

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Studium přípravy uhlíkových mezoporézních struktur typu HMS a jejich potenciální aplikace ve fotokatalýze

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Kristýna Saforková
Studijní obor:	Chemie
Vedoucí práce:	Ing. Mgr. Radka Pocklanová

2024 Olomouc

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Kristýna Saforková

Název práce: Studium uhlíkových mezoporézních struktur typu HMS a jejich potencionální aplikace ve fotokatalýze

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie

Vedoucí práce: Ing. Mgr. Radka Pocklanová

Rok odevzdání práce: 2024

Anotace:

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a zkoumáním fotokatalyzátorů nitridu uhlíku a nitridu uhlíku typu tzv. HMS (hollow mesoporous spheres), které byly dopovány sírou a sodíkem. Byla porovnána jejich struktura, morfologie s vlivem na fotokatalytickou aktivitu. V teoretické části je po obecném úvodu kladen důraz na problematiku nanomateriálů použitých v této práci, jejich možné způsoby příprav a využití. Zároveň se zaměřuje na techniky použité pro charakterizaci připravených materiálů, na definici katalýzy, fotokatalýzy a v neposlední řadě na využití nanomateriálů jako fotokatalyzátorů. Předmětem zkoumání v experimentální části byl nitrid uhlíku, nitrid uhlíku typu tzv. HMS a jejich modifikace. Povrch daných materiálů byl zkoumán pomocí transmisní a skenovací elektronové mikroskopie, zastoupení jednotlivých prvků bylo detekováno pomocí energiově disperzní spektroskopie. Aplikační potenciál připravených kompozitů byl sledován pomocí fotodegradační reakce Rhodaminu B s detekcí UV-VIS.

Klíčová slova: g-C₃N₄ (gCN), CN HMS, fotokatalýza, dopace sírou a sodíkem, nanomateriály

Počet stran: 65

Počet příloh: 0

Jazyk: Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Kristýna Saforková

Title: Study of hollow carbon mesoporous spheres and their potential application in the photocatalysis

Type of thesis: Bachelor's

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: Ing. Mgr. Radka Pocklanová

The year of submission: 2024

Annotation:

This Bachelor's thesis describes the preparation and the examination of photocatalysts carbon nitride and carbon nitride in the form of so-called "hollow mesoporous spheres", which were doped with sulphur and sodium. Their structure and morphology were compared with their effect on the photocatalytic activity. In the theoretical part, after an introduction, emphasis is placed on the topic of nanomaterials used in this work, their possible methods of preparation and on their applications. Simultaneously, it focuses on the techniques used for the characterization of prepared materials, on the definition of photocatalysis and, last but not least, on the use of nanomaterials as photocatalysts. The experimental part focuses on the analysis of carbon nitride and carbon nitride in the form of so-called "hollow mesoporous spheres" and also these materials doped with sulphur and sodium. The surface of respective materials was analysed using transmission and scanning electron microscopy, the elemental composition was detected using energy dispersive spectroscopy. The application potential of the prepared composites was monitored using photodegradation reaction of Rhodamine B with UV-VIS detection.

Key words: g-C₃N₄ (gCN), CN HMS, photocatalysis, doping by sulphur and sodium, nanomaterials

Number of pages: 65

Number of appendices: 0

Language: Czech

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci

.....

Podpis

Poděkování:

Ráda bych poděkovala své vedoucí Ing. Mgr. Radce Pocklanové za trpělivé zodpovídání mých dotazů, odborné vedení a cenné rady, které mi poskytla při vypracování této práce.

Zároveň bych chtěla poděkovat celé katedře fyzikální chemie a Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého za poskytnutí chemikálií a přístrojů k vypracování této práce.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala svým rodičům a partnerovi za podporu a rady při psaní této práce.

Obsah

1.	Úvod.....	14
2.	Teoretická část	15
2.1.	Historie nanomateriálů	15
2.2.	Nanomateriály	15
2.3.	Vlastnosti nanomateriálů.....	16
2.4.	Metody příprav nanomateriálů	16
2.5.	Rozdělení nanomateriálů.....	17
2.5.1.	Uhlíkové nanomateriály	19
2.5.1.1.	Nitrid uhlíku	20
2.5.1.2.	Grafitický nitrid uhlíku	21
2.5.1.3.	Další modifikace nitridu uhlíku.....	23
2.5.2.	Další uhlíkové materiály.....	23
2.5.2.1.	Grafen oxid	23
2.5.2.2.	Uhlíkové nanotrubičky a nanovlákná	24
2.5.2.3.	Fulereny	24
2.6.	Charakterizační techniky.....	25
2.6.1.	Elektronová mikroskopie.....	25
2.6.1.1.	Skenovací elektronová mikroskopie.....	25
2.6.1.2.	Transmisní elektronová mikroskopie.....	26
2.6.2.	Energiově disperzní spektroskopie.....	27
2.6.3.	UV-VIS spektroskopie.....	28
2.6.4.	Technika zeslabené totální reflektance	29
2.6.5.	Další charakterizační techniky	30
2.7.	Katalýza.....	30
2.7.1.	Fotokatalýza.....	31

2.7.1.1.	Fotokatalytické využití katalyzátoru	34
3.	Experimentální část.....	36
3.1.	Chemikálie.....	36
3.2.	Přístrojové vybavení	36
3.3.	Pomůcky	36
3.4.	Pracovní postupy	37
3.4.1.	Příprava redukovaného grafen oxidu	37
3.4.2.	Příprava grafitického nitridu uhlíku (gCN)	37
3.4.3.	Příprava kompozitu redukovaného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s dopací síry a sodíku (Na, S-gCN/rGO)	38
3.4.4.	Příprava grafitického nitridu uhlíku s L-glutathionem (gCN-L-Gl)	39
3.4.5.	Příprava kompozitu redukovaného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s L-glutathionem s dopací síry a sodíku (Na, S-gCN-L-Gl/rGO)	40
3.4.6.	Příprava grafitického nitridu uhlíku s kyanurovou kyselinou (gCN-CAC) .	40
3.4.7.	Příprava kompozitu redukovaného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s kyanurovou kyselinou s dopací síry a sodíku (Na, S-gCN-CAC/rGO)	41
3.4.8.	Fotokatalytické experimenty.....	42
4.	Vyhodnocení a diskuze.....	43
4.1.	Analýza vzorků.....	43
4.1.1.	Elektronové mikroskopie.....	43
4.1.1.1.	Skenovací elektronová mikroskopie.....	43
4.1.1.2.	Transmisní elektronová mikroskopie	46
4.1.2.	EDS charakterizace	48
4.1.3.	ATR FT-IR	51
4.2.	Analýza fotodegradace.....	53
4.3.	Diskuze.....	57
5.	Závěr	59

6.	Seznam použité literatury	60
----	---------------------------------	----

Seznam použitých zkratk

CN	Nitrid uhlíku
rGO	Redukovaný grafen oxid
HMS	Hollow mesoporous sphere
L-Gl	L-glutathion
CAc	Kyselina kyanurová
GO	Grafen oxid
gCN (gC ₃ N ₄)	Grafitický nitrid uhlíku
DMSO	Dimethylsulfoxid
RhB	Rhodamin B
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
BSE	Zpětně odražené elektrony
SED	Sekundární elektrony
RTG	Rentgenové (záření)
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
WDS	Vlnově disperzní spektroskopie
BF	Světlé pole
DF	Tmavé pole
ATR	Zeslabená totální reflektance
FT-IR transformací	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
UV-VIS	Ultrafialové a viditelné (záření)
XRD	Rentgenová difrakce
BET	Brunauerova-Emmettova-Tellerova (metoda)
FT	Fotokatalyzátor

h^+	Díra
e^-	Elektron
S-gCN/rGO	Kompozit redukovaného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s dopací síry
Na, S-gCN/rGO	Kompozit redukovaného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s dopací síry a sodíku
gCN-L-Gl	Grafitický nitrid uhlíku s L-glutathionem
S-gCN-L-Gl/rGO	Kompozit redukovaného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s L-glutathionem s dopací síry
Na, S-gCN-L-Gl/rGO	Kompozit redukovaného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s L-glutathionem s dopací síry a sodíku
gCN-CAc	Grafitický nitrid uhlíku s kyanurovou kyselinou
S-gCN-CAc/rGO	Kompozit redukovaného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s kyanurovou kyselinou s dopací síry
Na, S-gCN-CAc/rGO	Kompozit redukovaného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s kyanurovou kyselinou s dopací síry a sodíku

Seznam použitých obrázků

Obr. 1 Ilustrace tvorby nanočástic pomocí bottom-up a top-down metod [7].....	17
Obr. 2 Typy uhlíkových nanomateriálů dle dimenzionality [8].....	19
Obr. 3 Příprava CN termickou polymerizací z různých prekurzorů [12].....	20
Obr. 4 Chemická struktura komplexu melamin-kyanurová kyselina [12]	22
Obr. 5 Schémata elektronových mikroskopů SEM a TEM [36].....	27
Obr. 6 Schéma EDS [40]	28
Obr. 7 Schéma UV-VIS spektroskopu [44]	29
Obr. 8 Schéma ATR [47].....	30
Obr. 9 Různé možnosti reakce: A) Redukce, B) Oxidace, C) Redoxní reakce, D) Žádná reakce [53]	33
Obr. 10 Princip fotokatalýzy pro rozklad barviv [60]	34
Obr. 11 Struktura RhB [61].....	35
Obr. 12 gCN.....	38
Obr. 13 a) S-gCN/rGO; b) Na, S-gCN/rGO	39
Obr. 14 gCN-L-Gl	39
Obr. 15 a) S-gCN-L-Gl/rGO; b) Na, S-gCN-L-Gl/rGO	40
Obr. 16 gCN-CAc.....	41
Obr. 17 a) S-gCN-CAc/rGO; b) Na, S-gCN-CAc/rGO	42
Obr. 18 SEM snímky gCN a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu	43
Obr. 19 SEM snímky S-gCN/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu	44
Obr. 20 SEM snímky Na, S-gCN/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu.....	44
Obr. 21 SEM snímky gCN-L-Gl a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu.....	44
Obr. 22 SEM snímky S-gCN-L-Gl/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu	45
Obr. 23 SEM snímky Na, S-gCN-L-Gl/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu.....	45
Obr. 24 SEM snímky gCN-CAc a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu	45

Obr. 25 SEM snímky S-gCN-CAc/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu.....	46
Obr. 26 SEM snímky Na, S-gCN-CAc/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu	46
Obr. 27 TEM snímky S-gCN/rGO a) vzdálenější, b) přiblížené.....	47
Obr. 28 TEM snímky gCN-L-Gl a) vzdálenější, b) přiblížené	47
Obr. 29 TEM snímky gCN-CAc a) vzdálenější, b) přiblížené.....	47
Obr. 30 a) EDS snímek gCN, b) EDS charakterizace gCN	48
Obr. 31 a) EDS snímek S-gCN/rGO, b) EDS charakterizace S-gCN/rGO	48
Obr. 32 a) EDS snímek Na, S-gCN/rGO, b) EDS charakterizace Na, S-gCN/rGO	48
Obr. 33 a) EDS snímek gCN-L-Gl, b) EDS charakterizace gCN-L-Gl	49
Obr. 34 a) EDS snímek S-gCN-L-Gl/rGO, b) EDS charakterizace S-gCN-L-Gl/rGO.....	49
Obr. 35 a) EDS snímek Na, S-gCN-L-Gl/rGO, b) EDS charakterizace Na, S-gCN-L-Gl/rGO	49
Obr. 36 a) EDS snímek gCN-CAc, b) EDS charakterizace gCN-CAc	50
Obr. 37 a) EDS snímek S-gCN-CAc/rGO, b) EDS charakterizace S-gCN-CAc/rGO.....	50
Obr. 38 a) EDS snímek Na, S-gCN-CAc/rGO, b) EDS charakterizace Na, S-gCN-CAc/rGO	50
Obr. 39 FT-IR spektrum pro gCN, S-gCN/rGO a Na, S-gCN/rGO	51
Obr. 40 FT-IR spektrum pro gCN-L-Gl, S-gCN-L-Gl/rGO a Na, S-gCN-L-Gl/rGO.....	51
Obr. 41 FT-IR spektrum pro gCN-CAc, S-gCN-CAc/rGO a Na, S-gCN-CAc/rGO	52
Obr. 42 FT-IR souhrnné spektrum obsahující spektra výsledných materiálů	52
Obr. 43 Fotoaktivita RhB bez katalyzátoru	53
Obr. 44 Výsledky fotodegradace RhB za pomoci katalyzátoru Na, S-gCN-CAc/rGO v množství a) 5 mg, b) 10 mg, c) 15 mg, d) 20 mg.....	54
Obr. 45 Výsledek fotokatalýzy s gCN; S-gCN/rGO a Na, S-gCN/rGO po 1,5 hod pod bílým světlem.....	55
Obr. 46 Výsledek fotokatalýzy s gCN-L-Gl; S-gCN-L-Gl/rGO a Na, S-gCN-L-Gl/rGO po 1,5 hod pod bílým světlem.....	55

Obr. 47 Výsledek fotokatalýzy s gCN-CAC; S-gCN-CAC/rGO a Na, S-gCN-CAC/rGO po 1,5 hod pod bílým světlem.....	56
Obr. 48 Fotokatalýza s gCN-CAC	56
Obr. 49 Fotokatalýza s S-gCN/rGO	57

1. Úvod

Nanočástice jako takové zaujímají v našem světě důležité místo, bylo tomu tak i v dobách velmi dávných, kdy lidé ještě netušili, že se jedná o nanočástice. V dnešní době jsou to obzvláště používané materiály, bez kterých by byl i každodenní život velmi obtížný. Jejich využití je obrovské. V medicíně, kde např. pomáhají při odstraňování rakovinné tkáně, nebo třeba ve stavebnictví, kde zaručují lepší vlastnosti omítek, anebo se využívají i v domácnostech jako součást kosmetických přípravků či zubních past [1].

Stejně tak nalézají velké využití v ochranně životního prostředí. V dnešní době je velkým problémem globální oteplování a s tím související redukce skleníkových plynů. Jedna z vidin tzv. zelené chemie („green chemistry“) je výroba vodíku, nebo redukce koncentrace oxidu uhličitého z atmosféry. K zajištění těchto procesů napomáhají fotokatalyzátory. Sloučeninami, které mají schopnost fotokatalyticky řídit reakce jsou vedle klasických fotokatalyzátorů oxidů titaničitých a zinečnatých i různé uhlíkaté sloučeniny. Mezi ně patří nitrid uhlíku (CN), jehož vlastnosti jako například vysoká stabilita a netoxičita, a využití jako substrátu ukazují široké použití v současném materiálovém výzkumu. Další sloučeninou je i redukovaný grafen oxid (rGO), který se kombinuje s výše zmíněným nitridem uhlíku za účelem zlepšení jeho fotokatalytických vlastností [2, 3].

Tato práce se zabývá přípravou uhlíkatých nanočástic ve tvaru tzv. hollow mesoporous spheres (HMS), a to hlavně nitridu uhlíku a dalších dvou matic, které byly vytvořeny reakcí s ním za pomoci L-glutathionu (L-Gl) a kyseliny kyanurové (CAc). Dále byly tyto matrice modifikovány pomocí rGO, thiomocoviny a tetrahydridoboritanu sodného, které umožnili do matrice inkorporovat síru a sodík. Následně byla zkoumána fotokatalytická aktivita těchto sloučenin.

2. Teoretická část

2.1. Historie nanomateriálů

Nanomateriály se vyskytují ve volné přírodě odjakživa. Ať už v sopečném popelu nebo v kapičkách z oceánu. Dalším přirozeným zdrojem nanomateriálů jsou radioaktivní rozpady nebo lesní požáry.

Při pohledu do historie zjistíme, že nanomateriály vznikly z meteoritů, které byly vytvořeny během procesu velkého třesku. Následně byly nanomateriály součástí běžného života na Zemi a byly využívány lidmi už od prehistorické doby, např. oheň, aniž by to lidé věděli nebo materiály nazývali „NANO“. Kouř a saze z ohně obsahují nanočástice jako fulereny, grafen nebo i nanotrubičky, které byly využívány na jeskynní malby. I přestože byl název nanomateriály zaveden až v 19. století, tyto částice byly produkovány a používány už v antických civilizacích. Ve starověkém Egyptě využívali saze z olejových lamp k psaní na papyrus, protože tyto saze obsahují nanočástice, nebo studovali chemické procesy k syntéze nanočástic sulfidu olovnatého, jenž se aplikoval jako přísada na přípravu barev na vlasy. První kovové nanočástice byly vytvořeny Egypťany a Mezopotámci v manufakturách na výrobu skla. Dalším typickým příkladem využití nanomateriálů už ve středověku je Lykurgův pohár. Jedná se o nejstarší známé dichroické sklo, které při vystavení různým vlnovým délkám světla zobrazuje dvě různé barvy. Důvodem dichroismu je přítomnost nanočástic, které způsobují absorpci světla (nanočástice zlata) a disperzi světla, ke které dochází v koloidních disperzích nanočástic stříbra, jejichž velikost přesahuje 40 nm. Nanočástice obsahuje i barevné sklo, které se nachází ve vitrážích kostelů [1].

2.2. Nanomateriály

Nanomateriály jsou definovány jako částice, které mají velikost od 1 do 100 nm alespoň v jedné dimenzi. Mohou se lišit ve velikosti, tvaru, vlastnostech, fázi, porositě, rozměrech, jednotnosti. Samotná velikost ovlivňuje jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, a to třeba optické vlastnosti. Příkladem je různá barva nanočástic kvůli absorpci v oblasti viditelného světla a s tím spojenému rozptylu světla. Stejně tak jejich tuhost, reaktivita a jiné vlastnosti jsou závislé na jejich unikátní velikosti, tvaru a struktuře. Mohou být využívány k zachycování oxidu uhličitého, detekování plynů,

chemickému a biologickému detekování a dalším podobným aplikacím. V dnešní době rapidně roste jejich uplatnitelnost ve zdravotnictví, stavebnictví, textilním průmyslu, potravinářském průmyslu či v ochraně životního prostředí [1, 4, 5].

2.3. Vlastnosti nanomateriálů

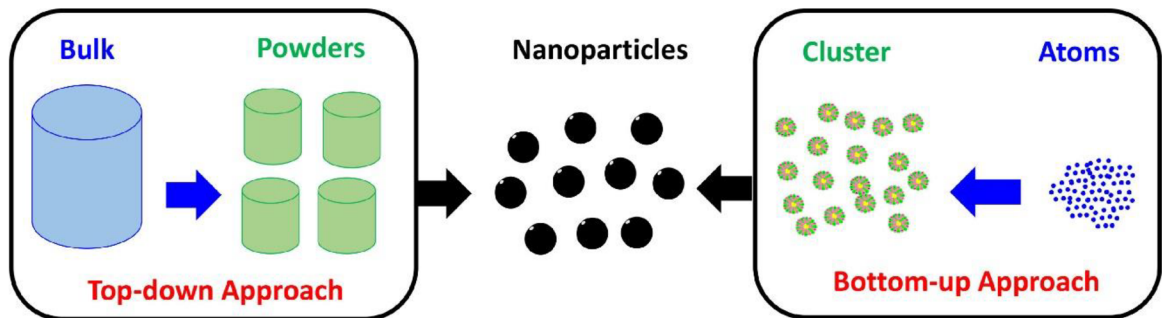
Nanočástice mají 3 hlavní fyzikální vlastnosti. První z nich je vysoká mobilita ve volném stavu, což ilustruje např. rychlost sedimentace gravitací oxidu křemičitého ve vodě, která je 0,01 mm za den (při průměru částic 10 nm). Další vlastností je obrovský specifický povrch. Poslední ze tří fyzikálních vlastností je vykazování tzv. kvantových efektů. Dále drobné nanočástice (s velikostí 1-20 nm) vykazují odlišné vlastnosti od pevných materiálů. Vlastnosti drobných nanočástic jsou závislé na tvaru a velikosti [6].

Jednotlivé vlastnosti lze upravit pomocí výběru způsobu přípravy. Katalytickou aktivitu je možné upravit změnou velikosti nanočástice, přičemž aktivační energie katalýzy klesá se zvětšující se velikostí částic, ale po dosažení určité velikosti už vlastnosti nezávisí na velikosti nanočástice. Magnetické vlastnosti jsou upravovány povrchovými efekty, které mohou být způsobeny narušením symetrie krystalové struktury. Biologické vlastnosti závisí na velikosti, tvaru a povrchových charakteristikách nanomateriálu [1].

2.4. Metody příprav nanomateriálů

Existuje mnoho různých metod příprav nanomateriálů, které se dají primárně rozdělit do dvou skupin na tzv. bottom-up a top-down. Samotné pojmenování napovídá o způsobu přípravy materiálu, zatímco u bottom-up metody se používají atomy či molekuly pro vznik nanočástic, tak u top-down metody se vytváří nanočástice pomocí snížení velikosti, tudíž od většího k menšímu (Obr. 1). Bottom-up metoda využívá chemické i fyzikální techniky k formování komplexní struktury. Hlavním cílem této techniky je, aby byly vytvořeny nanočástice o specifickém nanoměřítku se zachováním funkčních vlastností dané nanočástice. Touto metodou se dají připravit nanotrubičky nebo i ultrajemné nanočástice či koloidní systémy. Bottom-up metody jsou náročné na preciznost přípravy a čistotu vstupujících látek, avšak jsou

ekonomicky výhodnější než syntézy top-down vyznačující se komplexností a finanční náročností. Metodou top-down se dá připravit velké množství částic v jednom kroku, ale tyto částice mají různé velikosti, tvary a geometrii. Top-down zahrnuje různé techniky, ať už mechanické mletí či laserovou ablací. Stejně tak dělíme i bottom-up techniky jako sol-gel metoda nebo chemická depozice par [7].



Obr. 1 Ilustrace tvorby nanočástic pomocí bottom-up a top-down metod [7]

Nanočástice lze připravit třemi různými způsoby: chemicky, fyzikálně a biologicky. Mezi fyzikální výroby nanomateriálů řadíme laserovou ablací, odpařování-kondenzaci, elektrosprej nebo laserovou pyrolýzu. Fyzikální přístup je upřednostňován, protože vyrobené nanočástice jsou homogenně distribuované a taky nedochází k takové kontaminaci. Fyzikální metody pomáhají získávat vysoce čisté, menší nanočástice o požadované velikosti, nicméně je nutné používat nebezpečné chemikálie a drahé vybavení. Zatímco chemický přístup umožňuje kontrolovat nanomateriálovou velikost, morfologii a získávají se vysoce stabilní nanomateriály. Nevýhodou naopak zase je používání nebezpečných chemikálií při výrobě a vznik nepřívětivých vedlejších produktů. Mezi chemické metody patří sol-gel, mikroemulze anebo hydrotermální a chemické vypařování. Tyto reakce většinou probíhají v roztoku a výsledná látka má koloidní vlastnosti. Biologické metody zahrnují používání hub, bakterií a rostlin k syntéze nanomateriálů [1, 7].

2.5. Rozdělení nanomateriálů

Nanomateriály můžeme rozdělit podle jejich fyzikálních či chemických vlastností (porozity), velikosti, původu, dimenzionality nebo tvaru [1]. Obecně můžeme dělit nanomateriály několika způsoby. Jednou z možností dělení materiálů je podle složení fází či chemické povahy:

a) Anorganické nanomateriály – Tyto nanomateriály zahrnují nanočástice kovů a nanočástice oxidů kovů, které mají často magnetické vlastnosti. Existují ale i nekovové amorfnní anorganické nanočástice. Např. nanočástice železa, kobaltu nebo i sloučeniny železa jako magnetit.

b) Organické nanomateriály – Jsou tvořeny převážně organickou hmotou a jejich vlastnosti jsou ovlivněny prvkem, který je navázaný na hlavní složku, a to nejčastěji na uhlíkový atom. Mohou zaujímat různé tvary jako micely, kompaktní polymery, liposomální nanočástice, nebo dendrimery díky nekovalentním interakcím, které umožňují samouspořádání těchto molekul.

c) Uhlíkové nanomateriály – Tyto materiály jsou podstatné pro lidstvo již mnoho let. Uhlík může, díky své schopnosti se řetězit, tvořit kovalentní vazby s jinými uhlíky v různých hybridizacích, aby formoval rozmanité struktury malých molekul a delších řetězců. Struktury mohou mít různé tvary jako nanotrubičky, koule či elipsoidy. Mezi typické představitele této skupiny řadíme: grafen, fulereny, uhlíková nanovlákná a uhlíkové nanotrubičky [4].

d) Hybridní nanomateriály – K nim patří vícefázové materiály, které obsahují alespoň jednu složku v nano rozměrech anebo ty, které mají nanometrickou separaci fází. Hlavní je u těchto materiálů matrice, která určuje i následné vlastnosti nanomateriálů. Matrice může být polymerní, hydrogelová nebo i kovová.

Další rozdělení nanomateriálů může být podle porozity, tzn. na základě velikosti pórů, a to na mikroporézní, mezoporézní a makroporézní. U všech tří se jedná o nanoporézní materiály, tudíž velikost by měla být zachována, a to v rozmezí od 1 do 100 nm.

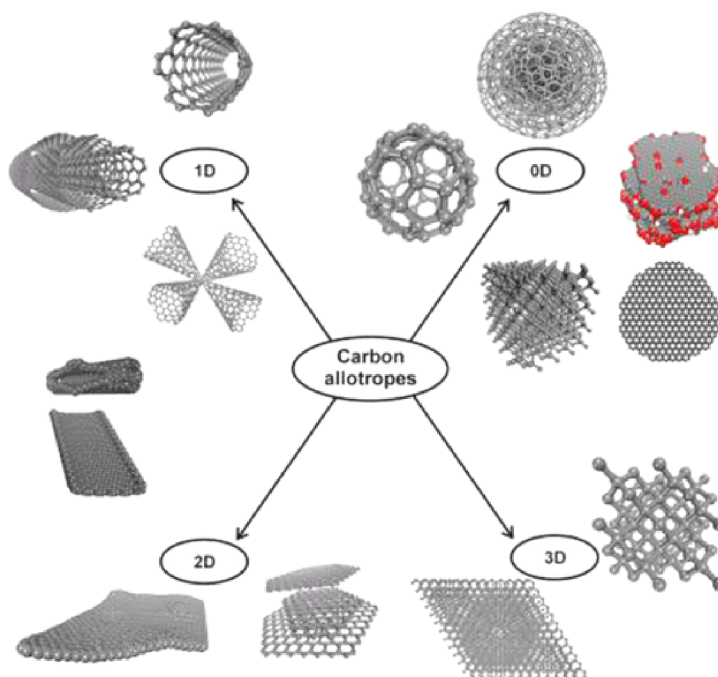
a) Mikroporézní materiály – Jejich póry by měly mít průměr menší než 2 nm, ovšem v různých kontextech může mít mikroporéznost různé definice. Typickým příkladem těchto materiálů jsou zeolity.

b) Mezoporézní materiály – Obsahují póry s průměry 2–50 nm. Dle IUPACu může mít takovýto materiál uspořádanou i neuspořádanou mezostrukturu. Do této skupiny patří například mezoporézní uhlík, který má díky takovéto velikosti pórů větší specifický povrch.

c) Makroporézní materiály – Průměr pórů je větší než 50 nm.

Další rozdělení je podle dimenzionality (Obr. 2), přičemž se posuzuje materiál dle toho, v kolika dimenzích má nanomateriálovou velikost, např. v 0D má velikost

ve všech třech dimenzích v nanomateriálové stupnici, v 1D už má velikost v 1 dimenzi větší než 100 nm, tudíž mimo nanomateriálovou stupnici atd. [1].



Obr. 2 Typy uhlíkových nanomateriálů dle dimenzionality [8]

2.5.1. Uhlíkové nanomateriály

Jak už bylo zmíněno výše, tak hlavními zástupci této skupiny jsou fulereny, uhlíková nanovlákna, grafen, jemuž bude v této kapitole věnována větší pozornost, protože materiál byl v této práci zkoumáný.

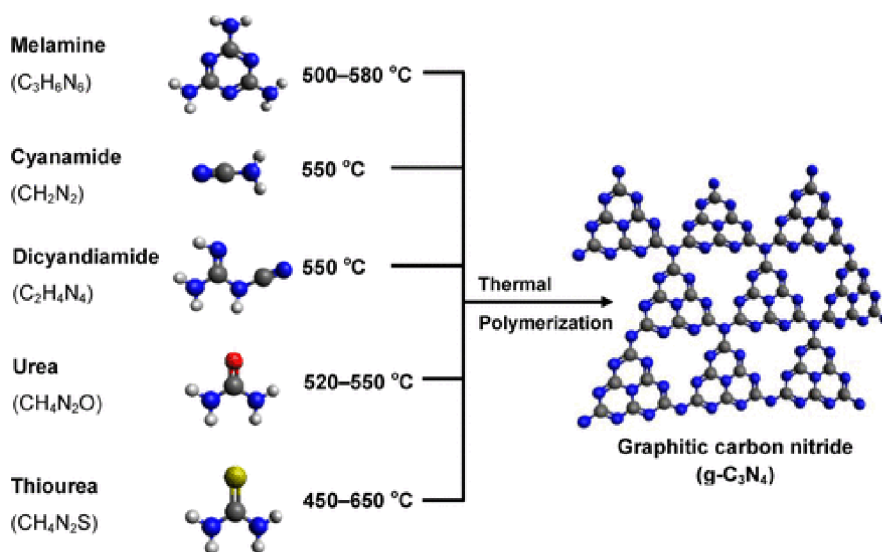
Grafen je tvořený jednou vrstvou sp^2 -hybridizovaných uhlíkových atomů uspořádaných v tuhých dvoudimenzionálních plástvových strukturách s délkou vazby mezi dvěma uhlíky 0,142 nm [9, 10]. Je obtížné ho rozptýlit ve vodě a organických rozpouštědlech kvůli hydrofobitě [4]. Grafen byl objeven v roce 2004 izolováním jedné vrstvy z grafitu a od té doby byl a stále je zkoumán z hlediska možností příprav a je ho možné izolovat více způsoby jako např. exfoliací pomocí plynu, kapaliny, elektrického výboje nebo ultrazvuku [9, 10]. Je základní strukturou uhlíkových nanomateriálů s různou dimenzionalitou jako jsou nanotrubičky (1D), fulereny (0D), nebo grafit (3D). Mezi jeho deriváty se řadí grafen oxid (GO) i grafen oxid v redukované formě [9]. Grafen oxid v redukované formě se připravuje z GO. GO je stabilnější ve vodě, zatímco rGO je hydrofobní a tvoří agregáty, které upravují jeho

charakteristické vlastnosti jako např. tvar a specifický povrch. Grafen oxid v redukované formě vykazuje vyšší chemickou stabilitu a elektrickou vodivost [4].

2.5.1.1. Nitrid uhlíku

Mezi 2D materiály podobné grafenu se řadí i grafitický nitrid uhlíku (gCN), který je typickým nekovovým polovodičem. Na rozdíl od grafenu obsahuje silný elektronový donor, a to atom dusíku [9].

CN se v dnešní době těší velké pozornosti, také díky jeho široké aplikaci ve fotokatalýze i jako fotoelektrický materiál [11]. Obsahuje dva hojně se vyskytující prvky na Zemi, a to uhlík a dusík [12]. Jedná se o dvoudimenzionální uhlíkový nanomateriál tvořený s-heptazinovými, tri-s-triazinovými nebo triazinovými kruhy. Tento materiál má vrstevnatou strukturu a patří mezi uhlíkové substráty strukturně podobné grafenu [13, 14]. CN se vyskytuje v mnoha fázích, přesněji v sedmi, např. v kubické, pseudokubické a grafitické [12, 15]. Grafitická forma CN je nejvíce využívaná, protože má vynikající optické a elektronické vlastnosti a je poměrně stabilní, nejvíce z těch sedmi fází díky tri-s-triazinovým kruhům s vysokým stupněm kondenzace [9, 13, 16]. CN se dá připravit z mnoha různých prekurzorů, např. z thiomčoviny, močoviny, melaminu, nebo kyanamidu (Obr. 3) [12]. Konkrétně gCN může být připraven z prekurzorů termickou srážecí polymerizací, syntézou na pevné fázi, solvotermickou syntézou nebo také pokovováním [17].



Obr. 3 Příprava CN termickou polymerizací z různých prekurzorů [12]

Historie polymerů CN a jejich prekurzorů sahá až do 19. století. V roce 1834 byl poprvé syntetizován melon, což je lineární polymer tvořený propojenými tri-s-triazinovými kruhy. Až do devadesátých let minulého století byl však CN přehlížen kvůli své inertnosti a nerozpustnosti ve většině rozpouštědel. V roce 2009 byl představen CN jako slibný fotokatalyzátor pro produkci vodíku z triethanolaminu pomocí viditelného světla [12].

CN má specifické optické, chemické i katalytické vlastnosti. Je málo toxický, velmi stabilní a má kovalentní charakter. Mezi nevýhody patří nízká absorpce světla, malý specifický povrch, rychlá rekombinace fotoindukovaných elektronů a děr. Z tohoto důvodu je nutné přistoupit k různým modifikacím nitridu samotného nebo jeho povrchu. Mezi typy modifikací patří inkorporace částic do matrice (kovů i nekovů), povrchové modifikace, spojení (tzv. coupling) s jinými polovodiči, smíchání s nanomateriály na bázi uhlíku, změna pH a další. Konkrétně dopování matrice jinými prvky může efektivně pozměnit elektronovou strukturu [3, 17].

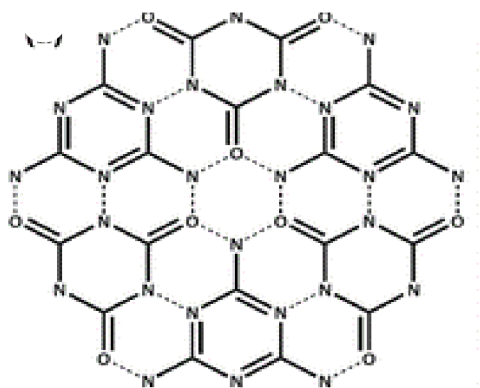
Jak bylo již výše zmíněno, existují různé fáze nitridu uhlíku, grafitická, kubická, pseudokubická, α či β , které mají různou stabilitu i využití [12].

2.5.1.2. Grafitický nitrid uhlíku

Grafitická forma CN se využívá jako fotokatalyzátor viditelného světla, který se používá v odbourávání organických a anorganických polutantů, k redukci oxidu uhličitého a skladování a konverzi energie [18]. Má sice spoustu unikátních vlastností, ovšem i jako samotný CN i v jiných modifikacích má i určité nevýhody. Mezi ně patří především nízká elektrická vodivost a malý specifický povrch. Těmto nedostatkům lze zabránit spojením gCN s uhlíkovými materiály, což způsobí zvýšení elektrické vodivosti, anebo zvětšením specifického povrchu modifikacemi při přípravě materiálu [19]. CN v grafitické formě může být takto spojen například s CAc v prostředí dimethylsulfoxidu (DMSO) za vzniku tzv. hollow mesoporous spheres (HMS). CAc v kombinaci s gCN tvoří komplex, který je propojený pomocí vodíkových můstků (Obr. 4). Takový materiál pak má lepší elektrické a optické vlastnosti. Nitrid uhlíku ve tvaru HMS má také větší specifický povrch a nízkou hustotu [3]. Jednou z vlastností gCN, která brzdí fotokatalytickou aktivitu je široký zakázaný pás, což umožňuje absorbovat světlo pouze nižších vlnových délek, než je 460 nm a π - π

konjugovaná chemická struktura gCN, která vede k rychlé rekombinaci párů elektron-díra, které jsou generovány světlem [20].

Na druhou stranu gCN vyniká silným redukčním potenciálem díky van der Waalsovým silám, které poutají jednotlivé vrstvy k sobě, a také výhodnou pozicí valenčního pásu využívaného mimo jiné při redoxních reakcích, při kterých dochází k aktivaci kyslíku a vygenerování superoxidových radikálů [21].



Obr. 4 Chemická struktura komplexu melamin-kyanurová kyselina [12]

Kromě kombinací s jinými polovodičovými materiály nebo i uhlíkovými materiály či změnami morfologie může být CN obohacen o jiné prvky, což pomůže zvětšení specifického povrchu a zvýšení fotokatalytické aktivity. Používají se prvky jako fosfor, draslík, sodík, bor, síra, a dokonce i měď. Po přidání síry do struktury CN dochází ke zvýšení absorpce světla či zlepšení separace radioaktivních nosičů. Taky dochází k tzv. červenému posunu, což znamená k posunu k větším vlnovým délkám, a tím pádem k nižším energiím. Bylo zjištěno, že atom síry nahradí atom dusíku tam, kde byly spojeny dva nejbližší atomy uhlíku. Protože síra má více valenčních elektronů než dusík a z důvodu nižší elektronegativity síry jsou tyto valenční elektrony darovány do systému a zabírají část vodivostního pásma, což snižuje šířku zakázaného pásu. Ta část materiálu, která není dopována valenčními elektrony síry funguje jako fotoanoda, zatímco dopovaná část je katalyzátorem pro sběr elektronů přes vodič. Tyto specifické vlastnosti sírou dopovaného CN v kombinaci s nízkou cenou, jednoduchou přípravou a dobrou selektivitou z něj dělají velmi slibný materiál pro fotokatalýzu [21]. Přidání sodíku nebo draslíku upravuje pásovou mezeru, aby byla užší a usnadňuje fotokatalytické odbourávání Rhodaminu B (RhB) [3]. V rámci výzkumu bylo sledováno, že sodíkem dopovaný nitrid uhlíku má menší velikost zrn a lepší separační rychlost světlem generovaných elektronů a děr. Při přidání sodíku je

třeba specifikovat koncentraci v případě sledování potenciálů vodivostního a valenčního pásu, protože byla změřena nepřímá úměra mezi koncentrací a hodnotou potenciálu [22].

2.5.1.3. Další modifikace nitridu uhlíku

α -nitrid uhlíku je fotokatalyzátor s vysokou stabilitou a fotokatalytickou účinností. Neobsahuje žádný kov a jeho energie pásu, a také pozice valenčního a vodivostního pásu ho dělají skvělým adeptem na štěpení vody [23].

β modifikace CN byla sesyntetizována z β -nitridu křemíku, ve které byl křemík nahrazen uhlíkem. Jedná se o poměrně pevný kov [24].

2.5.2. Další uhlíkové materiály

Mimo výše zmíněný CN existují i další uhlíkové materiály jako např. fulereny, uhlíkové nanotrubičky a grafen oxid.

2.5.2.1. Grafen oxid

Spolu s rGO patří mezi nejvýznamnější deriváty grafenu [9]. GO vzniká oxidací z grafenu, kdy dojde k funkcionalizaci grafenu a k přidání epoxy, karboxy a hydroxy skupin na jeho povrch [8]. V dnešní době se k oxidaci využívají 3 metody nazvány podle svých prvních syntetiků – Hummersova, Brodieho a Staudenmaierova a každá z těchto metod se liší v použití oxidačních činidel. Staudenmaierova metoda obvykle poskytuje nejvíce zoxidovaný GO, na druhou stranu syntéza při této metodě trvá i několik dní. Nevýhoda Brodieho metody je vznik toxického plynu oxidu chloričitého jako vedlejšího produktu. Z tohoto důvodu vychází Hummersova metoda jako nejvhodnější pro oxidaci grafenu, protože netrvá tak dlouho, ale na druhou stranu jsou při syntéze produkovány toxické plyny jako oxid dusičitý. U modifikované Hummersovy metody už nenajdeme žádný toxický plyn jako vedlejší produkt [10, 25]. Z GO lze snadno zpátky získat grafenové nanopalety pomocí exfoliace ve vodě, a následné redukce [8]. GO je sloučenina s unikátními vlastnostmi např. elektrickou konduktivitou, mechanickou odolností a velkým specifickým povrchem [9]. Jeho

nespornými výhodami oproti grafenu jsou snadná zpracovatelnost a dispergovatelnost v rozpouštědlech [4].

Z GO jde snadno vyrobit rGO pomocí odstranění skupin, které obsahují kyslík. Odstranění kyslíkatých skupin může být provedeno redukcí s pomocí redukčního činidla, redukcí ozářením, elektrochemickou redukcí, anebo mikrobiální redukcí. Redukovaný grafen oxid je na rozdíl od GO hydrofobnější, a proto je více ochotný tvořit agregáty. Dalšími jeho výhodami jsou vyšší elektrická vodivost a chemická stabilita oproti GO [10], protože rGO stále obsahuje některé funkční skupiny, které zapříčiňují rozpustnost v určitých rozpouštědlech. Redukcí množství funkčních skupin je možné kontrolovat elektrický výkon a rozpustnost rGO [26].

2.5.2.2. Uhlíkové nanotrubičky a nanovlákná

Uhlíkové nanotrubičky a nanovlákná se dají zařadit podle dimenzionality k 1D uhlíkovým materiálům. Uhlíkové nanotrubičky je obecný název pro množství rozmanitých trubicovitých nanostruktur, u kterých lze pozorovat podobné struktury a tvary. Jsou charakterizovány chiralitou, délkou a průměrem, nejsou rozpustné ve vodě ani v organických rozpouštědlech a obvykle je drží při sobě van der Waalsovy síly tak, aby tvořily svazek. V Ramanově spektru jdou poznat podle typických nízkoenergetických módů, které se vyskytují okolo $150\text{-}350\text{ cm}^{-1}$.

Naproti tomu jsou uhlíková nanovlákná kuželovitého a válcovitého tvaru a jsou naplněná grafenovými pláty. Tyto grafenové pláty a jejich uspořádání určuje výslednou formu nanovláken. Hlavním rozdílem mezi uhlíkovými nanotrubičkami a nanovlákná je, že nanovlákná neobsahují dutou dutinu, která se vyskytuje u nanotrubiček [8].

2.5.2.3. Fulereny

Jejich objev byl důležitým průlomovým okamžikem, protože poté vzrostl zájem i o ostatní uhlíkové materiály. Fulereny se popisují jako uzavřené duté klece tvořené sp^2 hybridizovanými uhlíkovými atomy, které jsou uspořádány do 12 pětiúhelníků a šestiúhelníků, jejichž počet závisí na celkovém počtu atomů uhlíku. Mezi šestiúhelníky a pětiúhelníky jsou dvě různě dlouhé vazby, jedna, která spojuje

uhlíkové atomy v šestiúhelníku a druhá spojující atomy uhlíku v šestiúhelníku a pětiúhelníku. Zařazujeme je mezi 0D struktury, které mají krystalické uspořádání nebo se vyskytují ve formě agregátu. Mezi přednosti fulerenů patří jejich rozpustnost ve velkém množství organických činidel, především v toluenu a taky jejich vysoká stabilita vůči vysokým teplotám [8]. Jejich hlavní využití je ve fotokatalýze, solární energetice a elektronice [27].

2.6. Charakterizační techniky

2.6.1. Elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) i transmisní elektronová mikroskopie (TEM) fungují na stejném principu. Obě používají elektromagnetické čočky namísto skleněných, které se používají u běžných mikroskopů. Zdroje záření mohou být elektronová děla a krystaly z LaB₆, které emitují elektrony urychlované elektrickým polem. Tudiž se nepracuje s fotony jako u jiných mikroskopů. V obou mikroskopiích se pracuje ve vakuu. Každá z těchto metod má jiné umístění vzorku, protože u TEM chceme, aby paprsek šel skrz vzorek [28-32].

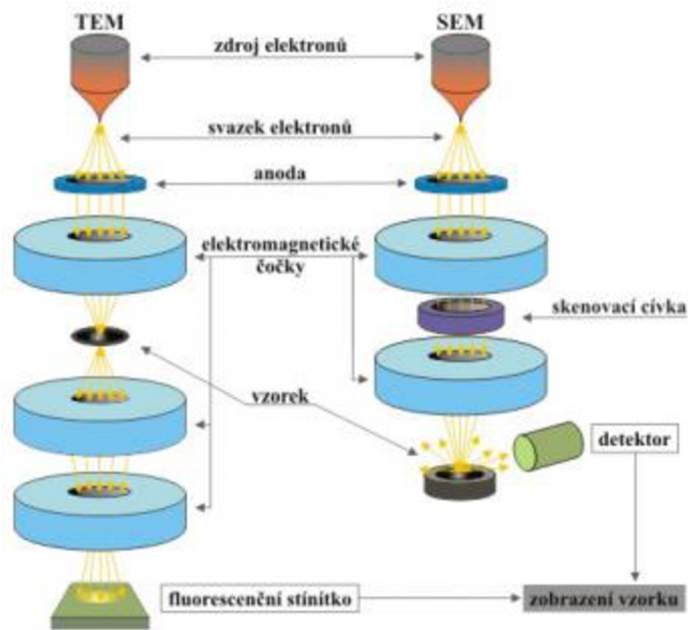
2.6.1.1. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (Obr. 5) byl poprvé sestaven v 60. letech 20. století [33]. Elektrony jsou uvnitř kolony urychlovány pomocí urychlovacího napětí. Průměr paprsku je snižován pomocí kondenzátorových čoček a clon. Poslední čočka v koloně zaostřuje paprsek na povrch vzorku [29]. Princip této metody spočívá v detekování elektronů, které jsou emitovány preparátem po interakci s primárním svazkem elektronů (Obr. 4) [34]. Jedná se tedy o využití interakce elektronového svazku se vzorkem [28]. Odražený paprsek se převrátí na viditelný obraz [35]. Existují 4 druhy elektronů, které jsou detekovány po emisi a to: zpětně odražené elektrony (BSE) – poskytují informaci o topografii vzorku a o materiálovém složení (rozlišovací schopnost: 50-200 nm); sekundární elektrony (SED) – poskytují informaci topografickou; Augerovy elektrony – umožňují prvkovou analýzu materiálu (jsou vyráženy z materiálu a pomocí hodnot energie lze provádět prvkovou analýzu) a v neposlední řadě primární elektrony. Dále můžeme dopadem primárního svazku elektronů získat signál rentgenového (RTG)

záření, který nám dává informaci o chemickém složení materiálu (tzv. prvková spektra). Detektory jsou různé v závislosti na druhu detekovaných elektronů, nebo záření, např. scintilátor s fotonásobičem pro detekci sekundárních elektronů, nebo energiově disperzní spektrometr (EDS) pro detekování RTG záření, anebo vlnově disperzní spektrometr (WDS). Vzorek pozorovaný v SEM musí být vodivý, proto se u nevodivých vzorků přistupuje k tzv. naprášení, kdy se vzorek opatří vrstvou kovového prášku [28, 34].

2.6.1.2. Transmisní elektronová mikroskopie

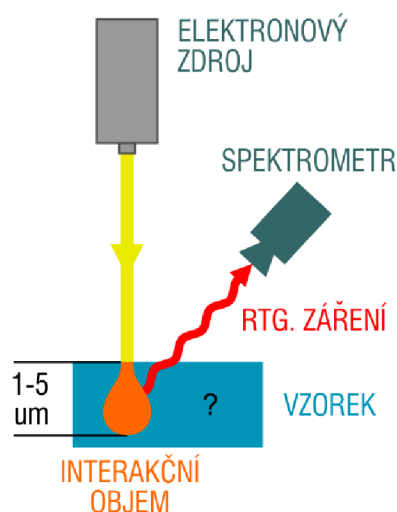
První z mikroskopů byl sestaven ve 30. letech 20. století a v roce 1939 byl vyroben první sériový mikroskop firmou Siemens [30, 31]. Kromě zdroje je uvnitř mikroskopu tzv. mikroskopická kolona, jenž se skládá ze série elektromagnetických čoček a otvorů pro zaostření elektronového paprsku na vzorek a zvětšení TEM obrazu na zobrazovacích obrazovkách (Obr. 5) [31]. Právě elektrony prošlé skrz vzorek jsou nejčastěji používané pro zobrazování, to znamená primární elektrony. TEM pracuje ve dvou módech – zobrazovacím a difrakčním. U zobrazovacího módu se využívá světlé pole (BF), ve kterém jde pozorovat vzorek díky nepružně rozptýleným elektronům, anebo naopak tmavé pole (DF), ve kterém můžeme vzorek pozorovat pomocí naklonění svazků elektronů. Díky zobrazovacímu módu dosáhneme detailního atomárního rozlišení. Naopak difrakční mód využívá difrakci, která je způsobena pružným rozptylem elektronů a jejich koherencí. Difrakční mód umožňuje získání informací o mezivěkové vzdálenosti, dále umožňuje určení rozdílů mezi amorfními a krystalickými látkami. Detektory u této metody jsou nejčastěji elektronické. Můžeme pracovat i se sekundárními elektrony nebo s RTG zářením v rámci této metody. Nad vzorkem ale musí být zařazen detektor i pro spektrometrii [32].



Obr. 5 Schémata elektronových mikroskopů SEM a TEM [36]

2.6.2. Energiově disperzní spektroskopie

Jedná se o analytickou detekci RTG záření vzniklého interakcí elektronového svazku s povrchem zkoumaného vzorku. Využívá se k elementární analýze anebo k chemické charakterizaci vzorku, dále je využívána k určování elementárního složení jednotlivých individuí nebo ke zmapování postranní distribuce prvků ze zobrazené plochy. Využívá se ke stanovení prvků zastoupených ve vzorku a určení jejich množství [37, 38]. Při kvalitativní analýze se využívá jevu, že každá atomová struktura má unikátní set píků v elektromagnetickém emisním spektru a díky tomu lze identifikovat rozdílné RTG píky se specifickým postavením [39]. Jako detektory se používají především polovodiče, např. se používají pevnolátkové křemíkové detektory [37].



Obr. 6 Schéma EDS [40]

2.6.3. UV-VIS spektroskopie

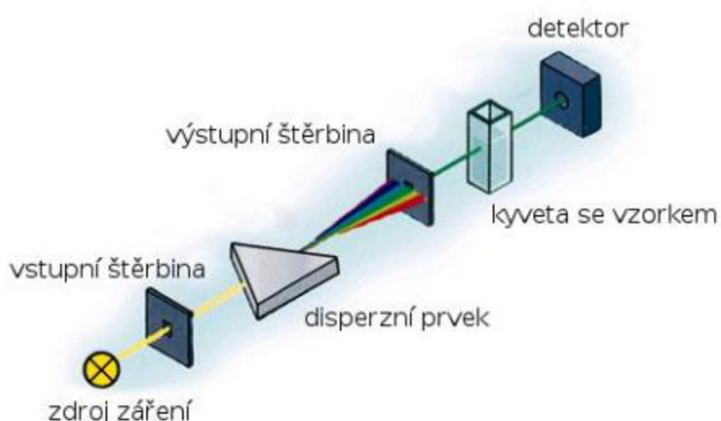
Záření může interagovat s hmotou různými způsoby. Ať už je absorbováno, absorbováno a emitováno jako fotoluminiscence, transmitováno anebo odraženo [41]. UV-VIS spektroskopie je analytická metoda založená na absorpci fotonů obsažených ve světle dopadajícím na vzorek, a následné excitaci ze základní na excitovanou hladinu způsobené právě energií přijatých fotonů. Mimo jiné u molekul můžeme pozorovat i změny vibračních a rotačních hladin. Absorpční spektrum, které je pro určitou chemickou látku charakteristické, se určuje ze závislosti množství absorbovaného záření na jeho vlnové délce [42]. Lambert a Beer formulovali závislost intenzity absorbovaného záření na koncentraci a šířce absorbující vrstvy. Lambert-Beerův zákon je tedy založený na interakci elektromagnetického záření a analyzovaného roztoku, resp. jeho molekul (1):

$$A = \varepsilon_{\lambda} \times l \times c \quad (1)$$

kde A je absorbance, l je šířka kyvety (cm), c je koncentrace (mol/l) a ε_{λ} je molární absorpční koeficient [$l/(\text{cm} \times \text{mol})$].

Spektrometr se skládá ze zdroje záření, selektoru vlnové délky, kyvety se vzorkem a detektoru (Obr. 7). Zdroj záření v UV-VIS může být xenonová výbojka, která pokrývá celý rozsah UV-VIS oblasti, nebo to můžou být žárovky (wolframová nebo

halogenová), popřípadě deuteriová výbojka. Selektorem vlnové délky se volí monochromátor (mřížka nebo hranol), ten obsahuje pouze 1 vstupní a 1 výstupní štěrbinu, anebo to může být polychromátor, který obsahuje 1 vstupní štěrbinu a více výstupních štěrbin, či filtr. Materiály kyvety se vzorkem závisí na oblasti měření. V UV-VIS se využívá křemenné sklo, anebo jiné polymerní materiály. Mezi detektory můžeme zařadit fotonásobič, fotonku, fotodiodu, nebo detektory s diodovým polem. Úkolem detektoru je převést propuštěné nebo emitované záření na měřitelnou veličinu. V případě UV-VIS obvykle na absorbanci, popř. transmitanci [43].

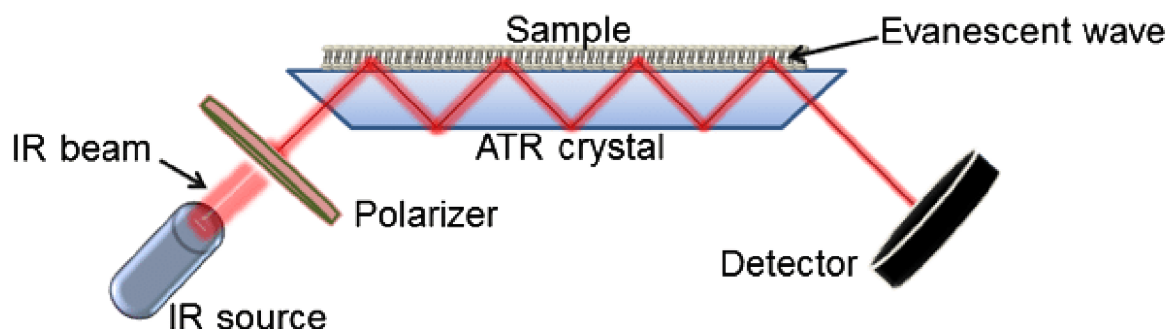


Obr. 7 Schéma UV-VIS spektroskopu [44]

2.6.4. Technika zeslabené totální reflektance

Technika zeslabené totální reflektance (ATR) (Obr. 8) se řadí mezi populární techniky FT-IR (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací), protože je rychlá, nedestruktivní a nevyžaduje speciální přípravu vzorků. Používá se u materiálů, které jsou příliš široké na to, aby byly analyzovány tradičními transmisními metodami, protože se snažíme zjistit informace o povrchu materiálů [45]. Při průchodu paprsku infračerveného světla z prostředí o vysokém indexu lomu do prostředí s nízkým indexem lomu dochází k odrazu určitého množství světla do prostředí o nižším indexu lomu. Když máme určitý úhel dopadu, tak se téměř všechny světelné vlny odrážejí zpět, čemuž se říká totální vnitřní odraz. Určité množství světelné energie unikne z krystalu a rozšíří se o malou vzdálenost za povrchem ve formě vln. V tomto bodě se snižuje intenzita odraženého světla. Říká se tomu zeslabený totální odraz. Pokud používáme vzorek nanesený na krystal, tak je určité množství pronikajícího

infračervené záření za krystal absorbováno vzorkem. Tato absorbance je převedena do infračerveného spektra vzorku. Při získávání pozadí se používá čistý a prázdný krystal, např. selenid zinečnatý, diamant, germanium, nebo křemík [46].



Obr. 8 Schéma ATR [47]

2.6.5. Další charakterizační techniky

Mimo výše zmíněné techniky pro charakterizaci je možné materiály pro fotokatalýzu charakterizovat pomocí rentgenové difrakce (XRD) a metody Brunauerovy-Emmettovy-Tellerovy (BET). XRD je nedestruktivní technika, která poskytuje detailní informace o krystalografické struktuře, chemické kompozici a fyzikálních vlastnostech materiálů [48]. BET se využívá k zjištění specifického povrchu porézních materiálů [49].

2.7. Katalýza

Termín katalýza poprvé použil švédský chemik J. J. Berzelius v roce 1835. Jedná se o proces, při kterém do reakce vstupuje látka, katalyzátor, která ovlivní rychlost reakce, ale sama do té reakce jiným způsobem nezasahuje, tudíž produkty jsou stejné v případě katalyzované i nekatalyzované reakce. Množství katalyzátoru v chemické reakci i po jejím proběhnutí zůstává stejné. Katalyzátor a reaktanty by z mikroskopického hlediska měly tvořit málo stabilní komplex, který se v dalším kroku rozpadá na produkty a regenerovaný katalyzátor. Katalýza je v dnešní době široce využívaná v průmyslu, ale najdeme ji i běžně v přírodě, např. v reakcích enzymů [50].

Katalyzátory mohou být klasifikovány podle jejich fyzikálního stavu, chemické povahy, nebo povahy reakcí, které katalyzují. Můžou to být pevné látky, kapaliny i

plyny. V heterogenní katalýze jsou katalyzátor a reaktanty v jiné fázi a heterogenní katalyzátory jsou obvykle pevné látky. Reakce se odehrává na povrchu katalyzátoru, např. při výrobě kyseliny sírové se využívá oxidace oxidu siřičitého urychlená katalyzátorem oxidem vanadičným na oxid sírový. Naproti tomu v homogenní katalýze se obvykle využívají plyny, kapaliny nebo rozpuštěné pevné látky v roztoku a katalyzátor s reaktanty jsou ve stejné fázi. Příkladem je reakce, při níž vzniká diethylether z ethanolu, která je katalyzována kyselinou sírovou, jedná se tedy o jasný příklad homogenní katalýzy v kapalné fázi. Nejvýznamnější příklady tohoto druhu katalýzy je možno nalézt v petrochemickém průmyslu [50, 51].

Můžeme rozlišovat pozitivní katalyzátory, které urychlují průběh chemické reakce, anebo naopak negativní katalyzátory neboli inhibitory, které snižují reakční rychlost, anebo úplně zastavují chemickou reakci, např. jako inhibitor oxidace siřičitanů mohou vystupovat alkoholy, nebo fenoly. Pokud produkt reakce působí jako katalyzátor, tak se tomu chemickému ději říká autokatalýza, příkladem je enantioselektivní adice diisopropylzinku na pyrimidin-5-karbaldehyd za vzniku alkynylu-5-pyrimidylalkanolu [51, 52].

2.7.1. Fotokatalýza

Slovo fotokatalýza by se dalo rozdělit na dvě samostatná slova, kdy foto odkazuje na fotony a katalýza je zase proces, který urychluje ustanovení rovnováhy reakce. Fotokatalýza je proces využívající světlo k aktivaci fotokatalyzátoru, a ten následně urychluje chemickou reakci. Nejčastěji probíhá na povrchu polovodičů, což jsou materiály mající hodnotu rezistivity mezi hodnotami izolátoru a vodiče [53]. Důležité je, aby takový fotokatalyzátor neměnil termodynamiku reakce, ale aby měnil pouze její kinetiku pomocí vytvoření nových reakčních cest absorpcí optické energie [54].

Jako první byl termín fotokatalýza použit v Německu A. Eibnerem roku 1911, tedy 76 let poté, co byl zaveden pojem katalýza. Německý chemik A. Eibner ho použil, když studoval vliv osvětlení ZnO na bělení berlínské modři. Přelomovým okamžikem v historii fotokatalýzy byl v době ropných šoků článek referující o elektrochemické fotolýze vody pomocí elektrody z oxidu titaničitého. Díky tomuto se stal oxid titaničitý jedním z nejdůležitějších fotoaktivních materiálů té doby [2]. Oxid titaničitý také dominoval po mnoho let ve výzkumu fotokatalytických vlastností, ovšem jeho

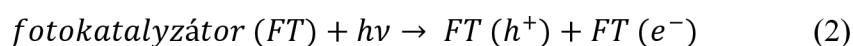
nevýhodami byly vysoká rychlost rekombinace fotogenerovaných nosičů náboje a velká šířka zakázaného pásu. Proto se za něj hledala alternativa, která by měla menší šířku zakázaného pásu a menší rychlost rekombinace párů elektron-díra a která by absorbovala ve viditelné oblasti [2, 55].

Dělení fotokatalýzy vychází ze základů katalytického rozdělení:

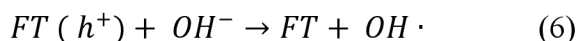
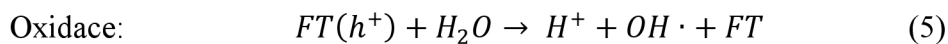
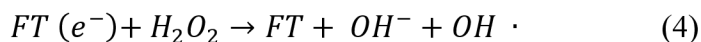
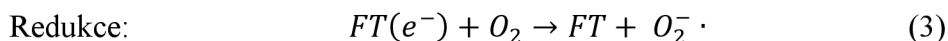
- a) Homogenní fotokatalýza – Když jsou reaktant s polovodičem ve stejném fázi, mluvíme o fotokatalýze homogenní. Katalyzátorem je zde nejčastěji redukováná forma kovu, např. ionty železnaté nebo manganaté mohou být typickým katalyzátorem.
- b) Heterogenní fotokatalýza – Pokud jsou reaktant a polovodič v rozdílných fázích, resp. všechny složky reakce, tak jde o heterogenní fotokatalýzu. Používá se hlavně oxid titaničitý, pak také oxid zinečnatý a další [53].

Kromě základního rozdělení existují i další typy fotokatalýzy, především podle materiálů, které se využívají v dané reakci. Ať už jde o molekulovou fotokatalýzu, polovodičovou anebo o tradiční fotovoltaické katalyzátory na bázi polovodičů, ale i nově vzniklé fotokatalyzátory z kvantových teček. Toto nové rozdělení má značné výhody, protože se dají snáze určit principy, které řídí absorpci světla a separaci náboje [54].

Při dopadu fotonu na povrch polovodiče je excitován elektron z valenčního pásu (pás s nejvyšší energií, ve kterém jsou elektrony běžně přítomny) do vodivostního, tedy do pásu s nejnižší energií, který není zaplněn elektrony pevně vázanými k jádru. K této excitaci dochází díky absorpci fotonu, který má energii rovnu nebo vyšší, než je energie zakázaného pásu polovodiče. Zakázaný pás polovodiče je pás charakterizující rozdíl energií mezi vodivostním a valenčním pásem. Rozdíl energií mezi vodivostním a valenčním pásem musí být mezi 1-3 eV v závislosti na druhu polovodiče [53, 56]. Při přechodu elektronu vzniká volné místo ve valenčním pásu, tzv. díra, a tím pádem vznikne pár elektron-díra. Tento pár se dostane na povrch polovodiče, kde se excitované elektrony chovají jako redukční činidla pro akceptor (3), nebo se díry spojí s elektronem a dojde k oxidaci donorové molekuly [57]. Absorpce světelného záření probíhá podle rovnice (2) níže:

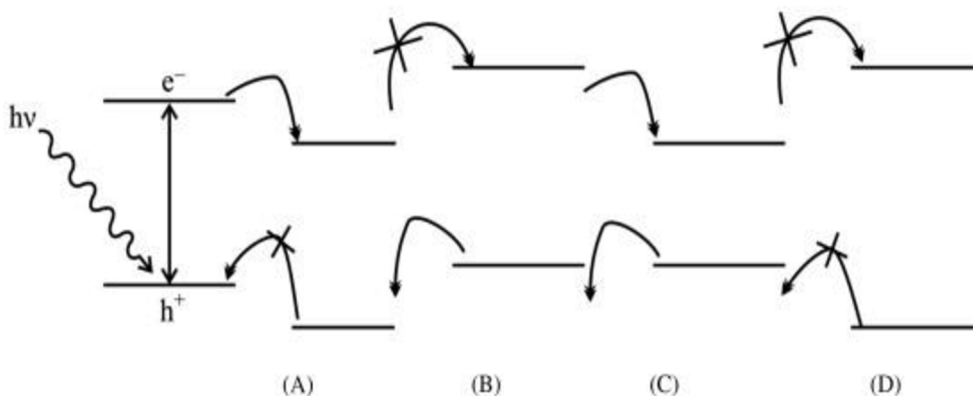


V rovnicích níže jsou příklady redukce ve vodivostním pásu (3,4) i oxidací ve valenčním pásu (5,6).



Probíhají taky vedlejší reakce, při nichž vzniká, např. peroxid vodíku [51].

Při interakci substrátu a polovodiče může dojít ke 4 možným dějům v závislosti na polohách valenčního a vodivostního pásu a na redoxních hladinách. V prvním případě dojde k redukci substrátu, kdy je redoxní hladina substrátu níže než hladina vodivostního pásu polovodiče, nebo v druhém se zoxiduje substrát, protože redoxní hladina substrátu je vyšší než hladina valenčního pásu polovodiče. Dalšími dvěma možnostmi jsou oxidace a redukce zároveň, a to v případě, když je redoxní hladina substrátu nižší než hladina vodivostního pásu a vyšší než hladina valenčního pásu, nebo naopak neproběhne ani jedna z reakcí, pokud je redoxní hladina substrátu výše než vodivostní pás a níže než valenční pás (Obr. 9) [53].



Obr. 9 Různé možnosti reakce: A) Redukce, B) Oxidace, C) Redoxní reakce, D) Žádná reakce [53]

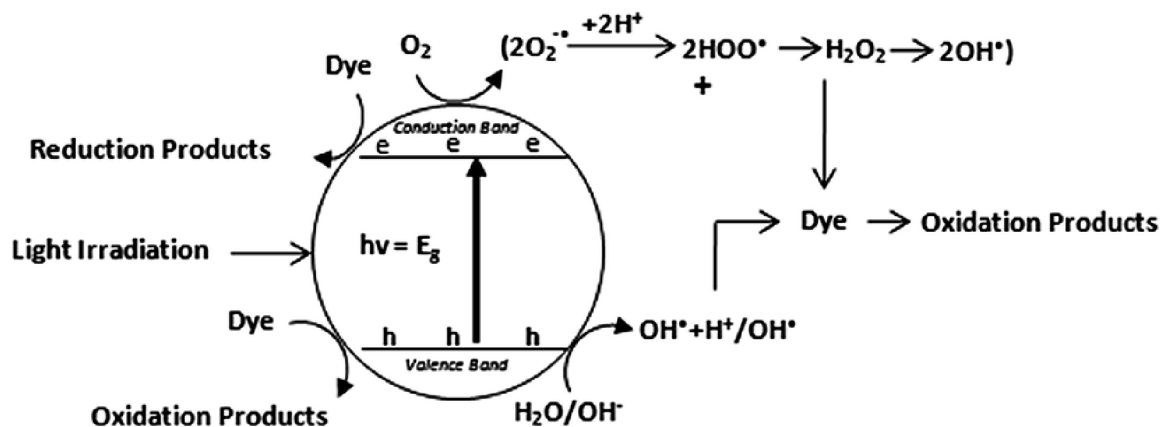
Pokud jde o degradaci organických polutantů pomocí polovodičové fotokatalýzy, tak je obecně známo, že má celkem pět základních kroků. Prvním krokem je přenos organického polutantu pomocí difuze z roztoku na povrch polovodiče. V druhém kroku dochází k adsorpci polutantu na povrchu polovodiče, a zároveň k excitaci polovodiče. Ve třetím kroku pozorujeme degradaci polutantu způsobenou oxidovanou

molekulou. Následně dochází k desorpci produktů z povrchu fotokatalyzátoru. Posledním krokem je difuze do roztoku. Důležité je zmínit, že celý proces degradace kineticky závisí na nejpomalejším kroku [55].

Fotokatalyzátory mohou být využity jako zásobárny energie, jako čističe vzduchu nebo mohou být použity k odstranění, či eliminaci kontaminantů z odpadních vod [2].

2.7.1.1. Fotokatalytické využití katalyzátoru

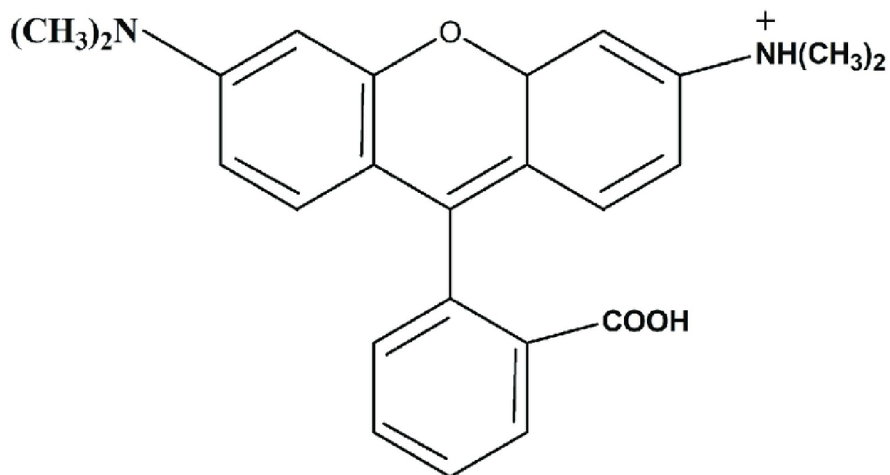
Důležitou vlastností katalyzátorů je fotodegradace určitých látek. Příkladem odbourávaných látek jsou organická barviva používající se např. v textilním průmyslu. Ty se dostanou do odpadních vod a odtud mohou doputovat ke zdroji vody, jehož kvalitu mohou poškodit. Dále jsou některá barviva vysoce toxická a biologicky nerozložitelná. Proto se využívá fotodegradace barviva pomocí fotokatalytického systému, čímž dojde k jeho odbourání. Fotokatalytická reakce zahrnuje heterogenní katalýzu, v které polovodičový fotokatalyzátor absorbuje sluneční světlo, aby degradoval organické polutanty, ať už vodního prostředí anebo i atmosférického (Obr. 10). K důležitým parametrům pro odbourání barviv, a i jiných látek se řadí jejich koncentrace, reakční teplota, intenzita ozáření a pH roztoku [58].



Obr. 10 Princip fotokatalýzy pro rozklad barviv [60]

Mezi barviva patří RhB (Obr. 11), methylenová modř, thymolová modř a mnohá další. RhB je kationtové xantenové barvivo s růžovým zbarvením a silnou fluorescencí oranžové barvy, která má maximální vlnovou délku $\lambda_{\max} = 586$ nm. Rhodamin spolu s methylenovou modří a methyloranží umožňují odhadnout fotokatalytickou aktivitu různých materiálů. Nejedná se sice o velmi fotostabilní barviva, ale vzhledem k tomu, že jsou jasně zbarvené, tak se jejich transformace dá dobře sledovat pomocí UV-VIS

spektroskopie. Když se RhB ozařuje viditelným světlem za přítomnosti fotokatalyzátoru dochází nejdříve k N-deethylaci, což zahrnuje oddělení ethylových skupin od dusíkových atomů aminů, a následně vzniká Rhodamin-110, který má silnou zelenou fluorescenci. Oddělení ethylových skupin má za následek hypsochromní posun absorpčního a emisního maxima. Může se také ale stát, že fotokatalyzátor není senzibilován viditelným světlem, ale je excitován a RhB podléhá neselektivní oxidaci generovanými reaktivními formami kyslíku, a to vede k rozkladu chromoforu [59].



Obr. 11 Struktura RhB [61]

3. Experimentální část

3.1. Chemikálie

Tab. I Seznam chemikálií s uvedeným výrobcem a čistotou

Chemikálie	Výrobce	Čistota	Poznámky
Grafit	Aldrich Chemistry	pro syntézu	prášek
Kyselina sírová	Lachner	≥ 96%	
Dusičnan sodný	Penta	≥ 99,5%	
Manganistan draselný	Lachner	≥ 99,5%	
Peroxid vodíku	Penta	35%	
Tetrahydridoboritan sodný	Sigma Aldrich	≥ 98,0%	prášek
Rhodamin B	Sigma Aldrich	≥ 95%	
Kyselina kyanurová	Sigma Aldrich	pro syntézu	
L-glutathion	Sigma Aldrich	≥ 98%	
Melamin	Sigma Aldrich	99 %	

3.2. Přístrojové vybavení

Tab. II Přístrojové vybavení spolu se zemí původu

Název přístroje	Typ přístroje (značka)	Země původu
Analytické váhy	KERN 770 (Kern)	Německo
Předvážky	GmbH D-72336 (Kern)	Německo
Vakuová sušárna	Memmert VO400 (Thermo Fisher Scientific)	Spojené státy americké
Fotoreaktor	Photocube™ (ThalesNano)	Maďarsko
Centrifuga	Centrifuge 5702 (Eppendorf)	Německo
Spektrofotometr	Specord S600 (Analytik Jena)	Německo
SEM	SEM JSM-7900F (Jeol)	Japonsko
TEM	JEOL TEM 2010F (Jeol)	Japonsko
FT-IR	Nicolet™ iS50 ATR (Thermo Fisher Scientific)	Spojené státy americké
Malá centrifuga	Combi-Spin FVL-2400N (Biosan)	Litva
Automatické pipety	Finnpipette F1 (Thermo Fisher Scientific)	Spojené státy americké

3.3. Pomůcky

- Plastové a skleněné laboratorní nádoby
- Spotřební laboratorní materiály
- Autokláv
- Míchadla

- Automatické pipety (Eppendorf) se špičkami
- Rukavice

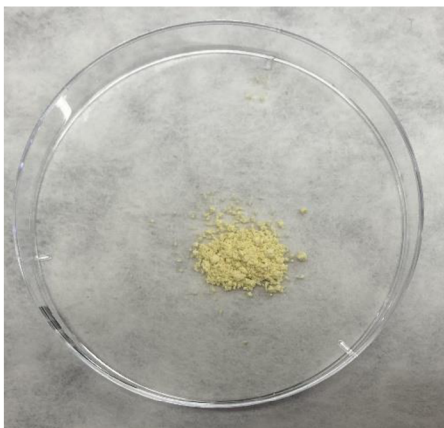
3.4. Pracovní postupy

3.4.1. Příprava redukovaného grafen oxidu

Byl navážen 1 g grafitu, 0,5 g NaNO_3 a 3 g KMnO_4 . Následně bylo odměřeno 23 ml H_2SO_4 . Grafit byl společně s NaNO_3 míchán na míchačce, která byla umístěna v ledu a k tomuto byla přilévána H_2SO_4 . Po přidání veškerého množství H_2SO_4 byl pomalu přisypáván KMnO_4 . Tato směs byla umístěna do olejové lázně, která byla zahřátá na 35 °C a směs zde při této teplotě zůstala po dobu 35 minut. Dalším krokem bylo přidání 40 ml vody, která byla přidávána velmi pomalu a po přidání byla směs zahřívána na 98 °C po dobu 15 minut. Dále byla kádinka se směsí zchlazena ve vodě na laboratorní teplotu. Poté byla znovu přidána voda, tentokrát 140 ml a 1 ml H_2O_2 (30% roztok). Výsledná směs byla 4krát zcentrifugována s vodou při 3500 otáčkách po dobu 4 minut. Následně bylo vyzkoušeno pH pomocí indikátorových papírků, jestli se rovná 7, a nakonec byla směs promyta ethanolem a vysušena ve vakuové sušárně.

3.4.2. Příprava grafitického nitridu uhlíku (gCN)

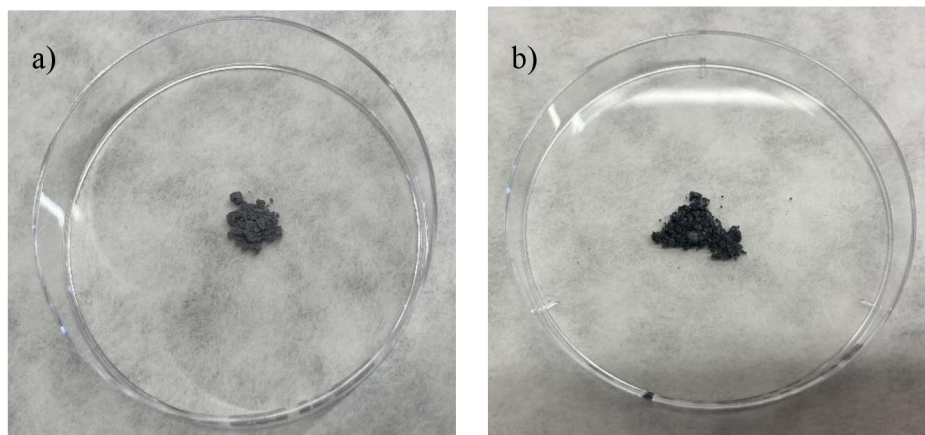
Nejdříve bylo naváženo 5 g melaminu, který byl umístěn v tavícím kelímku do muflové pece. Pec byla temperována v režimu 180 °C za hodinu a při dosažení teploty 550 °C byl vzorek ponechán při této teplotě po dobu 4 hodin. Po vychladnutí vznikl nitrid uhlíku v grafitické formě žluté barvy (Obr. 12), který byl dále zpracován.



Obr. 12 gCN

3.4.3. Příprava kompozitu redukováného grafen oxidu a grafitického nitridu uhlíku s dopací síry a sodíku (Na, S-gCN/rGO)

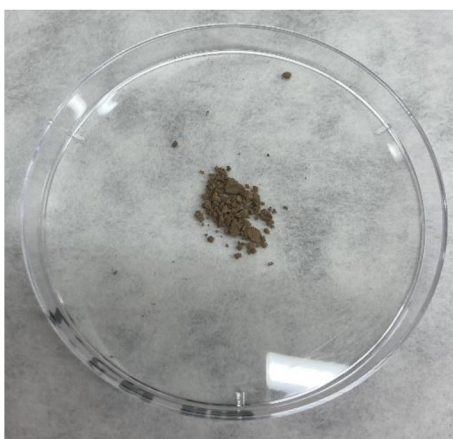
Na začátku bylo smícháno 600 mg gCN a 150 ml destilované vody. K nim bylo přidáno 15 mg GO. Následně bylo za stálého míchání přidáváno 6 g thiomocoviny a tato směs byla míchána půl hodiny. Vytvořená směs byla dána do autoklávu a byla zahřívána po dobu 12 hodin při teplotě 180 °C (jako vedlejší produkt vznikal sulfan). Po ochlazení autoklávu na laboratorní teplotu byla směs vyjmuta a zcentrifugována. Centrifugace byla provedena celkem třikrát, dvakrát s vodou a jednou s ethanolem při 3500 otáčkách po dobu 4 minut. Zcentrifugovaný produkt byl přes noc ponechán k vysušení za teploty 60 °C. Vznikl šedý práškový kompozit (S-gCN/rGO) (Obr. 13a), který byl následně použit při přípravě výsledného produktu. Kompozit o hmotnosti 100 mg byl smíchán s 1 g NaBH₄ a s 25 ml destilované vody. Směs byla míchána 48 hodin při teplotě 50 °C, a následně byla zcentrifugována 4krát (2krát s vodou a 2krát s ethanolem) při stejných otáčkách a čase jako předtím. Následně byla tato směs vysušena a vznikl výsledný produkt černé barvy, který se dá označit jako Na, S-gCN/rGO (Obr. 13b).



Obr. 13 a) S-gCN/rGO; b) Na, S-gCN/rGO

3.4.4. Příprava grafitického nitridu uhlíku s L-glutathionem (gCN-L-GI)

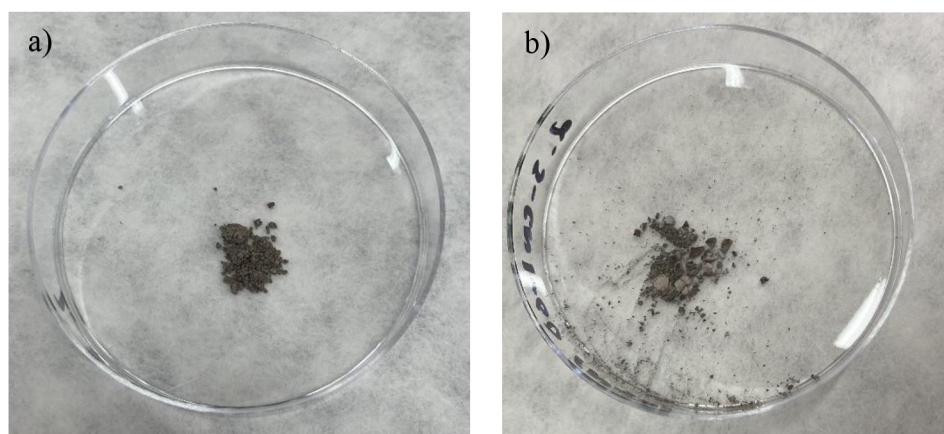
Melamin byl temperován na teplotu 550 °C v muflové peci po dobu 2 hodin. Následně bylo rozpuštěno 0,6375 g L-GI v 25 ml DMSO, a taky bylo rozpuštěno 0,625 g melaminu v 12,5 ml DMSO. Toto bylo mícháno za laboratorní teploty po dobu 10 minut, a následně to bylo zcentrifugováno dvakrát s vodou a jednou s ethanolem po dobu 4 minut a při 3000 otáčkách. Vzniklý produkt byl vysušen za teploty 60 °C po dobu 24 hodin. Následně byl pečen v peci při 450 °C po dobu 4 hodin s ohříváním 5 °C/min. Vznikla hnědá sloučenina označená jako gCN-L-GI (Obr. 14).



Obr. 14 gCN-L-GI

3.4.5. Příprava kompozitu redukováného grafenu oxidu a grafitického nitridu uhlíku s L-glutathionem s dopací síry a sodíku (Na, S-gCN-L-Gl/rGO)

Bylo smícháno 200 mg gCN-L-Gl s 5 mg GO a s 50 ml destilované vody. Následně byly přidávány 2 g thiomocoviny po dobu půl hodiny za stálého míchání. Směs byla dána do autoklávu a byla zahřívána při teplotě 180 °C po dobu 12 hodin. Potom byla směs zcentrifugována dvakrát s vodou a jednou s ethanolem pokaždé po dobu 4 minut a při 3500 otáčkách. Směs byla vysušena při teplotě 60 °C. Vznikl šedý prášek nazývaný jako kompozit (S-gCN-L-Gl/rGO), který byl použit pro další syntézu (Obr. 15a). Kompozit o hmotnosti 20 mg byl smíchán s 0,2 g NaBH₄ a s 5 ml destilované vody. Směs byla míchána při 50 °C po dobu 48 hodin. Následně byla směs centrifugována 2krát s vodou, 2krát s ethanolem a byla vysušena při 60 °C. Výsledný produkt měl šedou barvu a dal by se označit jako Na, S-gCN-L-Gl/rGO (Obr. 15b).

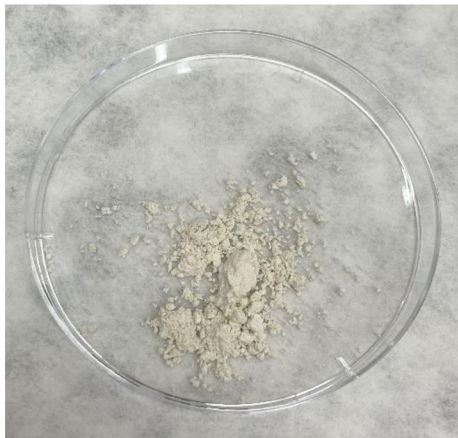


Obr. 15 a) S-gCN-L-Gl/rGO; b) Na, S-gCN-L-Gl/rGO

3.4.6. Příprava grafitického nitridu uhlíku s kyanurovou kyselinou (gCN-CAC)

Grafitický nitrid uhlíku s kyanurovou kyselinou neboli gCN-CAC byl vytvořen z melaminu a CAC následujícím postupem. Bylo zahříváno 5 g melaminu při teplotě 550 °C v muflové peci po dobu 2 hodin. Následně bylo rozpuštěno 0,78 g CAC v 31 ml DMSO, a taky bylo rozpuštěno 0,77 g melaminu v 15 ml DMSO. To bylo mícháno za laboratorní teploty po dobu 10 minut a následně centrifugováno dvakrát

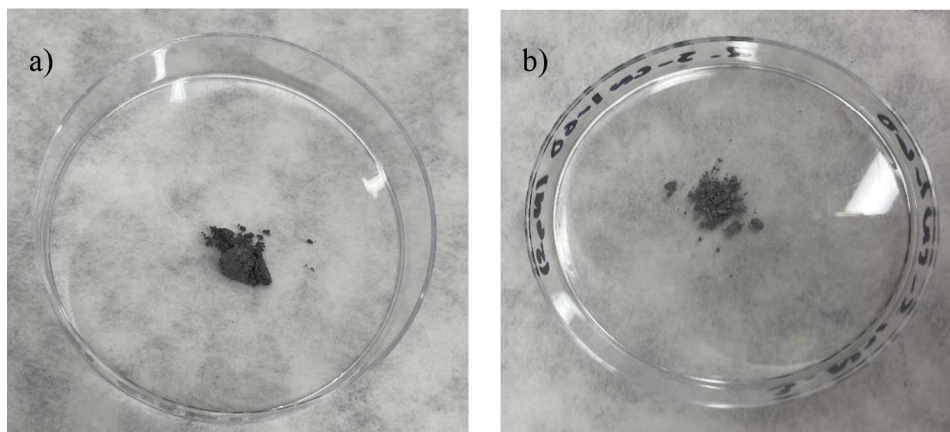
s vodou a s jednou ethanolom (4 minuty, 3500 otáček). Vzniklý produkt byl vysušen za teploty 60 °C po dobu 24 hodin. Produkt byl umístěn v peci při 450 °C po dobu 4 hodin s rychlostí ohřívání 5 °C/min. Po upečení vznikl gCN-CAC bílé barvy (Obr. 16).



Obr. 16 gCN-CAC

3.4.7. Příprava kompozitu redukováného grafenu oxidu a grafitického nitridu uhlíku s kyanurovou kyselinou s dopací síry a sodíku (Na, S-gCN-CAC/rGO)

Na začátku bylo smícháno 200 mg gCN-CAC a 50 ml destilované vody. K nim bylo přidáno 5 mg GO. Následně byly za stálého míchání přidány 2 g thiomočoviny a výsledná směs byla míchána půl hodiny. Vytvořená směs byla dána do autoklávu a byla zahřívána po dobu 12 hodin při teplotě 180 °C (jako vedlejší produkt vzniká sulfan). Po ochlazení autoklávu na laboratorní teplotu byla směs vyjmuta a zcentrifugována. Centrifugace byla provedena celkem třikrát, dvakrát s vodou a jednou s ethanolom při 3500 otáčkách po dobu 4 minut. Zcentrifugovaný produkt byl přes noc ponechán k vysušení při teplotě 60 °C. Vznikla tmavě šedá práškovitá sloučenina, kompozit (S-gCN-CAC/rGO), který byl následně použit při přípravě výsledného produktu (Obr. 17a). Kompozit o hmotnosti 40 mg byl smíchán s 0,4 g NaBH₄ a 10 ml destilované vody. Směs byla míchána 48 hodin při teplotě 50 °C, a následně byla zcentrifugována 2krát s vodou a 2krát s ethanolom při stejných otáčkách a čase jako předtím. Následně byla tato směs vysušena, zase při 60 °C a vznikl výsledný produkt šedé barvy, který by se dal označit jako Na, S-gCN-CAC/rGO (Obr. 17b).



Obr. 17 a) S-gCN-CAC/rGO; b) Na, S-gCN-CAC/rGO

3.4.8. Fotokatalytické experimenty

Byla sledována modelová fotodegradace barviva RhB. V rámci optimalizace byla jako první zkoušena fotodegradace roztoku RhB o koncentraci 20 mg/l. Jako materiál byl použit Na, S-gCN-CAC/rGO v různých množstvích (5, 10, 15, 20 mg). Vzorky byly umístěny do vialek určených k fotokatalýze a do nich bylo napipetováno 15 ml roztoku RhB. Do směsi vzorku s roztokem Rhodaminu bylo vloženo míchadlo a směs byla vložena do fotoreaktoru, kde byla míchána bez přístupu světla po dobu 30 minut, aby bylo zajištěno, že byla ustanovena absorpčně-desorpční rovnováha mezi polutantem a fotokatalyzátorem. Následně bylo zapnuto LED „bílé“ světlo ve fotoreaktoru a byly prováděny odběry v pravidelných časových intervalech o objemu 500 μ l (po 5, 15, 30, 60 minutách). Bezprostředně po odebrání byly vzorky zcentrifugovány a bylo z nich odebráno 310 μ l pro analýzu. Tento objem byl převeden do kyvety, naředěn destilovanou vodou na objem 2 ml a bylo změřeno absorpční spektrum.

Po prvotní optimalizaci byly experimenty s RhB navoleny na koncentraci 10 mg/l a vzorky fotokatalyzátorů měly vždy 20 mg. Průběh prováděného experimentu byl stejný, pouze odběr vzorků byl navýšen 1,5x a také byla navýšena doba prováděného experimentu.

Všechny experimenty byly prováděny při laboratorní teplotě.

4. Vyhodnocení a diskuze

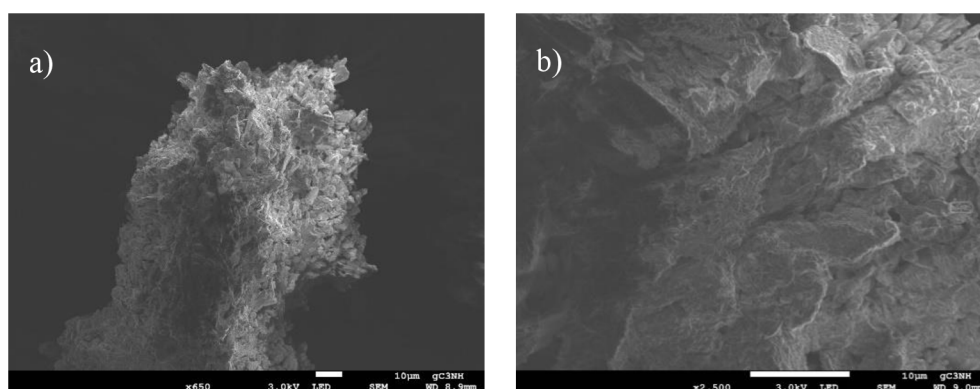
Vzorky byly charakterizovány pomocí SEM, která poskytla informace o topografii jednotlivých vzorků. Dále metodou TEM, která umožňuje zobrazení a měření chemických vlastností, struktury na povrchu i uvnitř vzorků. Další důležitou charakterizační metodou byla EDS spektroskopie, která nám ukázala, jaké prvky se nacházejí ve vzorcích a také jejich relativní množství. Jednou z dalších charakterizačních technik bylo ATR FT-IR, které nám poskytuje infračervená spektra povrchů materiálů. Poslední z charakterizačních technik použitých v této práci byla UV-VIS spektrometrie, která se využívala k měření absorbance jednotlivých roztoků RhB.

4.1. Analýza vzorků

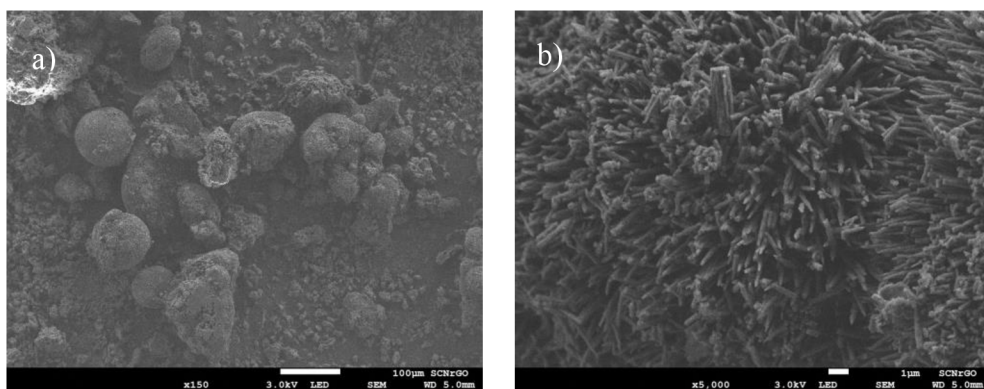
4.1.1. Elektronové mikroskopie

4.1.1.1. Skenovací elektronová mikroskopie

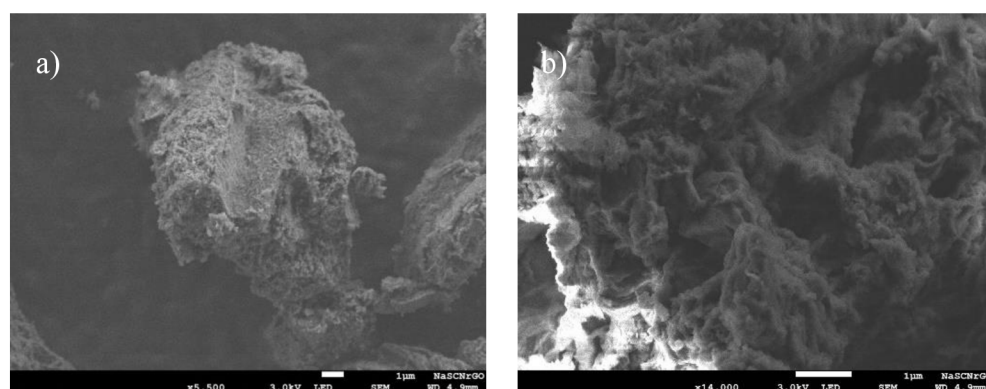
Skenovací elektronová mikroskopie se využívá ke zkoumání topografie materiálů. Měření bylo provedeno na vzorcích gCN; S-gCN/rGO; Na, S-gCN/rGO; gCN-L-Gl; S-gCN-L-Gl/rGO; Na, S-gCN-L-Gl/rGO; gCN-CAC, S-gCN-CAC/rGO; Na, S-gCN-CAC/rGO. Snímky byly pořízeny s přiblížením 150krát až 25000krát a jsou na obrázcích 18 až 26 (přiblížení a měřítko je vždy na obrázku).



Obr. 18 SEM snímky gCN a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu

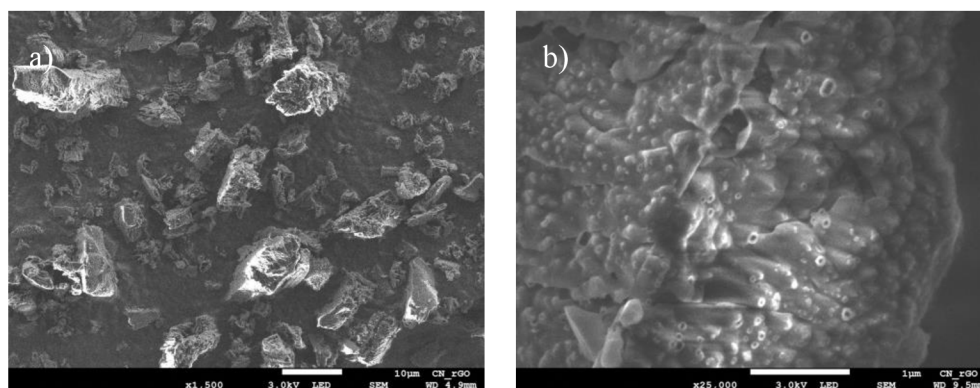


Obr. 19 SEM snímky S-gCN/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu

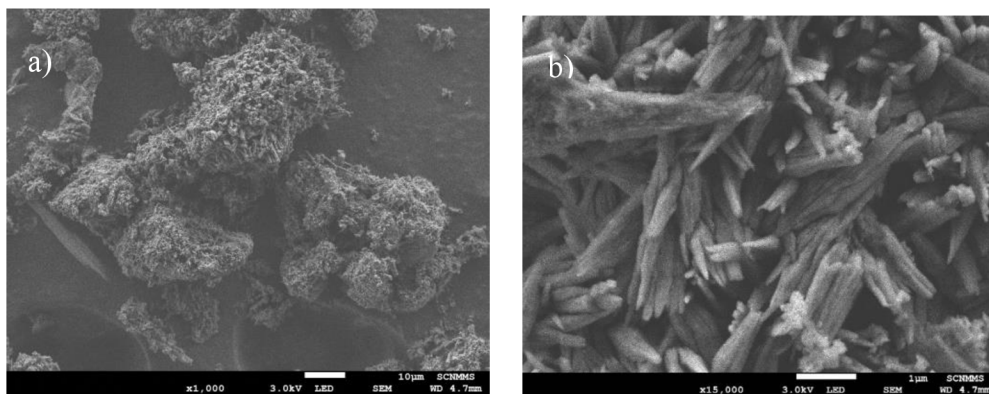


Obr. 20 SEM snímky Na, S-gCN/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu

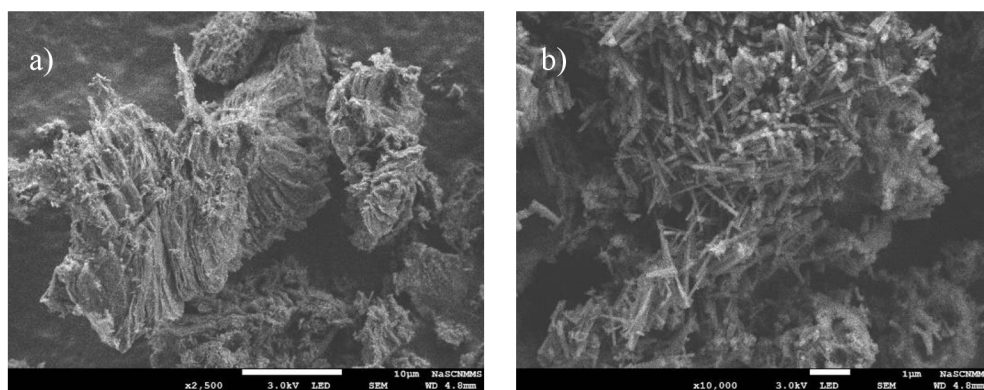
Na Obr. 18 vidíme čistý gCN své standardní vrstevnaté morfologie. Po přidání síry a GO se změní povrch a jednotlivé kuličkovité tvary mají pórovitý povrch v trubkovitém uspořádání (Obr. 19). V případě dodatečné dopace sodíkem (Obr. 20) se materiál strukturně změnil. Dalo by se říci, že se strukturně podobá samotnému nitridu uhlíku. Tento efekt výrazně ovlivnil fotokatalytické výsledky.



Obr. 21 SEM snímky gCN-L-GI a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu

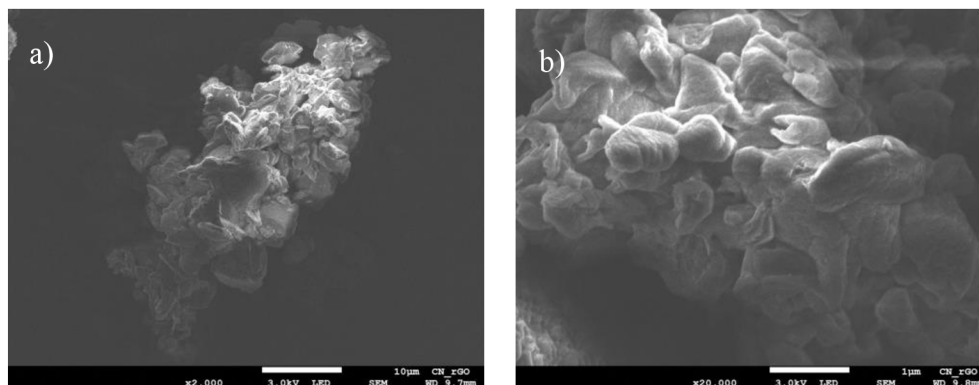


Obr. 22 SEM snímky S-gCN-L-Gl/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu

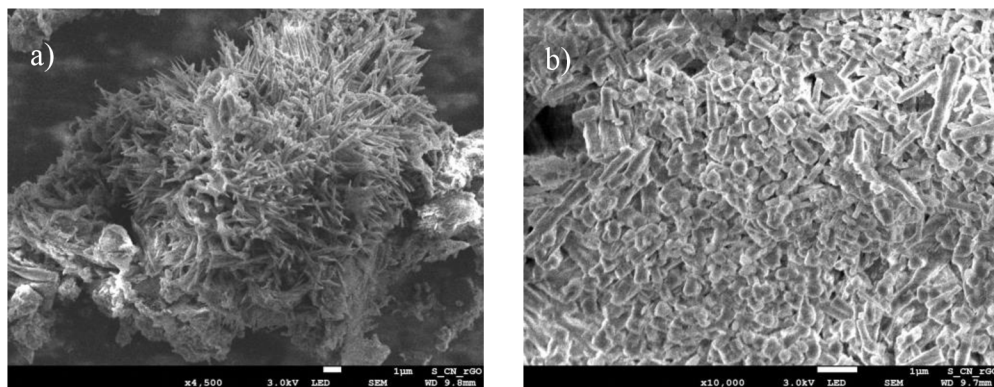


Obr. 23 SEM snímky Na, S-gCN-L-Gl/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu

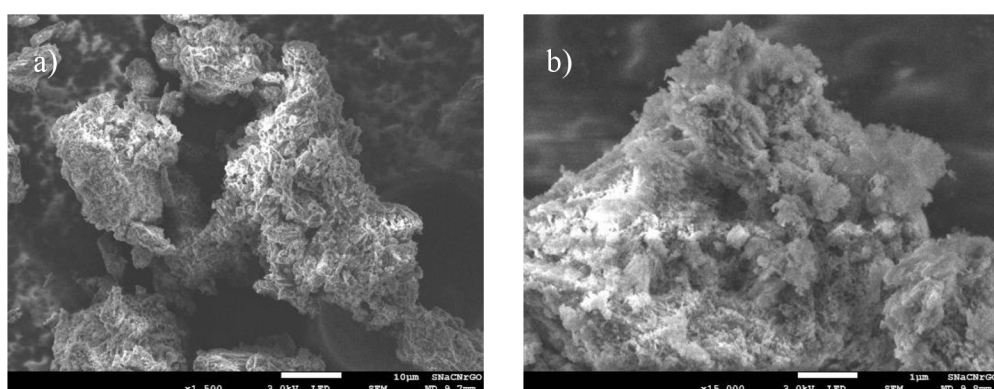
Na rozdíl od gCN má samotný substrát gCN-L-Gl tyčinkovitý povrch (Obr. 21). Tyčinky obsahují díрку uprostřed. Po přidání síry a sodíku se tyčinkovitá struktura ještě zvýrazní (Obr. 22 a 23). L-Gl jako prekurzor se zde jeví jako vhodnější z hlediska zachování strukturální uspořádání. Ovšem použitý postup vede ke vzniku klasických kulovitých HMS.



Obr. 24 SEM snímky gCN-CAC a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu



Obr. 25 SEM snímky S-gCN-CAC/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu



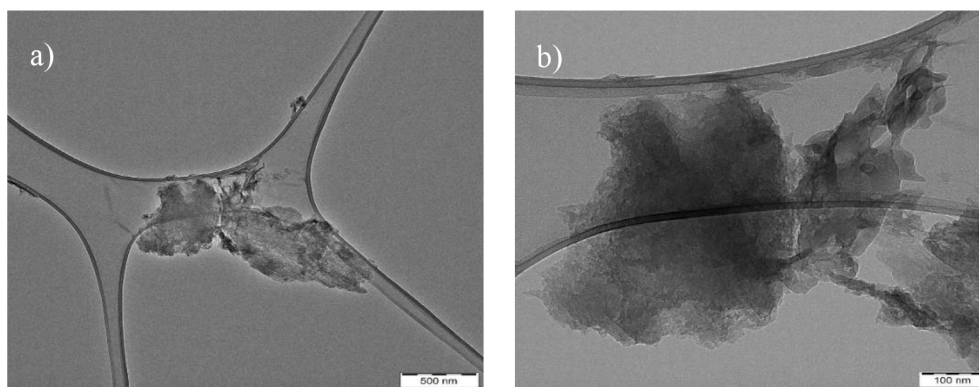
Obr. 26 SEM snímky Na, S-gCN-CAC/rGO a) snímek přiblížený; b) snímek povrchu

Na Obr. 24-26 jsou viditelné změny oproti předchozím dvěma materiálům (gCN a gCN-L-GI). Tyčinkovitá struktura se rozložila a vytvořil se více homogenní povrch spíše granulovitého uspořádání. Nejvýraznější změna je v případě dopace sírou (Obr. 25).

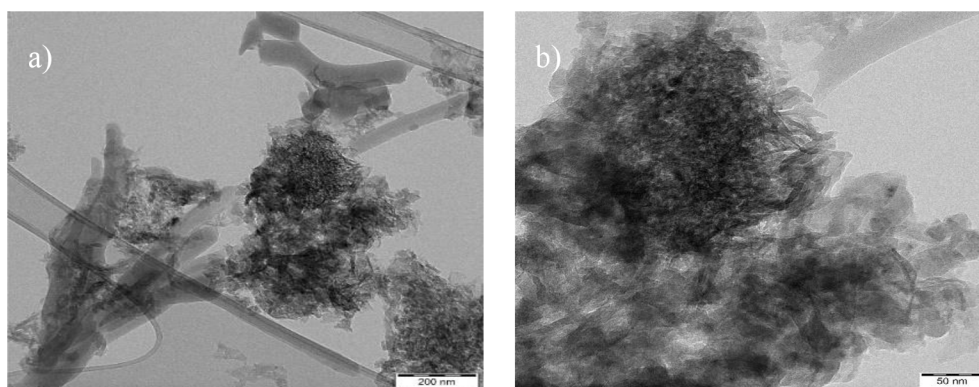
Obecně lze říci, že postupná modifikace (dopování) materiálu vede ke změně morfologie a strukturního uspořádání s vlivem na fotokatalytické výsledky (viz. kapitola 4.2.)

4.1.1.2. Transmisní elektronová mikroskopie

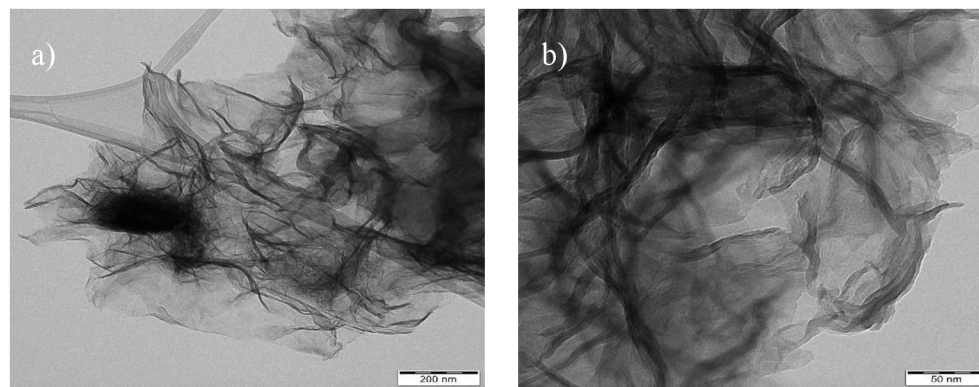
Transmisní elektronová mikroskopie se využívá ke zkoumání povrchu vzorků a detailnější vnitřní struktury. Měření bylo provedeno na vzorcích S-gCN/rGO, gCN-L-GI a gCN-CAC. Snímky jsou na Obr. 27-29 (měřítko je vždy na obrázku).



Obr. 27 TEM snímky S-gCN/rGO a) vzdálenější, b) přiblížené



Obr. 28 TEM snímky gCN-L-GI a) vzdálenější, b) přiblížené

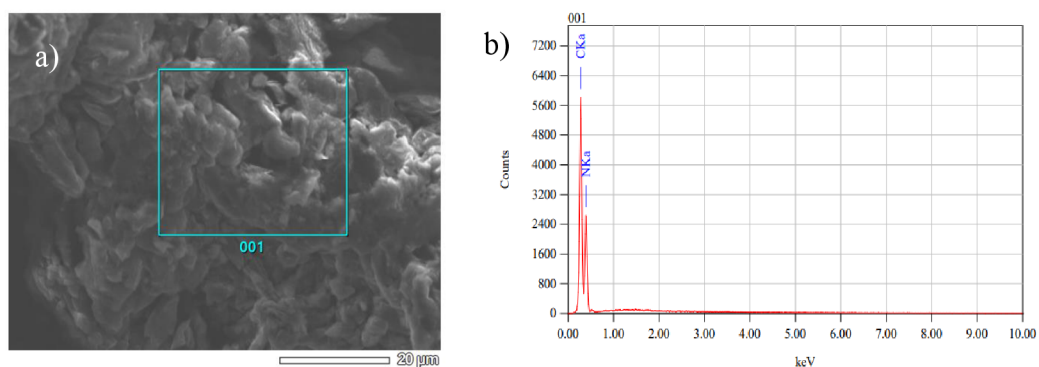


Obr. 29 TEM snímky g-CN a) vzdálenější, b) přiblížené

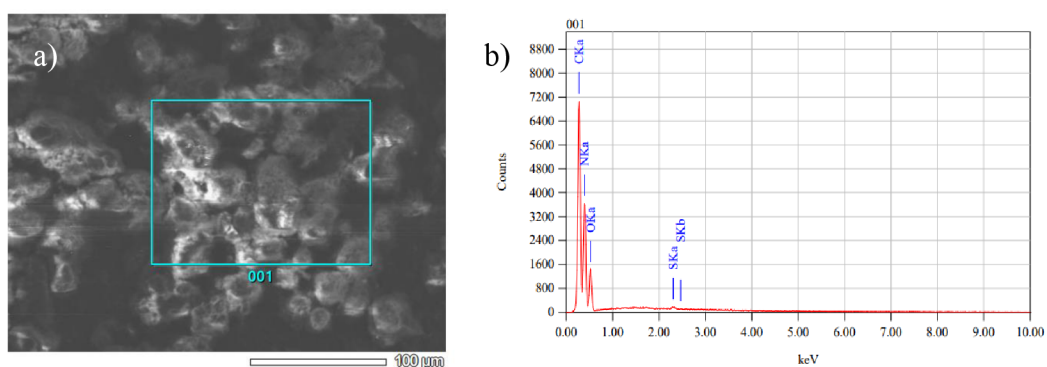
Pro ukázkou byly vybrány snímky různých morfologií připravených kompozitů. Jejich popis byl naznačen u snímků SEM, ovšem TEM zvýraznila jejich strukturní rozlišnosti. V případě kompozitů na Obr. 27 a 28 můžeme pozorovat spojení dvou struktur CN a GO. Obr. 29 odpovídá grafitické struktuře g-CN.

4.1.2. EDS charakterizace

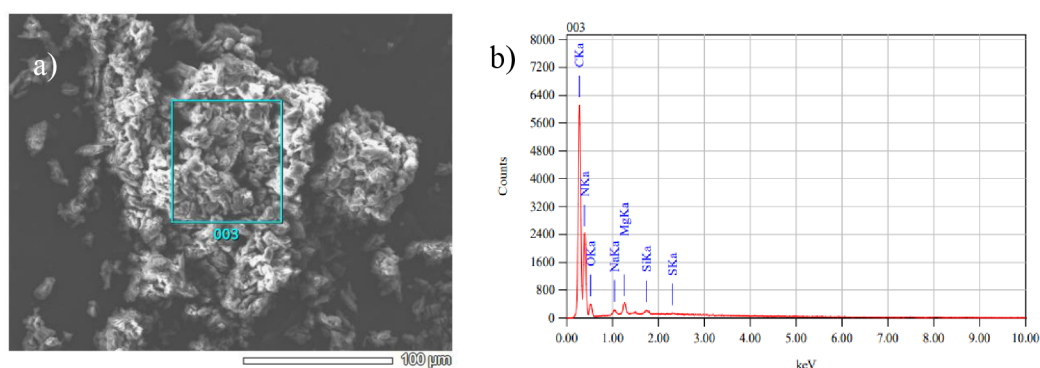
Pomocí EDS charakterizace jsme schopni detekovat prvkové zastoupení ve vzorcích. Tato charakterizační technika bývá nejčastěji spojena s mikroskopickými metodami, konkrétně SEM v našem případě (Obr. 30-38).



Obr. 30 a) EDS snímek gCN, b) EDS charakterizace gCN



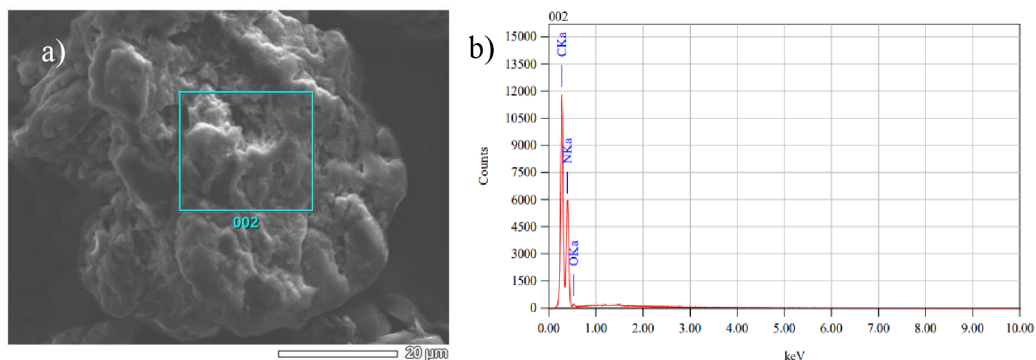
Obr. 31 a) EDS snímek S-gCN/rGO, b) EDS charakterizace S-gCN/rGO



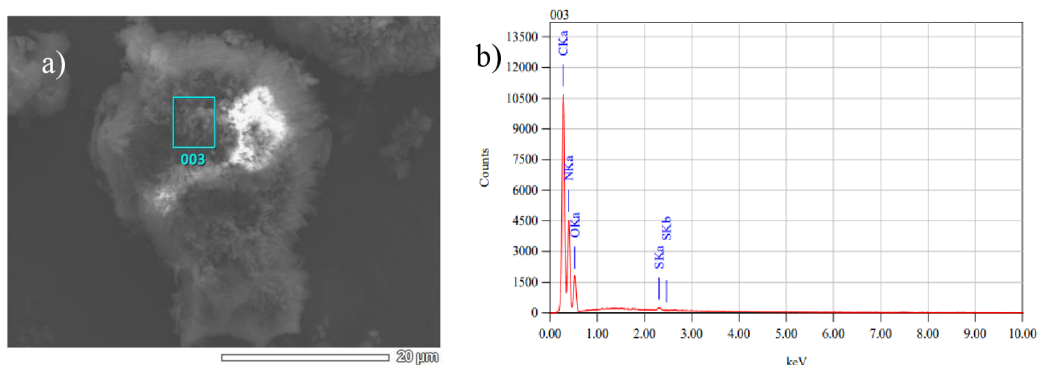
Obr. 32 a) EDS snímek Na, S-gCN/rGO, b) EDS charakterizace Na, S-gCN/rGO

Z výše uvedených spekter plyne, že gCN obsahuje pouze uhlík a dusík (Obr. 30b), zatímco S-gCN/rGO (Obr. 31b) obsahuje i kyslík a síru, což značí přidání GO. Po dopování sodíkem dochází nejspíš i k částečnému znečištění produktu a mimo kyslík, dusík, síru, uhlík a sodík obsahuje i hořčík (Obr. 32b). Tento jev se projevil

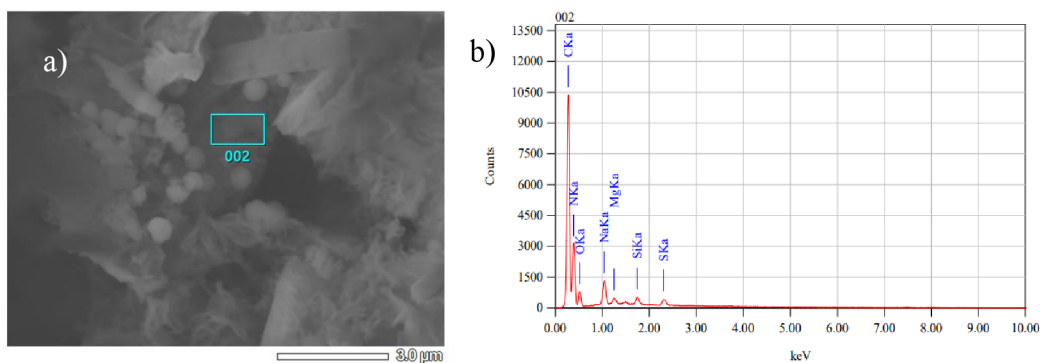
i u dalších příprav pomocí jiných prekurzorů, z tohoto důvodu jsme to přiřadili ke kontaminaci křemíkem a hořčíkem během dopace.



Obr. 33 a) EDS snímek gCN-L-Gl, b) EDS charakterizace gCN-L-Gl

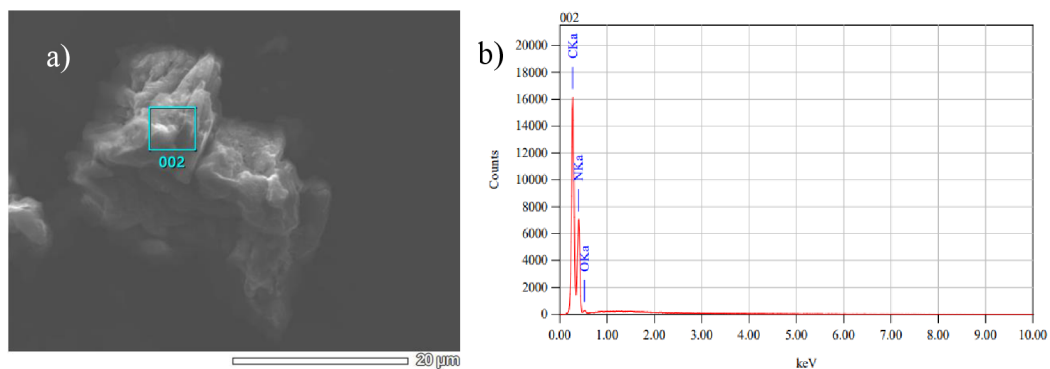


Obr. 34 a) EDS snímek S-gCN-L-Gl/rGO, b) EDS charakterizace S-gCN-L-Gl/rGO

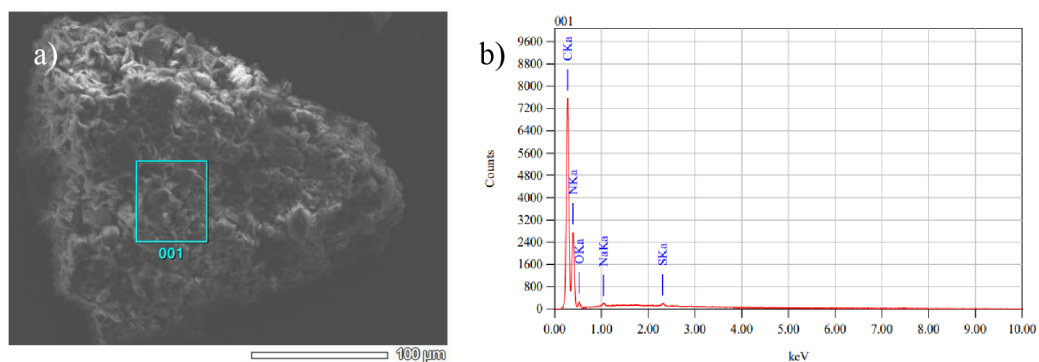


Obr. 35 a) EDS snímek Na, S-gCN-L-Gl/rGO, b) EDS charakterizace Na, S-gCN-L-Gl/rGO

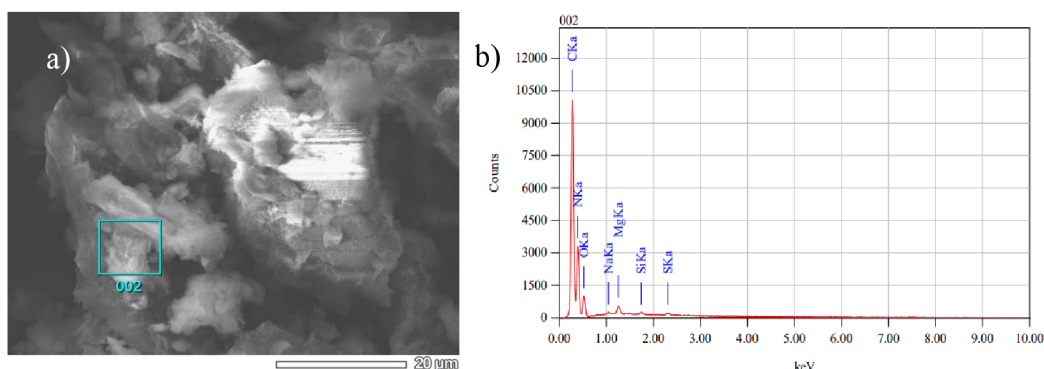
Materiály obsahující L-Gl obsahují kyslík už v gCN-L-Gl, jelikož L-Gl se liší svojí strukturou od melaminu, který je prekurzorem klasické přípravy CN (Obr. 33b). S-gCN-L-Gl/rGO obsahuje mimo prvky obsažené v gCN-L-Gl i síru (Obr. 34b). Po dopování sodíkem došlo opět ke zmiňovanému znečištění a mimo sodík obsahuje produkt i hořčík a křemík (Obr. 35b).



Obr. 36 a) EDS snímek gCN-CAC, b) EDS charakterizace gCN-CAC



Obr. 37 a) EDS snímek S-gCN-CAC/rGO, b) EDS charakterizace S-gCN-CAC/rGO



Obr. 38 a) EDS snímek Na, S-gCN-CAC/rGO, b) EDS charakterizace Na, S-gCN-CAC/rGO

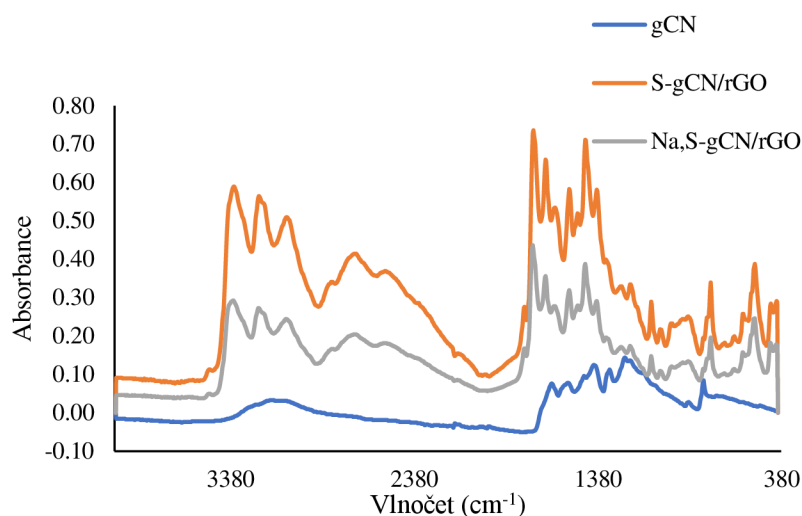
CN-CAC v grafitické formě obsahoval pouze kyslík, uhlík a dusík (Obr. 36b). EDS spektrum bylo měřeno i po přidání síry (Obr. 37b). Poslední materiál byl opět kontaminován hořčíkem a křemíkem (Obr. 38b).

Zajímavé jsou obsahy jiných prvků, které se nacházejí převážně v sloučeninách dopovaných sodíkem (popř. sírou). Jako nejvíce pravděpodobné vysvětlení výskytu jiných prvků než sodíku, síry, dusíku, uhlíku a kyslíku se nabízí, že byly použity autoklávy, ve kterých zůstaly zbytky jiných prvků po předchozích syntézách

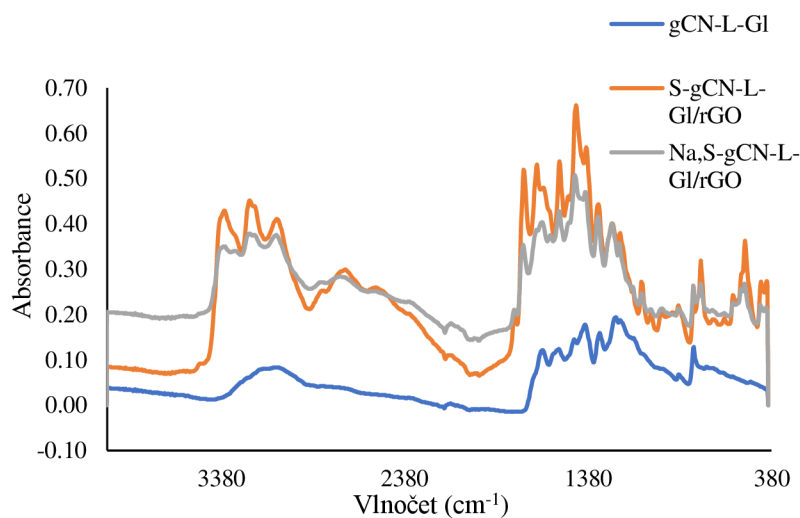
a znečistily tak vzorek. Výskyt křemíku ve vzorcích by také mohl být způsoben uvolněním z laboratorního skla při odpařování vzorku.

4.1.3. ATR FT-IR

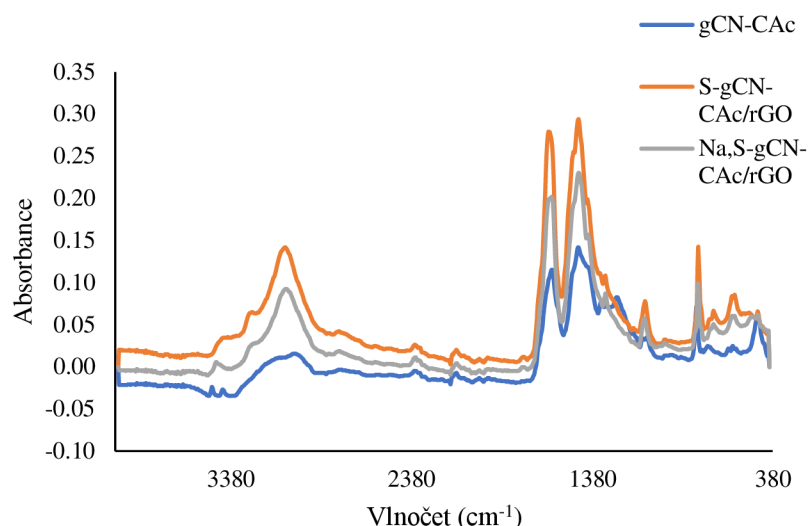
K charakterizaci jednotlivých materiálů metodou ATR FT-IR byl použit přístroj Nicolet™ iS50 ATR, pomocí něhož byly změřeny závislosti absorbancí na vlnočtu (Obr. 39-42) a podle charakteristických pásů byly identifikovány jednotlivé funkční skupiny obsažené ve vzorcích.



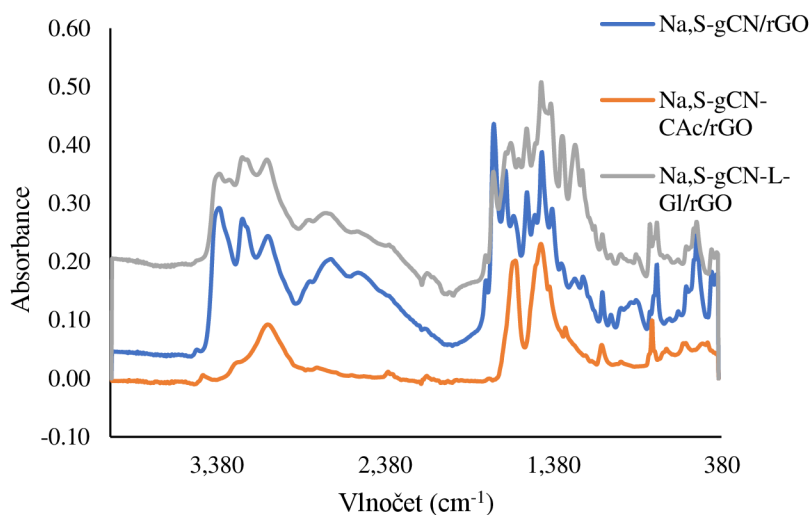
Obr. 39 FT-IR spektrum pro gCN, S-gCN/rGO a Na, S-gCN/rGO



Obr. 40 FT-IR spektrum pro gCN-L-GI, S-gCN-L-GI/rGO a Na, S-gCN-L-GI/rGO



Obr. 41 FT-IR spektrum pro gCN-CAC, S-gCN-CAC/rGO a Na, S-gCN-CAC/rGO



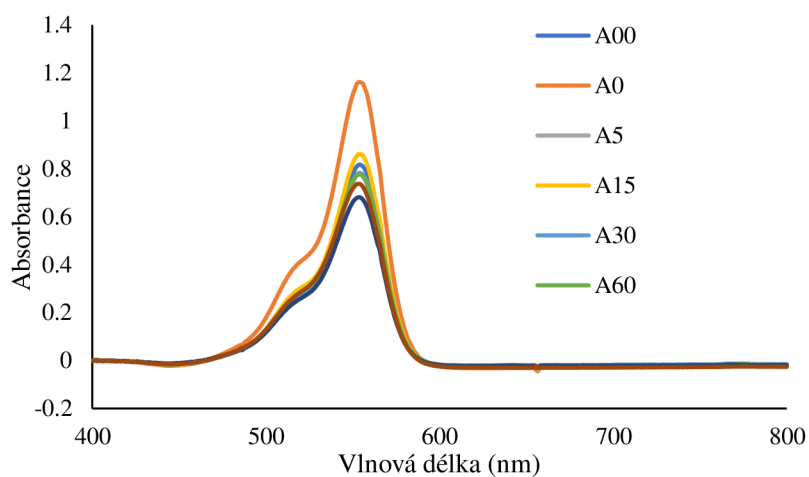
Obr. 42 FT-IR souhrnné spektrum obsahující spektra výsledných materiálů

V grafech jsou jasně viditelné charakteristické pásy. Pás okolo $3300\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ je způsoben N-H vibrací nezkondenzovaného aminu. Pásy okolo $1700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ souvisí s typickou vibrací C=N. Navíc pás při 803 cm^{-1} patří k typickému symetrickému vibračnímu módu triazinových jednotek. Zajímavostí jsou píky okolo 2700 cm^{-1} u S-CN/rGO, S-CN-L-Gl/rGO, Na, S-CN/rGO a Na, S-CN-L-Gl/rGO, které se nevyskytují u jiných sloučenin, mohlo by se jednat o pásy charakteristické pro CH_3 nebo CH_2 skupiny. Podobná vibrační spektra všech sloučenin ukazují, že byly hydrotermálně zpracovány.

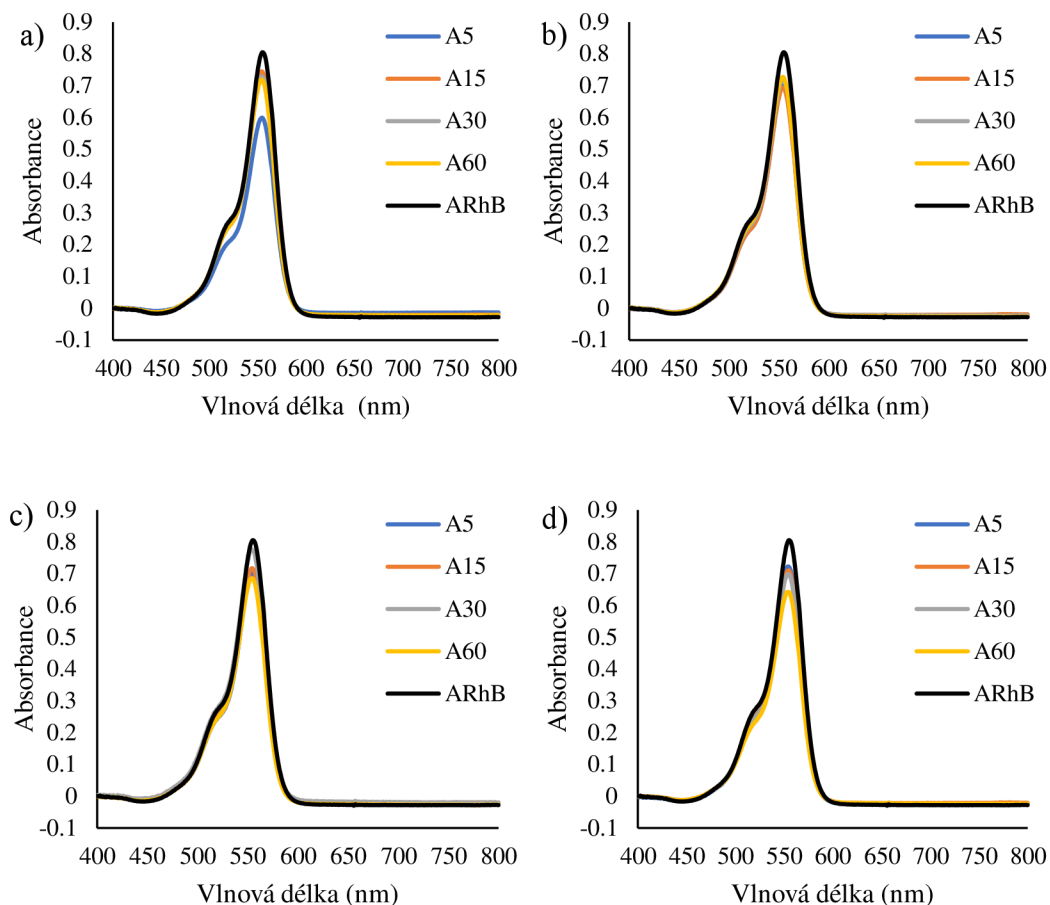
4.2. Analýza fotodegradace

Absorbance roztoku RhB byla měřena pomocí UV-VIS spektrometru v rozsahu vlnových délek od 400 do 800 nm. Pík roztoku RhB bez degradace se nacházel při vlnové délce $\lambda = 552$ nm a s postupujícím časem působení fotokatalyzátoru byla sledována jeho degradace. Výsledky fotokatalýz jsou na Obr. 43-52.

Bylo provedeno měření blanku (Obr. 43), aby se ověřila samotná stabilita RhB při působení světla. Vzorek byl odebrán v nulté minutě (ještě před mícháním a umístěním ve tmě, označení vzorku A_{00}), následně byl blank míchán (po 30 minutách míchání byl odebrán vzorek s označením A_0) a byl na něj aplikován stejný postup jako na ostatní vzorky.



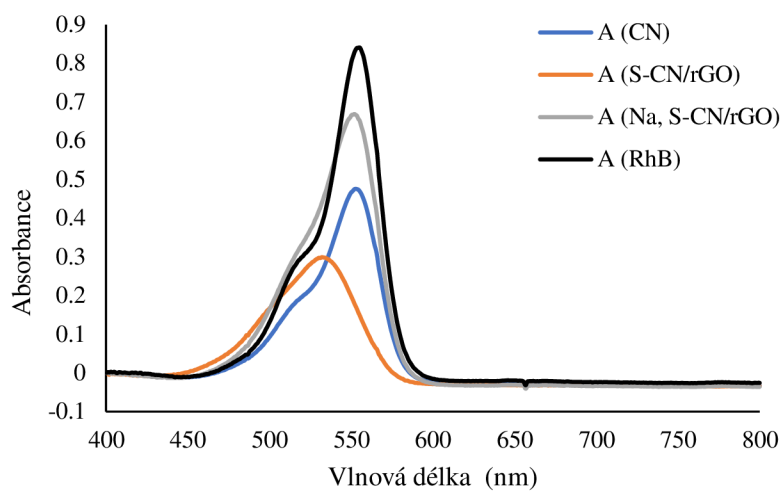
Obr. 43 Fotoaktivita RhB bez katalyzátoru



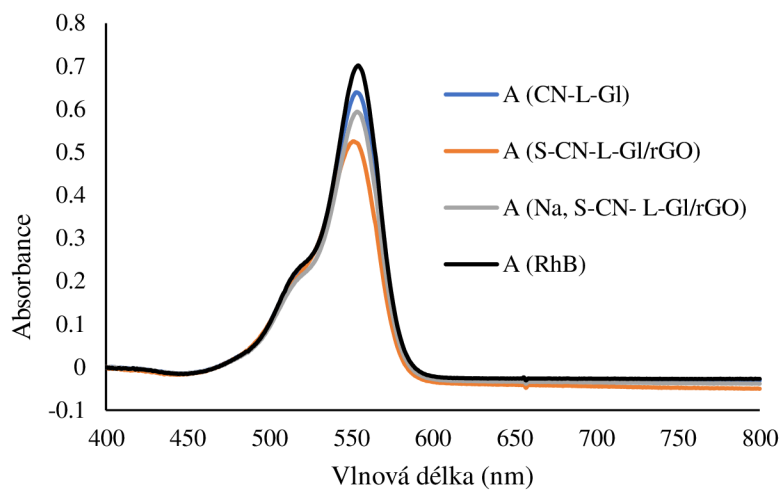
Obr. 44 Výsledky fotodegradace RhB za pomoci katalyzátoru Na, S-gCN-CAC/rGO v množství a) 5 mg, b) 10 mg, c) 15 mg, d) 20 mg

Výsledky této fotokatalýzy (Obr. 44 a-d) byly použity k optimalizaci množství použitého fotokatalyzátoru a taky k optimalizaci koncentrace RhB v roztoku. Proto bylo použito 20 mg fotokatalyzátoru a roztok RhB o koncentraci 10 mg/l.

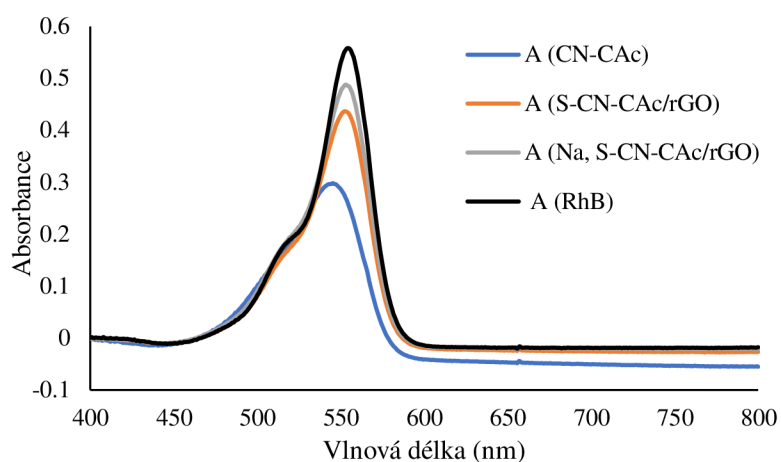
Dále byly provedeny fotokatalýzy, které ukazovaly výsledek odbourání RhB (10 mg/l), přičemž doba setrvání směsi fotokatalyzátoru a roztoku RhB za současného osvětlení bílým světlem byla 1,5 hodiny (Obr. 45-47).



Obr. 45 Výsledek fotokatalýzy s gCN; S-gCN/rGO a Na, S-gCN/rGO po 1,5 hod pod bílým světlem

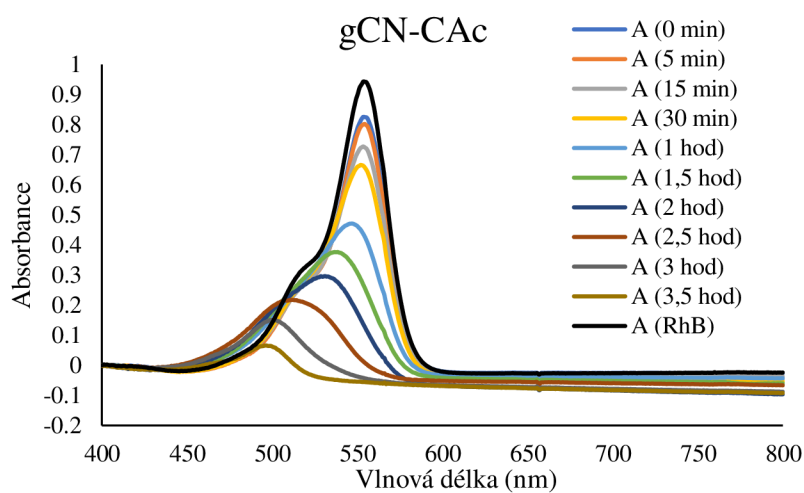


Obr. 46 Výsledek fotokatalýzy s gCN-L-GI; S-gCN-L-GI/rGO a Na, S-gCN-L-GI/rGO po 1,5 hod pod bílým světlem

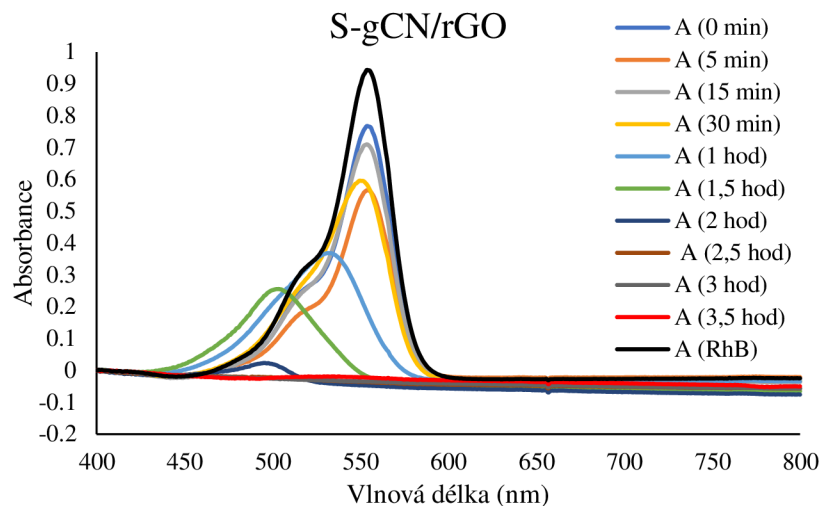


Obr. 47 Výsledek fotokatalýzy s gCN-CAC; S-gCN-CAC/rGO a Na, S-gCN-CAC/rGO po 1,5 hod pod bílým světlem

Z výsledků fotokatalýzy lze vidět, že nejlepší výsledky dosahovaly dva materiály: S-gCN/rGO a gCN-CAC, protože oba dosáhly snížení absorbance pod 0,3. Proto byly oba materiály použity pro další a déle trvající fotokatalýzu, aby bylo zjištěno, zda jsou schopny za delší časový úsek odbourat RhB úplně (Obr. 48-49).



Obr. 48 Fotokatalýza s gCN-CAC



Obr. 49 Fotokatalýza s S-gCN/rGO

Po několikakrokové optimalizaci byly naměřeny úspěšné výsledky degradace RhB. Z fotokatalýz lze vyčíst, že S-gCN/rGO odboural veškerý RhB po 3,5 hodinách, zatímco rychlost fotodegradace při použití gCN-CAC byla pomalejší, což je dáno strukturou HMS.

Při působení viditelného světla za přítomnosti fotokatalyzátoru dochází k N-deethylaci RhB, přičemž jsou odděleny ethylové skupiny od dusíkových atomů aminů, což jde vidět ve spektru, protože dochází k hypsochromnímu posunu absorpčního a emisního maxima.

4.3. Diskuze

Prvotní syntézy byly založeny na předloze článku věnujícího se přípravám HMS [3], a dále byly modifikovány pro získání více typů HMS a jejich variabilní dopace. V základním experimentu byl CN v grafické formě (gCN) připraven pouze z melaminu jeho rozkladem. Materiál s L-Gl byl připravován stejným postupem jako materiál gCN-CAC. GO byl připravován podle známé metody podle Hummerse [10]. Zásadním rozdílem mezi materiálem gCN a ostatními dvěma materiály byl obsah kyslíku v nich, protože CAC i L-Gl obsahují ve své matici kyslík na rozdíl od melaminu. Připravené materiály byly dopovány sírou, sodíkem a GO, aby byly zlepšeny jejich fotokatalytické vlastnosti dané především změnou struktury materiálu, zejména při fotodegradaci RhB či při fotokatalytickém vývoji vodíku.

Po přípravě všech materiálů byl porovnán jejich vzhled, zvláště pak gCN-CAC a jeho kompozitů. Ty vykazovaly specifický tvar zejména ve stavu gCN-CAC a potom i Na, S-gCN-CAC/rGO. Zajímavou se jeví struktura S-gCN-CAC/rGO, jejíž celkový vzhled byl tyčinkovitý až granulovitý. TEM analýza naopak ukázala, že ve všech maticích jde zřetelně vidět CN i GO.

ATR FT-IR potvrdila zastoupení funkčních skupin obsažených v připravených kompozitech podle charakteristické vibrace funkčních skupin. Všechny vzorky obsahovaly triazinové jednotky, vazbu N-H v nezkondenzovaném aminu a dvojnou vazbu mezi uhlíkem a dusíkem. Mimo to, se zde vyskytovaly i vzorky, které vykazovaly vibraci i okolo 2700 cm^{-1} , což je přisuzováno vibraci CH_3 nebo CH_2 skupiny.

Samotná mikroskopická analýza potvrdila fotokatalytickou aktivitu připravených vzorků. Po prvotních optimalizačních experimentech byly vybrány reprezentativní vzorky a byla sledována jejich fotokatalytická aktivita. Ukázaly se jako nejaktivnější díky dopaci a své morfologii. Fotokatalytické experimenty ukázaly nový směr budoucí spolupráce, budou dále vyhodnocovány se zaměřením na kinetiku reakce a fotokatalytických parametrů.

V budoucím studiu bude nutné zdokonalit syntézu samotných vzorků, soustředit se především na jejich čistotu, jelikož to je při aplikaci kompozitů ve fotosystémech zásadní, doplnit charakteristiku připravených kompozitů a potvrdit si jejich morfologii a uspořádání.

5. Závěr

Tato práce je zaměřena na přípravu materiálů zvaných „hollow mesoporous sphere“ a jejich využití ve fotokatalýze. Pro srovnání byl vytvořen i srovnávací materiál (CN) a materiál z podobného prekurzoru (gCN-L-Gl), aby bylo možné porovnat jejich povrchy, vzhled, obsah prvků a fotokatalytickou aktivitu, přičemž bylo potvrzeno, že materiál dopovaný sírou vykazuje vyšší rychlost degradace RhB.

V rámci této práce byly vytvořeny 3 materiály, do jejichž matrice byly inkorporovány 2 prvky. Tyto materiály byly vytvořeny z melaminu, CAc a L-Gl. Do matrice pak byl přidáván GO, síra z thiomčoviny a sodík z tetrahydridoboritanu sodného vedoucí k výsledné dopaci kompozitu. Bylo připraveno devět různých materiálů a to: gCN; S-gCN/rGO; Na, S-gCN/rGO; gCN-L-Gl; S-gCN-L-Gl/rGO; Na, S-gCN-L-Gl/rGO; gCN-CAc; S-gCN-CAc/rGO; Na, S-gCN-CAc/rGO. Množství připraveného materiálu záviselo na množství použitého prekurzoru, přičemž bylo provedeno více syntéz při zachování stejných poměrů reaktantů. Podrobnější popis postupu syntézy se nachází v praktické části, viz kapitola 3.4.

Všechny vzorky byly podrobeny dalším analýzám. Byla zjišťována změna struktury těchto částic v závislosti na přidaném dopantu pomocí mikroskopických analýz. SEM analýza ukázala, že každý z připravených materiálů má jinou strukturu a po dopování sírou a GO se struktura všech mění na tyčinkovitou a po přidání sodíku dojde ke změně na jinou strukturu. Všechny vzorky podrobené TEM analýze obsahovaly CN i GO. EDS charakterizace potvrdila úspěšnou dopaci S a Na a popis funkčního zastoupení nám umožnila metoda ATR FT-IR.

Fotokatalytické výsledky ukázaly vhodnost daného materiálu pro další fotoexperimenty s výhledem pro širší využití kompozitů ve fotochemii.

6. Seznam použité literatury

- [1] A. Barhoum, M. L. García-Betancourt, J. Jeevanandam, E. A. Hussien, S. A. Mekkawy, M. Mostafa, M. M. Omran, M. S. Abdalla, M. Bechelany, Review on Natural, Incidental, Bioinspired and Engineered Nanomaterials: History, Definitions, Classifications, Synthesis, Properties, Market, Toxicities, Risks, and Regulations, *Nanomaterials* 177 (2022) 1-48.
- [2] J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, R. Portela, Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, Springer London, Londýn 2013.
- [3] Y. Zheng, Y. Liu, X. Guo, W. Zhang, Y. Wang et al., S, Na Co-Doped Graphitic Carbon Nitride/Reduced Graphene Oxide Hollow Mesoporous Spheres for Photoelectrochemical Catalysis Application, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 7982-7991.
- [4] D. Datta, K. Das, K. Deepak, B. Das, Candidates of functionalized nanomaterial-based membranes, v knize: Membranes with Functionalized Nanomaterials, Elsevir, Amsterdam 2022, str. 81-127.
- [5] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 908-931.
- [6] P. Dobson, H. Jarvie, S. King, Nanoparticle, v knize: The Editors Encyclopaedia Britannica (ed.), Encyclopaedia Britannica, Encyclopædia Britannica, Chicago 2024.
- [7] A. El-Khawaga, A. Zidan, A. El-Mageed, Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review, *J. Mol. Struct.* 1281 (2023), 135148.
- [8] V. Georgakilas, J. Perman, J. Tucek, R. Zboril, Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4744-4822.
- [9] F. Magesa, Y. Wu, Y. Tian, J. Vianney, J. Buza, Q. He, Y. Tan, Graphene and graphene like 2D graphitic carbon nitride: Electrochemical detection of food colorants and toxic substances in environment, *Trends Environ. Anal. Chem.* 23 (2019), e00064.

- [10] J. Feng, Y. YE, M. Xiao, G. Wu, Y. Ke, Synthetic routes of the reduced graphene oxide, *Chem. Zvesti* 74 (2020) 3767-3783.
- [11] M. Xavier, S. Mathew, G-C₃N₄-based sensors, v knize: *Synthesis, Characterization, and Applications of Graphitic Carbon Nitride*, Elsevir, Amsterdam 2023, str. 225-248.
- [12] W. Ong, L. Tan, Y. Ng, S. Yong, S. Chai, Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?, *Chem. Rev.* 116 (2016) 7159-7329.
- [13] A. Mejri, A. Hamzaoui, H. Elfil, A. Mars, Bioconjugated 2D-nanomaterials for environmental monitoring, v knize: *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevir, Amsterdam 2023, str. 163-201.
- [14] K. S. Anjumol, J. Joy, S. Mathew, H. Maria, P. Spatenka, S. Thomas, Graphitic carbon nitride-based nanocomposites, v knize: *Synthesis, Characterization, and Applications of Graphitic Carbon Nitride*, Elsevir, Amsterdam 2023, str. 59-76.
- [15] J. Joy, S. Anas, S. Thomas, Graphitic carbon nitride: An uprising carbonaceous material, v knize: *Synthesis, Characterization, and Applications of Graphitic Carbon Nitride*, Elsevir, Amsterdam 2023, str. 1-14.
- [16] S. Thomas, D. Pasquini, S. Leu, D. Gopakumar, *Nanoscale materials in water purification*, Elsevir, Amsterdam 2019.
- [17] R. Gao, Q. Ge, N. Jiang, H. Cong, M.Liu, Y. Zhang, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) -based photocatalytic materials for hydrogen evolution, *Front. Chem.* 10 (2022) 1-11.
- [18] M. Baca, M. Dworzak, M. Aleksandrak, E. Mijowska, R. J. Kaleńczuk, B. Zielińska, Mesoporous carbon/graphitic carbon nitride spheres for photocatalytic H₂ evolution under solar light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 8618-8628.
- [19] Y. Qin, J. Li, J. Yuan, Y. Kong, Y. Tao, F. Lin, S. Li, Hollow mesoporous carbon nitride nanosphere/three-dimensional graphene composite as high efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 272 (2014) 679-702.

- [20] K. Wang, Y. Li, T. Sun, F. Mao, J. Wu, B. Xue, Fabrication of Na, Cl co-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic activity for degradation of dyes and antibiotics, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 30 (2019) 4446-4454.
- [21] M. Zuo, X. Li, Y. Liang, F. Zhao, H. Sun et al., Modification of sulfur doped carbon nitride and its application in photocatalysis, *Sep. Purif. Technol.* 308 (2023), 122875.
- [22] J. Zhang, S. Hu, Y. Wang, A convenient method to prepare a novel alkali metal sodium doped carbon nitride photocatalyst with a tunable band structure, *RSC Adv.* 4 (2014) 62912-62919.
- [23] G. Wu, S. Thind, J. Wen, K. Yan, A. Chen, A novel nanoporous α -C₃N₄ photocatalyst with superior high visible light activity, *Appl. Catal. B-Environ.* 142-143 (2013) 590-597.
- [24] B. Zhu, L. Zhang, J. Yu, G-C₃N₄-based S-scheme photocatalyst, v knize: *Interface Science and Technology*, Elsevir, Amsterdam 2023, str. 201-251.
- [25] O. Compton, S. Nguyen, Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials, *Small* 6 (2010) 711-723.
- [26] A. Razaq, F. Bibi, X. Zheng, R. Papadakis, S. H. M. Jafri et al., Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications, *Materials* 15 (2022) 1-17.
- [27] C. Pesado-Gómez, J. Serrano-García, A. Amaya-Flórez, G. Pesado-Gómez, A. Soto-Contreras, D. Morales-Morales, R. Colorado-Peralta, Fullerenes: Historical background, novel biological activities versus possible health risks, *Coord. Chem. Rev.* 501 (2024), 215550.
- [28] <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>, staženo 18. února 2024.
- [29] <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>, staženo 18. února 2024.
- [30] <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1681-transmisni-elektronovy-mikroskop>, staženo 18. února 2024.

- [31] <https://www.nanoscience.com/techniques/transmission-electron-microscopy/>, staženo 18. února 2024.
- [32] <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/tem/>, staženo 18. února 2024.
- [33] <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>, staženo 18. února 2024.
- [34] O. Židek, Elektronová mikroskopie na biologických vzorcích, bakalářská práce, Masarykova univerzita, Brno 2011.
- [35] [https://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html#:~:text=proud%20elektron%C5%AF%20nezeslaboval.-,Rastrovac%C3%AD%20\(skenovac%C3%AD\)%20elektronov%C3%BD%20mikrosko](https://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html#:~:text=proud%20elektron%C5%AF%20nezeslaboval.-,Rastrovac%C3%AD%20(skenovac%C3%AD)%20elektronov%C3%BD%20mikrosko),
[p,se%20p%C5%99ev%C3%A1d%C3%AD%20na%20viditeln%C3%BD%20obraz](https://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html#:~:text=proud%20elektron%C5%AF%20nezeslaboval.-,Rastrovac%C3%AD%20(skenovac%C3%AD)%20elektronov%C3%BD%20mikrosko),
staženo 18. února 2024.
- [36] <https://www.fzu.cz/aktuality/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>, staženo 18. února 2024.
- [37] [https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/eds/#:~:text=Energiov%C4%9B%20disperzn%C3%AD%20spektrometrie%20\(EDS\)%20je,svazku%20s%20povrchem%20zkouman%C3%A9ho%20vzorku](https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/eds/#:~:text=Energiov%C4%9B%20disperzn%C3%AD%20spektrometrie%20(EDS)%20je,svazku%20s%20povrchem%20zkouman%C3%A9ho%20vzorku),
staženo 18. února 2024.
- [38] A. F. Ismail, K. Ch. Khulbe, T. Matsuura, RO Membrane Characterization, v knize: Reverse Osmosis, Elsevir, Amsterdam 2019, str. 57-90.
- [39] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, Z. Isaabadi, Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications, v knize: Interface Science and Technology, Elsevir, Amsterdam 2019, str. 199-322.
- [40] https://matca.cz/wp-content/uploads/2020/01/EDS_cs.png, staženo 18. února 2024.
- [41] M. Picollo, M. Aceto, T. Vitorino, UV-Vis spectroscopy, Physical Sciences Reviews 4 (2019) 1-14.

- [42] https://is.muni.cz/el/sci/jaro2020/C4221/um/Uloha7_KoncentraceProteinu_rozsi_reni_ver02.pdf?lang=cs, staženo 18. února 2024.
- [43] Podklady k přednáškám – Department of Analytical Chemistry (upol.cz), staženo 18. února 2024.
- [44] https://is.muni.cz/el/med/jaro2017/BVCP0222c/um/UV_Vis_spektrometrie.pdf, staženo 18. února 2024.
- [45] P. Larkin, Instrumentation and Sampling Methods, v knize: Infrared and Raman Spectroscopy, Elsevir, Amsterdam 2011, str. 27-54.
- [46] A. Subramanian, L. Rodriguez-Saona, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, v knize: Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control, Elsevir, Amsterdam 2009, str. 145-178.
- [47] A. Ausili, M. Sánchez, J. C. Gómez-Fernández, Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins, Biomed. Spectrosc. Imaging 4 (2015) 159-170.
- [48] P. B. Raja, K. R. Munusamy, V. Perumal, M.N.M. Ibrahim, Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation, v knize: Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications, Elsevir, Amsterdam 2022, str. 57-83.
- [49] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, S. Haghdoost, Fundamentals of adsorption technology, v knize: Interface Science and Technology, Elsevir, Amsterdam 2021, str. 1-70.
- [50] H. S. Taylor, Catalysis, v knize: The Editors Encyclopaedia Britannica (ed.), Encyclopaedia Britannica, Encyclopædia Britannica Inc, Chicago 2024.
- [51] V. Jochim, Příprava a vlastnosti grafitického nitridu uhlíku dopovaného draslíkem, bakalářská práce, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Ostrava 2023.
- [52] K. Soai, A. Matsumoto, T. Kawasaki, Asymmetric Autocatalysis and the Origins of Homochirality of Organic Compounds, v knize: Advances in Asymmetric Autocatalysis and Related Topics, Elsevir, Amsterdam 2017, str. 1-30.

- [53] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, S. C. Ameta, Photocatalysis, v knize: Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Elsevir, Amsterdam 2018, str. 135-175.
- [54] X. Yang, D. Wang, Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 6657-6693.
- [55] A. K. Mishra, G. Mamba, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation, Apl. Catal. B-Environ. 198 (2016) 347-377.
- [56] B. Chládková, TiO₂ fotokatalyzátory: fotokatalytická aktivita a degradace modelového azobarviva, diplomová práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2016.
- [57] L. Martínková, Pokročilé oxidační procesy – fotokatalýza, bakalářská práce, Univerzita Karlova, Hradec Králové 2017.
- [58] A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan et al., Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution, J. Ind. Eng. Chem. 97 (2021) 111-128.
- [59] A. Jakimińska, M. Pawlicki, W. Macyk, Photocatalytic transformation of Rhodamin B to Rhodamin-110 – The mechanism revisited, J. Photochem. Photobiol., A 433 (2022), 114176.
- [60] A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, M. A. Nadeem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation od TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview, RSC Adv. 70 (2014) 37003-37026.
- [61] A. A. Oyekanmi, A. Ahmad, K. Hossain, M. Rafatullah, D. Rittschof, Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous onto acid treated banana peel: Response surface methodology, kinetics and isotherm studies, Plos ONE 14 (2019) 1-20.