topným hnízdem, na kterém byla teplota postupně zvyšována, tak aby byl udržen var (pro oba vzorky stejně). Páry byly chlazeny kuličkovým chladičem s vodou o teplotě 5 °C (aparatura viz Obrázek 13). Každou hodinu bylo ke směsi v baňce přidáváno 20 ml 30% H₂O₂.



Obrázek 19: Postup přípravy vzorků 60NPLV, 60APLV, slepého, 60NPLV lignit, 60APLV lignit a slepého lignit

Po 6 hodinách vaření byla baňka ochlazena na laboratorní teplotu. Směs byla poté rozdělena do centrifugačních mikrozkrumavek a odstředěna v centrifuze (10 minut 10 000 otáček za minutu). Oddělené zbytky lignitu a supernatanty byly uskladněny ve skleněných lahvičkách a značeny jako 60APLV, 60APLV lignit, 60NPLV a 60NPLV lignit. Vzorky 60NPLV a 60APLV byly kvůli velkému množství kapaliny sušeny v sušárně s ohřevem nastaveným na 50 °C. Zbytky lignitu byly vysušeny pomocí lyofilizátoru. Celý postup je znázorněn níže – Obrázek 19. Po vysušení byly získány žlutobílé částice a hnědý zbytek lignitu viz Obrázek 20.



Obrázek 20: a) zbytkové lignity vzorků 60APLV, 60NPLV a slepého; b) izolované částice vzorků 60APLV, 60NPLV a slepého

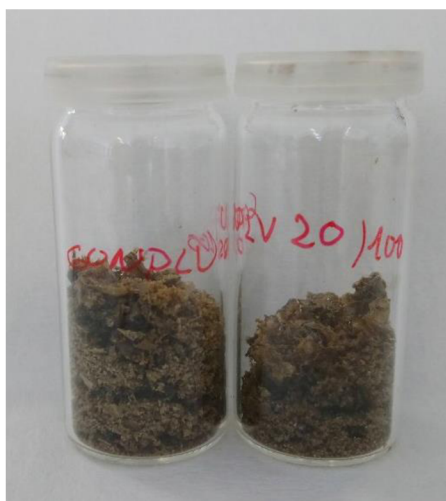
K popsaným vzorkům 60NPLV a 60APLV byl vytvořena také tzv. slepý vzorek. Příprava tohoto vzorku spočívala v tom, že nebyl namáhán ultrazvukem, ale pouze povařen v peroxidu vodíku. S 30 ml 30% H_2O_2 bylo smícháno 2,00 g jihomoravského lignitu, tak jako kdyby mělo dojít k ultrazvukování vzorku. Směs byla vařena po dobu 6 hodin pomocí topného hnízda. Páry byly chlazeny kuličkovým chladičem s vodou o teplotě 5 °C. Každou hodinu bylo ke směsi přidáváno 20 ml 30% H_2O_2 . Po 6 hodinách byla baňka ochlazena na laboratorní teplotu a směs byla pomocí centrifugy rozdělena na bezbarvý supernatant a zbytek lignitu. Oddělené části s názvy slepý a slepý lignit byly vysušeny v sušárně s ohřevem nastaveným na 50 °C. Vysušením byly získány bílé částice a světlehnědý zbytek lignitu viz Obrázek 20.

3.4.7 Příprava většího množství

Do kádinky naváženo 20,00 g pomletého jihomoravského lignitu. Přidáno bylo 100 ml 30% peroxidu vodíku. Kádinka se směsí peroxidu a lignitu byla vložena do izolovaného boxu vyplněného nadrceným ledem. Do kádinky byly ponořena sonda ultrazvuku tak, aby byla správně ponořena (aparatura viz Obrázek 16). Jako u předchozích vzorků byla amplituda nastavena na 60 %. Během sonikace byla sonda chlazená stejně jako u předchozích vzorků. Ultrazvukovaná směs lignitu a peroxidu vodíku byla přelita do 500ml varné baňky. Poté byl vzorek 6 hodin vařen. Zahříván byl topným hnízdem, na kterém byla postupně zvyšována teplota tak, aby byl udržen var. Páry byly chlazeny kuličkovým chladičem s vodou o teplotě 5 °C (aparatura viz Obrázek 13). Každou hodinu bylo ke směsi v baňce přidáváno 20 ml 30% H_2O_2 . Po 6 hodinách vaření byla baňka se směsí ochlazena na laboratorní teplotu. Směs byla odstředěna v centrifuze (10 minut 10 000 otáček za minutu). Zbytkový lignit byl uskladněn a oranžový supernatant (Obrázek 21) byl rozdělen do baněk pro lyofilizaci, které byly následně vloženy do mrazáku. Pomocí lyofilizace byl supernatant vysušen. Vysušením byly získány tmavě hnědé částice (Obrázek 22). Tento vzorek byl pojmenován jako 60NPLV20/100. Izolované částice byly na dotek lepkavé.



Obrázek 21: Supernatant vzorek 60NPLV20/100



Obrázek 22: Izolované částice vzorek 60NPLV20/100

3.4.7.1 Pozorování

Při sonikaci musel být vzorku 60NPLV20/100 přidáván led na chlazení častěji než ostatním vzorkům. Po sonikaci většího vzorku 60NPLV20/100 bylo pozorováno mírně tmavší zbarvení než po sonikaci vzorků 60NPLV a 60APLV. Také při 6hodinovém vaření se vzorek 60NPLV20/100 choval odlišně. Aby byl zachován var, muselo být topné hnízdo nastaveno na vyšší teplotu. Peroxid vodíku přidávaný pravidelně každou hodinu musel být dávkován opatrně postupně po malých množstvích, protože přidáním jen několika ml peroxidu docházelo k prudkému pění, kdy mohla pěna vyběhnout až do chladiče. Po povaření 60NPLV20/100 byla získána tmavá směs, kdežto povařením vzorků 60NPLV, 60APLV i slepého byla získána směs světlehnědá. Odstředěním zbytkového lignitu nebyla získána čirá téměř bezbarvá kapalina, jako u předchozích vzorků, ale kapalina čirá tmavě oranžová. Po sušení vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého v sušárně byl získán bílý prášek, kdežto po vysušení supernatantu vzorku 60NPLV20/100 byla získána tmavě hnědá až černá „tuhá pěna“. Tmavé i bílé částice byly dobře rozpustné ve vodě. Tmavé částice však byly oproti bílým částicím velmi lepkavé.

3.4.7.2 Srovnávání vzorků

Zdánlivě bylo větší množství vzorku nazvaného vzorek 60NPLV20/100 připravováno shodným postupem jako vzorek 60NPLV. Ve výsledku se však vzorky lišily hned v několika parametrech. Větší vzorek byl připravován s desetinásobkem lignitu, ale množství peroxidu vodíku nebylo zvednuto

desetkrát z 30 ml 30% H₂O₂ na 300 ml 30% H₂O₂, ale pouze na 100 ml. Byl tak změněn poměr mezi lignitem a peroxidem z původních 1:15 na 1:5.

S poměrem lignitu a peroxidu vodíku souvisí dodaná energie ultrazvukem. I při stejném nastavení amplitudy a doby sonikace totiž sonikátor dodává každé směsi jinou energii a tu potom měří na výstupu. Podle záznamu sonikace viz Obrázek 23 bylo vzorku 60NPLV20/100 za hodinu dodáno 1,77krát více energie než vzorku 60NPLV.

Kvůli jinému objemu vzorku a typu kádinky byla pozměněna styčná plocha pro chlazení ledem. Proto mohl být velký vzorek chlazen jinak efektivně než vzorek malý. Sonikací většího vzorku se pravděpodobně uvolňovalo více tepla než při sonikaci vzorku malého. Zatímco malému vzorku stačila na hodinovou sonikaci jedna dávka ledu, velkému vzorku musely být během hodinové sonikace dodány celkem 3 dávky ledu.

Pokud by byl větší vzorek sonikován kratší dobu tak, aby se malému vzorku rovnal v ultrazvukem dodané energii, probíhala by sonikace pouze 35 minut. Kratší doba sonikace by měla za následek odlišnou (pravděpodobně vyšší) koncentraci peroxidu vodíku ve vzorku. Další otázkou zůstává, zda by desetkrát většímu množství lignitu nemělo být dodáno desetkrát více energie. Tím by se však změnila doba sonikace i výsledná koncentrace peroxidu vodíku ve vzorku.

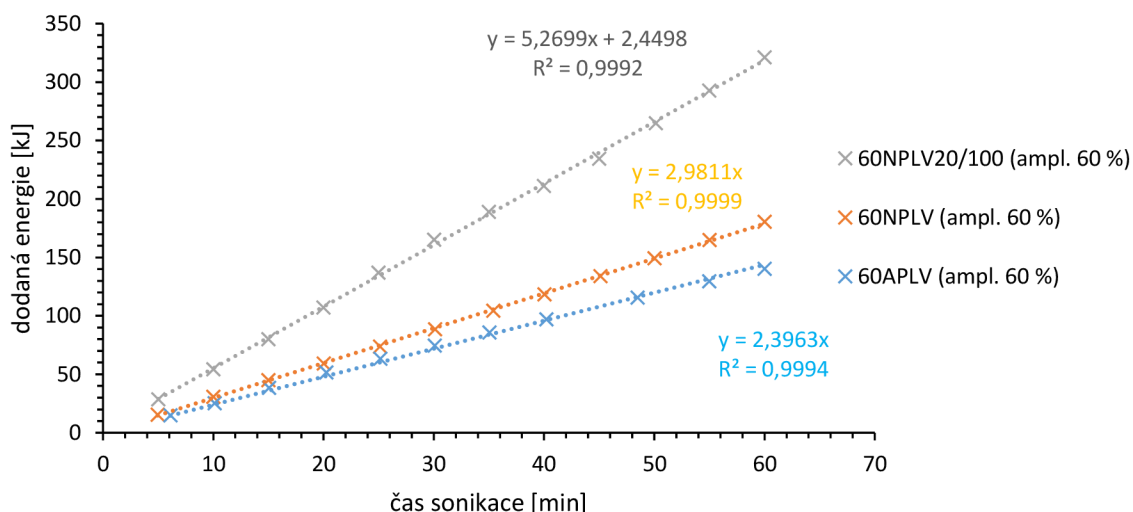
Při šestihodinovém vaření většího vzorku bylo stejně jako při vaření malého vzorku do vařící směsi každou hodinu přidáváno 20 ml 30% H₂O₂. Výsledná i průběžná koncentrace peroxidu ve vzorcích se tedy také musela lišit.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato část diplomové práce se zabývá zhodnocením výsledků jednotlivých analýz vzorků, připravených postupy popsány v Experimentální části, a jejich porovnáním s literaturou, zmiňovanou v Teoretické části a Současném stavu řešené problematiky. Vzorky byly charakterizovány pomocí UV-VIS absorpční spektrofotometrie, fluorescenční analýzy, infračervené a Ramanovy spektroskopie, XPS, SEM a SEM-EDS. Výchozí lignit byl navíc podroben XRD analýze. U vzorků byla také srovnávána výtěžnost dále vzhled a průběh sonikace při jejich přípravě.

4.1 Sonikace vzorků

Při sonikaci vzorků 60NPLV, 60APLV a 60NPLV20/100 byla průběžně zapisována energie dodaná ultrazvukem. Z grafu viz Obrázek 23 je patrné, že proces sonikace probíhal kontinuálně a nedocházelo k žádnému poklesu výkonosti ani po delším namáhání. Vzorku 60NPLV bylo dodáno více energie než stejnému množství vzorku 60APLV, což souvisí s tím, že vzorek 60APLV byl připravován v pulzním režimu ultrazvuku. Vzorek 60NPLV20/100 byl sice připravován ve stejném režimu jako vzorek 60NPLV, ale jeho poměr lignitu ku peroxidu byl odlišný. Pravděpodobně kvůli odlišnému složení vzorku byla sondou dodávána odlišná energie. Celkově dodané energie jednotlivým vzorkům po hodině sonikace jsou uvedeny níže, viz Tabulka 2.



Obrázek 23: Průběh sonikace – závislost dodané energie na čase sonikace pro vzorky 60NPLV, 60APLV a 60NPLV20/100

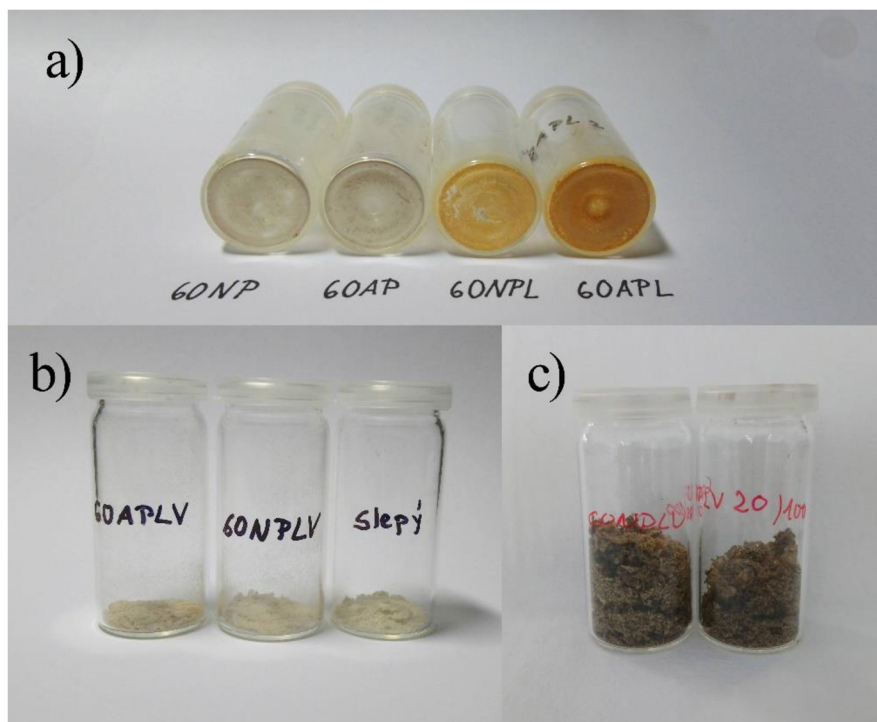
Tabulka 2: Energie dodané jednotlivým vzorkům po hodině sonikace

název vzorku	celkem dodaná energie [kJ]
60NPLV20/100	321,121
60NPLV	180,518
60APLV	140,283

4.2 Vzhled vzorků

Ač byly všechny vzorky připravovány velmi podobnými způsoby, vzhled izolovaných vysušených částic se značně lišil, viz Obrázek 24. Zatímco pomocí pokusů zopakovaných podle bakalářské práce Izolace uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu [29] měly získané vzorky 60NP a 60AP bílé částice (Obrázek 24 a)), po upravení experimentu chlazením ledem kvůli přehřívání sondy byly získány částice žlutooranžové – vzorky 60NPL a 60APL (Obrázek 24 a)). Vzorky chlazené při sonikaci ledem a poté vařené po dobu 6 hodin v peroxidu vodíku (60NPLV a 60APLV) měly opět částice bílé barvy (Obrázek 24 b)). Bílé byly také částice slepého vzorku, který nebyl sonikován, ale pouze 6 hodin vařen

v peroxidu vodíku (Obrázek 24 b)). Nakonec byl připraven větší vzorek 60NPLV20/100, který se v několika bodech (viz část 3.4.7.2 Srovnávání vzorků) od vzorku 60NPLV lišil. Částice tohoto většího vzorku byly tmavě hnědé (Obrázek 24 c)) a na rozdíl od ostatních byly velmi mazlavé.



Obrázek 24: Vzhled izolovaných částic jednotlivých vzorků a) 60NP, 60AP, 60NPL a 60APL; b) 60APLV, 60NPLV a slepý vzorek; c) 60NPLV20/100

4.3 Výtěžky vzorků

Výtěžky jednotlivých vzorků byly stanoveny v hmotnostních procentech. Z výsledků (Tabulka 3) vyplývá, že nejvyšší výtěžek byl získán přípravou vzorku 60NPLV. Tento závěr odpovídal teoretickým úvahám. Vzorek 60NPLV byl z malých vzorků nejvíce namáhan (sonikace bez pulzního režimu a 6 h vaření v peroxidu vodíku), struktura lignitu proto mohla být nejvíce rozbita na malé částice. Výtěžky vzorku 60APLV a slepého byly téměř shodné. Nižší výtěžek vzorku 60APLV mohl být připisován ztrátám při manipulaci a přípravě vzorku. Větší vzorek 60NPLV20/100 byl sice připravován stejným způsobem jako vzorek 60NPLV, ale jeho výtěžek byl pouze 18,41 hmot. %. Možné důvody, proč byly vzorky 60NPLV a 60NPLV20/100 odlišné, byly uvedeny výše viz část 3.4.7.2 Srovnávání vzorků.

Tabulka 3: Hmotnostní výtěžky jednotlivých vzorků

název vzorku	hmotnost vstupujícího lignitu [g]	hmotnost izolovaných částic [g]	výtěžek [hmot. %]
60NPLV	2,00	0,6487	32,44
60APLV	2,00	0,1588	7,94
slepý	2,00	0,1798	8,99
60NPLV20/100	20,00	3,6816	18,41

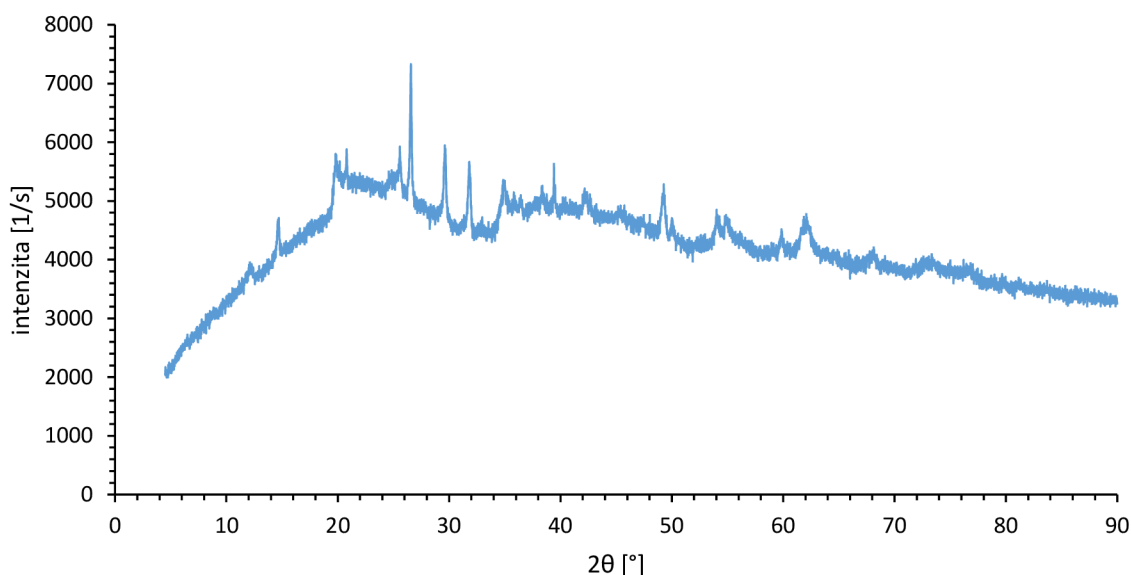
4.4 XRD

Pro lepší charakterizaci výchozí suroviny byl jihomoravský lignit podroben XRD analýze. XRD spektrum bylo měřeno pod vedením pana Ing. Jiřího Másilka Ph.D. na přístroji Difraktometr EMPYREAN. Tabulka 4 uvádí vstupní parametry pro měření vzorku.

Tabulka 4: Parametry XRD analýzy

Rozsah měření	4–90 °
Velikost skenovacího kroku	0,0131303 Å
Napětí	40 kV
Proud	30 mA
Materiál anody	Cu
K-Alpha1	1,5405980 Å
K-Alpha2	1,5444260 Å

Z velké plochy po křivkou naměřeného XRD spektra (Obrázek 25) vyplývá, že převážná většina vzorku není ve formě krystalické, ale ve formě amorfni. Při vyhodnocování spektra byly ve vzorku nalezeny krystalické struktury SiO_2 (křemen), $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (bassanit) a $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (kaolín). Pravděpodobná je také přítomnost grafitu s krystalovou rovinou 002, jemuž by mohl být přiřazen difrakční pík při $26,56^\circ$. Tento pík je však hodně blízký píku struktury SiO_2 (křemen). Proto je těžké tyto píky od sebe rozlišit. Nicméně v literatuře je grafitu 002 přiřazován široký interval v rozsahu $15\text{--}40^\circ$ [9], převážně však kolem 25° ([24], [19], [28]). Tudíž je přítomnost grafitu s krystalovou rovinou 002 ve struktuře lignitu velmi pravděpodobná.



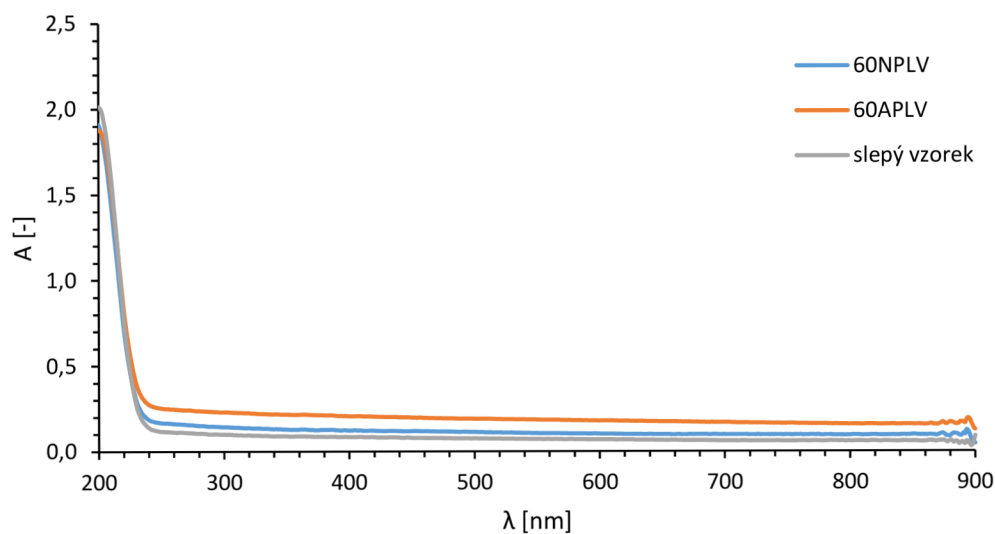
Obrázek 25: XRD výchozího lignitu

4.5 UV-VIS spektrofotometrie

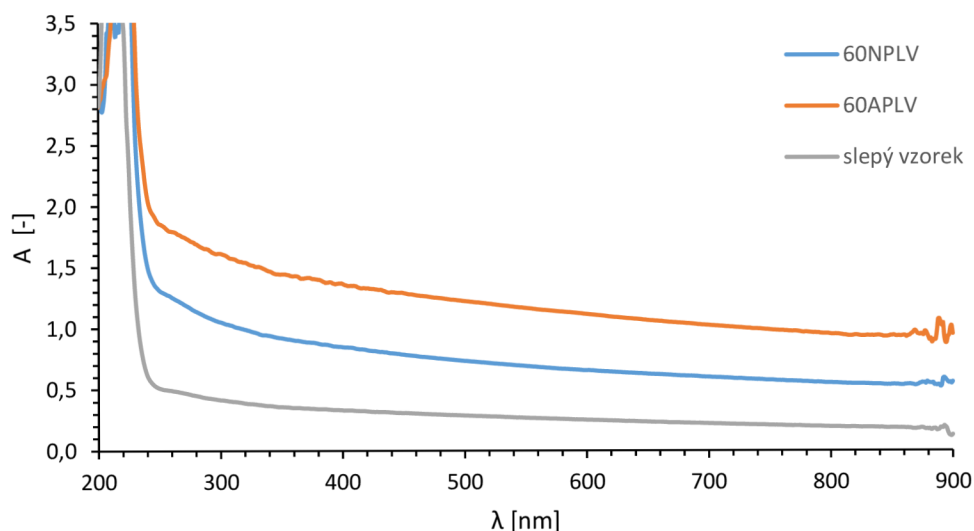
Vysušené částice byly rozpuštěny v deionizované vodě. Pro měření UV-VIS spekter jednotlivých vzorků byl použit spektrofotometr UV-VIS U-3900H. Měření bylo prováděno v křemenných květách proti deionizované vodě v rozmezí vlnových délek 200–900 nm.

UV-VIS absorpční spektra vzorků 60NPLV, 60NPLV a slepého (Obrázek 26) vykazovala dvě typická absorpční pásma. První pásmo se nacházelo kolem 220 nm a bylo připisováno $\pi\text{--}\pi^*$ přechodu C=C vazeb. Druhé, méně výrazné, pásmo nacházející se kolem 300 nm bylo připisováno $n\text{--}\pi^*$ přechodu C=O vazeb. Tyto výsledky odpovídají závěrům, které byly prezentovány v člancích uvedených v Současném stavu řešené problematiky [3], [6], [9], [23], [24]. Zvláště druhé pásmo odpovídající $n\text{--}\pi^*$ přechodu C=O vazeb bylo lépe pozorovatelné při vyšších koncentracích vzorků viz Obrázek 27. U slepého vzorku byla

oblast kolem 300 nm nejméně výrazná, přesto bylo možné pozorovat mírné zhrouptím před prudkým nárůstem absorpce kolem 220 nm.

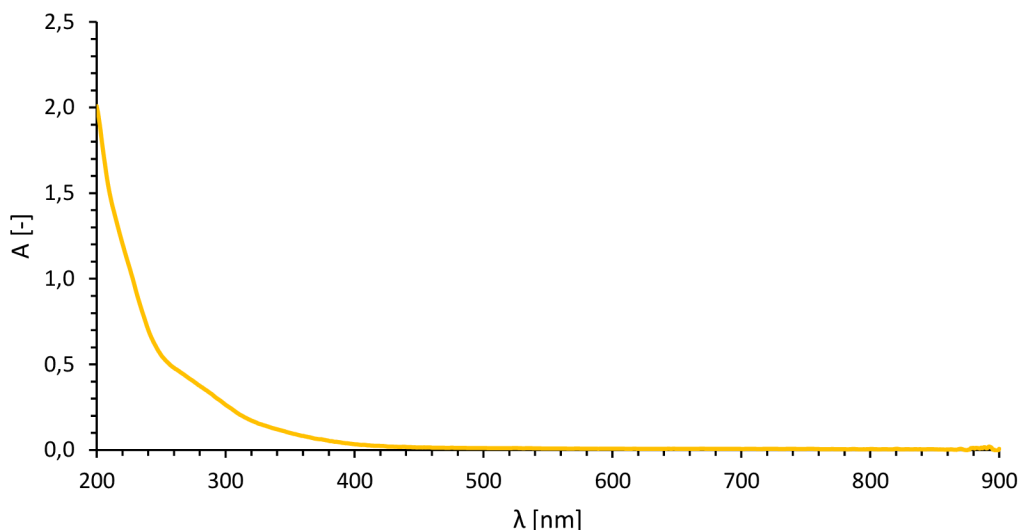


Obrázek 26: UV-VIS absorpční spektra vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého



Obrázek 27: UV-VIS absorpční spektra vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého při vyšších koncentracích

Později byl připraven větší vzorek 60NPLV20/100, jehož UV-VIS spektrum se nachází níže, viz Obrázek 28. U tohoto vzorku bylo druhé absorpční pásmo kolem 300 nm odpovídající přechodu $n-\pi^*$ vazeb C=O ještě lépe pozorovatelné než u předchozích vzorků. Samozřejmě bylo pozorovatelné také první pásmo kolem 220 nm připisované $\pi-\pi^*$ přechodu C=C vazeb [3], [6], [9], [23], [24].

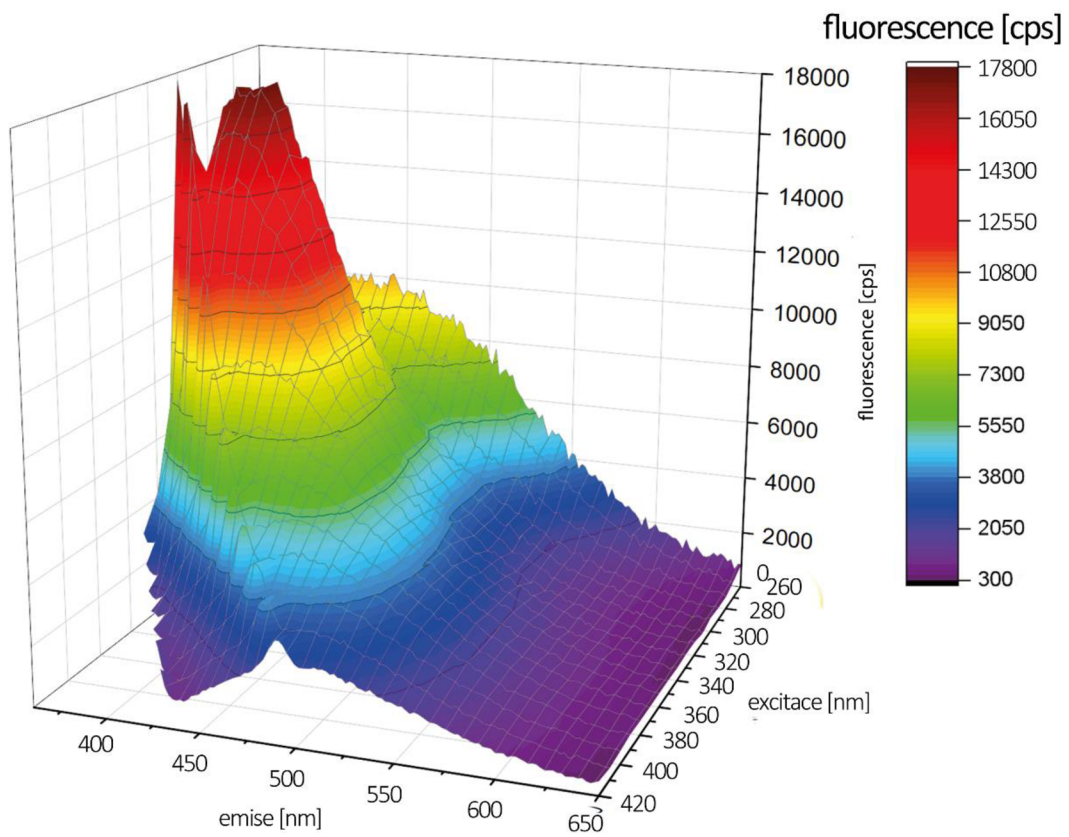


Obrázek 28: UV-VIS absorpční spektrum vzorku 60NPLV20/100

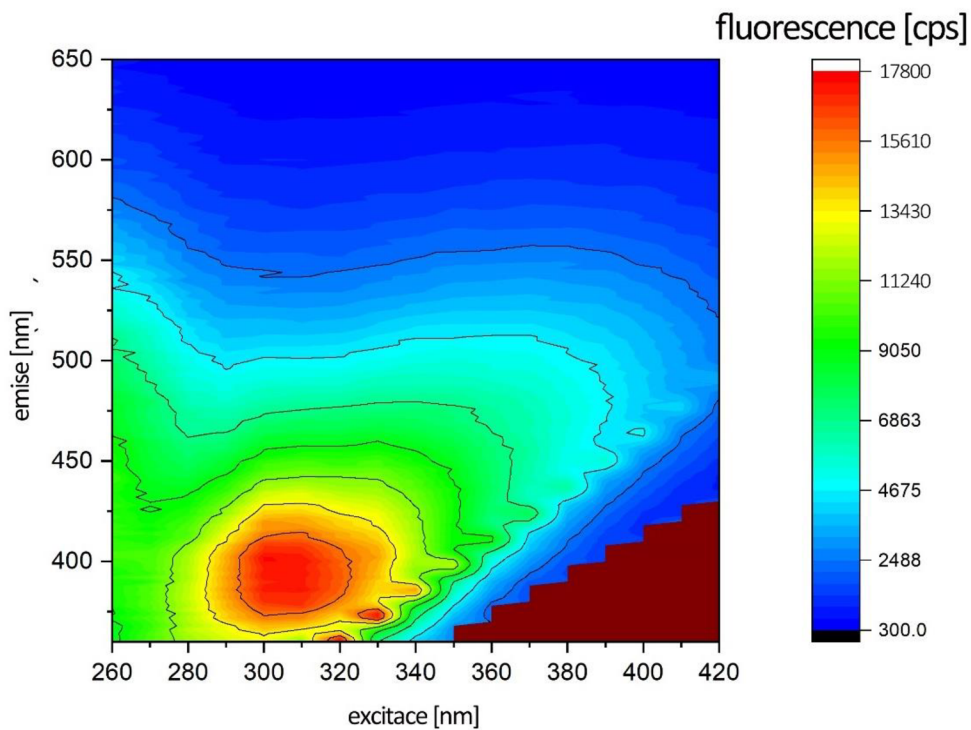
4.6 Fluorescenční analýza

Fluorescenční analýza byla prováděna na přístroji Fluorimetr FS5, Edinburgh Instruments panem doc. Ing. Filipem Mravcem Ph.D. Proměřeny byly vzorky 60NPLV a 60APLV. Pro proměření 3D spekter byly použity excitační vlnové délky v rozmezí 260–420 nm. Emisní vlnové délky byly měřené v rozmezí 350–650 nm.

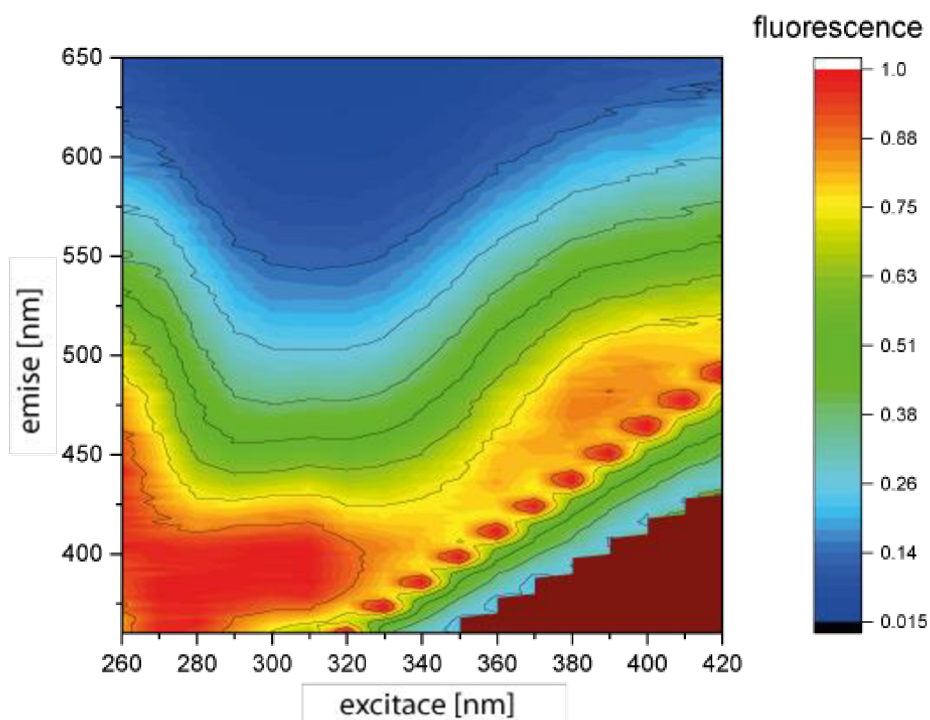
3D fluorescenční spektra vzorku 60APLV jsou zobrazena níže, viz Obrázek 29 a Obrázek 30. Z obrázků je patrné, že maxima fluorescence bylo dosaženo kolem 400 nm při excitaci zářením kolem 300 nm. Řada vysokých píků podél celého spektra byla pravděpodobně způsobena rozptylem záření na částicích, které nebyly dokonale rozpuštěny a tvořily tak mírný zákal. Rozptyl se mohl dostat do spektra také kvůli malému excitačnímu koeficientu. Obecně je intenzita fluorescence vzorku 60APLV poměrně nízká. Nezvyklé je, že fluorescenční spektrum se jakoby rozlévá na jednu stranu a tvoří dojem dosvěcování vzorku. Normalizované spektrum vzorku 60APLV (Obrázek 31) bylo pravděpodobně velmi ovlivněno rozptylovými píky. Maximum emise je vykresleno v oblasti 300–450 nm pro excitační vlnové délky 260–320 nm. Navíc byla pozorováno utváření druhého samostatného maxima s emisí kolem 475 nm při excitaci 390 nm.



Obrázek 29: 3D fluorescenční spektrum vzorku 60APLV

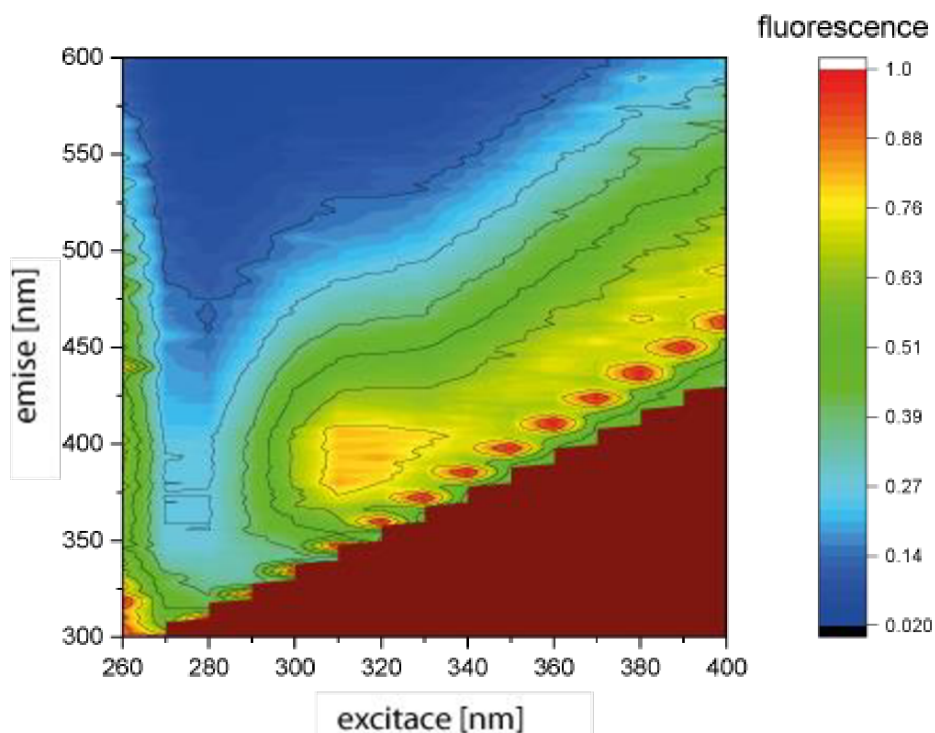


Obrázek 30: 3D fluorescenční spektrum vzorku 60APLV pohled shora



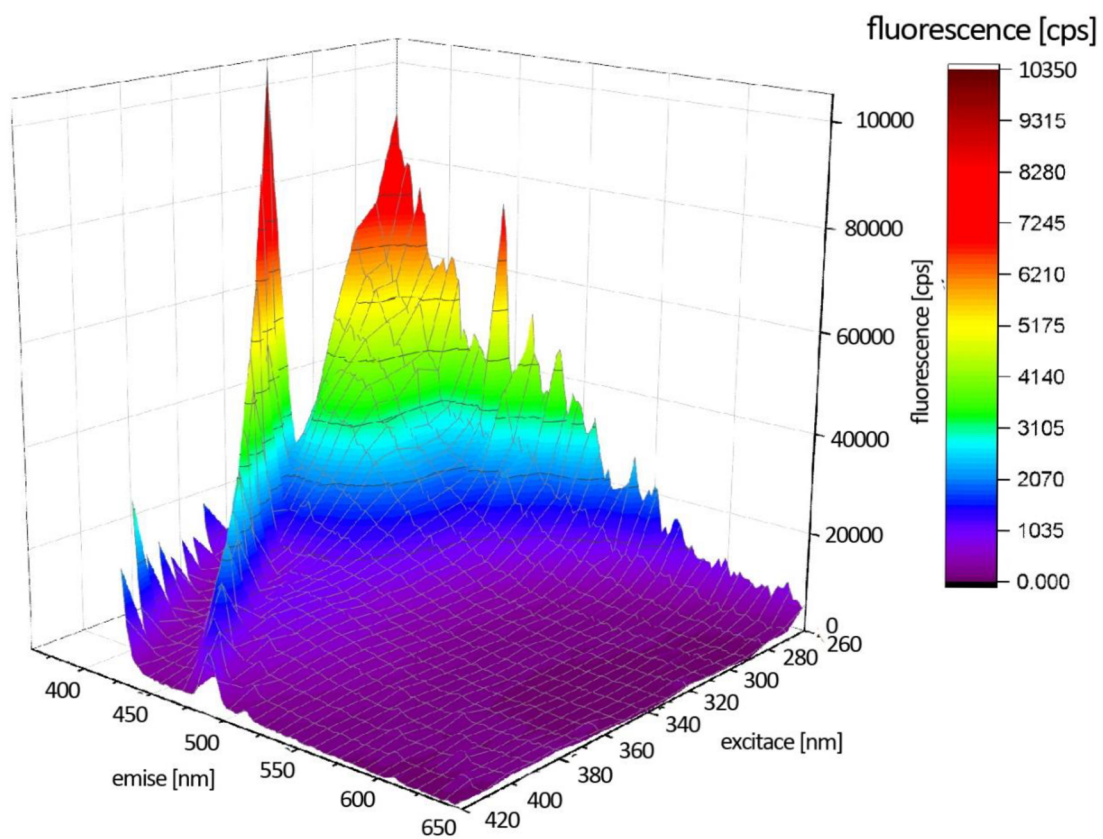
Obrázek 31: Normalizované 3D fluorescenční spektrum vzorku 60APLV

Protože se emisní maximum vzorku 60APLV nacházelo na hraně spektra (Obrázek 31), bylo pořízeno ještě jedno spektrum. Toto spektrum mělo být proměřeno při nižších emisních vlnových délkách (Obrázek 32), aby lépe ukázalo polohu maxima. V původní oblasti maxima emise kolem 300–450 nm při excitaci zářením 260–320 nm však maximum nalezeno nebylo. Byl nalezen pouze malý artefakt kolem emise 400 nm při excitaci 320 nm. Navíc bylo nalezeno nové maximum kolem emise 300 nm při excitaci 260 nm. Neobvyklá byla také „díra“ při excitaci vlnovou délkou kolem 280 nm, kdy vzorek nevykazoval téměř žádnou fluorescenci. Toto netradiční chování může poukazovat na špatnou fotostabilitu vzorku. Kdy vzorek může být ničen zářením o větší energii, tj. menších vlnových délkách.

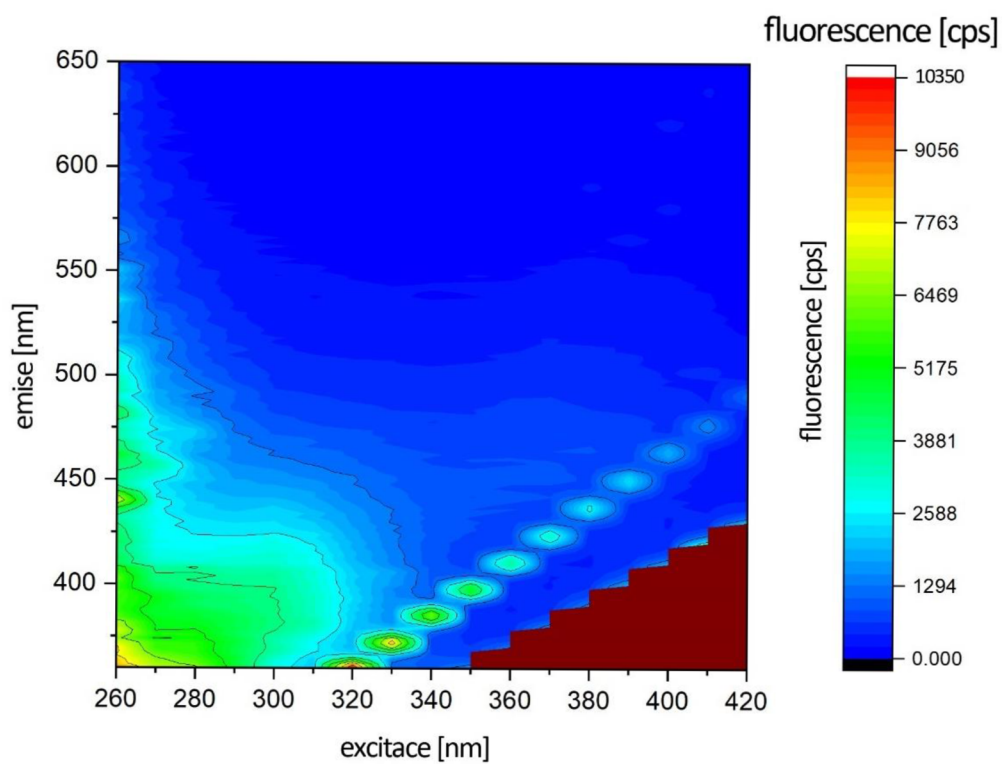


Obrázek 32: Širší normalizované 3D fluorescenční spektrum vzorku 60APLV

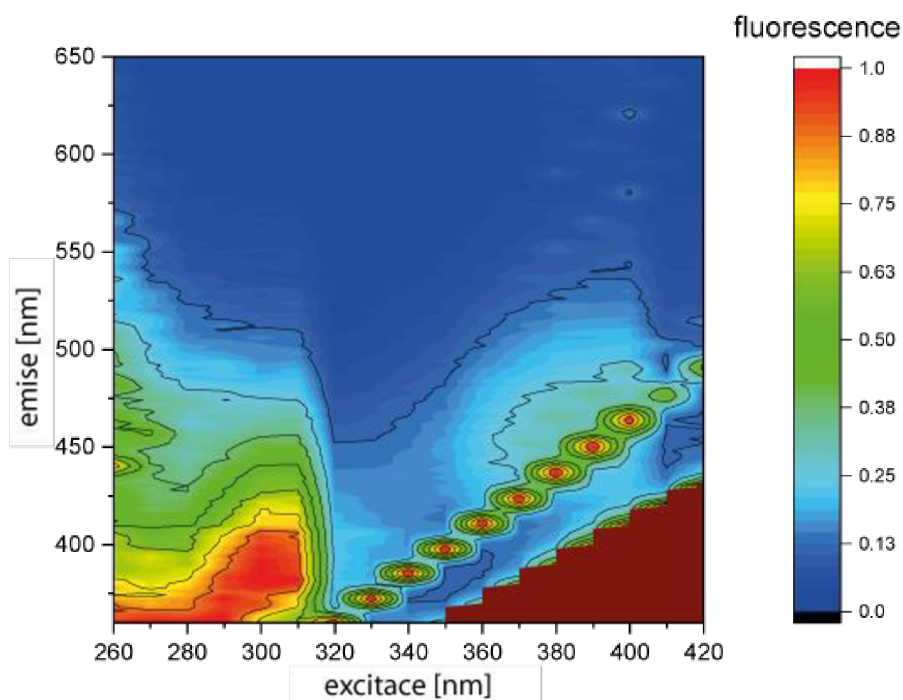
3D fluorescenční spektra vzorku 60NPLV, který by teoreticky měl obsahovat více částic, jsou zobrazena níže, viz Obrázek 34a Obrázek 35. Z uvedených obrázků je patrné, že maxima fluorescence bylo dosaženo v nejkrajnějších proměřených bodech, tj. při excitaci 260 nm bylo dosaženo nejvyšší intenzity fluorescence při emisi vlnového záření o 350 nm. Stejně jako u spektra vzorku 60APLV byla i u tohoto vzorku pozorovatelná řada úzkých kuželovitých píků táhnoucí se přes celé spektrum. Tyto píky byly pravděpodobně způsobeny rozptylem záření na částicích, které nebyly dokonale rozpuštěny. Celková intenzita fluorescence je ještě menší než intenzita málo fluoreskujícího vzorku 60APLV. Vzorek 60NPLV tedy nefluoreskuje téměř vůbec. Ze spektra (Obrázek 35) je opět pozorovatelné rozlévání maxima fluorescence, což poukazuje na postupné dosvěcování vzorku. Po normalizaci tohoto spektra bylo získáno spektrum viz Obrázek 35. Na tomto obrázku je patrné „přemístění“ maxima fluorescence do oblasti kolem 300 nm excitace a 400 nm emise. Toto maximum se dále protahuje ke kratším vlnovým délkám emisním i excitačním. V oblasti vyšších excitačních vlnových délek než 310 nm je pozorovatelný prudký pokles fluorescence při emisi 350–400 nm.



Obrázek 33: 3D fluorescenční spektrum vzorku 60NPLV

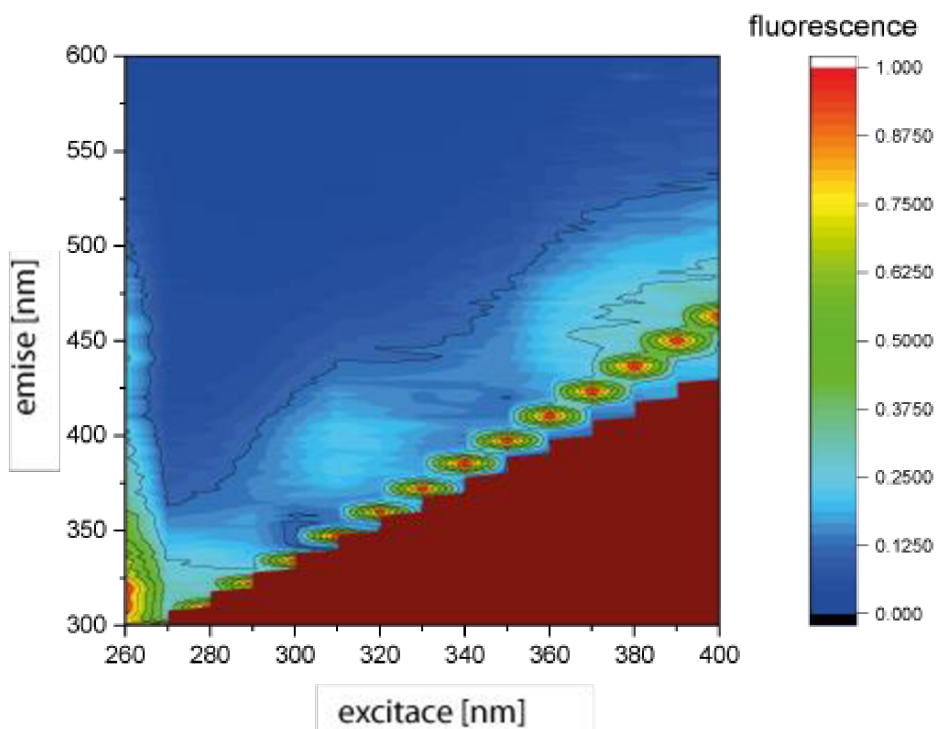


Obrázek 34: 3D fluorescenční spektrum vzorku 60NPLV pohled shora



Obrázek 35: Normalizované 3D fluorescenční spektrum vzorku 60NPLV

Stejně jako u vzorku 60APLV bylo i u vzorku 60NPLV bylo pořízeno ještě jedno spektrum, zaměřené na nižší emisní vlnové délky. Poté bylo toto spektrum normalizováno (Obrázek 36). Na tomto širším normalizovaném spektru je pozorovatelné nové maximum fluorescence v oblasti emise 300–325 nm při excitaci 260 nm. Původní emisní maximum kolem 400 nm při excitaci 300 nm zářením se téměř vytrácí. Toto chování může být způsobeno špatnou fotostabilitou vzorku, kdy vzorek může měnit své fluorescenční vlastnosti, protože je ničen zářením s malými vlnovými délkami, tj větší energií.



Obrázek 36: Širší spektrum normalizované 3D spektrum vzorku 60NPLV

4.7 Infračervená spektroskopie

FT-IR spektra byla měřena na přístroji NICOLET iS50 FT-IR Thermo Scientific (drift) v rozsahu 400–4 000 cm^{-1} . Každý vzorek byl proměřen pomocí 512 skenů. Vzorky o hmotnosti 3 mg byly podrceny pomocí tloučku v achátové misce a poté smíchány se 100 mg vyžihaného KBr. Takto připravená směs byla proměřena. FT-IR analýze byly podrobeny, jak izolované částice a zbytkové lignity, tak i výchozí jihomoravský lignit.

FT-IR spektrum výchozího jihomoravského lignitu (Obrázek 37) poukázalo na rozmanitou strukturu lignitu. Pásky při 3 695 cm^{-1} a 3 621 cm^{-1} přísluší OH vibracím krystalové vody nacházející se uvnitř krystalové mřížky kaolinitu [30]. Přítomnost kaolínu v lignitu potvrdila i XRD analýza. Pík při 3 695 cm^{-1} může být také přičítán symetrické protahovací vibraci OH skupin buď „vnější“ nebo „vnitřní“ plochy OH oktaedrických desek, které tvoří slabé vodíkové vazby s kyslíkem. A pík 3 621 cm^{-1} může být způsoben napínáním vazeb „vnitřních“ OH skupin ležících mezi čtyřbokými a oktaedrickými deskami. Těmto jevům byly přičítány blízké píky 3 697,92 a 3 620 cm^{-1} ve spektru lignitu v článku [31].

Široký pás kolem 3 400 cm^{-1} odpovídá valenčním vibracím O–H vazeb [3], [23], [28], s intermolekulárními vodíkovými vazbami [30]. Tento pás bývá také připisován vibracím roztažení OH vodíkových vazebných hydroxylových skupin absorbované vody jílovitých minerálů a OH fenolových skupin [30]. Maximum rozlehlé oblasti při 3 178 cm^{-1} by mohlo poukazovat na COOH skupiny, jimž byly v článku [6] přiřazen blízký pík při 3 150 cm^{-1} .

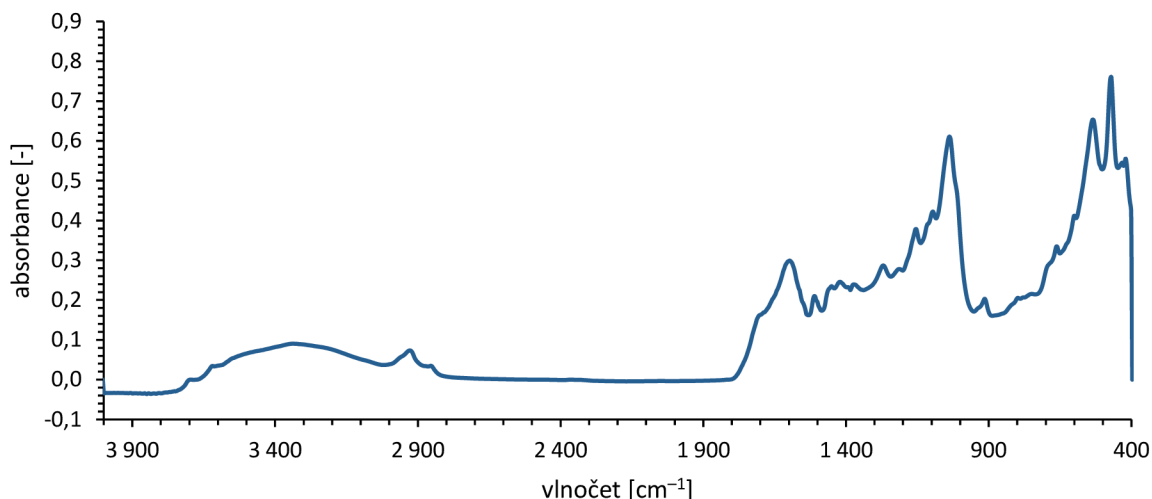
Při 2 939 cm^{-1} se vyskytují valenční vibrace asymetrických methylenových skupin a v jejich blízkosti při 2 850 cm^{-1} jsou přítomny valenční vibrace symetrických methylenových skupin [23], [24], [26], [31], [30]. Deformační vibrace methylenových a methylových skupin jsou přítomny zhruba při 1 454 cm^{-1} [30]. Výskyt pásu 1 700 cm^{-1} by měl náležet valenčním vibracím karbonylu v karboxylové skupině [30]. Blízká oblast bývá také připisována vibracím C=O (1 680 a 1 650 cm^{-1} [6], 1 720 cm^{-1} [3], [9], [24]). Píky kolem 1 600 a 1 508 cm^{-1} jsou připisovány skeletárním vibracím C=C vazeb [3], [23], [26], [30]. Kromě C=C vibrací skeletárního kruhu se může jednat také o vibrace C=O, jakož i o vibrace OH ohybu adsorbované vody [31].

Pás při 1 454 cm^{-1} je přiřazován symetrickým alifatickým C–H vibracím metylenu (CH_2) a methoxyly (OCH_3) [31]. Blízký pás 1 419 cm^{-1} je připisován karboxylátům [9], [30], ale nedaleké pásy bývají přičítány také C=C vazbám (1 400 cm^{-1} [28]) a C–H vazbám (1 400 cm^{-1} [6]). Pík 1 373 cm^{-1} odpovídající symetrickým alifatickým C–H ohybovým vibracím methylových skupin (OCH_3) [31] je pravděpodobně pozorován díky polarizaci methylenové skupiny blízkým kyslíkovým atomem [30]. Pás kolem 1 272 cm^{-1} je možné připsat vazebným vibracím aryletherů, fenolů (1 267 cm^{-1} [30]) nebo také protahování vibrací C=O (1267 cm^{-1} [31]).

Malý nevýrazný pík při 1 213 cm^{-1} by mohl být připisován vazebným vibracím C–O a deformačním vibracím O–H vazeb v karboxylových skupinách a etherech [30]. Pík při 1 157 cm^{-1} by mohl být přiřazen alifatickým skeletárním C–C vazbám [24]. Pás nacházející se kolem 1 100 cm^{-1} je teoreticky možné připsat etherům, esterům a sekundárním alkoholům z organických funkčních skupin [30]. Jedení z nejintenzivnějších píků v FT-IR spektru lignitu je pík při 1 033 cm^{-1} . Tento pík je připisován vibracím Si–O a primárním alkoholům [30]. Jiné zdroje tvrdí, že je pík 1 033 cm^{-1} způsoben C–O vazbami [23], vazbami C–O–H v celulóze, jakož i roztahováním vibrací C–O alifatických etherů (R–O–R) a alkoholů (R–OH) [31]. Dále pak pásy kolem 1 030 a 1 013 cm^{-1} mohou vznikat vibracemi Si–O–Si a Si–O–Al^{IV} [31]. Tyto vazby nejsou vyloučeny a jejich přítomnost potvrzuje i XRD spektrum (Obrázek 25) a prvková analýza (Tabulka 6).

Pás při 914 cm^{-1} pravděpodobně vzniká z ohybových vibrací „vnitřní“ OH skupin Al–OH–Al ve struktuře kaolinitu nebo montmorilonitu [30], [31]. Tato tvrzení jsou opět podporována XRD analýzou (Obrázek 25), kde byla přítomnost kaolinitu ve struktuře lignitu potvrzena.

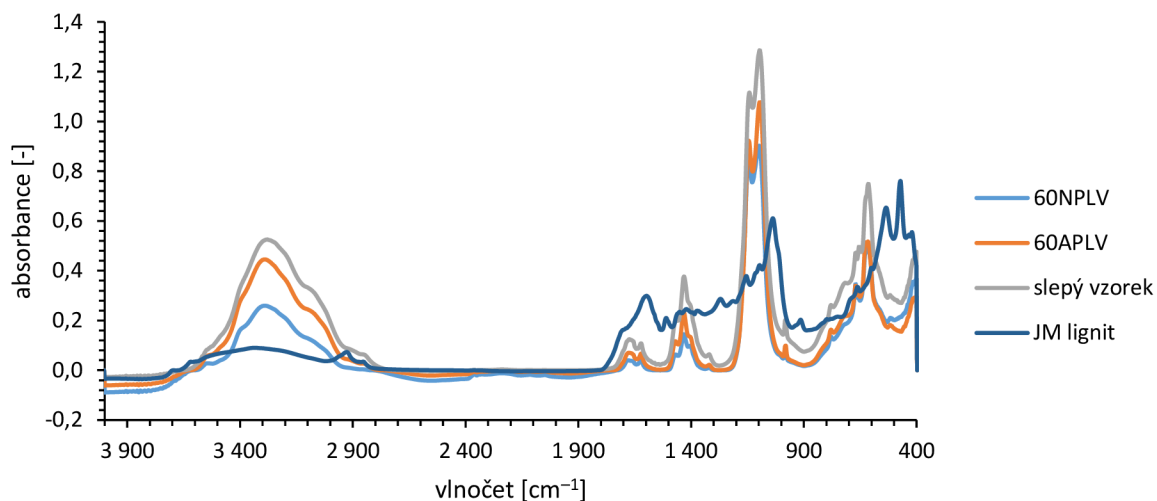
Pás poblíž 680 cm^{-1} by mohl souviset s aromatickými mimotelovými vibracemi C–H. Pík při 536 cm^{-1} by mohl pocházet z vibrací Si–O–Al^{IV}, kde Al je v oktaedrické koordinaci, zatímco pík při 470 cm^{-1} by mohl být připsán ohybovým vibracím Si–O–Si [31].



Obrázek 37: FT-IR spektrum výchozího jihomoravského lignitu

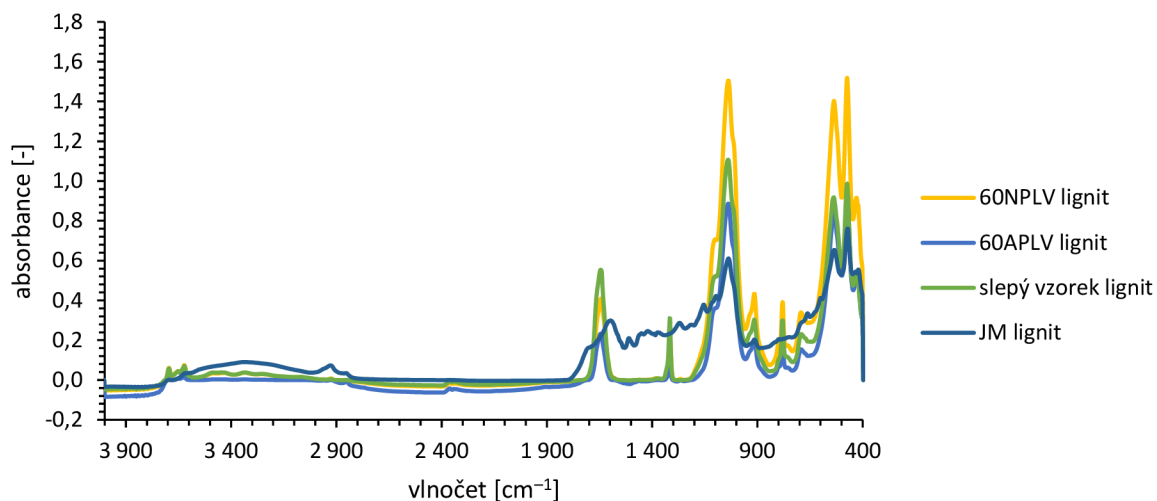
Na první pohled se spektra izolovaných částic (Obrázek 38) a zbytkových lignitů (Obrázek 39) od spektra výchozího jihomoravského lignitu velmi liší. Při bližším srovnání se však pouze původní spektrum rozdělilo na část spektra patřící částicím a část spektra patřící zbytkovému lignitu.

Spektra částic vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého jsou si velmi podobná (Obrázek 38). V porovnání se spektrem jihomoravského lignitu dochází u upravených vzorků k velkému nárůstu absorbance v oblasti $3\ 600\text{--}2\ 800\text{ cm}^{-1}$. V této části se nachází široký pás příslušící především OH vibracím a kolem $3\ 178\text{ cm}^{-1}$ pás patřící skupině COOH. Vyšší absorbance svědčí o tom, že částice jsou více oxidovány než výchozí lignit, což podporuje jak XPS a SEM-EDS analýza, tak i samotný proces vzniku částic. Zůstaly přítomné také valenční vibrace asymetrických a symetrických methylenových skupin při $2\ 939$ a $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ a deformační vibrace methylenových a methylových skupin kolem $1\ 454\text{ cm}^{-1}$. Přítomnost píků v oblasti $1\ 900\text{--}1\ 300\text{ cm}^{-1}$ je celkově nižší než ve výchozím lignitu. Přítomny zůstaly píky kolem $1\ 670$ a $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ odpovídající pravděpodobně C=O a C=C vibracím, dále pak píky při $1\ 420\text{ cm}^{-1}$ přičítaný karboxylátům a $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ přičítaný C=C a C–H vibracím. Nejintenzivnější píky $1\ 145$ a $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ jsou připisovány alifatickým C–C vazbám, etherům, esterům a sekundárním alkoholům z organických funkčních skupin. Vyšší absorbance těchto píků ukazuje na vysoký obsah funkčních skupin na povrchu částic. Ze spektra částic vymizely píky kolem $1\ 033$ a $1\ 013\text{ cm}^{-1}$ odpovídající Si–O–Si a Si–O–Al^{IV} vibracím. Přítomny nejsou ani další píky, které by těmto vazbám odpovídaly. Naopak ve spektrech zbytkových lignitů (Obrázek 39), jsou tyto píky zřetelně pozorovatelné.



Obrázek 38: FT-IR spektrum izolovaných částic vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého v porovnání s původním spektrem jihomoravského lignitu

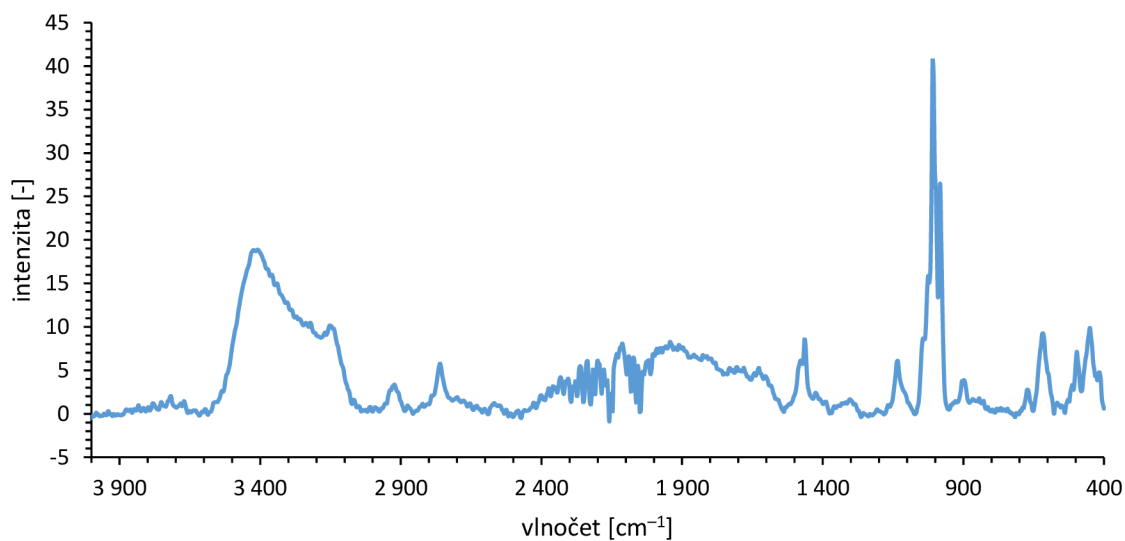
Stejně jako spektra částic, i spektra zbytkových lignitů vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého jsou si navzájem velmi podobná (Obrázek 39). V porovnání se spektrem výchozího lignitu jsou spektra lignitových zbytků na přítomnost píků velmi chudá. Přítomny jsou malé píky při $3\ 695\ \text{cm}^{-1}$ a $3\ 621\ \text{cm}^{-1}$, jež přísluší OH vibracím krystalové vody nacházející se uvnitř krystalové mřížky kaolinitu [30]. Absorbance širokého pásu kolem $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ odpovídajícího vibracím OH vazeb s intermolekulárními vodíkovými vazbami je téměř nulová. Výrazní pík při $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ pravděpodobně odpovídá C=O vibracím [6]. Nově se objevil osamocený pík při $1\ 315\ \text{cm}^{-1}$, jehož původ není jasný [30]. Mohlo by se jednat například o vazbu $-\text{NH}-\text{CO}-$, to však nelze s přesností určit. Pík při $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ bývá přiřazován etherům, esterům a sekundárním alkoholům z organických funkčních skupin [30]. Nejintenzivnější pík spektra nacházející se při $1\ 033\ \text{cm}^{-1}$ bývá připisován vibracím Si–O a primárním alkoholům [30], možný je ale také jeho výskyt díky roztahování vibrací C–O alifatických etherů (R–O–R) a alkoholů (R–OH) [31]. V přítomnosti vedlejšího píku při $1\ 013\ \text{cm}^{-1}$ je možné, že tyto dva píky jsou způsobeny vibracemi Si–O–Si a Si–O–Al^{IV}. Tuto teorii podporuje i XPS prvková analýza vzorků, z níž vyplývá, že zbytkové lignity obsahují více Si a Al než izolované částice. Pík při $914\ \text{cm}^{-1}$ je pravděpodobně způsoben ohybovými vibracemi „vnitřních“ OH skupin Al–OH–Al ve struktuře kaolinitu nebo montmorilonitu [30], [31]. Pík kolem $780\ \text{cm}^{-1}$ by mohl být přiřazen křemenu [30]. Pík poblíž $680\ \text{cm}^{-1}$ by mohl být připsán aromatickým mimotelovým vibracím C–H, pás při $536\ \text{cm}^{-1}$ vibracím Si–O–Al^{IV}, kde se Al nachází v oktaedrické koordinaci a $470\ \text{cm}^{-1}$ ohybovým vibracím Si–O–Si [31].



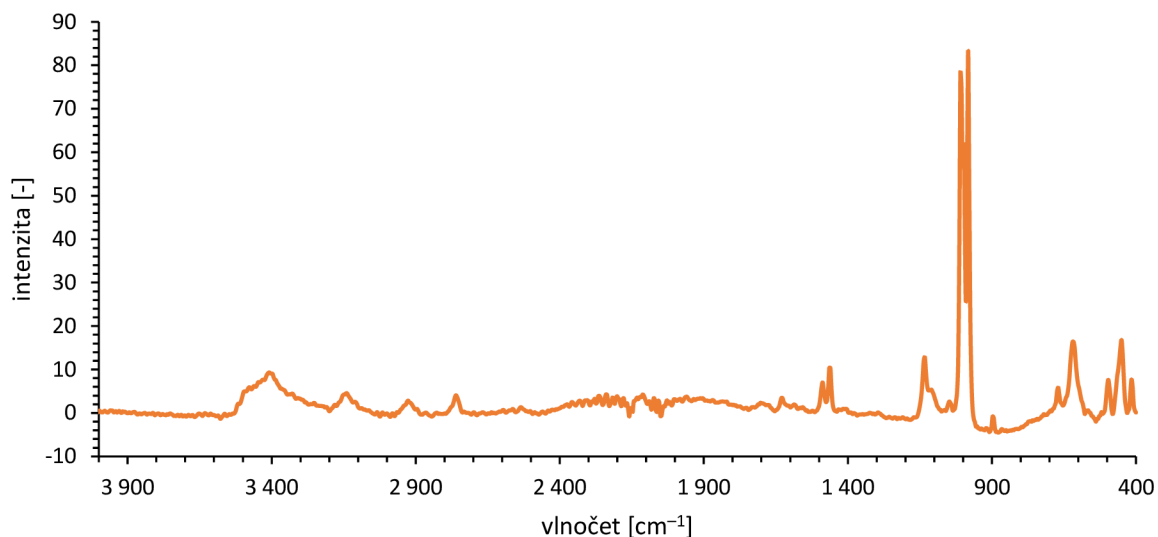
Obrázek 39: FT-IR spektrum zbytků lignitu vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého v porovnání s původním spektrem jihomoravského lignitu

4.8 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra jednotlivých vzorků byla pořízena na přístroji NICOLET iS50 Raman Modul Thermo Fisher Scientific Inc. pod vedením pana Ing. Vojtěcha Eneva Ph.D. Spektra byla měřena v rozsahu 4 000–400 cm^{-1} . Pořízena byla pouze spektra vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého viz Obrázek 40, Obrázek 41 a Obrázek 42. Lignitové zbytky nebylo možné proměřit, protože nevydržely záření přístroje. Tabulka zahrnující píky jednotlivých vzorků je uvedena níže viz Tabulka 5.

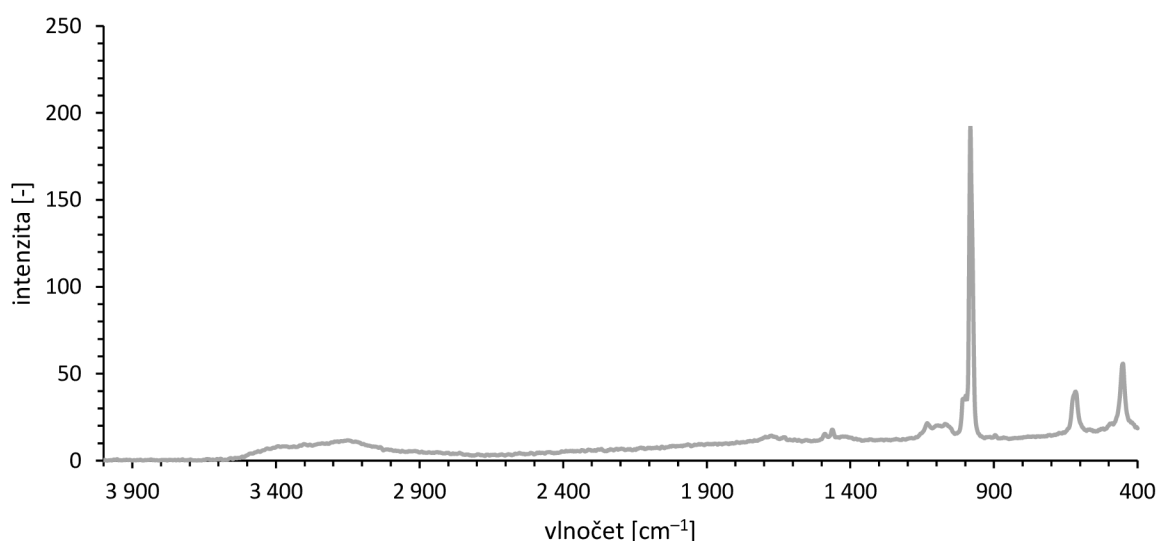


Obrázek 40: Spektrum Ramanovy spektroskopie vzorek 60NPLV



Obrázek 41: Spektrum Ramanovy spektroskopie vzorek 60APLV

Spektra vzorků 60NPLV a 60APLV jsou si v celku podobná a jejich intenzita je celkově mnohem nižší než intenzita spektra slepého vzorku. V oblasti $3\,900\text{--}2\,600\text{ cm}^{-1}$ vykazují spektra společné píky kolem $3\,400\text{ cm}^{-1}$, které je možné přiřadit protahování vibrací (N–H) [32], dále $3\,138\text{ cm}^{-1}$, jež by mohl odpovídat vibracím $\nu(\text{C}=\text{H})$ [32]. Pík $2\,992\text{ cm}^{-1}$ byl přisouzen vibracím $\nu(\text{CH}_2)$ a $2\,760\text{--}2\,750\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{CH}_3\text{--CH})$ [33]. Společné píky lze pozorovat také v oblasti $1\,400\text{--}1\,030\text{ cm}^{-1}$. Pík při $1\,480\text{ cm}^{-1}$ byl přiřazen ohýbání vibrací $\delta(\text{CH}_2)$ a $\delta(\text{CH}_3)$, $1\,461\text{ cm}^{-1}$ protahování $\nu(\text{CH}_2)$, $1\,133\text{ cm}^{-1}$ protahování $\nu(\text{CC})$ a $1\,044\text{ cm}^{-1}$ protahování $\nu(\text{CO})$ [33]. Pík $1\,025\text{ cm}^{-1}$ vyskytující se pouze u vzorku 60NPLV by mohl být přiřazen vibraci $\nu(\text{C}=\text{S})$ [32]. Píky s největší intenzitou se nachází v rozmezí $1\,020\text{--}970\text{ cm}^{-1}$. Nejintenzivnější píky při $1\,009$, 998 a 982 cm^{-1} byly přiřazeny kývavé vibraci $\rho(\text{CH}_3)$ [33]. Zajímavé je, že se mění poměr mezi píky $1\,009$ a 982 cm^{-1} . Zatímco u vzorku 60APLV jsou si píky přibližně rovnocenné, u vzorku 60NPLV je pík 982 cm^{-1} téměř poloviční. Pík při 894 cm^{-1} se nachází pouze u vzorku 60APLV a byl přiřazen vibraci $\rho(\text{CH}_2)$ [33]. Další shodné píky pro oba vzorky se nacházejí při 670 , 612 , 496 a 450 cm^{-1} . Pík 450 cm^{-1} lze přiřadit kývavé vibraci $\delta(\text{CCC})$ [33].



Obrázek 42: Spektrum Ramanovy spektroskopie slepý vzorek

Ramanovo spektrum slepého vzorku (Obrázek 42) je podstatně odlišné od spekter vzorků 60NPLV a 60APLV. Ve spektru nejsou přítomny píky kolem $3\,400\text{ cm}^{-1}$ ani v oblasti od $3\,140\text{--}2\,500\text{ cm}^{-1}$. Navíc je přítomen malý široký pik při $3\,150\text{ cm}^{-1}$, který by mohl být přiřazen protahování vibrace $\nu(\text{N-H})$ [32]. V oblasti $1\,500\text{--}1\,300\text{ cm}^{-1}$ jsou přítomny identické píky $1\,485$, $1\,461$ a $1\,133\text{ cm}^{-1}$ odpovídající vibracím $\delta(\text{CH}_2)$ a $\delta(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ nůžky a $\nu(\text{CC})$ [33], stejně jako u vzorků, které byly sonikovány. Nejintenzivnější píky odpovídající $\rho(\text{CH}_3)$ se opět nachází v úzké oblasti $1\,020\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ [33]. Narozdíl od předchozích vzorků výrazně převládá intenzita piků při 982 cm^{-1} , který má k sobě navíc přidružený pik při 978 cm^{-1} odpovídající také $\rho(\text{CH}_3)$ [33]. Píky při 624 a 450 cm^{-1} mohou odpovídat vibracím $\delta(\text{CCC})$ [33].

Tabulka 5: Ramanova spektroskopie – vyhodnocení spekter vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého

vlnová vibrační čísla [cm^{-1}]	vzorky		přiřazení
	60NPLV	60APLV	
3416	3401		$\nu(\text{N-H})$
		3150	$\nu(=\text{C-H})$
3138	3138		$\nu(=\text{C-H})$
2922	2922		$\nu(\text{CH}_2)$
2760	2750		$\nu(\text{CH}_3\text{-CH})$
1480	1484	1485	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$
1461	1461	1461	$\nu(\text{CH}_2)$ nůžky
1133	1133	1133	$\nu(\text{CC})$
1044	1044		$\nu(\text{CO})$
1025			$\nu(\text{C=S})$
1009	1009	1009	$\rho(\text{CH}_3)$
998	998	998	$\rho(\text{CH}_3)$
982	982	982	$\rho(\text{CH}_3)$
		978	$\rho(\text{CH}_3)$
	894		$\rho(\text{CH}_2)$
670	670		
		624	$\delta(\text{CCC})$
612	610	612	
496	496		
450	450	450	$\delta(\text{CCC})$
	415		

4.9 XPS

Další metodou pro charakterizaci, jak syntetizovaných částic, tak zbytkového lignitu i lignitu výchozího, byla rentgenová fotoelektronová spektroskopie. Pomocí XPS bylo zjišťováno prvkové složení a typy vazeb mezi uhlíkem a kyslíkem. Měření bylo prováděno na přístroji AXIS SupraTM (KRATOS-XPS) panem doc. Ing. Janem Čechalem, Ph.D. ve výzkumném centru CEITEC.

Prvkové složení bylo proměřeno vždy třikrát pro každý vzorek viz Tabulka 6 a Tabulka 7. Byla potvrzena přítomnost převážně uhlíku, kyslíku, dusíku a síry. To odpovídá výsledkům zmíněným v literatuře ([3], [6], [9], [24]). Jako příměsi byly identifikovány hliníky, křemík, vápník, železo, hořčík a sodík, což jsou prvky běžně se vyskytující v zemi, odkud je lignit těžen. Z uvedených dat vyplývá, že lignitové zbytky i syntetizované částice obsahují více kyslíku než výchozí lignit. To je v souladu s literaturou, protože při sonikaci a vaření v peroxidu vodíku vzniká reaktivní radikál $\bullet\text{OH}$, díky kterému dochází k naoxidování lignitu.

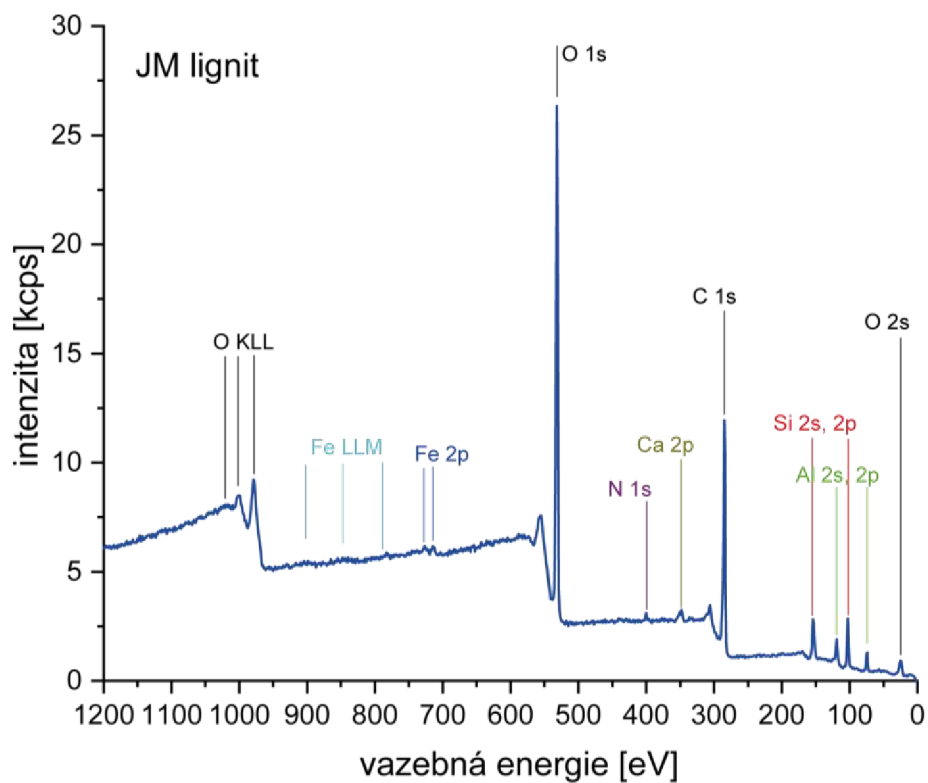
Tabulka 6: XPS analýzy prvkového složení výchozího lignitu a zbytkových lignitů (60NPLV lignit, 60APLV lignit, slepý vzorek lignit) hodnoty jsou uvedeny v atomových procentech

prvek	JM lignit			60NPLV lignit			60APLV lignit			Slepý vzorek lignit		
Al 2p	5,9	5,8	4,6	9,2	11,6	9,3	9,1	8,8	9,1	8,7	7,9	8,9
Si 2p	7,0	8,0	8,1	14,1	15,8	13,4	14,3	14,6	14,1	10,8	11,7	12,2
S 2p	0,5	0,4	0,3	0,0	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,6	0,6
Ca 2p	0,8	0,7	0,5	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	1,6	1,7	1,6
N 1s	1,1	1,1	1,4	1,3	1,6	0,9	1,3	1,5	1,2	1,1	1,4	1,1
O 1s	37,1	35,9	36,4	57,0	53,4	57,5	55,6	56,5	56,3	55,0	56,3	54,6
C 1s	46,7	47,5	48,2	15,1	14,2	15,8	16,2	15,7	15,8	20,1	18,2	18,7
Fe 2p	1,0	0,7	0,6	2,4	2,4	2,0	2,4	2,1	2,4	2,3	2,2	2,4

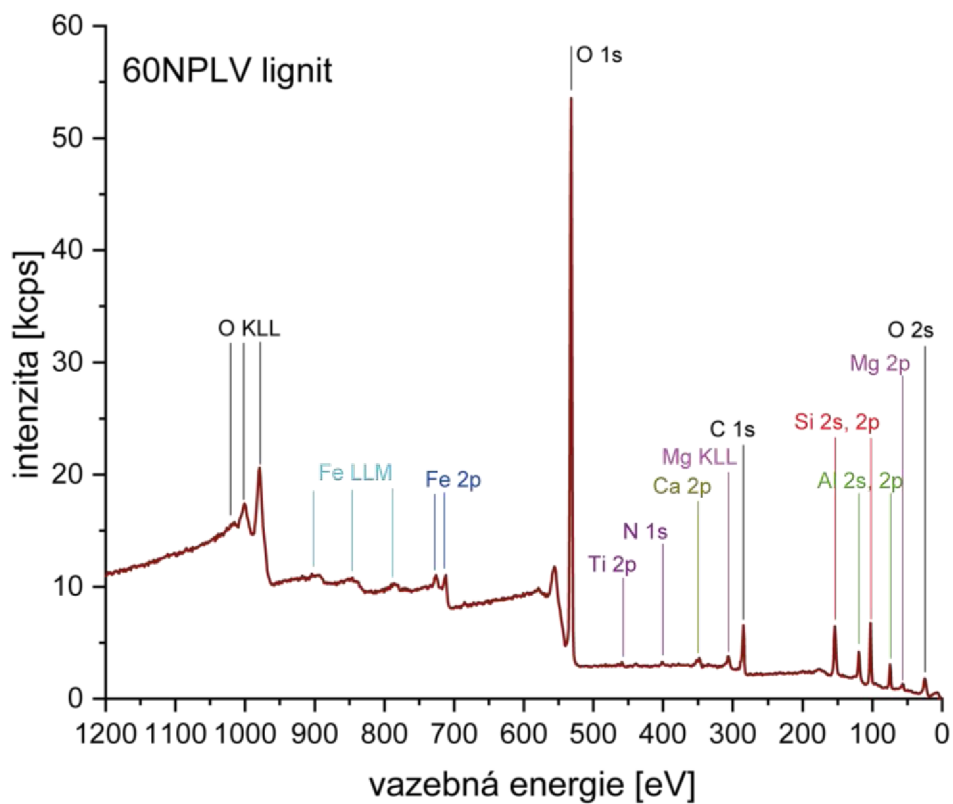
Tabulka 7: XPS analýzy prvkového složení syntetizovaných částic (60NPLV, 60APLV, slepý vzorek) hodnoty jsou uvedeny v atomových procentech

prvek	60NPLV			60APLV			Slepý vzorek		
Mg 2p	1,5	1,0	1,2	1,1	1,2	1,0	2,3	3,3	4,3
Al 2p	0,9	1,0	0,8	3,2	1,4	2,6	2,2	2,2	2,0
Si 2p	3,0	2,9	2,7	2,7	1,8	2,3	10,5	5,5	4,3
S 2p	11,5	11,1	11,3	6,9	10,9	9,8	7,0	7,7	9,1
Ca 2p	4,9	4,0	4,4	2,6	3,3	3,0	2,0	2,2	2,3
N 1s	10,2	10,3	10,2	9,6	11,5	10,8	7,7	9,3	9,5
O 1s	55,0	56,2	56,6	50,8	52,0	50,1	49,8	50,1	49,3
Na 1s	1,3	1,3	1,2	1,1	0,7	0,9	2,5	4,0	4,1
C 1s	11,8	12,3	11,7	22,1	17,2	19,6	16,1	15,8	15,1

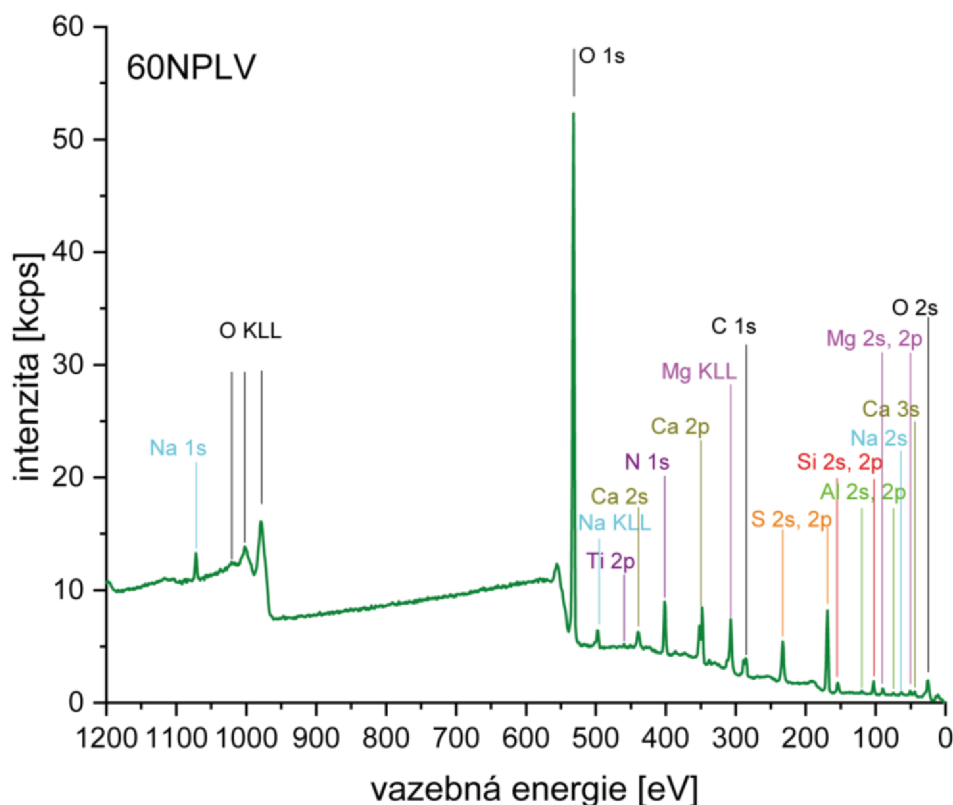
Z uvedených tabulek vyplývá, že složení všech lignitových zbytků byla podobná. Nevelké rozdíly byly pozorovány také v analýzách syntetizovaných částic. Proto byla níže uvedena pouze spektra výchozího lignitu, vzorku 60NPLV lignit, jako zástupce lignitových zbytků, a vzorku 60NPLV, jako zástupce syntetizovaných částic (Obrázek 43, Obrázek 44 a Obrázek 45).



Obrázek 43: XPS spektrum výchozího jihomoravského lignitu

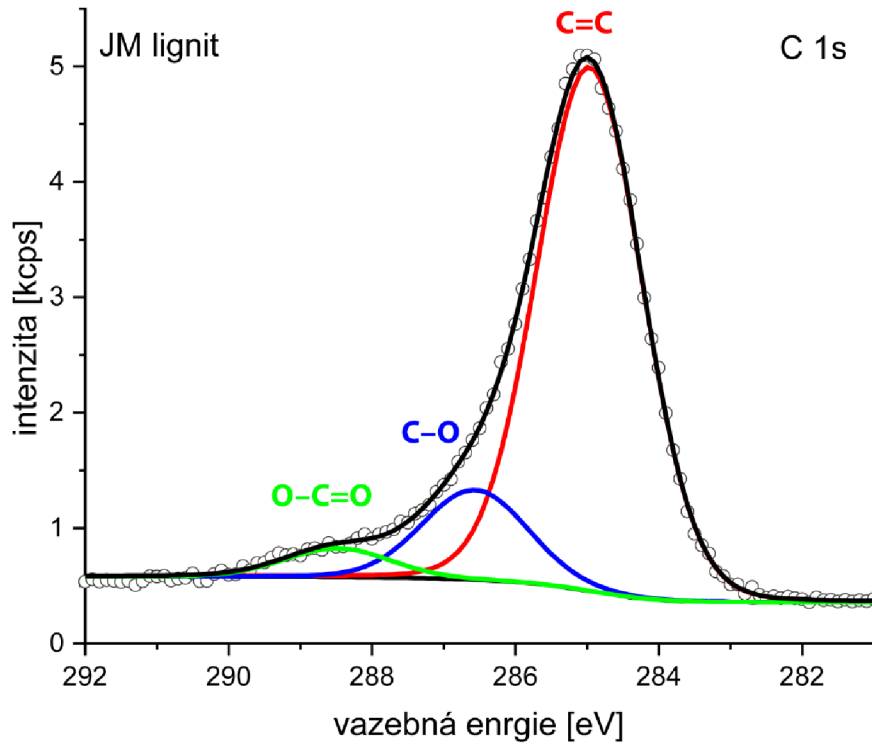


Obrázek 44: XPS spektrum vzorku 60NPLV lignit

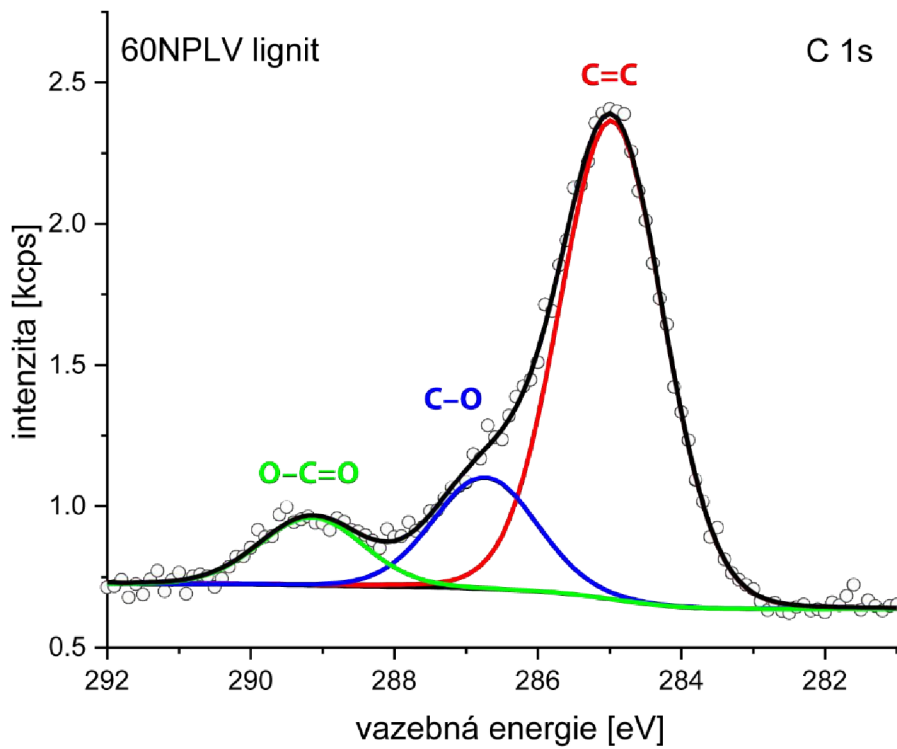


Obrázek 45: XPS spektrum vzorku 60NPLV

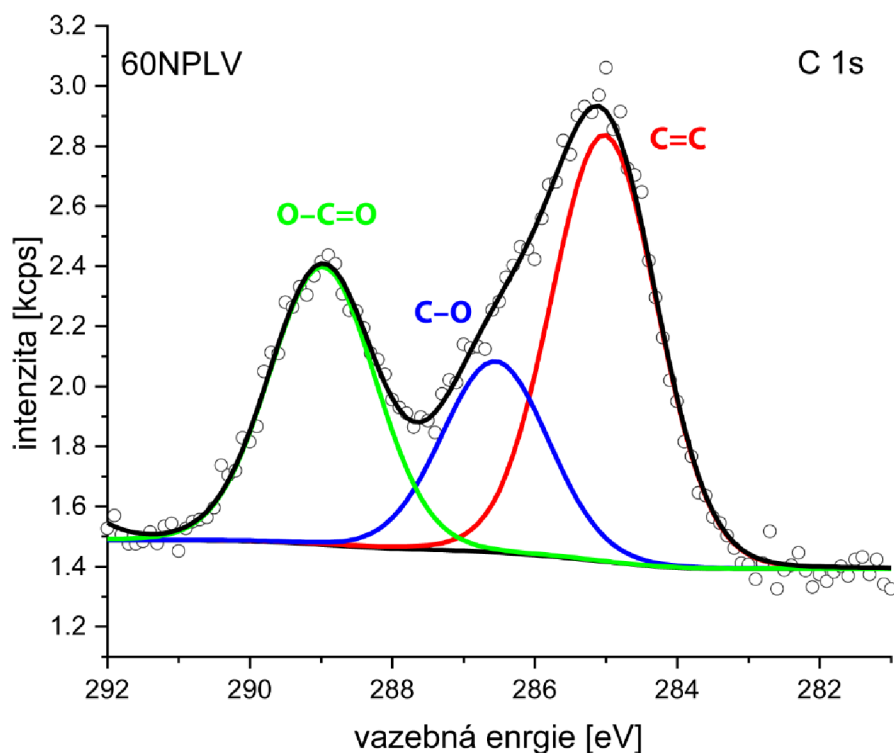
Dále byly vzorky zkoumány pomocí XPS s vysokým rozlišením C1s, kde byly sledovány vazby uhlíku. XPS spektrum s vysokým rozlišením C1s ukázalo vrcholky kolem 284,5, 286,5 a 289 eV, což odpovídá vazbám C=C, C–O, O–C=O. Tyto výsledky byly shodné s dříve zmíněnými články ([6], [2], [11], [23]). Spektra zbytkových lignitů a syntetizovaných částic si byla velmi podobná, proto byla uvedena pouze spektra zástupců jednotlivých skupin vzorků. Z porovnání naměřených spekter (Obrázek 46, Obrázek 47 a Obrázek 48) vyplývalo, že syntetizované částice měly mnohem vyšší obsah uhlíku s vazbami C–O a O–C=O než výchozí lignit, naopak výskyt vazeb C=C byl menší. Pravděpodobně tedy velké množství C–O a O–C=O skupin na povrchu částic vzniklo z C=C a C–C vazeb původního lignitu. Tyto vazby byly štěpeny a oxidovány reaktivním radikálem $\bullet\text{OH}$ vznikajícího z peroxidu vodíku [2].



Obrázek 46: XPS spektrum s vysokým rozlišení C1s výchozího jihomoravského lignitu



Obrázek 47: XPS spektrum s vysokým rozlišení C1s vzorku 60NPLV lignit

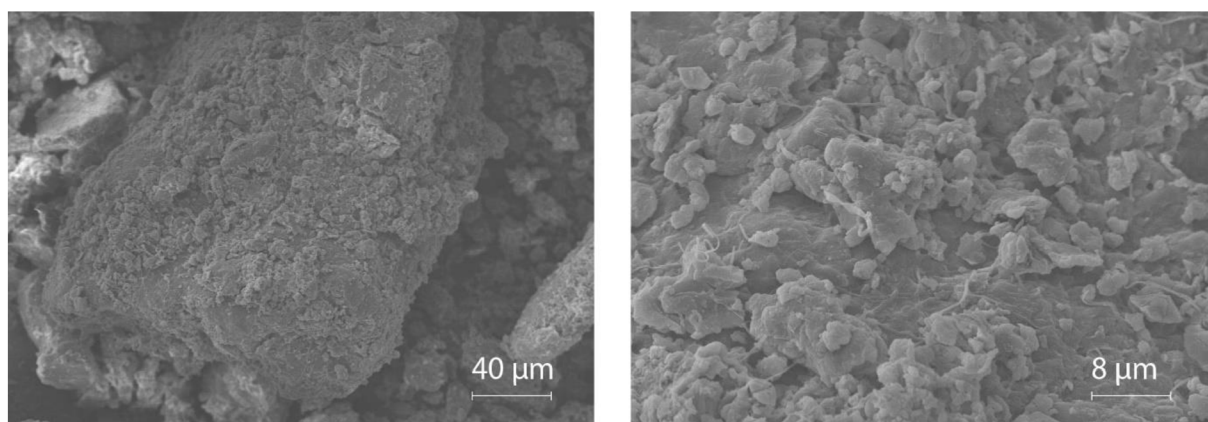


Obrázek 48: XPS spektrum s vysokým rozlišení C1s vzorku 60NPLV

4.10 Rastrovací elektronový mikroskop – SEM

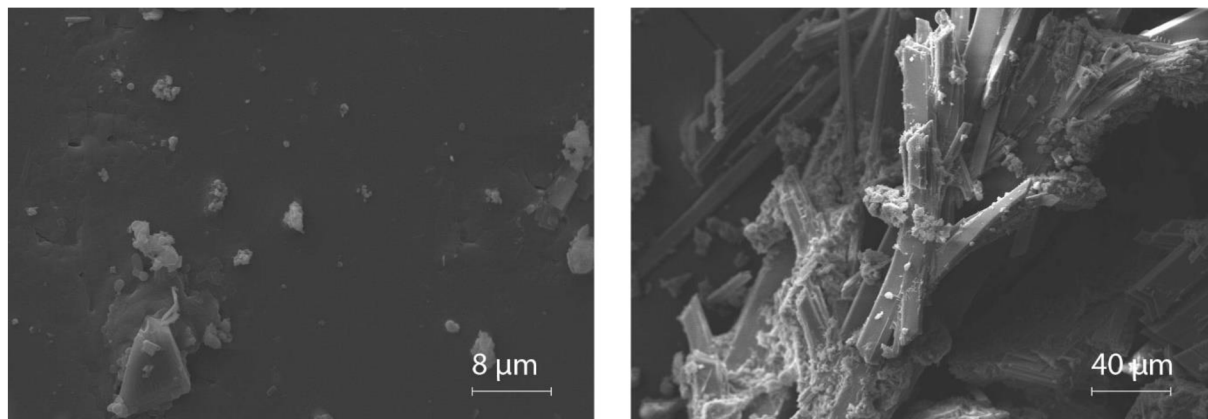
Pod vedením Ing. Moniky Trudičové byly na rastrovacím elektronovém mikroskopu ZEISS EVO LS10 pořízeny snímky izolovaných částic vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého, dále potom většího vzorku s názvem 60NPLV20/100. Před měřením byly vzorky pod vakuem pokoveny tenkou vrstvičkou zlata. Měření bylo prováděno při napětí 10 kV a 15 kV a proudu 60 pA.

Obrázek 49 zobrazuje částice výchozího pomletého jihomoravského lignitu, jehož velikost dosahovala 0,67–112,56 μm [29]. Na obrázku vlevo (zvětšeno 1 000x) je snímek SEM vybrané částice lignitu. Jak je patrné na detailu obrázku vpravo (zvětšeno 5 000x), její povrch je pokrytý shluky malých částic o různých velikostech spojených tenkými „vlásky“, jež by mohly být považovány za síru [34], [35], která je v lignitu hojně zastoupena. Částice vzhledem připomínají částice výchozích lignitů a uhlí, z nichž jsou uhlíkové nanočástice izolovány v literatuře [2], [9], [26].



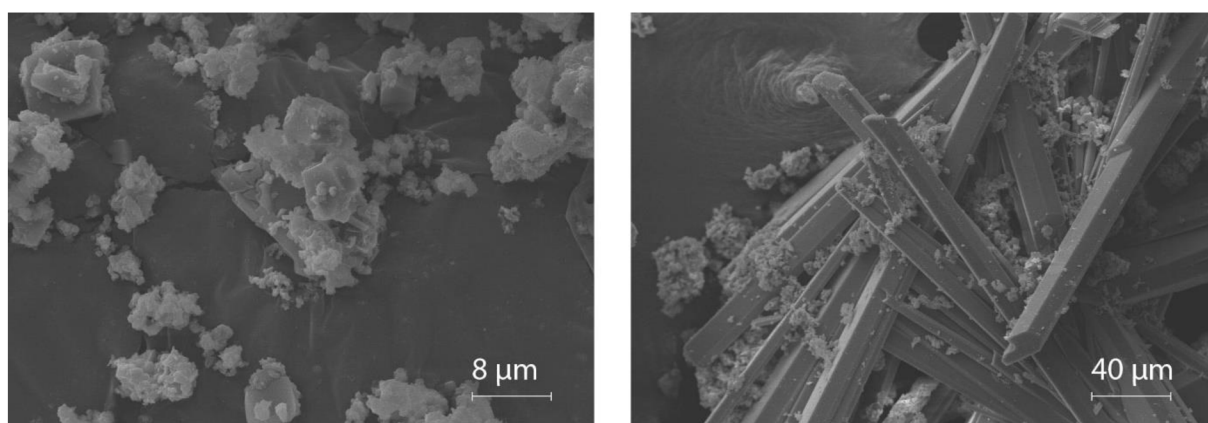
Obrázek 49: Snímky SEM výchozí pomletý jihomoravský lignit

Na Obrázek 50 jsou patrné dva různé druhy částic nacházejících se ve vzorku 60NPLV. Obrázek vlevo (zvětšení 1 000x) znázorňuje malé částice nalepené na povrchu větší částice. Nejmenší pozorovatelné částice měly velikost kolem 400 nm. Pro větší rozlišení by bylo nutné použít jiný mikroskop. Tyto částice by mohly být považovány za uhlíkové částice [26], [36]. Druhý nezvyklý druh částic je znázorněn v pravé části obrázku (zvětšeno 5 000x). Jedná se o dlouhé tenké hranolovité částice pokryté malými částicemi. Tyto částice by mohly patřit síře [34], jež je podle XPS ve vzorku značně zastoupena. Mohlo by se také jednat o sádro, která také může tvořit podobné dlouhé částice hranolovitého tvaru i agregáty malých částeček obklopující dlouhé částice [35].



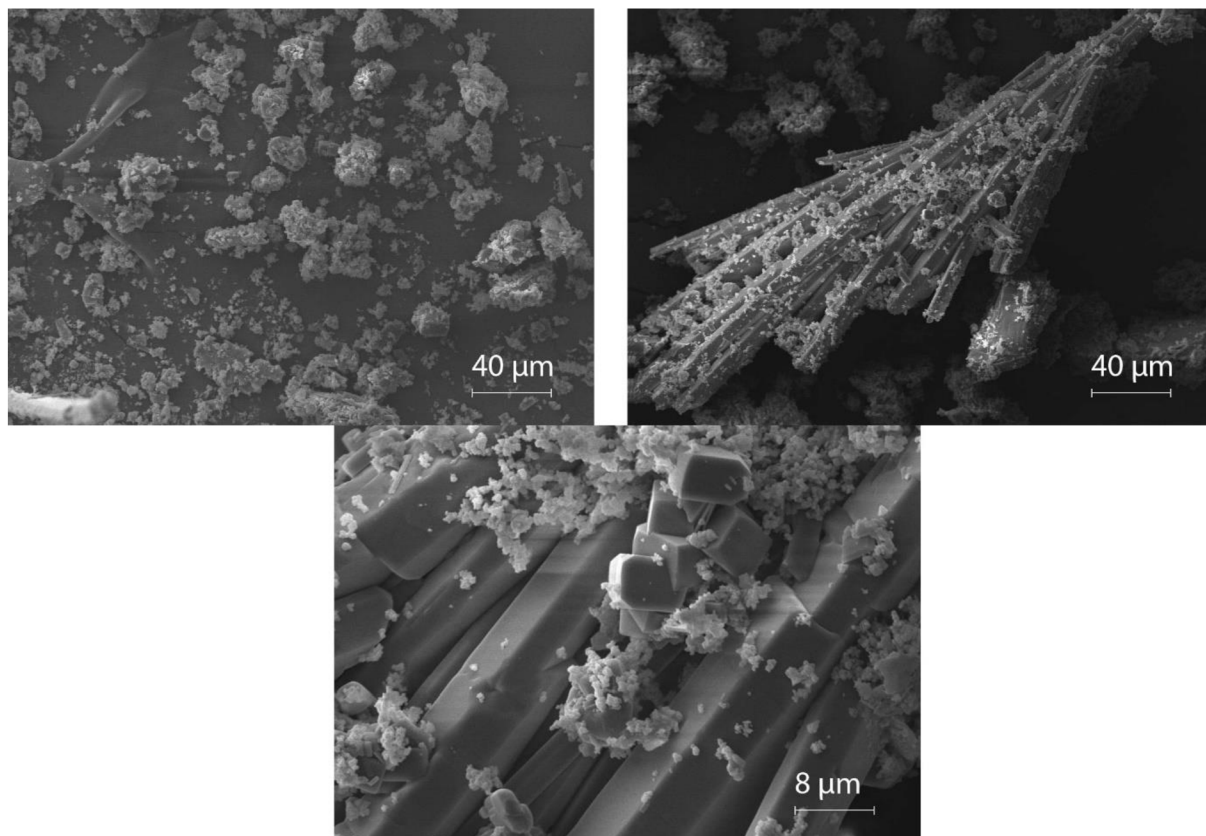
Obrázek 50: Snímky SEM vzorek 60NPLV

Obrázek 51 znázorňuje částice obsažené ve vzorku 60APLV. V levé části obrázku (zvětšeno 5 000x) jsou patrné agregáty malých částic s ostrými hranami, tyto agregáty jsou nalepené na dalších větších částicích. Tyto částice s ostrými hranami by mohly být považovány za uhlíkové částice [26], [36], [37]. V pravé části obrázku (zvětšeno 1 000x) jsou opět znázorněny nezvyklé dlouhé hranolovité částice. Stejně jako u vzorku 60APLV mají tyto dlouhé částice svůj povrch pokryt agregáty malých částic přibližně kulovitého tvaru. Stejně jako v minulém případě je možné tyto částice považovat za částice síry [34] nebo sádry [35].



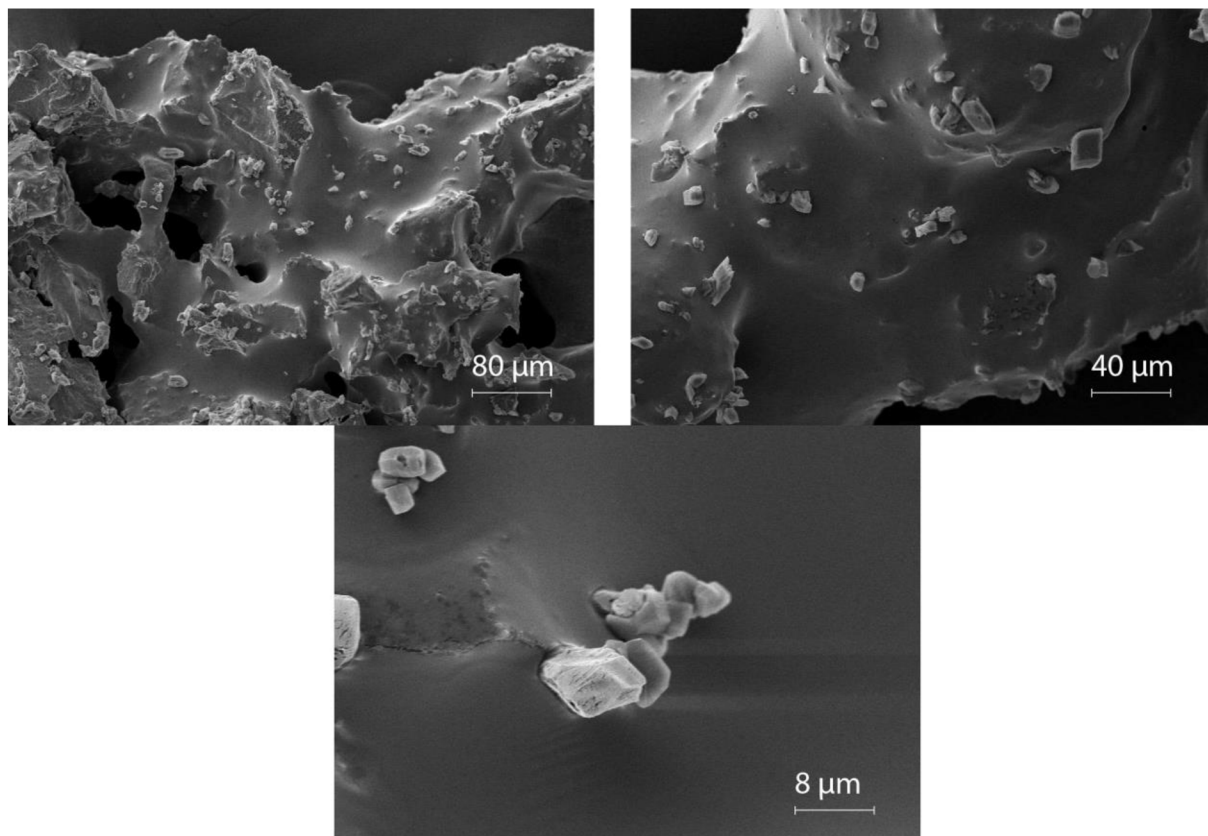
Obrázek 51: Snímky SEM vzorek 60APLV

Obrázek 52 zobrazuje částice nalezené ve slepém vzorku. Vlevo nahoře (přibliženo 1 000x) jsou opět viditelné shluky malých částic nalepené na částicích větších. Tyto malé částice s ostrými hranami tvořící agregáty by mohly být považovány za uhlíkové částice [26], [36], [37]. V pravé horní části obrázku (zvětšeno 1 000x) jsou opět znázorněny dlouhé hranolovité částice, patřící pravděpodobně síře [34] nebo sádře [35], pokryté agregáty malých částeček. Dlouhé hranolovité částice však nejsou pokryty pouze malými částicemi vločkovitého tvaru, ale také částicemi většími s ostrými hranami přibližně krychlovitého tvaru (viz Obrázek 52 dole – zvětšeno 5 000x).



Obrázek 52: Snímky SEM slepý vzorek

Obrázek 53 znázorňuje částice obsažené ve vzorku 60NPLV20/100. Tento vzorek narozdíl od vzorků 60NPLV a 60APLV neobsahoval dlouhé hranolovité částice, které byly připisovány síře nebo sádre. Částice tohoto vzorku vykazovaly značnou pórovitost, což je patrné v levé horní části obrázku (zvětšeno 500x). Velké částice byly hojně posety částicemi menšími, které se však vyskytovaly spíše samostatně nebo jako agregáty několika málo částic, ne ve shlucích jako tomu bylo u vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého. Jednotlivé částice a shluky několika málo částic jsou pozorovatelné v pravé horní části (zvětšeno 1 000x) a dolní části (zvětšeno 5 000x) viz Obrázek 53. V levé horní a dolní části obrázku jsou pozorovatelné krychlovité částice a ostrohranné částice s větším počtem stěn. Tyto částice by mohly být považovány za uhlíkové částice [26], [36], [37].



Obrázek 53: Snímky SEM vzorek 60NPLV20/100

Částice všech vzorků tvořily velké shluky. Pro další lepší charakterizaci a pozorování částic by bylo nutné vzorky přechistit (odsířit) a odstranit velké částice. Aby částice nebyly nalepeny přes sebe, bylo by nutné vzorek rozpustit ve vodě a tuto směs poté nanést na váleček pro SEM analýzu, na kterém by byla kapalina odpařena. Dostatečným množstvím vody by byla zajištěna malá koncentrace částic na válečku a tím lepší pozorování.

4.11 Elektronový mikroskop – SEM-EDS

SEM-EDS analýzy byla prováděna na rastrovacím elektronovém mikroskopu ZEISS EVO LS10 s EDS analyzátořem OXFORD X-Max 80mm² pod vedením Ing. Moniky Trudičové. Proměřeny byly částice vzorků 60NPLV, 60APLV a slepého. Před měřením byly vzorky pod vakuem pokoveny tenkou vrstvičkou zlata.

U všech tří vzorků byla potvrzena přítomnost převážně kyslíku a síry. Dále byl potvrzen výskyt N, Na, Mg, Al, Si, K a Ca. Přítomnost uhlíku nebyla touto analýzou zkoumána, protože prášek vzorku byl připevněn na uhlíkové fólii. Pomocí této metody byly potvrzeny výsledky získané pomocí XPS, viz odstavec 4.9.

5 ZÁVĚR

Na základě literární rešerše, předchozích zkušeností z bakalářské práce a nově získaných zkušeností během diplomové práce byl navržen mechano-chemicko-termický způsob přípravy uhlíkových částic z jihomoravského lignitu. Navržený postup spočíval v namáhání směsi pomletého lignitu a 30% peroxidu vodíku ultrazvukem s dvěma různými pulzními režimy po dobu 1 hodiny. Při ultrazvukování nesmělo chybět chlazení ledem, kvůli zamezení přehřívání sondy ultrazvuku. Následně byla ultrazvukovaná směs vařena po dobu 6 hodin, během kterých byl průběžně dodáván další peroxid vodíku. Poté byla povařená směs odstředěna a pomocí centrifugy tak rozdělena na tuhý lignitový zbytek a supernatant obsahující částice. Ten byl následně vysušen.

Tímto způsobem byly připraveny celkem 4 různé druhy vzorků. Menší vzorky 60NPLV a 60APLV byly ultrazvukovány odlišnými způsoby (s pulzy a bez pulzů) a poté 6 hodin vařeny. Slepý vzorek byl pouze vařen v peroxidu vodíku a větší vzorek s označením 60NPLV20/100 byl připraven stejným způsobem jako vzorek 60NPLV, ale jeho základ tvořil jiný poměr peroxidu a lignitu. Výtěžky jednotlivých vzorků se pohybovaly od 7,94 do 32,44 hmot. %. Nejmenší výtěžek částic byl izolován u vzorku 60APLV, což mohlo být způsobeno ztrátami během manipulace se vzorkem. Ze slepého vzorku bylo získáno 8,99 hmot. % a z většího vzorku 60NPLV20/100 18,41 hmot. %. Největší výtěžek (32,44 hmot. %) měl vzorek 60NPLV.

Získané částice byly dobře rozpustné ve vodě, nejlepší rozpustnost však vykazovaly částice 60NPLV20/100. UV-VIS absorpční spektra všech vzorků ukazovaly dva charakteristické absorpční pásy. První pás nacházející se kolem 220 nm odpovídající $\pi-\pi^*$ přechodu C=C vazeb byl velmi dobře pozorovatelný. Druhý pás kolem 300 nm odpovídající $n-\pi^*$ přechodu C=O vazeb byl nejlépe pozorovatelný u většího vzorku 60NPLV20/100. U ostatních byl lépe pozorovatelný až při vyšších koncentracích, nejhůře však u vzorku slepého. Fluorescenční analýze byly podrobeny pouze vzorky 60NPLV a 60APLV. Vzorek 60APLV emitoval nejvíce záření kolem 400 nm, tj. v modré oblasti viditelného světla, při excitaci zářením kolem 300 nm. Vzorek 60NPLV po normalizaci spektra vykazoval podobné vlastnosti jako vzorek 60APLV, jeho maximum však bylo protáhlejší k nižším vlnovým délkám emisním i excitačním. Oba vzorky celkově vykazovaly velmi malou fluorescenci. Navíc se jejich spektra během měření podstatně měnila, což poukazovalo na možnou špatnou fotostabilitu částic. Infračervená spektroskopie u malých vzorků prokázala výskyt OH, COOH, C=O, C=C, C-H i C-C vazeb, dále také výskyt esterových, etherových a methylenových skupin. Došlo k vymizení píků odkazujících na vazby kyslíku s křemíkem a hliníkem, které se nacházely ve výchozím lignitu. Tyto píky se objevily v IČ spektrech lignitových zbytků. Z výsledků tedy vyplývá přítomnost uhlíkového skeletu obsahujícího na povrchu značné množství různých funkčních skupin. To podporuje teorii o uhlíkových nanočásticích s oxidovaným povrchem. Z Ramanových spekter plynou velmi podobné závěry jako z infračervené spektroskopie, tudíž že vzorky obsahují značné množství CH₂, C=C, C=O a CH₃ vibrací. Pomocí XPS byla stanovena prvková analýza malých vzorků, příslušných lignitových zbytků i výchozího lignitu. Byla prokázána přítomnost O, C, S a N a v menších množstvích také Ca, Si, Mg, Na, Al a Fe. Tyto výsledky byly potvrzeny také SEM-EDS analýzou. XPS Cs1 analýza poukázala na oxidaci vzorků zvýšením výskytu O-C=O vazeb. Snímky ze SEM ukázaly shluky malých částic s ostrými hranami, které byly nalepeny na povrchu výrazně větších částic. Pro lepší výsledky bylo nutné vzorek ještě pomlít, přečistit nebo rozpustit a nechat odpařit přímo na válečcích určených pro SEM. Větší vzorek 60NPLV20/100 nebyl lépe charakterizován z časových důvodů.

Z uvedených výsledků provedených analýz je patrné, že uhlíkové nanočástice by tímto způsobem z jihomoravského lignitu bylo možné izolovat. Pravděpodobně by jihomoravský lignit mohl sloužit jako zdroj uhlíkových nanočástic i ve větším měřítku. Je však nutné dále promyslet další možné úpravy postupu a především přečištění vzorků, o kterém se literatura příliš nezmiňuje. Vzorky by měly být zbaveny nechtěných příměsí představovaných hlavně sírou, dusíkem křemíkem a kovy vyskytujícími se

v půdě. Pozornost by měla být také věnována tomu, aby byly izolovány částice menších rozměrů, ne agregáty malých částic nalepených na částicích větších, jako tomu bylo v tomto případě.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HASSAN, Mahbub, Vincent G GOMES a Van Chinh HOANG. Coal derived carbon nanomaterials–Recent advances in synthesis and applications. *Applied Materials Today*. Elsevier, 2018, **12**, 342-358. ISSN 2352-9407.
- [2] HU, Shengliang, Zhijia WEI, Qing CHANG, Adrian TRINCHI a Jinlong YANG. A facile and green method towards coal-based fluorescent carbon dots with photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. Elsevier, 2016, **378**(12), 402-407. ISSN 0169-4332.
- [3] DAS, Tonkeswar, Binoy K. SAIKIA, H.P. DEKABORUAH et al. Blue-fluorescent and biocompatible carbon dots derived from abundant low-quality coals. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2019, **195**, 1-11. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2019.04.004. ISSN 10111344. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1011134419300922>
- [4] CAI, Ting-ting, Bin LIU, Er-nan PANG, Wei-jie REN, Shi-jia LI a Sheng-liang HU. A review on the preparation and applications of coal-based fluorescent carbon dots. *New Carbon Materials*. 2020, **35**(6), 646-666. DOI: 10.1016/S1872-5805(20)60520-0. ISSN 18725805. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872580520605200>
- [5] ROUBÍČEK, Václav a Jaroslav BUCHTELE. *Chemie uhlí a jeho využití*. I. vydání. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 1996. ISBN 80-707-8406-7.
- [6] SAIKIA, Monikankana, James C. HOWER, Tonkeswar DAS, Trisharani DUTTA a Binoy K. SAIKIA. Feasibility study of preparation of carbon quantum dots from Pennsylvania anthracite and Kentucky bituminous coals. *Fuel*. 2019, **243**, 433-440. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.151. ISSN 00162361. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236119301528>
- [7] GENG, Bijiang, Dewen YANG, Fengfeng ZHENG, Chen ZHANG, Jing ZHAN, Zhen LI, Dengyu PAN a Liang WANG. Facile conversion of coal tar to orange fluorescent carbon quantum dots and their composite encapsulated by liposomes for bioimaging. *New Journal of Chemistry*. 2017, **41**(23), 14444-14451. DOI: 10.1039/C7NJ03005C. ISSN 1144-0546. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7NJ03005C>
- [8] ZHU, Jiayao, Su ZHANG, Luxiang WANG, Dianzeng JIA, Mengjiao XU, Zongbin ZHAO, Jieshan QIU a Lixia JIA. Engineering cross-linking by coal-based graphene quantum dots toward tough, flexible, and hydrophobic electrospun carbon nanofiber fabrics. *Carbon*. Elsevier, 2018, **129**, 54-62. ISSN 0008-6223.
- [9] AWATI, Abuduheiremu, Halidan MAIMAITI, Bo XU a Shixin WANG. A comparative study on the preparation methods and properties of coal-based fluorescent carbon nanoparticles. *Surface and Interface Analysis*. 2020, **52**(3), 98-109. DOI: 10.1002/sia.6727. ISSN 0142-2421. Dostupné také z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.6727>
- [10] MENG, Xun, Qing CHANG, Chaorui XUE, Jinlong YANG a Shengliang HU. Full-colour carbon dots: from energy-efficient synthesis to concentration-dependent photoluminescence properties. *Chemical Communications*. 2017, **53**(21), 3074-3077. DOI: 10.1039/C7CC00461C. ISSN 1359-7345. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CC00461C>

- [11] XUE, Hong, Yang YAN, Yong HOU, Guanglan LI a Ce HAO. Novel carbon quantum dots for fluorescent detection of phenol and insights into the mechanism. *New Journal of Chemistry*. 2018, **42**(14), 11485-11492. DOI: 10.1039/C8NJ01611A. ISSN 1144-0546. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NJ01611A>
- [12] LI, Mingyu, Chang YU, Chao HU et al. Solvothermal conversion of coal into nitrogen-doped carbon dots with singlet oxygen generation and high quantum yield. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 2017, **320**, 570-575. ISSN 1385-8947.
- [13] THIYAGARAJAN, Senthil Kumar, Suresh RAGHUPATHY, Dharmalingam PALANIVEL, Kaviyarasan 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.
- [14] HU, Chao, Chang YU, Mingyu LI, Xiuna WANG, Qiang DONG, Gang WANG a Jieshan QIU. Nitrogen-doped carbon dots decorated on graphene: a novel all-carbon hybrid electrocatalyst for enhanced oxygen reduction reaction. *Chemical Communications*. 2015, **51**(16), 3419-3422. DOI: 10.1039/C4CC08735F. ISSN 1359-7345. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC08735F>
- [15] HE, Meiqin, Xinrong GUO, Jianzhi HUANG, Huanhuan SHEN, Qiang ZENG a Lishi WANG. Mass production of tunable multicolor graphene quantum dots from an energy resource of coke by a one-step electrochemical exfoliation. *Carbon*. 2018, **140**, 508-520. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.08.067. ISSN 00086223. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622318308017>
- [16] ZHANG, Yating, Keke LI, Shaozhao REN et al. Coal-Derived Graphene Quantum Dots Produced by Ultrasonic Physical Tailoring and Their Capacity for Cu(II) Detection. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, **7**(11), 9793-9799. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06792. ISSN 2168-0485. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.8b06792>
- [17] SASIKALA, Suchithra Padmajan, Lucile HENRY, Gulen YESILBAG TONGA et al. High Yield Synthesis of Aspect Ratio Controlled Graphenic Materials from Anthracite Coal in Supercritical Fluids. *ACS Nano*. 2016, **10**(5), 5293-5303. DOI: 10.1021/acsnano.6b01298. ISSN 1936-0851. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b01298>
- [18] KANG, Sukhyun, Kang Min KIM, Kyunghwan JUNG et al. Graphene Oxide Quantum Dots Derived from Coal for Bioimaging: Facile and Green Approach. *Scientific Reports*. 2019, **9**(1), 4101-4107. DOI: 10.1038/s41598-018-37479-6. ISSN 2045-2322. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-37479-6>
- [19] 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.
- [20] YE, Ruquan, Zhiwei PENG, Andrew METZGER et al. Bandgap Engineering of Coal-Derived Graphene Quantum Dots. *ACS Applied Materials & interfaces*. 2015, **7**(12), 7041-7048. DOI: 10.1021/acsmi.5b01419. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmi.5b01419>

- [21] 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.
- [22] HU, Chao, Chang YU, Mingyu LI et al. Chemically Tailoring Coal to Fluorescent Carbon Dots with Tuned Size and Their Capacity for Cu(II) Detection. *Small*. 2014, **10**(23), 4926-4933. DOI: 10.1002/smll.201401328. ISSN 16136810. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/smll.201401328>
- [23] LIU, Quanrun, Jingjie ZHANG, He HE, Guangxu HUANG, Baolin XING, Jianbo JIA a Chuanxiang ZHANG. Green Preparation of High Yield Fluorescent Graphene Quantum Dots from Coal-Tar-Pitch by Mild Oxidation. *Nanomaterials*. 2018, **8**(10), 1-10. DOI: 10.3390/nano8100844. ISSN 2079-4991. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2079-4991/8/10/844>
- [24] JIA, Jianbo, Yue SUN, Yaojie ZHANG et al. Facile and Efficient Fabrication of Bandgap Tunable Carbon Quantum Dots Derived From Anthracite and Their Photoluminescence Properties. *Frontiers in Chemistry*. 2020, **8**(123), 1-10. DOI: 10.3389/fchem.2020.00123. ISSN 2296-2646. Dostupné také z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2020.00123/full>
- [25] Jodometrie. In: *Katedra analytické chemie* [online]. Olomouc: ach.upol.cz, 2020 [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: https://ach.upol.cz/ACC_pirucka/2-7.html
- [26] MANOJ, B. a A. G. KUNJOMANA. Systematic investigations of graphene layers in sub-bituminous coal. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014, **87**(11), 1726-1733. DOI: 10.1134/S1070427214110251. ISSN 1070-4272. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1134/S1070427214110251>
- [27] KLOBES, Benedikt a Christine KOCH. Carbon Nanoparticles from Lactose and Baking Soda: Light Absorption and Fluorescence. *Journal of Chemical Education*. 2019, **97**(1), 143-146. DOI: 10.1021/acs.jchemed.9b00823. ISSN 0021-9584. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jchemed.9b00823>
- [28] SHI, Chong, Xian-Yong WEI, Fang-Jing LIU a Zhi-Min ZONG. Carbon Dots Derived from Facile Tailoring of Shaerhu Lignite as a Novel Fluorescence Sensor with High-Selectivity and Sensitivity for Cu²⁺ Detection. *ChemistrySelect*. Wiley Online Library, 2020, **5**(39), 12125-12130. DOI: [org/10.1002/slct.202002955](https://doi.org/10.1002/slct.202002955). ISSN 2365-6549.
- [29] DROZDOVÁ, Miroslava. *Izolace uhlíkových nanočástic z jihomoravského lignitu*. Brno, 2019. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Miloslav Pekař.
- [30] DOSKOČIL, Leoš. *Studium organické hmoty lignitu*. Brno, 2014. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
- [31] OIKONOMOPOULOS, I., Th. PERRAKI a N. TOUGIANNIDIS. FTIR STUDY OF TWO DIFFERENT LIGNITE LITHOTYPES FROM NEOCENE ACHLADA LIGNITE DEPOSITS IN NW GREECE. *Bulletin of the Geological Society of Greece*. 2017, **43**(5), 2284-2293. DOI: 10.12681/bgsg.14312. ISSN 2529-1718. Dostupné také z: <https://ejournals.epublishing.ekt.gr/index.php/geosociety/article/view/14312>
- [32] RAMAN DATA AND ANALYSIS: Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring. *HORIBA* [online]. 2021 [cit. 2021-07-11]. Dostupné z:

https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Technology/Measurement_Techniques/Molecular_Spectroscopy/Raman_Spectroscopy/Raman_Academy/Raman_Tutorial/Raman_bands.pdf

- [33] JEHLIČKA, Jan, Howell G.M. EDWARDS, Susana E.J. VILLAR a Jan POKORNÝ. Raman spectroscopic study of amorphous and crystalline hydrocarbons from soils, peats and lignite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005, **61**(10), 2390-2398. DOI: 10.1016/j.saa.2005.02.018. ISSN 13861425. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142505000661>
- [34] SARBU, Serban, Joost AERTS, Jean-François FLOT et al. Sulfur Cave (Romania), an extreme environment with microbial mats in a CO₂-H₂S/O₂ gas chemocline dominated by mycobacteria. *International Journal of Speleology*. 2018, **47**(2), 173-187. DOI: 10.5038/1827-806X.47.2.2164. ISSN 0392-6672. Dostupné také z: <http://scholarcommons.usf.edu/ijsvol47/iss2/>
- [35] MANSOR, Muammar, Khadouja HAROUAKA, Matthew S. GONZALES, Jennifer L. MACALADY a Matthew S. FANTLE. Transport-Induced Spatial Patterns of Sulfur Isotopes ($\delta^{34}\text{S}$) as Biosignatures. *Astrobiology*. 2018, **18**(1), 59-72. DOI: 10.1089/ast.2017.1650. ISSN 1531-1074. Dostupné také z: <http://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ast.2017.1650>
- [36] B, Manoj, Ashlin M RAJ a George Thomas CHIRAYIL. Tunable direct band gap photoluminescent organic semiconducting nanoparticles from lignite. *Scientific Reports*. 2017, **7**(1). DOI: 10.1038/s41598-017-18338-2. ISSN 2045-2322. Dostupné také z: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-18338-2>
- [37] HIMAJA, A. L., P. S. KARTHIK a Surya Prakash SINGH. Carbon Dots: The Newest Member of the Carbon Nanomaterials Family. *The Chemical Record*. 2015, **15**(3), 595-615. DOI: 10.1002/tcr.201402090. ISSN 15278999. Dostupné také z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/tcr.201402090>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

60AP	vzorek: lignit v peroxidu vodíku 60 minut namáhaný ultrazvukem (pulzy)
60APL	vzorek: lignit v peroxidu vodíku 60 minut namáhaný ultrazvukem (pulzy), chlazeno ledem
60APLV	vzorek: lignit v peroxidu vodíku 60 minut namáhaný ultrazvukem (pulzy), chlazeno ledem, potom 6 hodin vařený v peroxidu vodíku
60NP	vzorek: lignit v peroxidu vodíku 60 minut namáhaný ultrazvukem (bez pulzů)
60NPL	vzorek: lignit v peroxidu vodíku 60 minut namáhaný ultrazvukem (bez pulzů), chlazeno ledem
60NPLV	vzorek: lignit v peroxidu vodíku 60 minut namáhaný ultrazvukem (bez pulzů), chlazeno ledem, potom 6 hodin vařený v peroxidu vodíku
60NPLV20/100	vzorek: lignit v peroxidu vodíku 60 minut namáhaný ultrazvukem (bez pulzů), chlazeno ledem, potom 6 hodin vařený v peroxidu vodíku; větší množství a jiný poměr lignit:peroxid než u vzorku 60NPLV
slepý vzorek	vzorek: lignit 6 hodin vařený v peroxidu vodíku
AFM	mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscope)
CD	uhlíková tečka (carbon dot)
CDs	uhlíkové kvantové tečky (carbon dots)
CNT	uhlíkové nanotrubičky (carbon nanotubes)
CQDs	uhlíkové kvantové tečky (carbon quantum dots)
CTP	uhelná dehtová smola (Coal tar pitch)
DMF	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxide
EDS	disperzní rentgenová spektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EDS	energieově disperzní spektroskopie (energy dispersive spectroscopy)
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
FCD	fluorescenční uhlíkové tečky (fluorescent carbon dots)
FCNPs	fluorescenční uhlíkové nanočástice (fluorescent carbon nanoparticles)
FL	fluorescence
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier transform infrared)
GC/MS	plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie (gas chromatography-mass spectrometry)
GQDs	grafenové kvantové tečky (graphene quantum dots)
HRTEM	transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (high resolution transmission electron microscopy)
PAHs	polyaromatické uhlovodíky (polyaromatic hydrocarbons)

PL	fotoluminiscence (photoluminescence)
PLAL	pulzní laserová ablace v kapalině (pulsed laser ablation in liquid)
RSLDFCD	redukované fluorescenční uhlíkové tečky odvozené z lignitu Saerhu (reduced SLDFCD)
SEM	rastrovací/skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
SL	druh lignitu (Saerhu lignite)
SLDFCD	fluorescenční uhlíkové tečky odvozené z lignitu Saerhu (Saerhu lignite-derived fluorescent carbon dots)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie (transmission electron microscopy)
TG-DTA	termogravimetrie diferenční kompenzační kalorimetrie (thermogravimetry and differential thermal analysis)
THF	tetrahydrofuran
UV-VIS	ultrafialovo-viditelná spektroskopie
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photo-electron spectroscopy)
XRD	rentgenová krystalografie (X-ray diffraction)
δ	ohýbací vibrace v Ramanově spektroskopii (bending mode)
ν	protahovací vibrace v Ramanově spektroskopii (stretching mode)
ρ	kývavé vibrace v Ramanově spektroskopii (rocking mode)

8 PŘÍLOHY

V přílohách 1–9 jsou podrobněji rozebrány postupy příprav uhlíkových nanočástic a výsledky článků zmiňovaných v Současném stavu řešené problematiky. Tyto přílohy mají sloužit hlavně k rychlému srovnání jednotlivých technik a jejich výsledků.

8.1 Příloha 1 – Systematické zkoumání grafenových vrstev v subbituminózním uhlí

Příloha číslo jedna se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2014 s názvem Systematic Investigations of Graphene Layers in Sub-bituminous Coal, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Systematické zkoumání grafenových vrstev v subbituminózním uhlí.

8.1.1 Chemikálie a pomůcky

Kyselina dusičná (5%)

Kyselina fluorovodíková (10% a 40%)

EDTA (0,1 N)

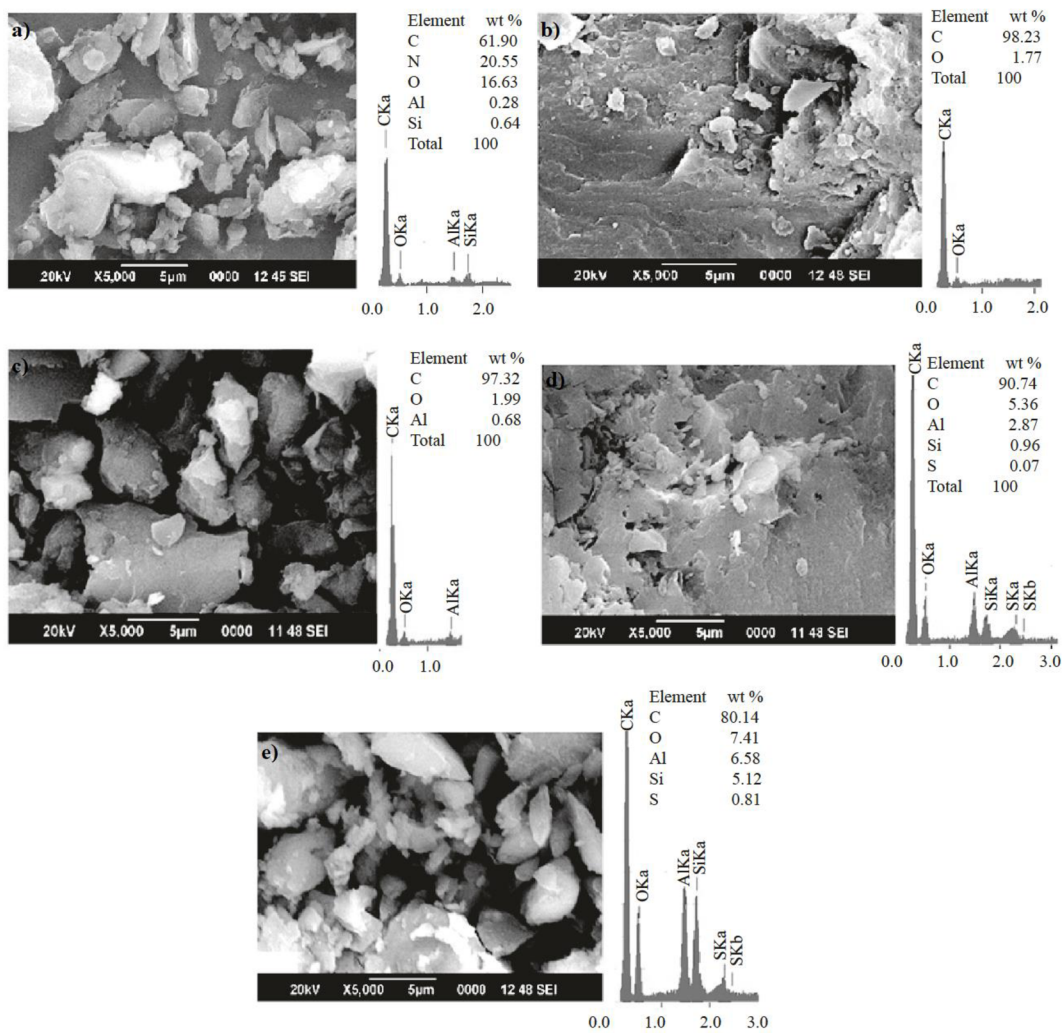
Kyselina octová (2 N)

8.1.2 Postup

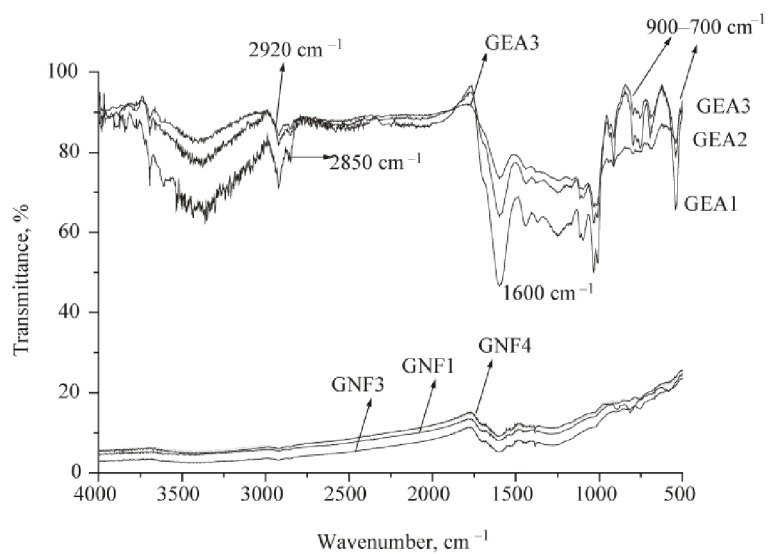
Demineralizace byla prováděna pomocí postupného chemického loužení. Na začátku bylo v 500ml teflonové kádince smícháno 50 g vzorku uhlí se 100 ml HNO_3 (5%) a mícháno po dobu 1 hodiny při teplotě 30 °C. Poté byl zbytek filtrován pomocí polypropylenové nálevky a ponechán uschnout. V další fázi loužení bylo 10 g filtrátu mícháno se 100 ml koncentrované HF (10% a 40%) po dobu 1 hodiny. Jako alternativní postup bylo 50 g vzorku promýváno 100 ml 0,1 N EDTA po dobu 24 hodin. Následným postupem bylo louhování ve sloupci s kyselinou octovou (2N) po dobu 1, respektive 2 hodin. Výsledné vzorky byly izolovány filtrací a opakovaně čištěny pomocí deionizované vody. Poté byly vzorky vysušeny [26].

8.1.3 Výsledky

Po ošetření vzorku roztokem HF (40% a 10% GNF4 a GNF1) byly značně odstraněny částice kaolinitu a bassanitu, což ukázalo snížení jasu povrchu (Obrázek 54). Chemické loužení vedlo k morfologickým změnám na povrchu a tvorbě vrstevnaté struktury grafitu. Drasticky byl snížen obsah minerálů ve vzorcích (Si a Al byly zcela odstraněny). Při použití 10% HF byl odstraněn pouze Si. Vzorek loužený 1 hodinu v kyselině octové byl bohatý na uhlík s nečistotami. Po 2hodinovém loužení byl snížen obsah uhlíku a zvýšen obsah minerálů kvůli jejich opětovnému ukládání. Tudiž prodloužená doba loužení organickými kyselinami vede k ukládání minerálů do organické struktury uhlí. Pomocí rentgenové difrakce byla odhalena existence nanokrystalického uhlíku. Průměrné velikosti byly vypočteny na 3,69 nm pro GX, 4,19 nm pro GNF a 7,49 nm pro GEA vzorky. Průměrný počet atomů uhlíku a aromatických vrstev byl odhadnut na 21 a 8. Loužení kyselinou octovou nemohlo odstranit minerály z uhelné matrice, protože byla odhalena přítomnost kaolinitu. FTIR spektra vzorků jsou zaznamenána na Obrázek 55. Vzorky GEA1–3 vykazovaly vibrace Si–O–Si (540 a $1\,030\text{ cm}^{-1}$) v křemenu a kaolinitu. Také byly nalezeny alifatické skupiny ($2\,920$ a $2\,850\text{ cm}^{-1}$), aromatické struktury C=C ($1\,600\text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_3$ ($1\,398\text{ cm}^{-1}$), C–S (670 cm^{-1}), C–O–R ($1\,149$ a $1\,016\text{ cm}^{-1}$) [26].



Obrázek 54: Snímky SEM-EDS a) výchozí subbituminózní uhlí (GX), b) vzorek uhlí upravený 40% HF (GNF4), c) vzorek uhlí upravený 10% HF (GNF1), d) vzorek uhlí postupně loužený po dobu 1 h (GEA1), e) vzorek uhlí postupně loužený po dobu 2 h (GEA2), převzato z [26]



Obrázek 55: FT-IR spektra vzorků demineralizovaného uhlí, převzato z [26]

8.2 Příloha 2 – Snadná a zelená metoda přípravy fluorescenčních uhlíkových teček na bázi uhlí s fotokatalytickou aktivitou

Příloha číslo dvě se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2016 s názvem A facile and green method towards coal-based fluorescent carbon dots with photocatalytic activity, která je také zmíněna v Současném stavu řešení problematiky v části nazvané Snadná a zelená metoda přípravy fluorescenčních uhlíkových teček na bázi uhlí s fotokatalytickou aktivitou.

8.2.1 Chemikálie a pomůcky

Antracit z Yangguan Coal Industry (Čína)

Peroxid vodíku 30%

Voda

Horizontální planetární mlýn

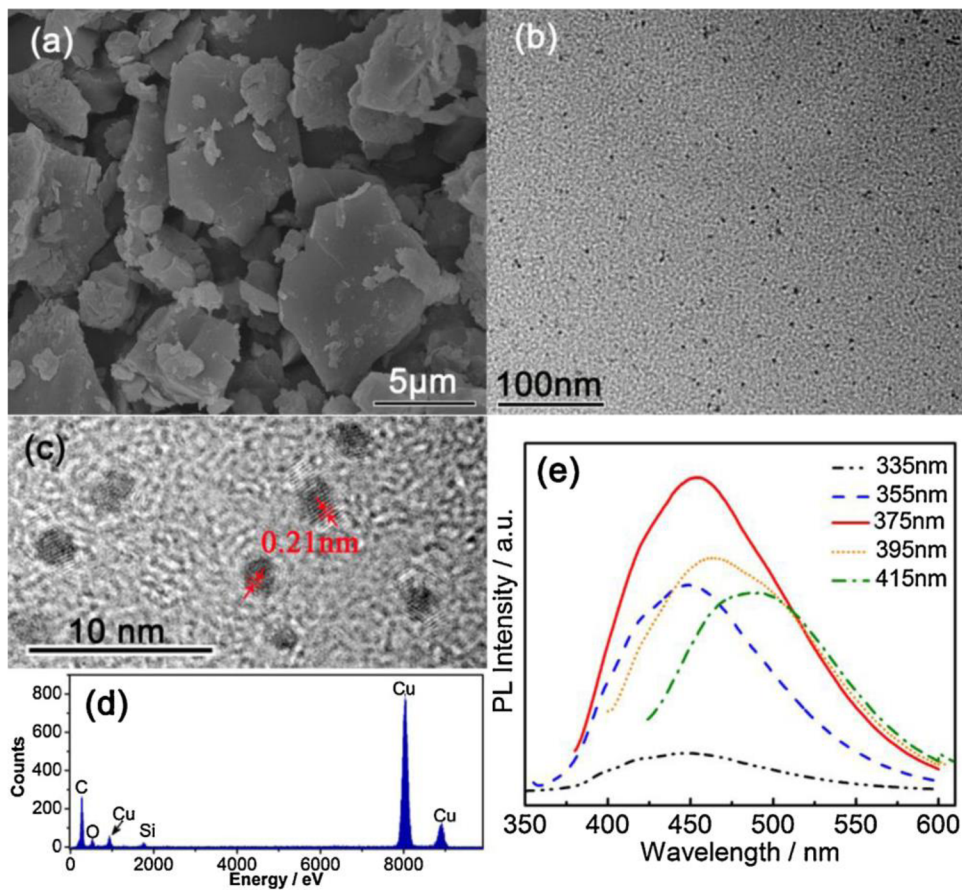
Centrifuga [2]

8.2.2 Postup

Antracit byl pomlet čtyřmístným horizontálním planetárním mlýnem. 1 g antracitu byl smíchán s 20 ml H₂O v teflonové frézovací lahvičce s 25 keramickými kuličkami (8 velkých kuliček s průměrem 10 mm a 17 malých kuliček s průměrem 6 mm). Lahvička byla zafixována v planetárním kulovém mlýnu a míchána při 400 otáčkách za minutu po dobu 5 hodin. Výsledný produkt byl sušen ve vakuové sušárně při 60 °C. 200 mg ultrajemného prášku bylo dispergováno v 10 ml H₂O ultrazvukem a poté smícháno s 20 ml 30% roztoku peroxidu vodíku. Získaná směs byla zahřívána na 80 °C v atmosféře. Po 10 minutách reakce za prudkých podmínek míchání bylo přidáno dalších 5 ml 30% roztoku H₂O₂. Tento proces byl opakován čtyřikrát během 40 minut. Celkový objem přidaného H₂O₂ byl 40 ml. Experiment byl zastaven po 3 hodinách. Konečný produkt byl získán odstraněním nezreagovaného uhlí pomocí centrifugace při 3 500 otáček za minutu. Přebytek H₂O₂ byl odstraněn varem [2].

8.2.3 Výsledky

Podle SEM (Obrázek 56 a) byla velikost pomletého uhlí pouze několik mikrometrů a částice zaujaly vločkovité tvary. Významné zvýšení jejich specifického povrchu vytvořilo více strukturních defektů v uhlí a vysokou aktivitu schopnou téměř úplného kontaktu s H₂O₂ použitým k selektivní oxidaci. Výsledkem byla tmavě žlutá suspenze obsahující CDs. TEM snímky (Obrázek 56 b) ukázaly, že nanočástice v suspenzi měly velikost od 1 do 3 nm. HRTEM snímky (Obrázek 56 c) ukázaly, že nanočástice mají krystalickou strukturu s mezerou cca 0,21 nm. Z Ramanovy spektroskopie poukázala na sp² uhlíkové síť, oxidaci povrchu a malou velikost CDs. EDS naznačila, že se jedná převážně o uhlík a kyslík. Obrázek 56 e) ukazuje PL spektra suspenze uhlíkových kvantových teček excitovaná při různých vlnových délkách. Výtěžnost CDs jako poměr získaného pevného prášku CDs a množství použitého uhlí byl asi 10 %, oproti tomu výtěžnost CDs jako poměr mezi práškem CDs a množstvím uhlí bez tuhých impulsů byl stanoven na 50–60 %. XPS vykazovalo zřetelné vrcholy při 286,5 eV a 288,5 eV odpovídající CO a COOH skupinám. Tyto výsledky byly potvrzeny FTIR spektrem. Je pravděpodobné, že velké množství COOH skupin navázaných na povrchu CDs vznikne z C=C a C–C vazeb uhlí, které jsou štěpeny •OH během reakce vedoucí k více periferním uhlíkům, které byly současně oxidovány na COOH skupiny. Vyšší obsah O v CDs (34,22 % hm.) než v původním uhlí (15,87 % hm) také naznačuje přítomnost oxidační exfoliace indukované •OH. CDs se vykazovaly vysokou fotokatalytickou aktivitu i při opakovaném používání. Jsou využitelné pro fotodegradaci znečišťujících látek bez potřeby externího zdroje UV záření [2].



Obrázek 56: Charakterizace uhlí a vytvořených CDs. (a) SEM snímek mletého uhlí; (b) TEM snímek CDs; (c) odpovídající HRTEM snímek CDs; (d) EDS CDs; (e) PL spektra CDs excitovaná při různých vlnových délkách, převzato z [2]

8.3 Příloha 3 – Zelená příprava fluorescenčních grafenových kvantových teček s vysokým výtěžkem pomocí mírné oxidace uhelné dehtové smoly

Příloha číslo tři se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2018 s názvem Green Preparation of High Yield Fluorescent Graphene Quantum Dots from Coal-Tar-Pitch by Mild Oxidation, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Zelená příprava fluorescenčních grafenových kvantových teček s vysokým výtěžkem pomocí mírné oxidace uhelné dehtové smoly

8.3.1 Chemikálie a pomůcky

CTP (Henan Zhonghong Coal Chemical Co., Ltd)

Peroxid vodíku (30% hmot.)

Deionizovaná voda

Polyethersulfonové filtrační membrány (0,22 μm)

8.3.2 Postup

V 200 ml peroxidu vodíku bylo suspendováno 200 mg CTP. Směs byla sonikována po dobu 2 hodiny. Získaná směs byla míchána a zahřívána na teplotu 100 °C pod zpětným chladičem v baňce s kulatým dnem po dobu 2 hodin. Po 2 hodinách se barva roztoku změnila z černohnědé na tmavě žlutý, což indikovalo tvorbu GQD. Poté byl roztok ochlazen na laboratorní teplotu a přelit do kádinky. Následně byl roztok filtrován přes 0,22 μm filtrační membránu, aby byly odstraněny větší nerozpustné fragmenty. Filtrát byl zahuštěn pomocí vakuového vymrazování a byly tak získány pevné GQD [23].

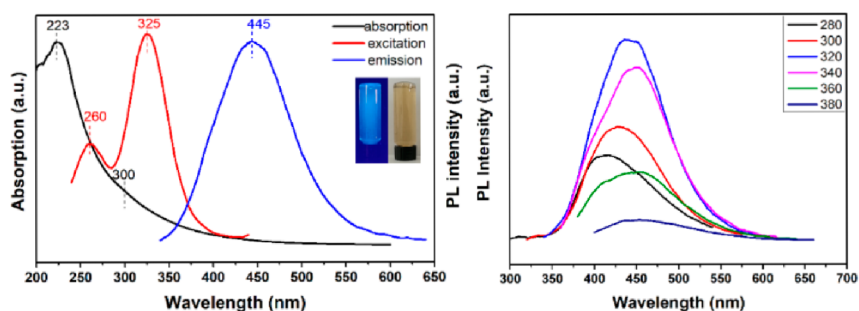
8.3.3 Výsledky

XPS analýza poukázala na vysoký obsah uhlíku (93,54 %) v CTP a také na stopový obsah anorganických materiálů. Vysoký obsah C sp^3 byl způsoben bohatými postranními řetězci a dalšími amorfními uhlíkovými vazbami na okrajích molekul CTP. Ty byly mnohem lépe oxidovatelné než čistý sp^2 uhlík. FTIR analýza potvrdila v souladu s XPS přítomnost aromatických H-C sp^2 (750 a 3 040 cm^{-1}), C-O (1 032 cm^{-1}), C=C (1 593 cm^{-1}), alifatických H-C sp^3 (2 918 cm^{-1}) a O-H (3 426 cm^{-1}) vibrací. Výsledky ukázaly na vysoký podíl strukturních poruch, a to navzdory přítomnosti domén podobných grafitu. Struktura poruch značně usnadňuje oxidaci a exfoliaci částic za mírné oxidace [23].

Snímek TEM CQD-1 vykazoval rovnoměrně distribuované velikosti a tvary částic o průměru $1,7 \pm 0,4$ nm. HRTEM snímek ukazoval na hexagonální mřížku ve voštinové síti. AFM analýza odhalila průměrnou tloušťku odpovídající jedné až třem vrstvám grafenových struktur. GQD-1 vykazovaly vysokou rozpustnost a stabilitu ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech (ethanol, DMF, THF, DMSO) a to především díky zavedení funkčních skupin obsahujících kyslík. XPS analýza ukázala přítomnost C sp^2 , C sp^3 , C-O, C=O a COOH vazeb. Tohoto závěru bylo docíleno také OPS XPS s vysokým rozlišením. FTIR spektrum bylo v souladu s XPS, obsahovalo kyslík, karbonylové, karboxylové i hydroxylové skupiny. Pík odpovídající H-C sp^3 (2 940 cm^{-1}) byl oproti CTP oslaben, což naznačovalo, že většina postranních řetězců CTP byla oxidována na funkční skupinu obsahující kyslík (zejména karboxylové skupiny) [23].

V dalším testu bylo 0,5 g CTP a 200 ml H $_2$ O $_2$ (30%) zpracováno podobně jako GQD-1. Po zahřívání pod zpětným chladičem a neustálým mícháním po dobu 60 min se tmavá směs stala průhlednou (GQD-2). Připravené částice GQD-2 byly pozorovány pomocí TEM. Distribuce velikosti byla $2,3 \pm 0,7$ nm (mírná agregace kvůli vysoké koncentraci). AFM analýza ukázala existenci jedné až čtyř vrstev grafenových struktur. Ve vodném roztoku byly GQD-2 vysoce rozpustné a fluoreskující. Spektra XPS a FTIR naznačily vyšší obsah kyslíku. Bohaté hydrofilní skupiny výrazně zlepšují rozpustnost CQD ve vodě a podporují jejich použití ve vodných systémech [23].

UV-VIS absorpční spektrum GQD-1 (Obrázek 57) vykazovalo dva typické absorpční píky při 223 a 300 nm. Pík při 223 nm byl připisován $\pi-\pi^*$ přechodu C=C a píky při 300 nm $n-\pi^*$ přechodu C=O vazby. Široký ocas od 350 do 500 nm byl způsoben defekty jako jsou funkční skupiny obsahující kyslík. Optimální excitační a emisní vlnové délky byly 325 a 445 nm. Pod UV lampou vykazovaly jasně modrou fluorescenci. Kvantový výtěžek ve vodném roztoku byl naměřen 2,37 %. Byla pozorována fluorescence závislá na excitační vlnové délce (Obrázek 57) [23].



Obrázek 57: Optická charakterizace GQD-1: (a) UV-VIS absorpce (černá čára), PLE spektrum (červená čára), PL spektrum excitované 325 nm (modrá čára), (b) PL spektra při různých excitačních vlnových délkách, převzato z [23]

8.4 Příloha 4 – Příprava uhlíkových kvantových teček z Pensylvánského antracitu a hnědého uhlí z Kentucky

Příloha číslo čtyři se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2019 s názvem Feasibility study of preparation of carbon quantum dots from Pennsylvania anthracite and Kentucky bituminous coals, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Příprava uhlíkových kvantových teček z Pensylvánského antracitu a hnědého uhlí z Kentucky.

8.4.1 Chemikálie a pomůcky

Vzorky uhlí CS-1, CS-2 a CS-3 rozdrcené na maximální velikost 0,211 mm

Peroxid vodíku 30% (Merck)

Amoniak

Polytetrafluorethylenové membrány (Satorius, číslo šarže 11906-47-N)

Ultrafiltrační souprava (Merck millipore)

Stolní ultrazvuková lázeň Power Sonic 520 [6]

8.4.2 Postup

12 g každého vzorku uhlí bylo smícháno s 200 ml peroxidu vodíku (30%) v ledově chlazeném stavu. Reakční směs byla poté namáhána ultrazvukem (frekvence ~ 40 kHz, výstupní výkon ~ 700 W) ve stolní ultrazvukové lázni po dobu 5–6 hodin za atmosférického tlaku a laboratorní teplotě. Výsledná směs byla ochlazená na pokojovou teplotu. Následně byl přidán roztok amoniaku pro úpravu pH na neutrální. Neutrální směs byla filtrována přes 0,22 µm polytetrafluorethylenovou membránu. Filtrát byl čištěn pomocí ultrafiltrační soupravy připojené k 1 kDa membráně. Purifikované roztoky byly poté zakoncentrovány pomocí rotační odparky [6].

8.4.3 Výsledky

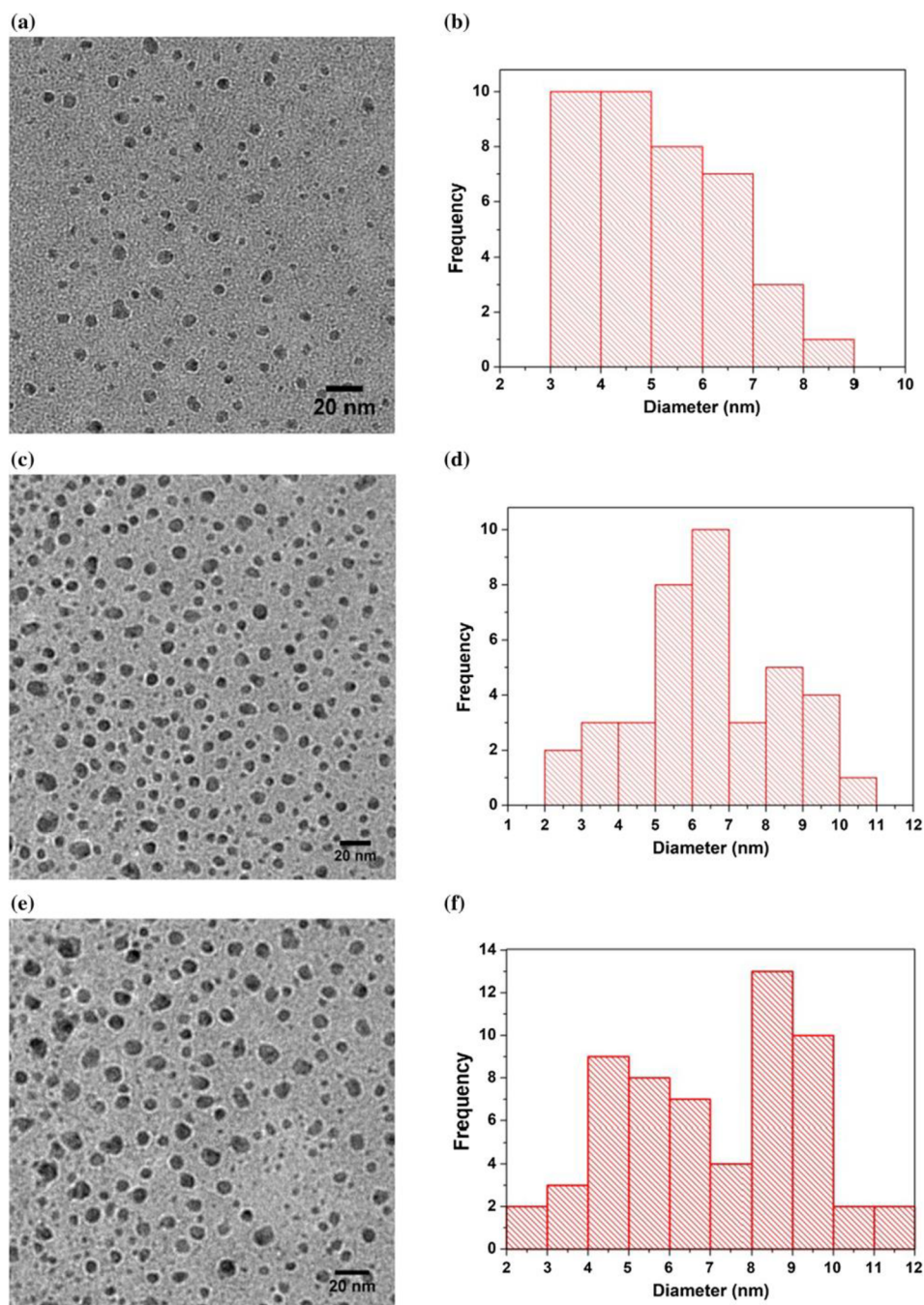
Vzorky uhlí mají vysoký podíl těkavých složek (Tabulka 8). Téměř 80 % macerálů bylo vitrinitové skupiny. Mikrostruktura/nanostruktura syntetizovaných uhlíkových teček byla zkoumána pomocí HRTEM analýzy. Průměrná velikost tvořených nanostruktur je 2–12 nm (Obrázek 58). CQD jsou kulovitého tvaru, stejné velikosti, homogenní a bez agregace. Analýza TEM-EDS ukázala přítomnost uhlíku (94,5 % atomových) a kyslíku (4,50 % atomových) ve vzorku odvozeném z CS-3.

Tabulka 8: Analýza surového uhlí (hm %) (M: vlhkost, VM: těkavé látky, FC: pevný uhlík, C: uhlík, H: vodík, N: dusík, S: síra, O: kyslík), převzato z [6]

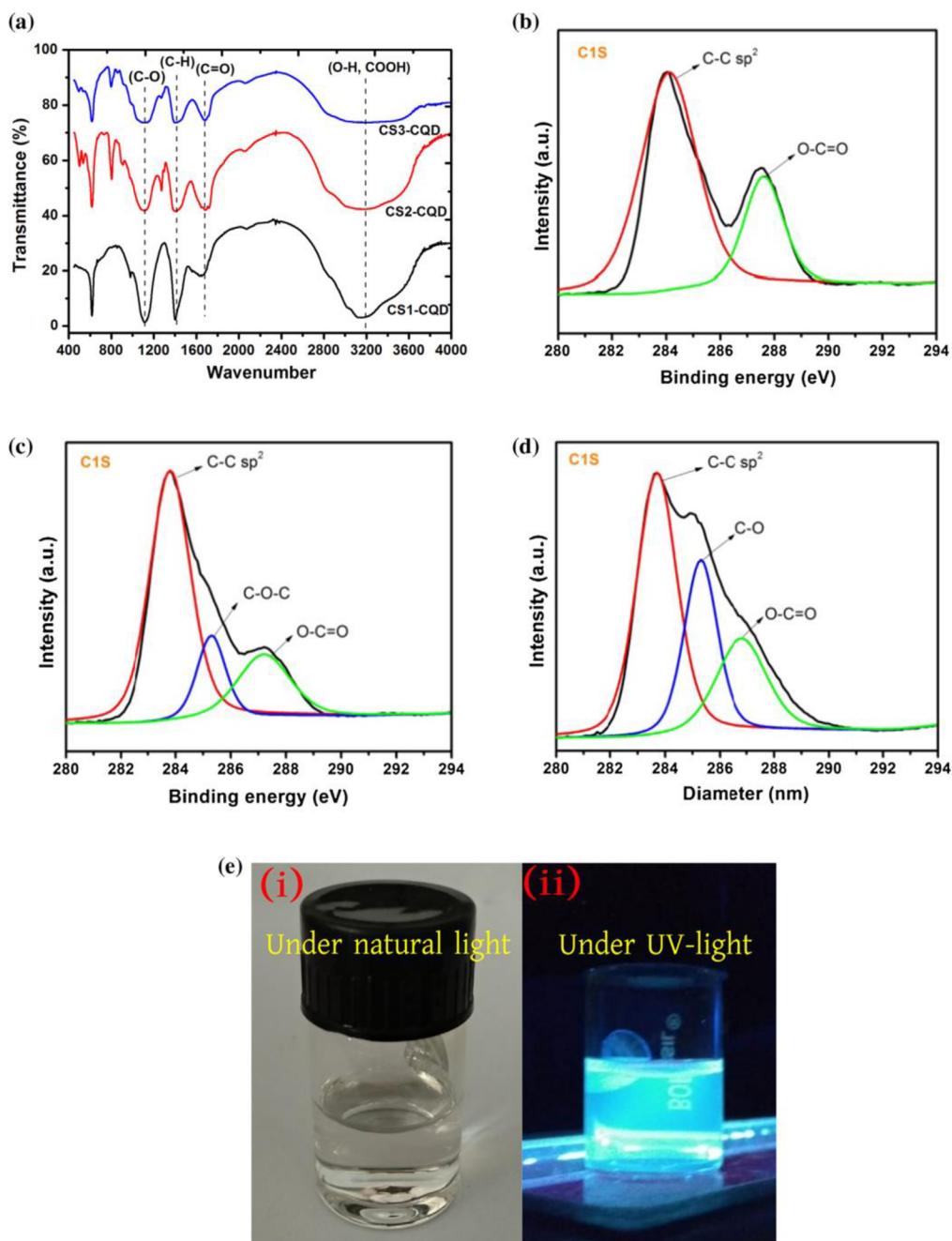
Sample code	Ash	M	VM	FC	C	H	N	S	O
CS-1	1,49	1,46	37,67	59,38	82,05	5,69	1,86	0,70	8,21
CS-2	10,07	6,67	5,90	77,36	78,21	2,63	0,67	0,71	7,71
CS-3	13,32	0,53	10,55	75,60	77,86	3,56	1,26	0,86	3,14
Ash analysis									
Sample code	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅
CS-1	34,46	1,14	25,99	14,93	1,57	2,13	1,78	7,72	0,34
CS-2	53,13	2,84	33,38	5,30	0,24	2,81	0,75	0,62	0,26
CS-3	51,51	3,27	35,83	3,73	0,15	2,43	0,69	0,45	0,09

Z FT-IR analýzy vyplývá, že jsou přítomny skupiny O–H, COOH i C=O (Obrázek 59 a). Výsledky naznačují, že CQD mají aromatickou strukturu s fenolickými hydroxylovými skupinami na povrchu. Analýzou XPS byly odhaleny bohaté funkční skupiny obsahující kyslík (tj. karboxylové, karbonylové a hydroxylové skupiny) a aromatické strukturální jednotky sp² (Obrázek 59 b–d). Díky přítomnosti funkčních skupin obsahujících kyslík jsou syntetizované CQD rozpustné ve vodě (Obrázek 59 e (i)).

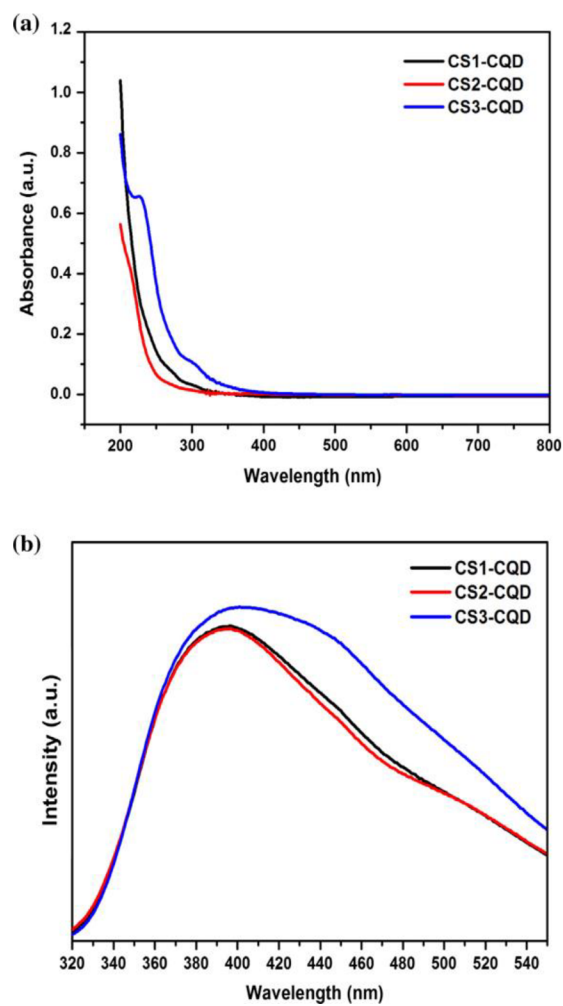
Pod UV zářením (365 nm) je u zředěného koloidního roztoku CQD pozorována jasně modrá fluorescence (Obrázek 59 e (ii)). Obrázek 60 (a) ukazuje UV-VIS absorpční spektra filtrátu obsahující CQDs. Pásmo při 220–350 nm jsou způsobena excitací π -elektronů ($\pi \rightarrow \pi^*$) aromatického systému, zatímco pásmo při 320 nm jsou připisována $n \rightarrow \pi^*$ přechodu vazeb C=O. V CS3-CQD je pozorován pik při 240 nm. Charakteristické píky jsou připisovány $n \rightarrow \pi^*$ přechodu karbonylové a $\pi \rightarrow \pi^*$ přechodu dusíkové heterocyklické domény sp^2 . Maximum intenzity emisního fluorescenčního spektra (Obrázek 60 (b)) je soustředěno při 400 nm (excitováno při 300 nm), to odpovídá modré oblasti viditelného světla pro všechny vzorky. Přibližné kvantové výtěžky syntetizovaných CQD jsou 53 % pro CS1-CQD, 20 % pro CS2-CQD a 4 % pro CS3-CQD [6].



Obrázek 58: HRTEM snímky CQD o velikosti 2–12 nm při různých zvětšení (a a b) CS-1, (c a d) CS-2, (e a f) CS-3, převzato z [6]



Obrázek 59: (a) FTIR analýza CQD; XPS spektrální analýza C_{1s} spektra vzorků CQDs: (b) CS1-CQD, (c) CS2-CQD, (d) CS3-CQD, (e) rozpustnost syntetizovaných CQDs ve vodě na slunečním světle (i) a pod UV zářením (365 nm) vykazující jasně modrou fluorescenci (ii), převzato z [6]



Obrázek 60: (a) UV absorpční spektrum ukazující tvorbu uhlíkových kvantových teček (~ 260 nm) a (b) FL spektra ukazující emise kolem 450 nm (CS1-CQD, CS2-CQD a CS3-CQD), převzato z [6]

8.5 Příloha 5 – Srovnávací studie metod přípravy a vlastností uhlíkových nanočástic na bázi uhlí

Příloha číslo pět se podrobněji zabývá metodami popsány v článku z roku 2019 s názvem A comparative study on the preparation methods and properties of coal-based fluorescent carbon nanoparticles, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Srovnávací studie metod přípravy a vlastností uhlíkových nanočástic na bázi uhlí.

8.5.1 Chemikálie a pomůcky

Uhlí Wucaiwan, Zhundong Coalfield, Xinjiang (Čína) – rozemleto a proseto sítem 200 mesh, sušeno při 105 °C 4 hodiny

Kyselina sírová (H₂SO₄)

Kyselina dusičná (HNO₃)

Peroxid vodíku 30% (H₂O₂)

Sirouhlik (CS₂)

Aceton (CH₃COCH₃)

Hadice na dialýzu – molekulová hmotnost 100 až 500 (Spectrumlabs, USA.) [9]

8.5.2 Postup

Pomleté uhlí bylo nejprve ošetřeno HNO₃, aby došlo k odstranění popela a dalších látek ve struktuře uhlí. Do baňky bylo dáno určité množství pomletého uhlí, byla přidána 2,6 M HNO₃. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin a poté 24 hodin refluxována. Směs byla ochlazená na pokojovou teplotu, odstředěna, aby se vysrážela prášková uhelná struska, potom se připravily FCNP na bázi uhlí třemi různými způsoby [9].

8.5.2.1 Postup – oxidace kyselinami, ultrazvuk

V baňce bylo smícháno 0,5 g vzorku uhlí upraveného HNO₃ a 25 ml namíchané směsi kyselin (H₂SO₄/HNO₃ = 3:1, V/V). Směs byla sonikována při 60 °C po dobu 12 hodin. Poté byla směs dána do centrifugační zkumavky, sraženina byla třikrát promyta 30 ml deionizované vody a roztok byl odstředěn (10 000 otáček za minutu). Po přidání 20 ml deionizované vody a úplném rozptýlení sraženiny třepáním po dobu 1 minuty byl supernatant odebrán a umístěn do dialyzační trubice, kde byl dialyzován v deionizované vodě po dobu 72 hodin, dokud nebylo pH roztoku neutrální. Sušením roztoku pod proudem dusíku byly získány tmavě hnědé FCNPs na bázi uhlí označené jako FCNPs-AO (výtěžek 6,18 %) [9].

8.5.2.2 Postup – leptání peroxidem vodíku

Vzorek uhlí upravený HNO₃ byl smíchán s deionizovanou vodou a umístěn do kulového mlýnu typu KMT-1, fixován na planetárním kulovém mlýnu při 600 otáčkách za minutu po dobu 3 hodin při laboratorní teplotě, aby byl získán ultrajemný vzorek práškového uhlí. K 0,5 g ultrajemného uhlí bylo přidáno 30 ml 30% H₂O₂. Směs byla míchána a refluxována při 85 °C po dobu 3 hodin (každých 10 minut bylo přidáváno 5 ml 30% H₂O₂). Vzniklá disperze byla odstředěna při 10 000 otáčkách za minutu po dobu 10 minut. Supernatant byl oddělen. FCNPs na bázi hnědého uhlí byly získány vysušením roztoku pod proudem dusíku a označené jako FCNPs-HE (výtěžek 14,8 %) [9].

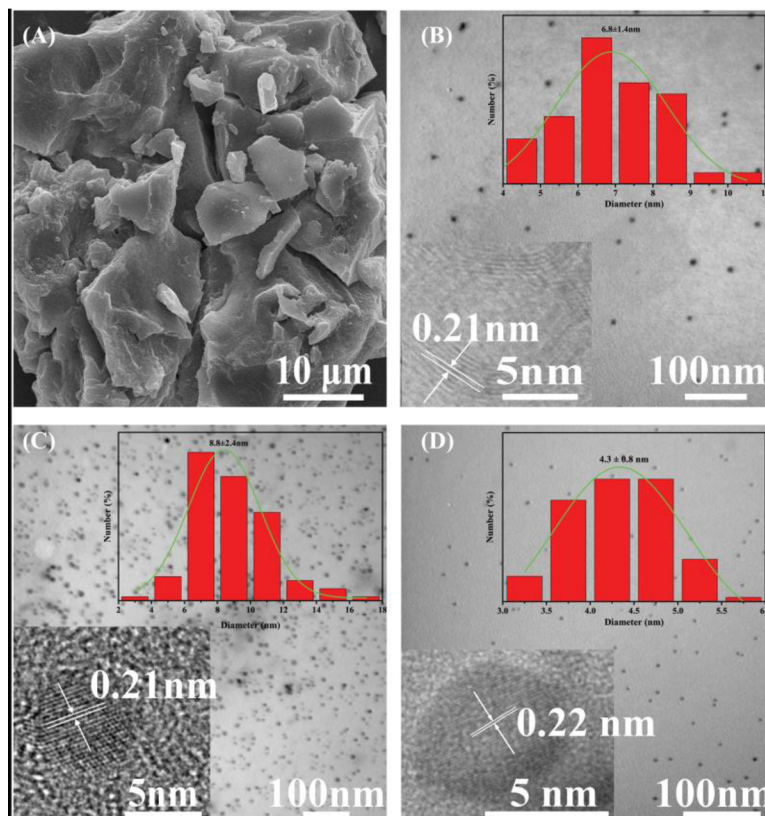
8.5.2.3 Postup – extrakce organickým rozpouštědlem, ultrazvuk

Ke vzorku uhlí upraveného HNO₃ byl přidán CS₂ (vzorek uhlí/CS₂ = 1/10, V/V). Směs byla sonikována po dobu 2 hodin při laboratorní teplotě. Vzniklá disperze byla separována filtrací. Zbytky byly umístěny do baňky, kde pětikrát probíhala ultrazvuková extrakce pomocí CH₃COCH₃ (vždy 2 hodiny), a centrifugovány (10 000 otáček za minutu po dobu 20 minut). Byla získána acetonová disperze FCNPs.

Po vysušení směsi byly získány FCNPs na bázi hnědého uhlí a označeny FCNPs-OS (výtěžek 33,2 %) [9].

8.5.3 Výsledky

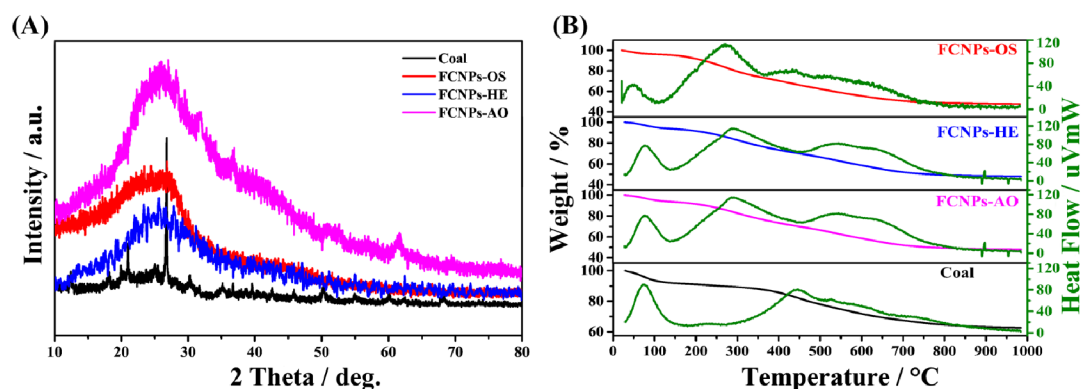
Na SEM snímku (Obrázek 61) je vidět, že uhlí bylo rozemleto na mikronové částice, což bylo příznivé pro další oxidaci nebo leptání vzorků uhlí. Všechny získané FCNPs jsou sférické částice menší než 10 nm s dobrou dispergovatelností. Z HRTEM snímků vložených v TEM vyplývá, že FCNPs-AO jsou duté prstencové sférické částice s grafitovým mřížkovým okrajem FCNPs-HE a FCNPs-AO jsou pevné sférické částice. Všechny mají grafitizovanou krystalovou strukturu (rozeč mřížky 0,21 až 0,22 nm).



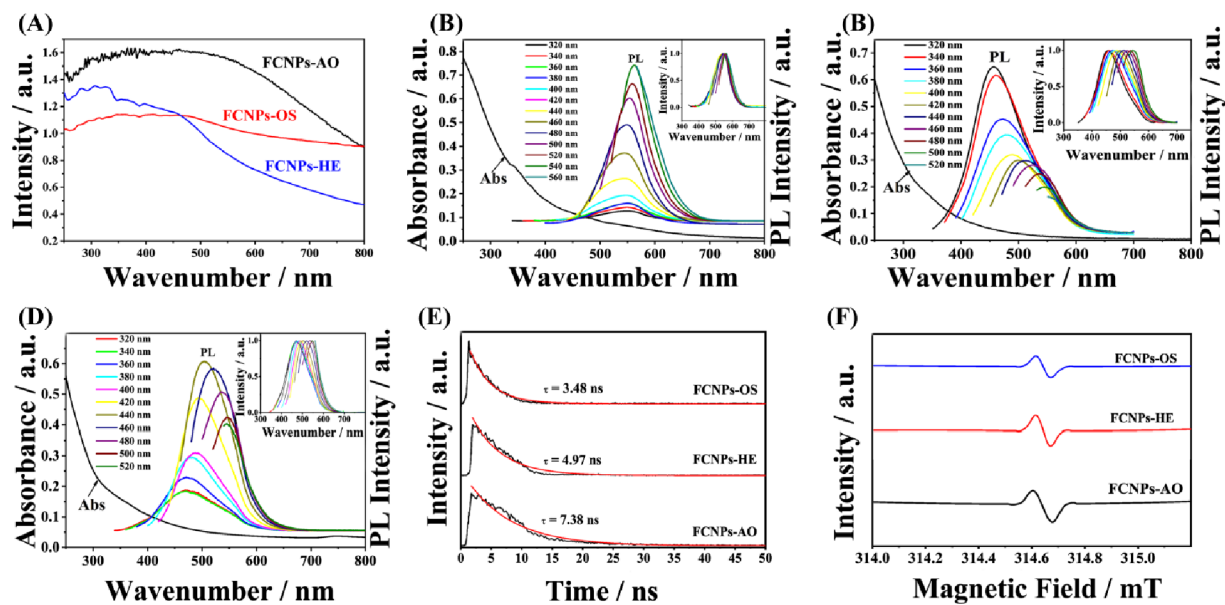
Obrázek 61: TEM snímek (A) práškové uhlí, (B) FCNPs-AO, (C) FCNPs-HE, (D) FCNPs-OS

Výsledky EDS ukázaly, že obsah uhlíku ve FCNPs je nižší než ve vzorku uhlí a obsahy kyslíku a dusíku jsou výrazně vyšší. Je to proto, že krystalický uhlík se během procesů předúpravy HNO_3 a následné smíšené oxidace kyselin, oxidace H_2O_2 a extrakce organickým rozpouštědlem stripoval a spojoval skupiny obsahující N a O, jako je $-\text{NO}_3$, $-\text{COOH}$ a $-\text{OH}$. Ze tří vzorků FCNP má CNP-AO nejvyšší obsah dusíku a kyslíku. Dusík může být odvozen z HNO_3 ve smíšené kyselině. Obsah kyslíku byl dominantní, což ukazuje na to, že směsná kyselina má nejvyšší oxidovatelnost. Obsah anorganických částic ve FCNPs-OS je nižší než ve FCNPs-AO a FCNPs-HE, zatímco obsah C je výrazně vysoký. Je to tím, že většina extraktů organických rozpouštědel z uhlé struktury jsou malé aromatické molekuly. Podle výsledků XRD (Obrázek 62) mají FCNPs difrakční píky odpovídající krystalové rovině grafitu. FCNPs-HE mají větší velikost než zbylé dvě. H_2O_2 nejen oxiduje a odlupuje aromatické uhlovodíky v uhlí, ale také oxiduje alifatické řetězce nebo étery, které jsou s nimi spojeny, a tyto vazby rozruší, takže dochází k odlupování na produkty s jinými anorganickými částicemi. Výsledky TG-DTA ukazují u vzorku uhlí pík pod 100°C odpovídající odpařování vody a při 445°C odpařování během pyrolýzy. FCNPs ukazují také ztrátové píky pod 100°C , ale pík při 290°C je odlišný. Odpovídá odpařováním sloučenin s malými molekulami a také vysvětluje proces dehydratace nebo rozkladu skupin obsahující kyslík jako jsou karboxylové a hydroxylové skupiny. To dokazuje, že připravené FCNPs obsahují velká

množství funkčních skupin obsahujících aktivní kyslík. Třetí pik při 540 °C představuje kondenzaci a dehydrogenaci aromatických molekul. Ve srovnání s pyrolytickým procesem vzorku uhlí (600–800 °C) se poloha maxima posula do nižších teplot. Pravděpodobně je to způsobeno skupinami obsahujícími kyslík navázanými na FCNPs. Ty iniciují pyrolýzu, čímž se snižuje její teplota. Z výsledků vyplývá, že hlavní složkou připravených FCNPs je aromatická strukturální látka spojená skupinami obsahujícími kyslík. FT-IR spektrum ukazuje tři typy absorpčních vrcholů – alifatické struktury, aromatické kruhové struktury a funkční skupiny obsahující kyslík. U všech tří bylo prokázáno, že se jedná o aromatické sloučeniny spojené se skupinou obsahující kyslík jako jsou hydroxylové, karbonylové, esterové, karbonylové a nitroskupin. Na druhu přípravy je závislá rozpustnost FCNPs. FCNPs-AO a FCNPs-HE lze dispergovat ve vodě a polárních rozpouštědlech jako DMSO, DMF a aceton, ale ne v méně polárním CHCl_3 . Oproti tomu FCNPs-OS jsou dobře rozptýleny v DMSO, DMF, CHCl_3 a dalších organických rozpouštědlech, ale ne ve vodě. Nejvyššího kvantového výtěžku dosáhly FCNPs-AO (17,3 %). UV-VIS spektrum (Obrázek 63) ukazuje, že všechny 3 produkty mohou absorbovat UV záření a viditelné světlo. Vysoká intenzita FCNPs-AO může souviset se strukturou a složením, hlavně s kondenzovanými aromatickými uhlovodíky a obsahem heteroatomových chromogenních skupin jako jsou $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$ a $-\text{NO}_2$, které mohou vést k $\pi \rightarrow \pi^*$ a $n \rightarrow \pi^*$ přechodům. Výsledky PL ukazují na modrozelenou fluorescenci FCNPs. Emisní vlnová délka a intenzita závisí na excitační vlnové délce. Průměrná doba fluorescence FCNPs-AO, FCNPs-HE a FCNPs-OS byla stanovena na 7,38, 4,97 a 3,48 ns, z čehož vyplývá, že míra rekombinace nosičů ve FCNPs-AO je nejnižší. [9].



Obrázek 62: (A) XRD, (B) TG-DTA spektra práškového uhlí a uhelných FCNPs



Obrázek 63: Optické vlastnosti FCNPs připravených různými metodami (A) DRS UV-VIS spektrum; (B–D) UV-VIS absorpční spektrum a fotoluminiscenční spektra FCNPs-AO, FCNPs-HE a FCNPs-OS; (E) časově rozlišené křivky fluorescenčního rozkladu; (F) elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

8.6 Příloha 6 – Modré fluorescenční biokompatibilní uhlíkové tečky z uhlí nízké kvality

Příloha číslo šest se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2019 s názvem Blue-fluorescent and biocompatible carbon dots derived from abundant lowquality coals, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Modré fluorescenční biokompatibilní uhlíkové tečky z uhlí nízké kvality.

8.6.1 Chemikálie a pomůcky

Vzorky uhlí pomleté na velikost 0,211 mm (Indie)

Peroxid vodíku 30% (Merck)

Amoniak

Polytetrafluorethylenové membrány 22 µm (Sartorius, číslo šarže 11806-47-N)

Dialyzační vaky (Sigma-Aldrich)

Ultrazvuk Model-Power Sonic 520 [3].

8.6.2 Postup

12 g vzorku uhlí bylo smícháno s 200 ml 30% chlazeného peroxidu vodíku. Poté byla reakční směs namáhána ultrazvukem (frekvence 40 kHz) po dobu 6 hodin za atmosférického tlaku a pokojové teploty. Výsledná směs byla ochlazená na pokojovou teplotu. Následně byl přidán roztok amoniaku, aby bylo pH upraveno na neutrální. Směs byla filtrována přes 0,22 µm polytetrafluorethylenovou membránu a poté dialyzována (1 kDa). Po dialýze byl roztok zkoncentrován v rotační odparce, čímž byly získány čisté uhlíkové tečky. Syntetizované uhlíkové tečky z každého vzorku uhlí byly označeny jako Coal-T60-CD, Coal-T20-CD, Coal-NKCD a Coal-NG-CD [3].

8.6.3 Výsledky

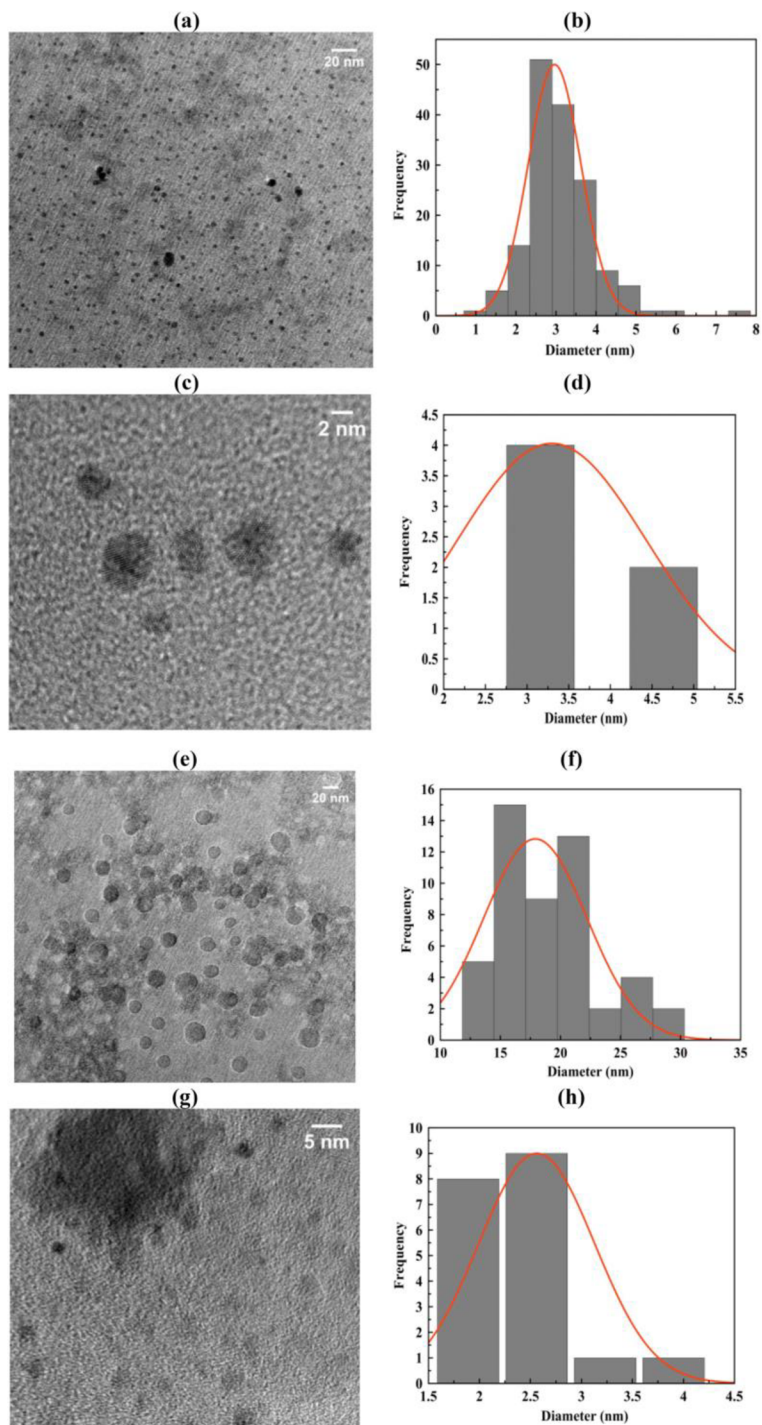
Jednotlivé vzorky uhlí mají různé složení uhlíku, vodíku, minerálních látek, síry i obsah popela. (viz Tabulka 9). Podle SEM jsou částice uhlí nepravidelné velikosti i tvaru. FTIR analýza ukazuje přítomnost funkčních skupin C–O, C=O, H–C a O–H na povrchu částic. Ramanova spektra poukazují na přítomnost alifatického uhlíku [3].

Tabulka 9: Fyzikálně-chemická charakterizace vzorků uhlí v hm % (M – vlhkost, Ash – obsah popela, VM – těkavá látka, FC – pevný uhlík, C – uhlík, H – vodík, N – dusík, TS – síra celkem), převzato z [3].

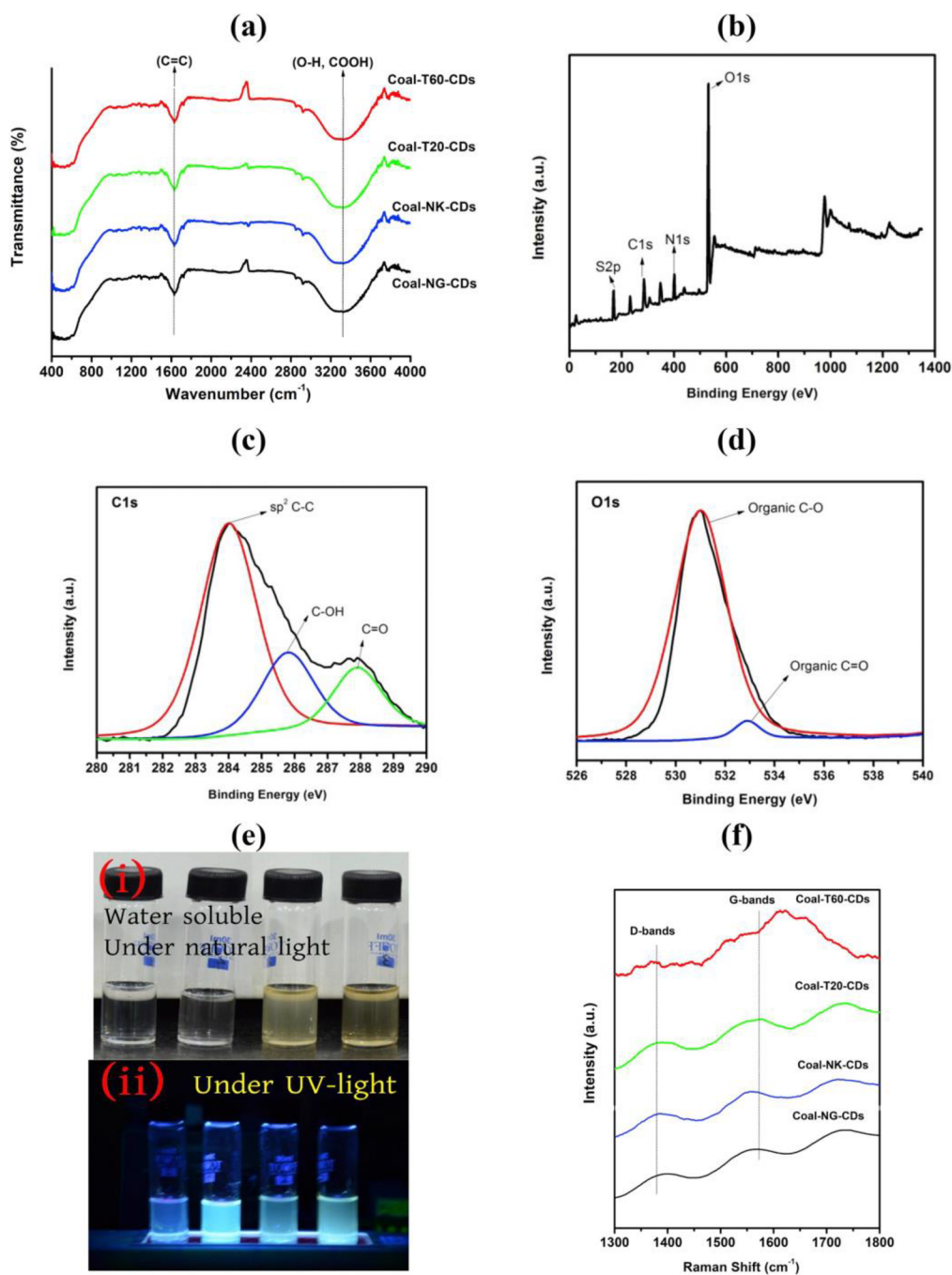
Sample	Proximate analysis (%)				Ultimate analysis (%)		TS (%)
	M	Ash	VM	FC	C	H	
TD-T60	2,20	2,95	45,02	49,82	80,40	5,97	3,62
TD-T20	2,35	2,33	50,27	45,05	80,90	8,19	1,90
TD-NK	3,82	19,04	36,32	40,83	61,20	5,86	3,26
TD-NG	9,11	4,44	49,07	37,38	67,50	7,31	3,59

Pomocí TEM / HRTEM byla zkoumána mikrostruktura/nanostruktura syntetizovaných CDs (Obrázek 64). Zjištěné průměry syntetizovaných uhlíkových nanostruktur jsou 1–30 nm. Analýza elektronovým paprskem odhaluje tvorbu uhlíkových kvantových teček (CQD) a grafenových kvantových teček (GQD). CQD i GQD mají na svých okrajích krystalické i amorfni uhlík. FTIR spektra ukazují na přítomnost C=C, C–O, C=O, H–C a O–H vibrací (Obrázek 65 a). XPS spektra CDs ukazují čtyři píky, ty odpovídají C, N, O a S (Obrázek 65 b). Ze studie FTIR a XPS vyplývá, že syntetizované CDs jsou vysoce funkcionalizovány hydrofilními funkčními skupinami obsahujícími kyslík, proto jsou vysoce rozpustné ve vodě. Z Ramanových spekter vyplývá, že CDs mají defektní stavy, jako jsou

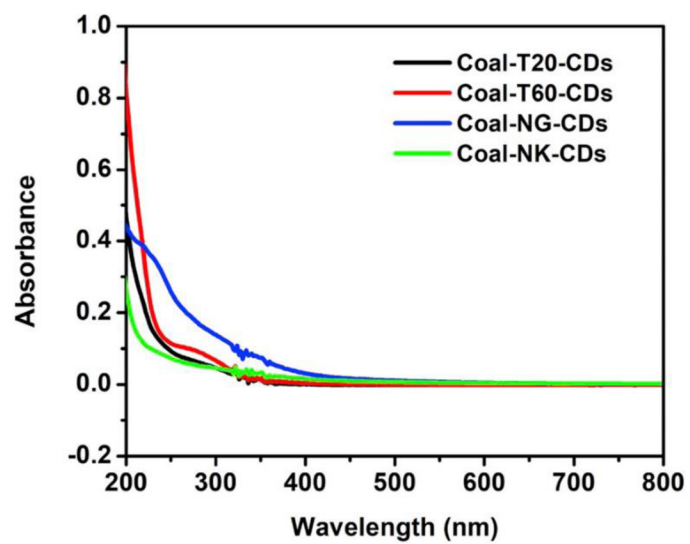
oxidované funkční skupiny, což potvrdila i FTIR analýza. CDs obsahují jak sp^2 hybridizovaný uhlík dvourozměrné hexagonální mřížky grafitového klastru, tak sp^3 hybridizovaný uhlík. CDs po ozáření UV zářením o vlnové délce 365 nm vykazují jasně modrou fluorescenci. UV-VIS spektrum CDs ukazuje typický absorpční pás při 250–350 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), pás při 300 nm je připisován $n \rightarrow \pi^*$ přechodu funkčních skupin obsahujících kyslík (Obrázek 66). Fluorescenční vlastnosti jsou závislé na excitační vlnové délce. Maximální fluorescence byla pozorována při 460 nm, to odpovídá modré oblasti spektra. Se zvyšováním excitační vlnové délky, je pozorován červený posun fluorescenčního spektra do zelenožlutých oblastí. Tudiž je přítomno mnoho chromoforových nebo fluoroforových systémů s aromatickými a oxidačními skupinami, což potvrzují i analýzy FTIR a XPS. Relativní kvantové výtěžky jsou přibližně 3 % (Coal-T20-CDs), 4 % (Coal-NK-CDs), 8 % (Coal-T60-CDs) a 14 % (Coal-NG-CDs). Koncentrace byly stanoveny termogravimetrickou analýzou na 7,4 mg/ml (Coal-T20-CDs), 4,4 mg/ml (Coal-NK-CDs), 4,2 mg/ml (Coal-NG-CDs) a 2,4 mg/ml (Coal-T60-CDs [3]).



Obrázek 64: (a) HRTEM snímek Coal-T60-CDs a (b) odpovídající distribuce velikosti částic uhlíkových nanostruktur o velikosti 1–6 nm, (c) HRTEM snímek Coal-T20-CDs a (d) odpovídající distribuce velikosti částic uhlíkových nanostruktur o velikosti 2–5 nm, (e) HRTEM snímek Coal-NK-CDs a (f) odpovídající distribuce velikosti částic uhlíkových nanostruktur o velikosti 10–30 nm, (g) HRTEM snímek Coal-NG-CDs a (h) odpovídající distribuce velikosti částic uhlíkových nanostruktur o velikosti 1–4 nm, převzato z [3]



Obrázek 65: (a) FTIR analýza CDs; (b) XPS spektra CDs; (c) XPS spektra C1s; (d) XPS spektra O1s, (e) povaha rozpustnosti syntetizovaných CDs ve vodě za slunečního světla (i) a pod UV zářením (při 365 nm) vykazující jasně modrou fluorescenci (ii); Ramanovo spektrum CDs, převzato z [3].



Obrázek 66: UV-VIS absorpční spektrum syntetizovaných CDs, převzato z [3].

8.7 Příloha 7 – Uhlíkové nanočástice z laktózy a jedlé sody

Příloha číslo sedm se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2019 s názvem Carbon Nanoparticles from Lactose and Baking Soda: Light Absorption and Fluorescence, která je také zmíněna v Současném stavu řešení problematiky v části nazvané Uhlíkové nanočástice z laktózy a jedlé sody.

8.7.1 Chemikálie a pomůcky

Deionizovaná voda

α -laktóza monohydrát ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$)

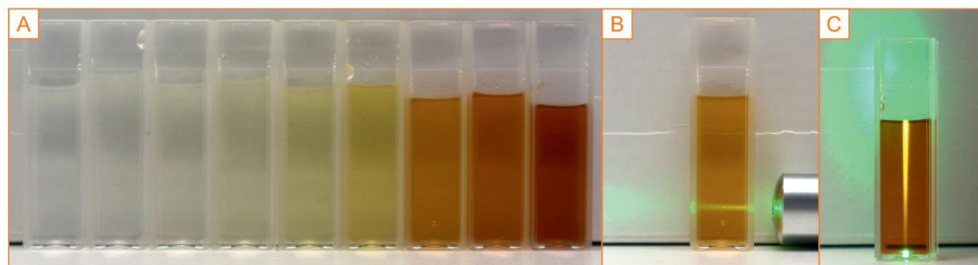
Hydrogenuhličitan sodný ($NaHCO_3$)

8.7.2 Postup

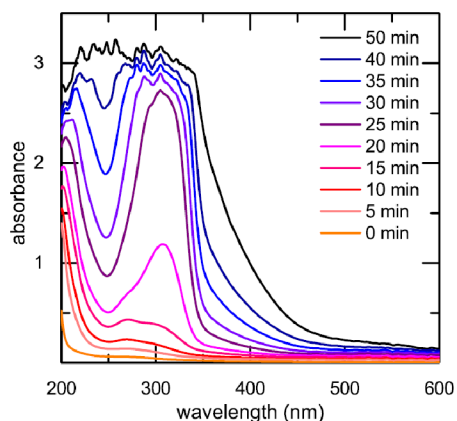
150 ml roztoku 333 mM monohydrátu α -laktózy ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$) v deionizované vodě bylo zahříváno v kádince na 80 °C na konvenční ohřívací desce za stálého míchání. Po dosažení reakční teploty 80 °C bylo přidáno 24 mmol hydrogenuhličitanu sodného ($NaHCO_3$). V intervalech 5 až 10 minut byly odebrány 4ml vzorky. 1 ml vzorku byl zředěn ve 2 ml deionizované vody pro měření absorpce a fluorescence. Tyndallův jev byl zkoumán pomocí zeleného laserového ukazovátka (532 nm) a neředěných vzorků. Prosvícením neředěných vzorků nebo samotného roztoku černou baterkou (střední vlnová délka 395 nm) byla pozorována nazelenalá fluorescence CNPs.

8.7.3 Výsledky

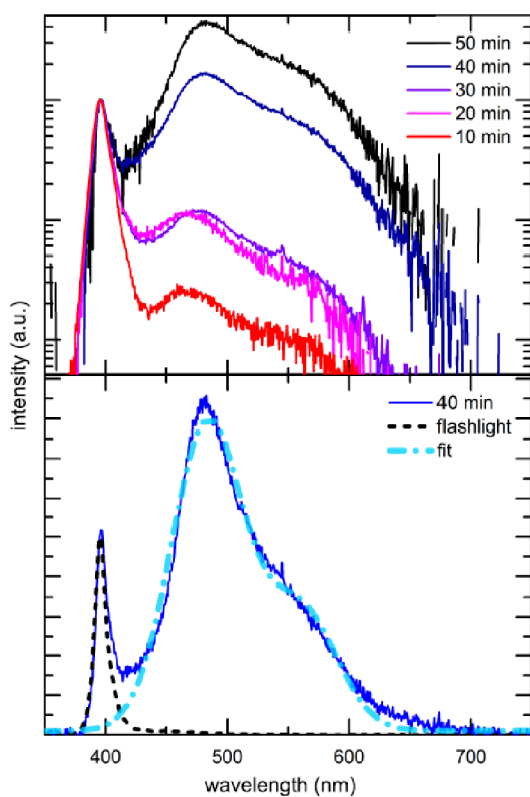
Na odebraných vzorcích během reakce při 80 °C lze pozorovat barevnou změnu od žluté až po tmavě červenou (Obrázek 67 A). Obrázek 67 B zobrazuje intenzivní rozptyl zeleného laserového světla. Ozářování neředěného vzorku s reakční dobou delší než 1 hodina zeleným laserovým odhalilo červený posun emitovaného světla (Obrázek 67 C). Z tohoto jednoduchého pozorování vyplývá: Změna barvy ukazuje na chemickou reakci tvorby CNPs. Rozptylování zeleného laserového světla naznačuje tvorbu a růst částic, protože světlo je elasticky rozptylováno nanočásticemi (pravděpodobně Rayleighův rozptyl, protože většina CNPs vykazuje průměry pod 10 nm). Změna barvy laserového světla v roztoku CNPs ze zelené na žlutou ukazuje fluorescenční povahu CNPs. Obrázek 68 ukazuje naměřené UV-VIS absorbance roztoků. Výrazný pík v oblasti kolem 300 nm naznačuje tvorbu CNPs. Se zvyšující se reakční dobou pík konverguje s molekulárním Rayleighovým rozptylovým příspěvkem k absorpaci při nízkých vlnových délkách. Intenzita fluorescence roztoků CNPs (Obrázek 69) se výrazně mění mezi vzorky zahřívány 30 a 40 minut. Je zde vidět jasné oddělení excitačního a fluorescenčního záření. Červený posun je příkladem toho, že část absorbované energie je rozptýlena v neradiačních kanálech. Absorpce a emise CNPs závisí na faktorech jako je velikost nanočástic, defekty, povrchová funkcionizace a interakce mezi CNPs a rozpouštědlem.



Obrázek 67: Uhlíkové nanočástice s a bez ozáření světlem (A) vzorky uhlíkových nanočástic ve vodném roztoku odebrané každých 10 minut (vlevo vzorek odebraný okamžitě po přidání jedlé sody); (B) Tyndallův efekt v roztoku CNPs zahříváném po dobu 60 minut; (C) roztok zahříváný po dobu 90 minut ozářený zeleným laserovým světlem shora (patrná přeměna zeleného světla na žluté), převzato z [27].



Obrázek 68: UV-VIS absorbance roztoku uhlikových nanočástic. Po reakční době 15 minut při 80 °C se absorbance kolem 300 nm drasticky zvyšuje, převzato z [27].



Obrázek 69: (Nahoře) logaritmičky upravená fluorescenční spektra roztoků CNPs měřená pomocí absorpčního UV-VIS spektrometru s vypnutým zdrojem světla a černou světelnou baterkou na kyvetě; (Dole) lineární škála fluorescenčního spektra roztoku CNPs zahřivaném po dobu 40 minut, černá tečkovaná čára představuje spektrum svítilny s vlnovou délkou středu 395 nm, přerušovaná modrá čára je součtem dvou Gaussovských funkcí, které se používají jako první aproximace k modelování fluorescence, převzato z [27].

8.8 Příloha 8 – Snadná a efektivní výroba laditelných uhlíkových kvantových teček z antracitu

Příloha číslo osm se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2020 s názvem Facile and Efficient Fabrication of Bandgap Tunable Carbon Quantum Dots Derived From Anthracite and Their Photoluminescence Properties, která je také zmíněna v Současném stavu řešené problematiky v části nazvané Snadná a efektivní výroba laditelných uhlíkových kvantových teček z antracitu.

8.8.1 Chemikálie a pomůcky

Antracit z Taixi (Čína) pomletý na prášek (200)

H₂O₂ 30% (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Čína)

H₂SO₄ 98% (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., Čína)

K₂FeO₄ (Shanghai Mecoxlane International MailorderCo., Ltd., Čína)

Polyethersulfonové filtrační membrány 0,22 μm (Jinteng Experimental Equipment Co., Ltd., Čína)

Deionizované voda

8.8.2 Postup

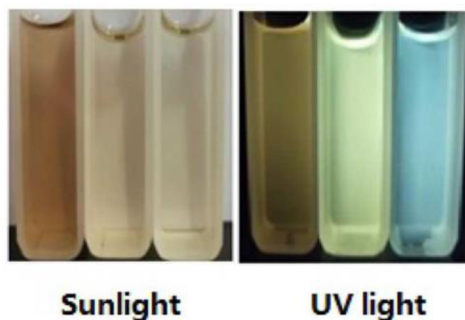
Pre-oxidace antracitu: V 250ml baňce byly smíchány 2 g antracitu a 100 ml koncentrované H₂SO₄. Poté bylo postupně (aby nedošlo k přehřátí) přidáváno 2,5 g K₂FeO₄. Reakční směs byla míchána po dobu 1 hodiny při 40 °C. Po skončení reakce byla směs centrifugována (recyklace koncentrované H₂SO₄). Sraženina byla nalita do 100 ml vody a ponechána v klidu 30 minut. Oxidované uhlí bylo získáno opakovanou centrifugací a promýváním vodou, dokud pH supernatantu nebylo 7 [24].

Syntéza CQD: S 50 ml roztoku H₂O₂ byl smíchán 1 g oxidovaného uhlí. Získaná směs byla míchána po dobu 1 hodiny při 100 °C. Nezareagované uhlí bylo odstraněno centrifugací při 8 000 otáčkách za minutu po dobu 5 minut. Poté byl supernatant filtrován přes 0,22 μm filtrační membránu, aby byly odstraněny větší fragmenty. Filtrát byl dialyzován v dialyzačním vaku s 1 000 Da. Po čištění byl filtrát lyofilizován, aby byly získány pevné CQD. Pro úpravu CQD byla pouze změněna koncentrace H₂O₂ z 30 na 10 %, ostatní experimentální podmínky zůstaly nezměněny [24].

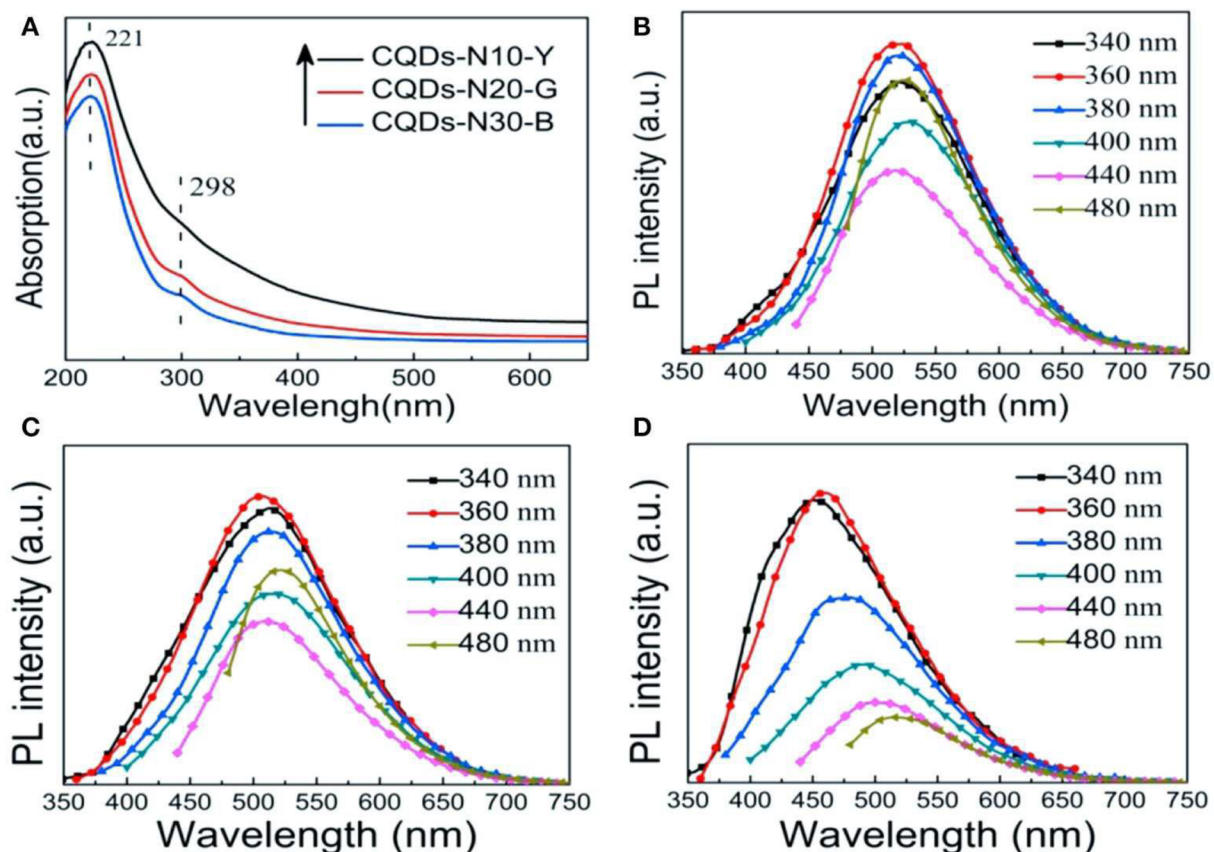
8.8.3 Výsledky

Surové uhlí mělo kompaktní strukturu ve srovnání s oxidovaným uhlím, to obsahovalo spoustu trhlin a pórů, které mohly nabídnout mnohem aktivnější místa pro reakci s H₂O₂. XRD spektra ukázaly jeden široký pik při 24,5 °. Výsledky naznačovaly, že uhlíkové domény antracitu nebyly procesem preoxidace poškozeny. FTIR spektra odhalila největší změnu kolem 1 000 a 1 300 cm⁻¹. Byla odhalena slabší intenzita oxidovaného uhlí v oblastech 1 150–1 250 cm⁻¹ (nasyčené alifatické vibrace C–C) a 1 150–950 cm⁻¹ (vibrace C–O (C–O–C nebo fenolické)). Z toho vyplynulo, že bylo vytvořeno velké množství funkčních skupin obsahujících kyslík. Jednalo se tedy o selektivní oxidaci vazeb sp³ C–C pomocí K₂FeO₄/H₂O₂ CQD byly syntetizovány s různou koncentrací H₂O₂ při 100 °C (označení CQDs-Nx-y, kde N = koncentrace, x = koncentrace H₂O₂, y = fluorescenční barva pod UV lampou). Bylo zjištěno, že snížením koncentrace H₂O₂ z 30 na 10 % byl bandgap CQD červeně posunut z modrého na žluté emitující záření (Obrázek 70). Výtěžky CQDs-N10-Y, CQDs-N20-G a CQDs-N30-B jsou 18,9, 12,6 a 4,3 %. Pomocí TEM a HRTEM bylo zjištěno, že připravené CQD jsou relativně jednotné. Všechny částice vykazovaly kvazi-sférický tvar. Distribuce velikosti byly pro CQDs-N10-Y 5,8 ± 1,3, CQDs-N20-G 4,8 ± 1,4 a CQDs-N30-B 3,2 ± 0,9 nm. FTIR analýza vykazovala absorpční vrcholy při 1 720 a 1 252 cm⁻¹ (roztahení C=O, deformace O–H a roztahení C–O vazby karboxylové kyseliny), 1 610 cm⁻¹ (C=C vibrace), naopak vrcholy 2 800–3 000 cm⁻¹ (alifatické C–H) ve srovnání s oxidovaným uhlím téměř vymizely, to je dáno selektivní oxidací H₂O₂ na CO₂ a H₂O. Z Ramanovo spektrum ukázalo neuspořádané struktury a grafické struktury uhlíkových materiálů. S klesající

velikostí částic vzrůstala uspořádanost grafitové struktury. XPS spektra odhalily, že CQD se primárně skládají z uhlíku a kyslíku, jehož obsah se zvyšováním koncentrace H_2O_2 zvyšuje z 34,4 na 42,6 %. Částice vykazovaly přítomnost velkého množství funkčních skupin obsahujících kyslík (zejména karboxylové skupiny). UV-VIS absorpční spektra vykazovala silný pik při 221 nm odpovídající $\pi-\pi^*$ přechodu C=C a slabý pik při 298 nm odpovídající $n-\pi^*$ přechodu C=O (Obrázek 71). Maximální piky PL spektra se u jednotlivých druhů liší (od 525 do 450 nm). Částice tedy vykazovaly modrou, zelenou a žlutou fluorescenci (Obrázek 71) [24].



Obrázek 70: Vodné roztoky CQD na slunečním světle a pod UV světlem (zleva: CQDs-N10-Y, CQDs-N20-G, CQDs-N30B), převzato z [24]



Obrázek 71: (A) UV-VIS absorpční spektra CQDs-N10-Y, CQDs-N20-G a CQDs-N30-B; fotoluminiscenční spektra (B) CQDs-N10-Y, (C) CQDs-N20-G a (D) CQDs-N30-B při různých excitačních vlnových délkách, převzato z [24]

8.9 Příloha 9 – Uhlíkové tečky z lignitu jako nový fluorescenční senzor s vysokou selektivitou a citlivostí pro detekci Cu^{2+} iontů

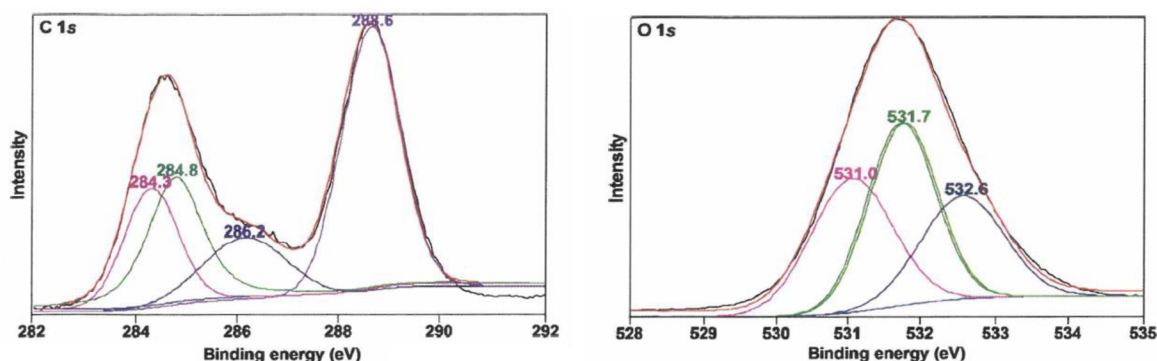
Příloha číslo devět se podrobněji zabývá metodou popsanou v článku z roku 2020 s názvem Carbon Dots Derived from Facile Tailoring of Shaerhu Lignite as a Novel Fluorescence Sensor with High-Selectivity and Sensitivity for Cu^{2+} Detection, která je také zmíněna v Současném stavu řešení problematiky v části nazvané Uhlíkové tečky z lignitu jako nový fluorescenční senzor s vysokou selektivitou a citlivostí pro detekci Cu^{2+} .

8.9.1 Postup

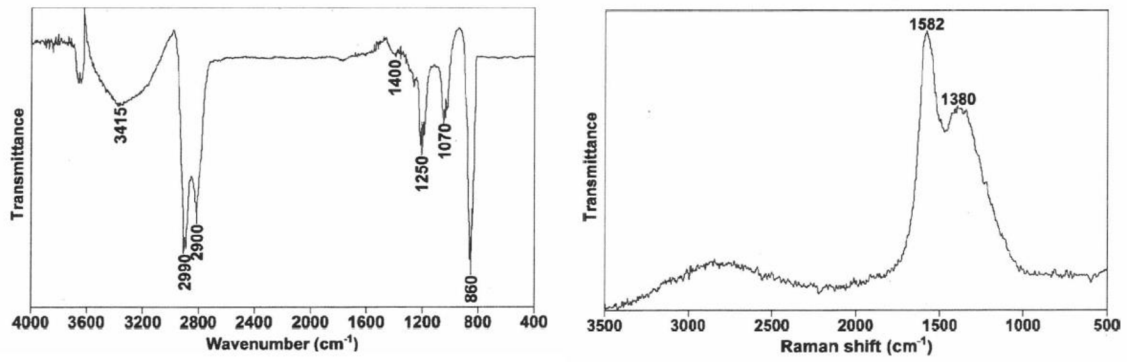
Lignit byl pomlet na požadovanou velikost částic (několik mikrometrů) a následně byl zpracován ve vodném roztoku peroxidu vodíku při různých teplotách a dávkování, aby byly vyladěny fluorescenční a chemické vlastnosti krystalitů s grafickým původem z vnitřní matrice SL (Shaerhu lignite). Lignit ve tvaru vloček usnadňoval následnou oxidaci H_2O_2 . Oxidace poskytla nažloutlou suspenzi, která vykazovala intenzivní azurovou fluorescenci. Tato suspenze dále reagovala s NaBH_4 za účelem redukce SLDFCD a získání redukovaných SLDFCD (RSLDFCD) s vyladěnými fluorescenčními vlastnostmi (modrá luminiscence pod UV excitací [10]).

8.9.2 Výsledky

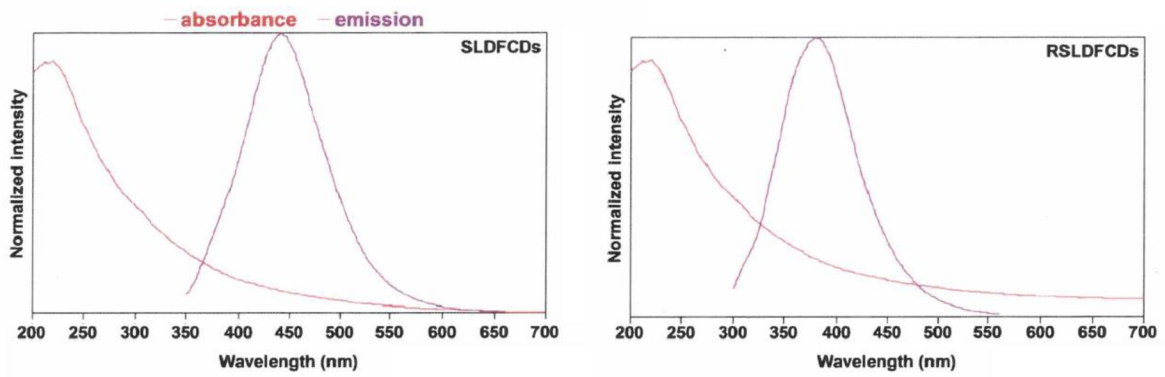
RSLDFCD měly sférickou strukturu a úzkou distribuci velikosti 1,6 až 3,1 nm. Tyto částice vykazovaly krystalickou strukturu s mřížkovým rozstupem 0,21 nm (podobné grafitovému uhlíku). Široký difrakční pík s vrcholem 22° naznačoval amorfni povahu částic. RSLDFCD sestávaly hlavně z uhlíku, vodíku a kyslíku, dále také z dusíku a síry. Obrázek 72 ukazuje vrcholy C 1s kolem 284,3, 284,8, 286,2 a 288,6 eV, což odpovídá C=C, C-C a C=O nebo C-O vazbám. Mezi nimi jsou vrcholy aromatických kruhů. Intenzita skupiny -COOH při 288,6 eV je obzvláště silná. Spektrum O 1s ukazuje vazby C=O při 531,0 eV, O-H vazby při 531,7 eV a C-O vazby při 532,6 eV. Obrázek 73 ukazuje FTIR spektrum RSLDFCD, u kterých byl výskyt -OH (3415 cm^{-1}), C=C (1400 cm^{-1}) a C-O skupin (1070 cm^{-1}). G pásmo kolem 1582 cm^{-1} označuje sp^2 uhlíkové síť. SLDFCD a RSLDFCD vykazovaly stejně široké absorpční rameno blízce 220 nm kvůli $\pi-\pi^*$ přechodům vazeb C=C (Obrázek 74). Intenzita fluorescence byla významně zvýšena po redukcí pomocí NaBH_4 . Neredukované částice vykazovaly azurovou fluorescenci při 450 nm, kdežto redukované částice vykazovaly modrou fluorescenci při 380 nm. Netoxické a chemicky inertní FCD tudíž mohly být díky svým významným fluorescenčním vlastnostem zkoumány jako možné sondy pro detekci iontů. Změna intenzity fluorescence FCD byla zkoumána v přítomnosti 18 různých kovových iontů. Bylo zjištěno, že iont Cu^{2+} je vysoce selektivní pro zhašení fluorescence z FSLDFCD. Vynikající selektivita byla připisována vysoké termodynamické afinitě Cu^{2+} s chelatujícími skupinami na povrchu FCD [10].



Obrázek 72: X-ray fotoelektronové spektrum FSLDFCD, převzato z [28]



Obrázek 73: FTIR a Ramanovo spektrum FSLDFCD, převzato z [28]



Obrázek 74: Spektra UV-VIS absorpce a spektra emisní fluorescence SLDFCD a RSLDFCD, převzato z [28]