

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC INSPIROVANÝCH UMĚLOU FOTOSYNTÉZOU

Nikola Odstrčilová

Bakalářská práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Nikola Odstrčilová**
Osobní číslo: **T18075**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Příprava a charakterizace heterostrukturovaných nanočástic inspirovaných umě-
lou fotosyntézou**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše- koncept heterostrukturovaných nanočástic inspirovaných umělou fotosyntézou, Z-schema, způsoby přípravy heterostrukturovaných nanočástic, jejich charakterizace a aplikace.
2. Syntéza vybraných heterostrukturovaných nanočástic, jejich charakterizace dostupnými metodami instrumentální analýzy (SEM, TEM, XRD, Raman, TG, BET, UV-Vis apod.).
3. Testování fotokatalytické aktivity připravených nanočástic, ověření reakčního mechanismu pomocí vhodných scavengerů různých reaktivních forem kyslíku.
4. Vyhodnocení výsledků, jejich diskuse.
5. Formulace závěru.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Li, H.; Tu, W.; Zhou, Y.; Zou Z. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges. *Advanced Science* 2016;3:1500389.
2. Low, J.; Jiang, C.; Cheng, B.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A.A.; Yu, J. A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts. *Small Methods* 2017;1:UNSP 1700080.
3. Wang, Y.; Suzuki, H.; Xie, J.; Tomita, O.; Martin, D.J.; Higashi, M.; et al. Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H₂ Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems. *Chem Rev* 2018;118:5201-41.
4. Xu, Q.; Zhang, L.; Yu, J.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A.A.; Jaroniec M. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today* 2018;21:1042-63.
5. Zhou, P.; Yu, J.; Jaroniec M. All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems. *Adv Mater* 2014;26:4920-35.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Michal Machovský, PhD.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 12. února 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Předložená bakalářská práce je věnována přípravě a charakterizaci heterostrukturovaných nanočástic inspirovaných umělou fotosyntézou. Teoretická část pojednává princip a aplikace heterogenní fotokatalýzy, jsou shrnuty vybrané fotokatalyzátory a běžné charakterizační metody. Pozornost je pak věnována konceptu heterostrukturovaných nanočástic, kdy lze vhodnou kombinací polovodičů v intimním kontaktu řešit souběžně prostorovou separaci nábojů a posuv odezvy na dopadající záření z UV oblasti do viditelné části spektra. Praktická část práce se věnuje přípravě heterostrukturovaných nanočástic na bázi grafitického nitridu uhlíku a oxidu wolframového, jejich charakterizacím a testováním fotokatalytické aktivity. Ta byla monitorována prostřednictvím sledování rychlosti odbarvování roztoku sodné soli Xylenolové Oranži pomocí UV-Vis. Jako zdroj osvětlení byly využity LED s různým maximem vlnových délek. Mechanismus transferu fotoexcitovaných nábojů mezi oběma komponenty heterostrukturovaných nanočástic byl zkoumán pomocí vybraných lapačů volných radikálů.

Klíčová slova: fotokatalýza, nanočástice, heterostruktura, oxid wolframový, grafitický nitrid uhlíku

ABSTRACT

The presented bachelor thesis is devoted to the preparation and characterization of heterostructured nanoparticles inspired by artificial photosynthesis. The theoretical part deals with the principle and application of heterogeneous photocatalysis, selected photocatalysts and common characterization methods are summarized. Attention is then paid to the concept of heterostructured nanoparticles, where a suitable combination of semiconductors in intimate contact can solve simultaneously the spatial separation of charges and the shift of the response to incident radiation from the UV region to the visible part of the spectrum. The practical part of the work is devoted to the preparation of heterostructured nanoparticles based on graphitic carbon nitride and tungsten oxide, their characterization and testing of photocatalytic activity. This was monitored by measurement of the discoloration rate of the Xylenol orange sodium salt solution using UV-Vis. LEDs with different maximum wavelengths were used as a source of illumination. The mechanism of photoexcited charge transfer between the two components of heterostructured nanoparticles was investigated using selected free radical scavengers.

Keywords: photocatalysis, nanoparticles, heterostructure, tungsten oxide, graphitic carbon nitride

Tímto bych ráda poděkovala svému vedoucímu Ing. Michalu Machovskému, Ph.D. za odborné vedení mé bakalářské práce, cenné rady a postřehy. Velké poděkování za pomoc při experimentální práci a zpracování dat patří Ing. Milanu Masařovi Ph.D., ale i dalším členům skupiny Nanomateriály a pokročilé technologie při Centru polymerních systémů. Nakonec bych chtěla poděkovat své kamarádce a rodině, která mě ve studiu vždy s trpělivostí podporovala.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 FOTOKATALÝZA	11
1.1 PRINCIP HETEROGENNÍ FOTOKATALÝZY	12
1.2 APLIKACE.....	14
1.2.1 Produkce vodíku (H ₂).....	14
1.2.2 Pokročilé oxidační procesy	15
2 MATERIÁLY PRO POLOVODIČOVOU FOTOKATALÝZU	18
2.1 OXID TITANIČITÝ TiO ₂	18
2.2 OXID ZINEČNATÝ ZNO	19
2.3 OXID WOLFRAMOVÝ WO ₃	20
2.4 GRAFITICKÝ NITRID UHLÍKU G-C ₃ N ₄	20
3 KONCEPT HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC INSPIROVANÝ PŘÍRODOU	23
3.1 Z – SCHÉMA.....	23
3.1.1 Tradiční Z-schéma	24
3.1.2 Z-schéma v pevném stavu (all-solid-state)	25
3.1.3 Přímé Z-schéma	25
3.1.4 Heterospojení typu II.....	26
3.2 METODY VERIFIKACE Z – SCHÉMATU.....	27
3.2.1 Testování fotokatalytickou redukcí.....	27
3.2.2 Test zachycení radikálů.....	27
3.2.3 Depozice kovů.....	28
4 GEOMETRICKÉ KONFIGURACE HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC	29
5 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC	31
5.1 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	31
5.2 ULTRAFIALOVÁ – VIDITELNÁ SPEKTROSKOPIE (UV-VIS).....	32
5.3 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD).....	32
5.4 STANOVENÍ SPECIFICKÉHO MĚRNÉHO POVRCHU.....	33
5.5 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR).....	34
5.6 SIMULTÁNNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (STA)	34
6 CÍLE PRÁCE	35
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
7 POUŽITÉ LÁTKY A PŘÍSTROJE	37
7.1 CHEMIKÁLIE.....	37

7.2	POMŮCKY.....	37
7.3	PŘÍSTROJE PRO CHARAKTERIZACI MATERIÁLŮ	38
8	PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ	39
8.1	PŘÍPRAVA G- C ₃ N ₄	39
8.2	PŘÍPRAVA HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC G-C ₃ N ₄ /WO ₃	39
9	CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH MATERIÁLŮ	40
10	HODNOCENÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY	47
10.1	POSTUP A PODMÍNKY MĚŘENÍ.....	47
10.2	VERIFIKACE MECHANISMU POMOCÍ LAPAČŮ VOLNÝCH RADIKÁLŮ	47
11	VÝSLEDKY A DISKUZE	53
	ZÁVĚR	55
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	56
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	60
	SEZNAM OBRÁZKŮ	62
	SEZNAM TABULEK.....	64

ÚVOD

Navzdory relativně krátké historii je dnes fotokatalýza dobře zavedeným vědním oborem, který přitahuje pozornost širší vědecké komunity. I když lze první zmínky o chemických reakcích iniciovaných prostřednictvím světelného záření datovat až na počátek minulého století, renesance pro dynamicky se rozvíjející obor nastala v 60 – 80-tých letech minulého století, kdy byly položeny jeho fundamentální základy. Fotokatalytický efekt však byl experimentálně pozorován mnohem dříve; již v roce 1938 poukázali Goodeve a Kitchener, že tzv. „vykvétání“ anorganického barviva na bázi oxidu titaničitého (TiO_2) používaném v exteriérovém nátěru je důsledkem fotokatalytického rozkladu organických složek barev a nátěrů. [1].

Historicky je třeba zmínit i příspěvek Giacoma Ciamiciana, široce považovaného za „otce“ moderní fotochemie, který jako jeden z prvních realizoval, zaznamenal a popularizoval fotochemické reakce inspirované fotosyntézou rostlin. Jako jeden z prvních zdůraznil potřebu nahradit fosilní paliva alternativním zdrojem energie ze slunečního záření a predikoval řešení tohoto problému inspirované umělou fotosyntézou. Po sto letech, kdy byly tyto teze veřejně formulovány na VIII kongresu Aplikované Chemie roku 1912 v New Yorku. [2,3] je potřeba trvale udržitelného rozvoje zase o něco naléhavější a začíná se jí dostávat legitimacy na globální úrovni prostřednictvím finančních stimulů.

Milníkem oboru fotokatalýzy je bezesporu i rok 1971, kdy byla japonsci Hondou a Fujishimou v žurnálu Science publikována studie „Electrochemical photolysis of water at a Semiconductor electrode“, která demonstrovala možnost fotolýzy vody na rutilové elektrodě (TiO_2) a platinové (Pt) counterelektrodě bez přiloženého vnějšího napětí pouze za použití ultrafialového (UV) záření. Tento způsob výroby vodíku jako paliva pouze z vody a slunečního záření přitáhl k fotokatalytickým procesům širokou pozornost. I když je dodnes TiO_2 považován za zlatý fotokatalytický standard, limituje ho do jisté míry rychlá rekombinace nábojů a vysoká energetická bariéra zakázaného pásu energií, k jejímu překonání je třeba dodat světelné záření o vlnových délkách $\lambda \leq 380$ nm, i přesto, že poměr UV složky k celkovému dopadajícímu slunečnímu záření je velmi nízký.

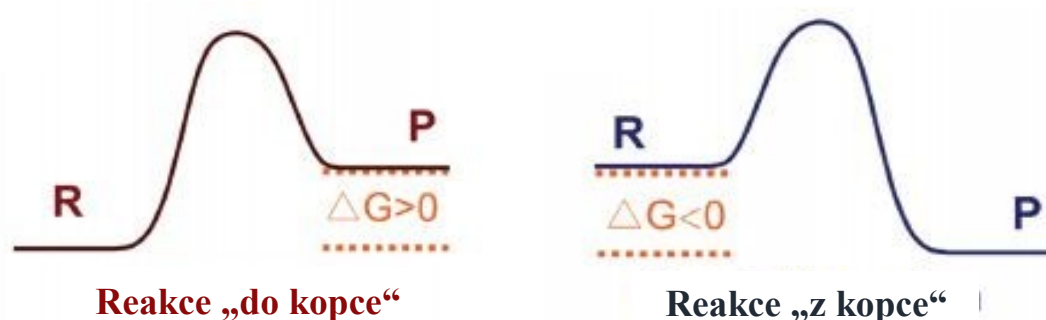
Nové trendy studují mimo jiné možnosti heterostrukturovaných nanočásticových fotokatalyzátorů, které při vhodné vzájemné poloze valenčních a vodivostních hladin mohou v principu umožnit aktivaci ve viditelném spektru slunečního záření a zároveň řešit rychlou rekombinaci nábojů prostorovým oddělením reakčních center.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 FOTOKATALÝZA

Fotokatalýzu lze definovat různými způsoby, avšak obecně je to souhrnný název pro fotokatalytické reakce, neboli chemické reakce vyvolané absorpcí fotonů pevným materiálem – látkou, označovanou jako fotokatalyzátor, který započne nebo změní rychlost chemické reakce, ale sám se v průběhu reakce nemění. [4]. Ve všech definicích se fotokatalyzátor jeví jako katalytický až po aktivaci světelným zářením s vhodnou vlnovou délkou. IUPAC - mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii, zase vymezuje „fotokatalyzátor“ jako katalytickou látku schopnou podílet se na přeměnách reaktantů, jejíž excitovaný stav umožňuje opětovně interagovat s reaktanty, tvořit meziprodukty, a po jakékoli interakci se obnovit. [5]

Fotokatalýza je inspirována přírodní fotosyntézou, i když se z termodynamického hlediska jedná o zcela odlišné děje, viz Obrázek 1. Fotosyntetické procesy katalyzované chlorofylem jsou závislé na dodání energie, která se mění na chemickou a v principu jsou to děje nespontánní, tedy jsou spojeny s nárůstem Gibbsovy energie ($G > 0$). Z tohoto hlediska mezi ně patří i fotolýza vody a redukce CO_2 , často řazené mezi procesy fotokatalytické. Ty jsou oproti procesům fotosyntetickým termodynamicky spontánní, a tedy jsou spojeny s poklesem Gibbsovy volné energie ($G < 0$). Fotokatalyzátor zde pouze pomáhá překonávat vysokou aktivační bariéru děje, který by jinak stejně nastal, byť výrazně pomaleji. Reakce spojené s nárůstem Gibbsovy energie jsou někdy označovány „do kopce“ (z angl. uphill reaction), zatímco reakce spojené s jejím poklesem „z kopce“ (z angl. downhill reaction).

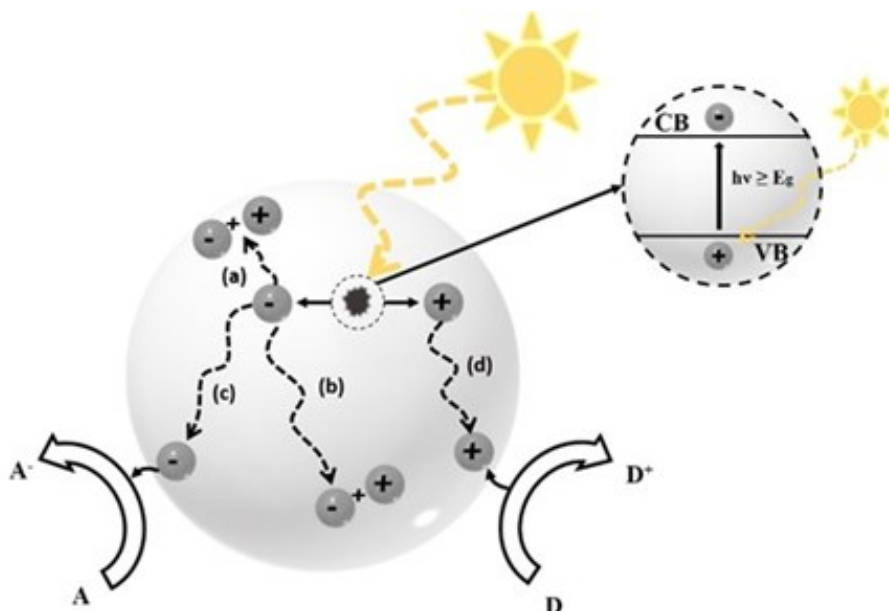


Obrázek 1 - principiální rozdíl mezi termodynamicky nespontánní reakcí (vlevo) a spontánní reakcí (vpravo) (převzato z ref. [6])

1.1 Princip heterogenní fotokatalýzy

Průběh fotokatalýzy se odehrává buď v homogenním, nebo heterogenním prostředí. U homogenních dějů se jedná hlavně o tzv. Fentonovy reakce [7]. Heterogenní fotokatalýza se uskutečňuje na povrchu pevného fotokatalyzátoru a zahrnuje především materiály na bázi polovodičů s vhodnými šířkami zakázaných pásů energií.

Princip heterogenní fotokatalýzy je schematicky znázorněn na obr. 2. Absorpcí fotonů vlnových délek menších nebo rovných šířce zakázaného pásu energií dochází k excitaci elektronu e^- z valenčního (VB, z angl. valence band) do vodivostního pásu (CB, z angl. conduction band), zároveň díra h^+ zůstává ve VB.

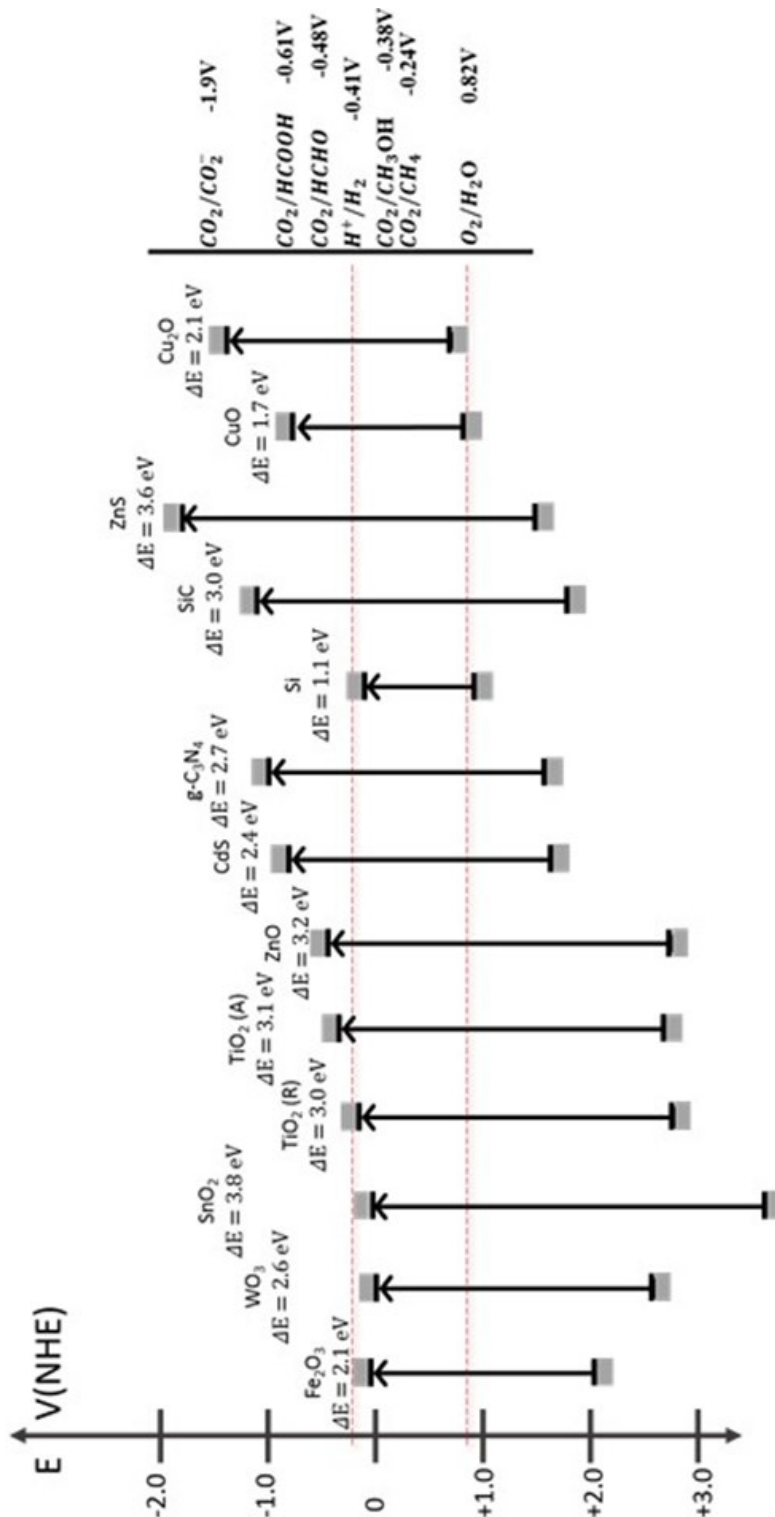


Obrázek 2 – princip heterogenní fotokatalýzy (převzato z ref. [6])

Excitovaný pár elektron-díra existuje řádově pikosekundy a následně rychle rekombinuje při uvolnění energie ve formě tepla nebo záření. Z obrázku 2 je patrné, že k rekombinacím elektronů dochází buď na povrchu (a), nebo v objemu (b). Jestliže elektron urazí dráhu až na povrch fotokatalyzátoru bez toho aby rekombinoval (c), je schopen reagovat s akceptorem elektronů (A), kterým bývá obvykle kyslík, a reakcemi vznikají reaktivní formy kyslíku (z angl. ROS). Na druhé straně se analogicky na povrch dostávají díry reagující s donorem elektronů (D), často vodou, za oxidace na hydroxylové radikály (d).

Aby redoxní reakce mohla na povrchu katalyzátoru nastat, je třeba polovodiče s dostatečným redox potenciálem valenčního a vodivostního pásu pro konkrétní substrát. Obrázek 3 shrnuje polohu pásů pro vybrané polovodiče spolu s vybranými substráty. Je zřejmé, že tento

potenciál je dosažitelný, když je minimum vodivostního pásu orientováno do negativnějších hodnot než redukční potenciál pro danou látku, a zároveň maximum valenčního pásu je na stupnici NHE pozitivnější vůči oxidačnímu potenciálu dané látky.[8]

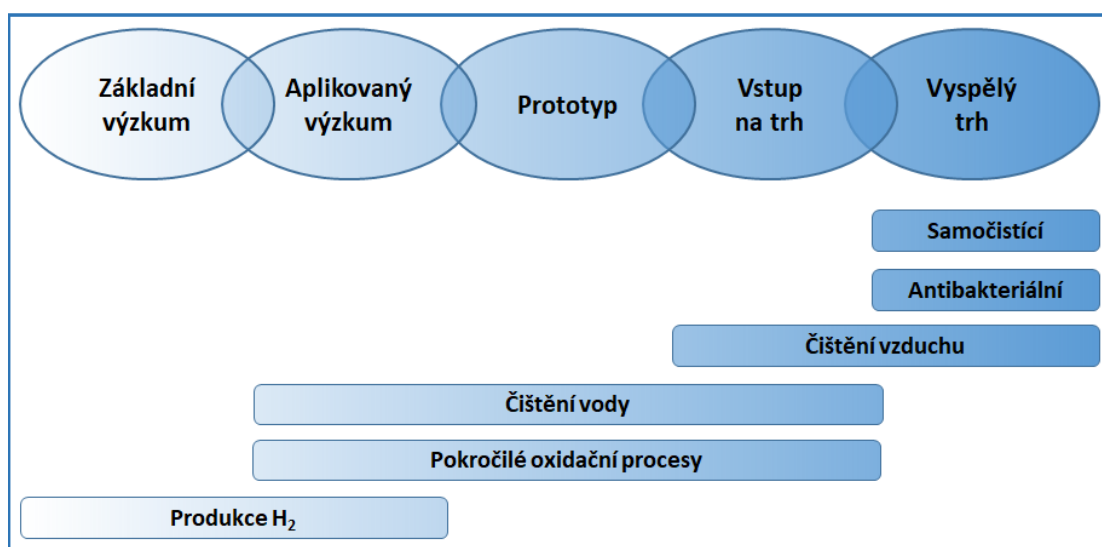


Obrázek 3 - diagram energetických hladin potenciálů zakázaných pásů vybraných fotokatalyzátorů proti NHE při pH=0, redoxní potenciály daných reakcí (převzato a upraveno z ref. [6])

1.2 Aplikace

Jak vidno na Obr. 4, mezi aplikace principiálně schopny využívat fotokatalytické reakce se řadí samočisticí a antibakteriální povrchy, čištění vody i vzduchu, produkce vodíku (H_2).

Samočisticí a antibakteriální povrchy se ve velké míře vyskytují v praxi již pár desítek let, technologie na čištění vody a vzduchu ve větším objemu jsou stále v prvotních studiích a prototypech. Stejně tak produkce vodíku zůstává na pomezí základního a aplikovaného výzkumu. Nejrozšířenějšího využití fotokatalytického jevu dosáhly technologie ve stavebním průmyslu.

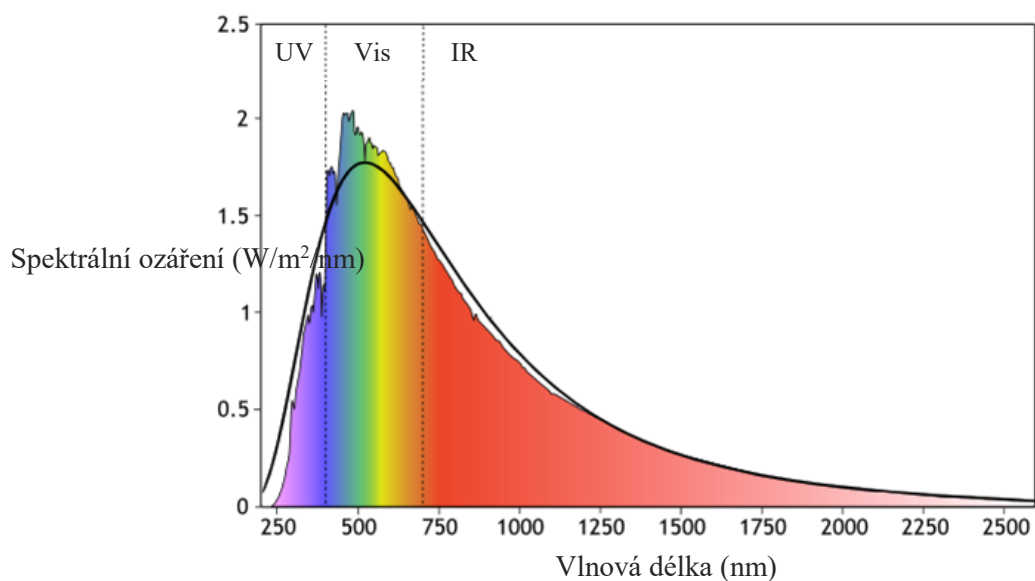


Obrázek 4 – úroveň pokročilosti fotokatalytických technologií (převzato z ref. [9])

1.2.1 Produkce vodíku (H_2)

Štěpení vody s podporou fotokatalyzátoru je ekologicky šetrný proces přeměny sluneční energie na čistou a skladovatelnou chemickou energii. Vodík, jako čistý nosič energie s vysoko-tepelnou hodnotou, se nabízí jako řešení možného vyčerpávání zdrojů energie z fosilních paliv a jejich škodlivý dopad na životní prostředí. Produkce fotokatalytickým štěpením vody je jednoduchým řešením, díky nenáročným požadavkům vyžadující pouze přítomnost fotokatalyzátoru, slunečního světla a vody. Bohužel tato strategie je stále daleko od praktického použití, hlavně kvůli vysoké rychlosti rekombinaci elektronů a děr a již výše zmiňované vysoké aktivační energii pro překonání bariéry zakázaného pásu energií. Například šířka zakázaného pásu TiO_2 - 3,1 eV odpovídá vlnovým délkám ≤ 390 nm vyzářených v UV oblasti. [10]

Obecně pro rozklad vody je minimální šířka zakázaného pásu 1,23 eV, která je ovšem v praxi kvůli nadměrnému potenciálu pro poloreakce produkce vodíku a kyslíku nedostačující, je jako minimální potřebná energie definována hodnota 1,8 eV, vylučující použití světla v blízké infračervené oblasti [11]. Podle normy ASTM G173-03 je sluneční spektrum dopadajícího světla na povrch Země ve vlnovém rozmezí 200 - 2500 nm rozděleno z 52 % na blízkou infračervenou oblast (IR, > 700 nm), 43% tvoří viditelná oblast (VIS, 400-700 nm) a 5% připadá na ultrafialovou oblast (UV, < 400 nm) – viz Obrázek 5. Nízký podíl dopadajícího UV světla limituje využití fotokatalytických reakcí. [12]



Obrázek 5 – spektrální rozložení slunečního záření dopadajícího na zemský povrch (převzato z ref. [13])

Aplikováním Pt nanočástic na práškový TiO_2 se zjistilo, že generovaný kyslík a vodík z důvodu nedostačující vzdálenosti reaktivních míst zpětně reagují na vodu. Řešením byly organické látky, které se přidáním do systému oxidovaly na TiO_2 elektrodě až na CO_2 , nahrazující reakci oxidace vody na kyslík. Touto blokadou častých zpětných reakcí se zvýšila efektivita procesu i kvantový výtěžek reakce vývoje vodíku. Při fotolýze vody je potřeba pro redukci vody na vodík fotokatalyzátor platinizovat, kdežto v rozkladných procesech organických polutantů tato úprava není nutná. [14]

1.2.2 Pokročilé oxidační procesy

Po těchto zjištěních na přelomu 80. – 90. let se proto pozornost stočila na pokročilé oxidační procesy (AOP, z angl. Advanced Oxidation processes). Organické sloučeniny mají přirozeně vyšší tendenci k oxidaci než voda, a tak díky tento proces realizují až do nejvyšších

oxidačních stavů prvků, mezitím co elektrony účinně redukují molekuly kyslíku zachycené na povrchu fotokatalyzátoru. Reaktivní formy kyslíku se účastní degradací polutantů a sérií redoxních reakcí.

1.2.2.1 Čištění vody a vzduchu

K uskutečnění fotokatalytických procesů v průmyslovém rozsahu je třeba fotokatalytického reaktoru, který bude vzájemně přivádět na povrch fotokatalyzátoru fotony dopadajícího záření a reagující látky, a zároveň bude separovat produkty reakce. Toto efektivní a rovnoměrné získávání elektronů ve významu geometrické konstrukce reaktoru je zásadním a nešťastně limitujícím kritériem při škálování. Další parametry reaktoru jako teplota a tlak jsou až na druhém místě, a tím se odlišuje od typických chemických reaktorů [15,16].

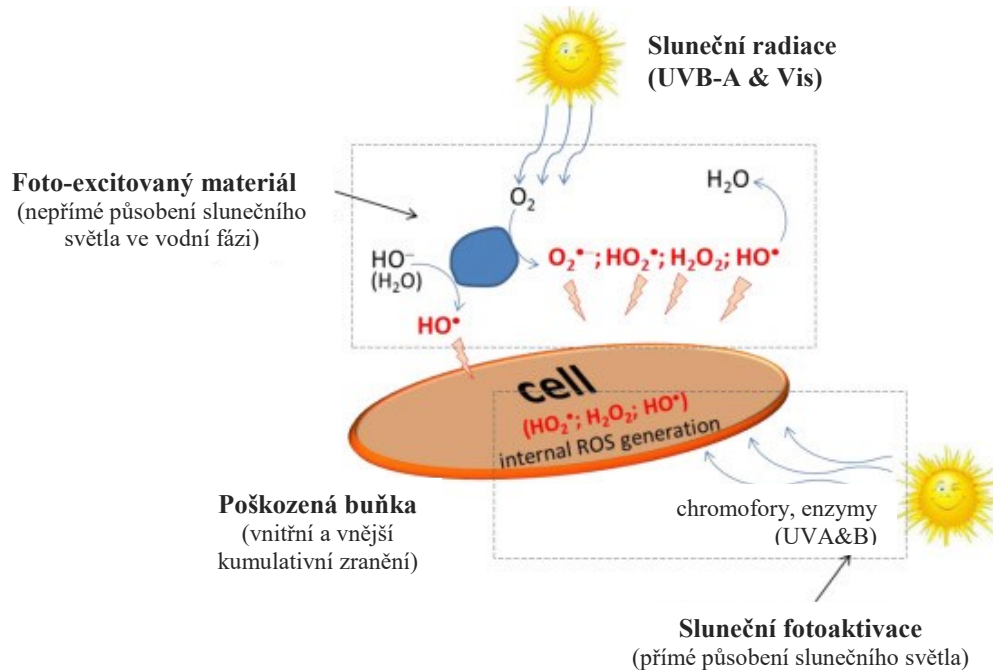
1.2.2.2 Samočistící efekt

Zjištění, že za stávajících ekonomických a technických podmínek nejsou dočasné technologie vhodné pro produkci vodíku či čištění velkých objemů vody nebo vzduchu, vedlo k využití fotokatalýzy pro design tzv. samočistících povrchů. [17,18] Elegantly se tak optimalizovala omezující podmínka fotokatalytických reaktorů, a to poměr mezi počtem dopadajících fotonů umožňujících spustit fotokatalýzu a počtem molekul organických látek zachycených na povrchu fotokatalyzátoru. Je-li samotný povrch fotokatalyzátoru fotoreaktorem, i při nepatrné síle záření se poměr významně přiklání na stranu dopadajících fotonů. První praktické využití samočistících povrchů se přisuzuje krycím sklům osvětlení tunelu, kde zanášející nečistota snižovala intenzitu osvětlení. Vysokotlaké sodíkové výbojky na tento účel použité sice vyzařují slabé UV světlo, ale intenzita okolo 3mW/cm^2 byla pro aktivaci samočištění tenké vrstvy TiO_2 nanesené na skle postačující. Dále se začala hojně používat samočistící skla, keramika a povrchy na bázi cementu [19,20].

1.2.2.3 Antibakteriální efekt

Reaktivní formy kyslíku generované během fotokatalýzy mohou být využity i pro destrukci nežádoucích mikroorganismů kolonizující povrchy, viz Obrázek 6. Nicméně, v případě povrchů ošetřených čistým TiO_2 je doba potřebná pro inaktivaci těchto organismů poměrně dost dlouhá. Podle publikovaných studií se však ukázalo, že fotokatalyticky-indukovaná antibakteriální aktivita povrchů na bázi TiO_2 může dosahovat hodnotnějších výsledků při dopování mědí (Cu) nebo dekorací nanočásticemi stříbra (Ag) [21,22]. Například buňky bakterie *Escherichia coli* zcela zmizí pod UV zářením o intenzitě 1mW/cm^2 za jeden týden.

Rozkladu buněk lze dosáhnout i za kratší dobu ozařování, a to při intenzitě venkovního UV záření trvá téměř 1 hodinu. Fotokatalytická deaktivace mikroorganismů vyžaduje ve vnitřních podmínkách delší dobu expozice záření než v podmínkách venkovních, obecně vzato to je jeden z důvodů hledání fotokatalyzátorů aktivních ve viditelném světle. [23]



Obrázek 6 - schematická ilustrace fotokatalyticky indukovaného antibakteriálního efektu (převzato z ref. [24])

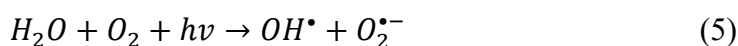
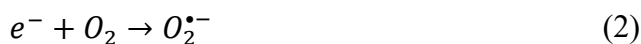
2 MATERIÁLY PRO POLOVODIČOVOU FOTOKATALÝZU

Pro úspěšnou fotokatalýzu je potřeba vybrat vhodný polovodičový materiál a dodat dostatečnou energii ve formě záření pro jeho aktivaci. I když je k dispozici velké množství polovodičů, které mohou být v principu využity pro fotokatalytické reakce, praktického využití se dostalo v podstatě výhradně oxidu titaničitému. Je však mít na zřeteli skutečnost, že pro každý fotokatalyzátor existuje „vhodný“ substrát, který může být za optimalizovaných podmínek účinně degradován. Z pestré palety polovodičů studovaných pro jejich fotokatalytickou aktivitu jsou níže přiblíženi dva zástupci klasických, UV aktivních fotokatalyzátorů a dále pak i dva zástupci fotokatalyzátorů aktivních ve viditelném světle. [8]

2.1 Oxid titaničitý TiO₂

Oxid titaničitý, známý jako titanová běloba, je jako jediný z mnoha sloučenin vhodný pro realizaci a dobrou účinnost fotokatalýzy. Zaručuje to jeho vysoká stabilita, účinná fotoaktivita a nízká cena. Již v minulosti bylo ověřeno, že je také neškodný pro člověka i životní prostředí. V přírodě se vyskytuje ve třech krystalických modifikacích: tetragonální anatas, rutil a rombický brookit. Rozdílná struktura, velikost a tvar částic mají vliv na vlastnosti látek.

Povrch oxidu titaničitého je zářením aktivován, tudíž jeho oxidační a redukční schopnosti jsou připraveny reagovat s molekulami v prostředí. Oxidací se přeměňují například organické látky a chemické polutanty jako oxidy (SO₂, NO₂) na stabilní neškodné sloučeniny - oxid uhličitý a voda. [25]



Ozářením polovodiče (TiO₂) světlem o vhodné vlnové délce a absorpcí fotonu dojde k fotogeneraci páru elektron-díra (1) a elektron přechází z valenčního do vodivostního pásu. Ve valenčním pásu se kumulují díry s oxidačním potenciálem až 3,0 eV v závislosti na standardní vodíkové elektrodě (NHE). Elektrony reagující s molekulou kyslíku vytváří superoxidový radikál (2). Zároveň kladné díry mohou reagovat s vodou či hydroxidovým

iontem za vzniku hydroxylových radikálů, které jsou při fotokatalytickém rozkladu podstatné (3),(4). V některých literaturách kombinují tyto rovnice do tvaru (5). [26] Fotokatalyticky nejaktivnější modifikací TiO_2 je anatas, jehož velikost se ve formě nanokrystalů pohybuje v rozsahu od pár do 30 nm. Šířka energetického pásu pro anatas - 3,2 eV, je hodnota odpovídající minimální energii, která je zapotřebí k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu. Oxid titaničitý pohlcuje UV záření, a to o vlnové délce kratší než 388 nm. Bylo zjištěno, že nahrazením několika atomů kyslíku v krystalové struktuře TiO_2 dusíkem nebo fluorem, se citlivost katalyzátoru vůči slunečnímu záření zvýšila. I přítomnost oxidů kovů (např. ZrO_2 , CdS) příznivě ovlivňuje fotokatalýzu a zvýšením povrchu krystalů je možno zabránit rekombinaci párů. [25]

2.2 Oxid zinečnatý ZnO

Oxid zinečnatý je polovodič s přirozenou elektrickou vodivostí typu n s celou řadou aplikací, z nichž nejvíce se uplatňuje ve formě bílého prášku jako pigment do nátěrů. V přírodě se vyskytuje v minerální podobě zinkitu, ale většinou se vyrábí synteticky. Je to amfoterní oxid, téměř nerozpustný ve vodě, avšak rozpustný ve většině kyselin. Antibakteriální účinek je založen na průchodu iontů skrze stěnu buněk mikroorganismů a narušení jejich látkové výměny. ZnO je svými vlastnostmi podobný oxidu titaničitému, v rozdílu schopnosti absorbovat vlnové délky ≤ 368 nm odpovídající velikosti zakázaného pásu okolo 3,37 eV. Široký zakázaný pás ovlivňuje jeho vlastnosti, a to elektrickou vodivost a optickou absorpci, která je výhodná při antibakteriálních reakcích a jako UV ochrana v kosmetice. Fotokatalytická účinnost ale závisí na měrném povrchu, tvaru a velikosti částic, jejichž u ZnO se velikost pohybuje mezi 10 až 90 nm. Omezující je rychlá rekombinace fotogenerovaných párů elektron-díra a prakticky omezená chemická odolnost ve srovnání s takřka inertním TiO_2 . Výhodnými vlastnostmi oxidu zinečnatého pro své využití v praxi jsou také piezoelektrické vlastnosti, tedy schopnost krystalu vytvářet elektrické napětí při deformaci, dále silné luminiscenční záření při pokojové teplotě iniciované jiným než tepelných způsobem, a v neposlední řadě již zmiňované optické vlastnosti rozšiřující se o uplatnění v optice a elektronice. [27,28]

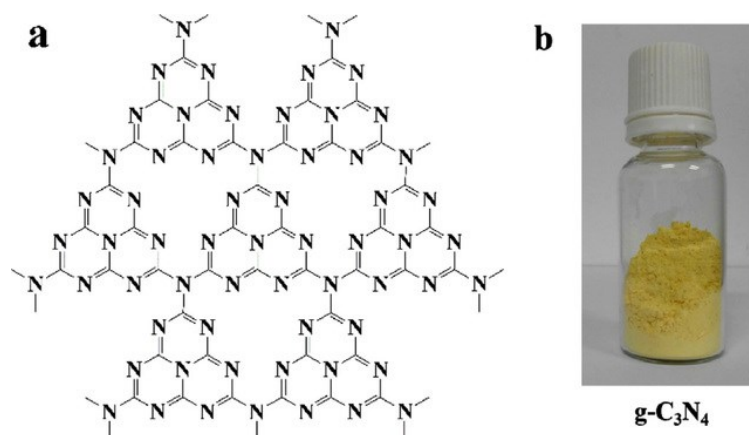
2.3 Oxid wolframový WO_3

Oxid wolframový se objevuje ve formě žlutého prášku. Polovodič typu n, s hodnotou zakázaného pásu 2,6 - 3,1 eV, dle krystalické struktury, je schopen absorbovat viditelné světlo až do 480 nm, a tím vyniká nad TiO_2 . Aplikacím dostal díky elektrochromním, katalytickým a fotokatalytickým vlastnostem. Z hlediska fotokatalýzy je prakticky nevýhodná poloha jeho vodivostního pásu, protože hodnota je nižší než je nutno pro redukci kyslíku, těžko se tedy zbavuje elektronů, což v důsledku zpomaluje rychlost fotokatalytických reakcí. Je možné jej syntetizovat jednoduchými procesy, jak bylo v řadě studií ověřeno, do nanostruktur ve formě nanodrátů, nanočástic a nanovláken. V čisté formě má oproti TiO_2 sníženou schopnost přeměny světelné energie kvůli jeho nízkému redukčnímu potenciálu, na druhou stranu má vysokou oxidační sílu valenčních děr a celkově páry elektron-díra vykazují nízkou rekombinaci. Pro fotokatalýzu, v porovnání s 1D a 3D strukturami, je nejvýhodnější 2D nanostruktura pro svou nadměrnou povrchovou světlosběrnou plochu. Mimo jiné má obecně známou vysokou povrchovou energii, poskytuje aktivní místa pro fotokatalyzátory a umožňuje z nich konstruovat složitější nanostruktury.[29]

2.4 Grafitický nitrid uhlíku $\text{g-C}_3\text{N}_4$

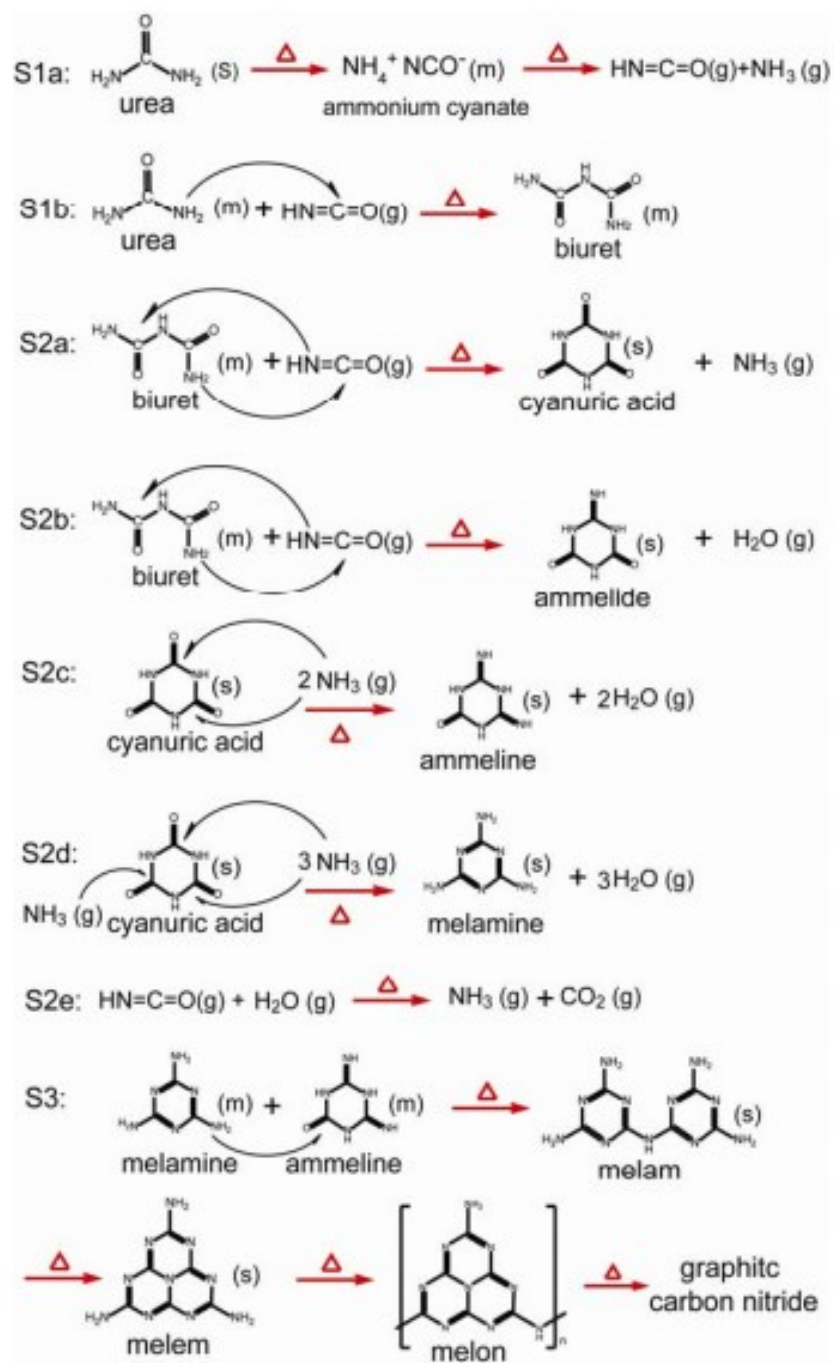
Nekovové fotokatalyzátory na bázi uhlíku jsou levné, lehce dostupné a k přírodě šetrné sloučeniny. Polovodičové vlastnosti nitridů uhlíku vykazují katalytickou aktivitu pro např. redukci CO_2 při umělé fotosyntéze. Vyskytují se v několika modifikacích: $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, grafitický- C_3N_4 , kubický- C_3N_4 a pseudokubický- C_3N_4 , z nichž grafitický se jeví jako nestabilnější. Jak je znázorněno na obrázku 7, grafitický nitrid uhlíku je žlutý organický polymer na bázi stavebních bloků heptazinu nebo tri-s-triazinu, které se spojují do řetězců nebo vrstev. Ideální struktura se skládá pouze z dusíku a uhlíku v molárním poměru C/N 0,75. Díky vrstevnaté struktuře a vysokému obsahu dusíku se používá jako retardér hoření. Procento krystalické struktury není nikterak vysoké kvůli nevýhodné kinetice reakcí, což ovšem v mnoha aplikacích není podstatné. S úzkým zakázaným pásem (2,7 eV) je vhodný pro absorpci viditelného světla a rozsáhlé syntézy. Zpravidla se získává pyrolýzou jednoduchých a levných organických sloučenin, např. melaminu nebo močoviny. Pro fotokatalýzu má všeobecně dobré předpoklady, mezi které se řadí velký měrný specifický povrch a možnost snadné modifikace. Bylo dokázáno, že nastavením vhodných podmínek polykondenzace lze modifikovat šířku zakázaného pásu a specifický povrch. Také vykazuje

vysokou chemickou stabilitu vůči oxidaci a tepelnou stabilitu v závislosti na stupni polymerace, převážně i při teplotách převyšujících 500 °C. [30,31]



Obrázek 7 – a) strukturovaná polymerní síť g-C₃N₄, b) fotografie prášku g-C₃N₄ (převzato z ref. [31])

Postup přípravy grafitického nitridu uhlíku (g-C₃N₄) pyrolýzou močoviny je zobrazen níže na Obr. 8. Je evidentní, že pro přípravu mohou být použity všechny možné meziprodukty.

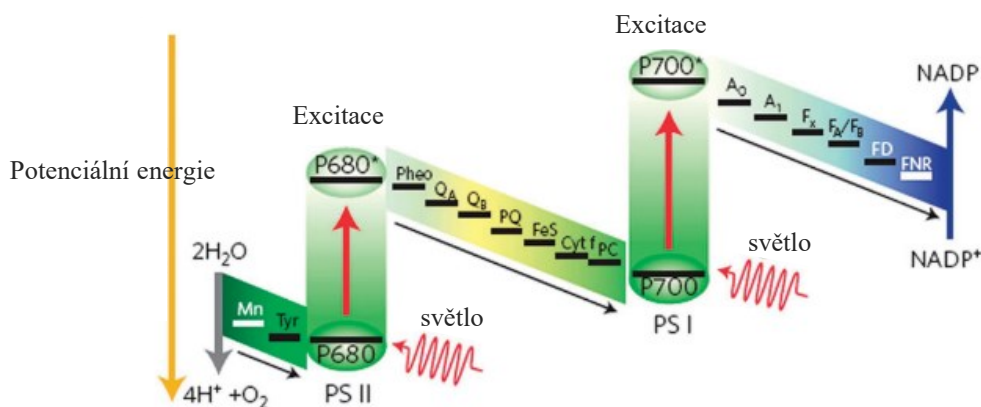


Obrázek 8 – příprava grafitického nitridu uhlíku (převzato z ref. [32])

3 KONCEPT HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC INSPIROVANÝ PŘÍRODOU

Jak již bylo objasněno v úvodu, fotokatalýza a fotosyntéza jsou z pohledu termodynamiky rozdílné reakce. Přesto je dobré se inspirovat fotosyntézou, zásluhou které za dobu existence zelených rostlin na zemi bylo vyprodukováno více energie, než kdy dokázal člověk.

Díky fotosyntéze se v přírodě v zelených rostlinách přeměňuje voda a oxid uhličitý na kyslík a uhlohydráty. Proces zahrnuje dvoustupňovou fotoexcitaci (Obr. 9) s kvantovým výtěžkem dosahujícím až 95%. Fotooxidací chlorofylu se v proteinovém komplexu zvaném fotosystém II (PS II) absorbují fotony o vlnové délce menší nebo stejné 680 nm za vzniku generovaných párů elektron-díra. Fotoindukované díry oxidují prostřednictvím manganového klastru vodu na kyslík a protony. Excitované elektrony přijímá molekula feofytinu a následně jej přenáší přes elektronový transportní řetězec až do fotosystému I (PS I), který absorbuje fotony (≤ 700 nm). Generované díry jsou obsazeny elektrony z PS II a excitované elektrony jsou dále využity pro redukci NADP^+ na NADP . Protony uvolněné z PS II se podílejí na přeměně ADP na ATP , svou energií spolu s redukční silou NADP usnadňují přeměnu CO_2 na sacharidy. [10]



Obrázek 9 – mechanismus přirozené fotosyntézy (převzato z ref. [33])

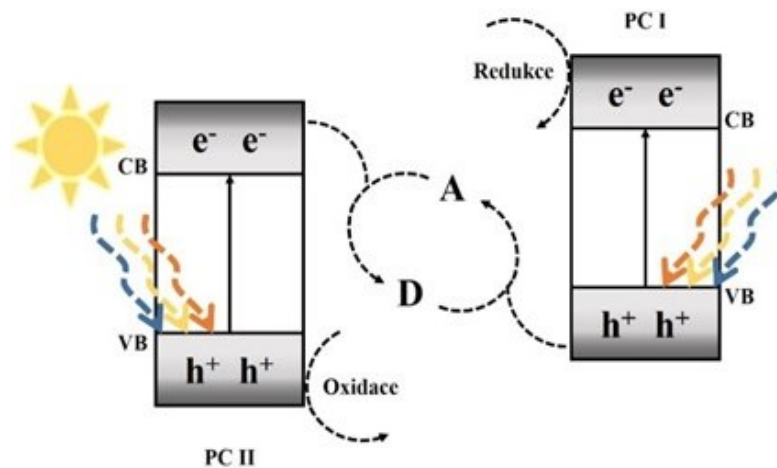
3.1 Z – schéma

Tento typ fotokatalýzy je inspirován právě myšlenkou umělé fotosyntézy. Oproti tradičním jednoduchým fotokatalyzátorům je Z-schéma fotokatalyzátor složen ze dvou komponentů na bázi polovodičových fotokatalyzátorů, které vůči sobě mají vhodnou konfiguraci valenčních i vodivostních pásů. Název „Z“ pak vychází z podobnosti geometrického

znázornění cesty přenosu náboje mezi dvěma fotokatalyzátory (PC) I a (PC) II (viz Obr. 11) a transferu náboje mezi fotosystémy PS I a PS II během fotosyntetických reakcí (viz Obrázek 9). Z – schéma se klasifikuje do tří kategorií, v závislosti na povaze elektronového mediátoru mezi fotokatalyzátory (PC). Ve srovnání s klasickými jednoduchými fotokatalyzátory mají dvou a vícekomponentní heterostrukturované nanočástice fotokatalyzátorů dále potenciál absorbovat větší podíl dopadajícího slunečního záření a docílit lepší prostorové separace náboje.

3.1.1 Tradiční Z-schéma

Tradiční Z-schéma je složeno ze dvou fotokatalyzátorů a dvojice elektronového akceptoru (A) a donoru (D). Mezi fotokatalyzátory není žádný fyzický kontakt a přenos elektronu je plně závislý na redoxních reakcích A/D páru v roztoku. Jak je znázorněno na obr. 10, nejdříve je akceptor elektronů redukován z fotokatalyzátoru II (PC II) na donor elektronů, který se následně fotogenerovanými dírami z fotokatalyzátoru I (PC I) oxiduje na akceptor. Takto se nepřímě přenesou fotogenerovaný elektron z vodivostního pásu (CB) PC II do valenčního pásu (VB) PC I a fotogenerované elektrony v CB PC I a díry v VB PC II se účastní redukčních a oxidačních procesů. Používanými iontovými redoxními páry jsou nejčastěji IO_3^-/I^- a Fe^{3+}/Fe^{2+} , a obecně všechny mediátory jsou nestabilní s následnou deaktivací a snížení rychlosti reakce. Běžné jsou nežádoucí zpětné reakce vedoucí ke snížení efektivního počtu excitovaných párů, které nastávají při reakci akceptoru a donoru s fotogenerovanými elektrony v CB PC I a dírami ve VB PC II. Dle chemické povahy párů jsou fotokatalytické reakce realizovány pouze v kapalně fázi, i přesto, že rychlost migrace náboje je omezena citlivostí na pH roztoku a difúzi iontových párů. [34]



Obrázek 10 – schematické znázornění tradičního Z-schématu
(převzato a upraveno z ref. [35])

3.1.2 Z-schéma v pevném stavu (all-solid-state)

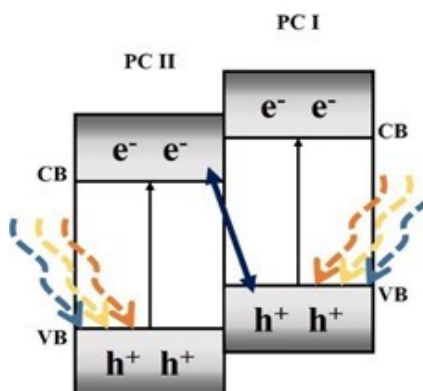
Fotokatalytický systém je zde konstruován také s využitím mediátoru, ale oproti tradičnímu Z-schématu je používán vodič. Oba fotokatalytické komponenty PC I a PC II by měly být v blízkém kontaktu s pevným mediátorem kvůli snadnějšímu přechodu a rekombinaci nábojů na jeho povrchu. Přítomností vodiče mezi fotokatalyzátory vzniká ohmický kontakt, jehož nízký kontaktní odpor umožňuje fotogenerovaným elektronům přímo rekombinovat s fotogenerovanými dírami. [34] Pevné mediátory by měly splňovat kromě co nejmenšího mezifázového kontaktního odporu podmínky vysoké vnitřní vodivosti, stability a sníženého stínícího účinku. Častými mediátory Z-schématu v pevném stavu jsou ušlechtilé kovy (Ag, Au a další).[10]

3.1.3 Přímé Z-schéma

Dva fotokatalytické polovodiče jsou v přímém intimním kontaktu bez použití transferového mediátoru. Hybnou silou pro přenos nosiče náboje je vnitřní elektrické pole, kterým lze oproti opačně fungujícímu systému heterospojení typu II., zajistit cestu excitonu schématem Z.

Z-schéma má výhodu v oddělování fotogenerovaných párů elektron-díra a propojení vlastností polovodičů. Mechanismus tohoto schématu spočívá v ozáření konstruovaných polovodičů a přímé rekombinaci fotogenerovaných elektronů a děr cestou, znázorněnou na obrázku 11, kdy spolu rekombinují elektrony v CB PC II a díry ve VB PC I. Takto zůstávají zachovány elektrony se silným redukčním potenciálem v CB PC I a díry se silným oxidačním potenciálem v VB PC II. [8] Konstruované fotokatalyzátory bez mediátorů mají

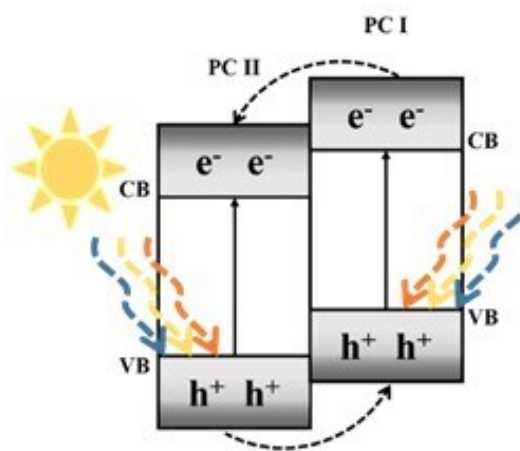
výhodu ve vyšším sběru světla, a tedy sníženým stínícím účinkem k potlačení absorpce světla mediátorem samotným. Má prostorově oddělené redukční a oxidační aktivní místa a zachovává si silné redoxní schopnosti bez výrazných zpětných reakcí. [11]



Obrázek 11 - schematické znázornění přímého Z- schématu (převzato a upraveno z ref. [35])

3.1.4 Heterospojení typu II

Heterospojení typu II má stejnou konfiguraci struktury pásma, ale odlišný přenos nosičů náboje (Obr. 12). V tomto případě fotogenerované páry elektron-díra nerekombinují přímo, ale migrují - elektrony z PC I s vyšší polohou CB do PC II s nižší polohou CB, podobná migrace nábojů probíhá u fotogenerovaných děr z PC II s nižší polohou VB do PC I s vyšší polohou VB. Fotoindukované elektrony a díry se akumulují na příslušných fotokatalyzátorech pro redoxní reakce, které se uskutečňují na znevýhodněných energetických hladinách vykazující nízké redukční a oxidační schopnosti. [8]



Obrázek 12 - schematické znázornění Heterospojení typu II (převzato a upraveno z ref. [35])

3.2 Metody verifikace Z – schématu

Vizuálně je struktura přímého Z – schématu stejná se strukturou fotokatalyzátoru typu II. Je proto nezbytné zkoumat mechanismy přenosu nosiče náboje pomocí různých charakterizačních metod, aby se od sebe odlišily. Za tímto účelem byly navrženy metody zahrnující fotokatalytické redukční testování, vychytávání volných radikálů, fotokatalytické redukce kovů a další. Vždy je samozřejmě lepší komplexní vyšetření prostřednictvím kombinace různých metod, protože použitím pouze jedné metody není možné podat přesné informace o mechanismu přenosu nosiče náboje pro přímý Z – schéma fotokatalyzátor. [35]

3.2.1 Testování fotokatalytickou redukcí

Určení transferu elektronů je možné při sledování konečného produktu reakce v určitém fotokatalyzátoru se schématem Z. Například Low a kol. [35] potvrdili vznik CdS/WO₃ Z-schématu stanovením produktů při redukcí CO₂. WO₃ s nízkým redukčním potenciálem nevykazoval pro výrobu metanu (CH₄) žádnou fotokatalytickou aktivitu. Dobré fotokatalytické aktivity dosahoval CdS s dostačujícím redukčním potenciálem pro redukcí CO₂. Společně kompozit CdS/WO₃ v konfiguraci Z-schématu vykazoval vyšší účinnost produkce CH₄, díky zvýšené separaci elektronů a děr a optimalizaci redukční schopnosti. Podle Z-schématu by se měly generované elektrony kumulovat na CdS s vyšším redukčním potenciálem. Heterospojení typu II neumožňuje vyrobit žádný metan v důsledku migrace a hromadění elektronů na WO₃ s nedostatečným redukčním potenciálem.

3.2.2 Test zachycení radikálů

Jak vyplývá z výše uvedeného, po ozáření polovodičů světlem se na povrchu může generovat hydroxylový radikál ($\cdot\text{OH}$) prostřednictvím fotogenerovaných děr s dostatečným oxidačním potenciálem a superoxidový radikál ($\cdot\text{O}_2^-$) produkovan fotogenerovanými elektrony s dostatečným redukčním potenciálem. Pokud se do systému přidají vhodně zvolené lapače volných radikálů, lze selektivně blokovat některé z redox procesů zahrnující díry a elektrony a na základě výsledků usuzovat na tok nábojů v heterostrukturovaném fotokatalyzátoru. [36]

3.2.3 Depozice kovů

Fotodepozice kovových nanočástic na povrchu fotokatalyzátoru je často prováděný test pro určení místa redukce fotokatalytického systému a získání informací o migrační dráze nosiče náboje. Nejprve jsou prekuzory kovů rozpuštěny ve vodě v přítomnosti fotokatalyzátoru, poté se na povrchu komponentu, na kterém se hromadí elektrony, po světelném ozáření redukuje kovové ionty na nanočástice.[36]

4 GEOMETRICKÉ KONFIGURACE HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC

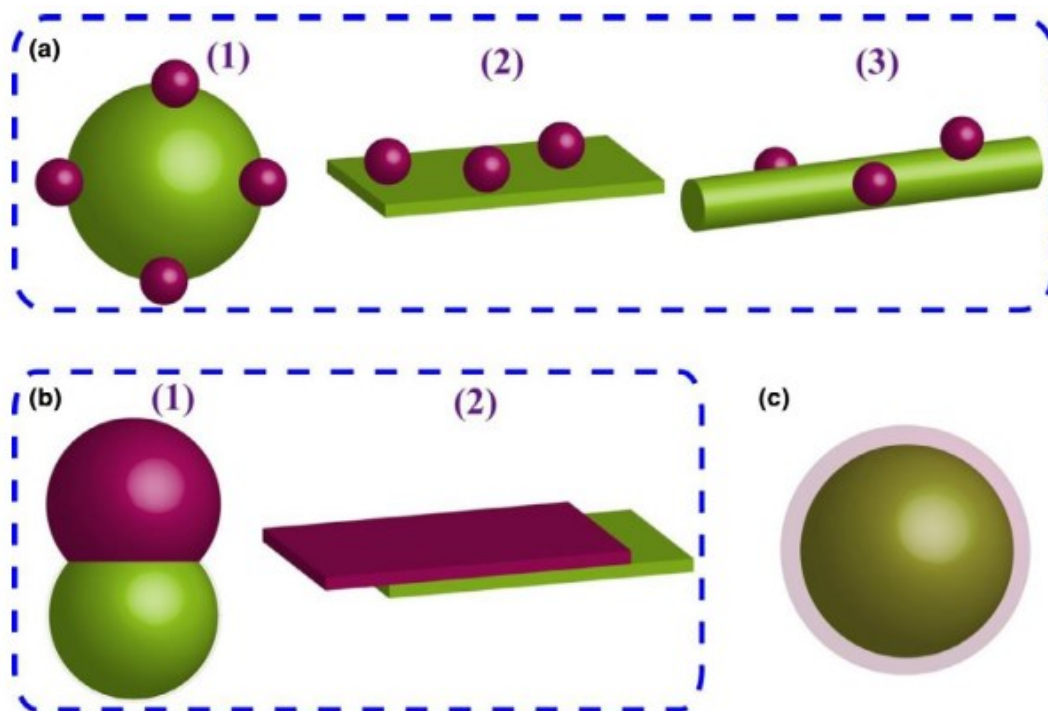
Pro výběr vhodných komponentů pro konstrukci heterostrukurovaných nanočástic je třeba nejprve vzít v potaz vlastnosti jednotlivých fotokatalyzátorů. Každý z nich má charakteristické fyzikálně-chemické vlastnosti dané morfologií, krystalovou a pásovou strukturou atd. Vytvořením heterostrukurovaných nanočástic se optimalizují vlastnosti materiálů, avšak mohou vůči sobě vykazovat různé geometrické konfigurace zásadní pro účinnost fotokatalytických reakcí.

Tři hlavní typy konfigurací jsou znázorněny na Obr. 13, a jsou to systémy: povrchově dekorované, Janusovy částice a systém jádro-slupka. Tyto geometrické konfigurace mají potenciál vytvořit heterostrukтуры s důležitostí hlavně u přímého Z-schématu, kde je nutno zajistit intimní kontakt jednotlivých komponentů a zajistit tak potřebnou migraci nosiče náboje.

Povrchově dekorované systémy jsou tvořeny integrací částic o malé velikosti na povrch komponentu s velikostí větší (13a). Dekorace se nejčastěji provádějí metodami růstu in situ a depozicí. Fotogenerované náboje jsou schopny reagovat s látkami vstupujícími do reakce a jejich přibližně rovnovážný poměr zaplnění povrchů rozhoduje o účinku fotokatalytického jevu. Vlastnosti rozhraní mezi dvěma komponenty jsou pro přenos nosiče náboje významné, přičemž polykrystalické rozhraní je charakterizováno velkým počtem defektů napomáhající k rekombinaci nábojů. V povrchově zdobené struktuře jsou vystaveny reakčnímu prostředí všechny komponenty a po excitaci se účastní redoxních reakcí. Během fotokatalytické reakce se může stát, že složka s malou velikostí se odtrhne od složky s velkou velikostí.

Nadbytečné množství dekorované složky může inhibovat absorpci světla, a proto mohou být částice doplněny do Janusové struktury, ve které jsou obě částice stejné velikosti a srovnatelné s dekorovanou konfigurací (13b). S vysokou kvalitou a ve velkých objemech není dodnes možné složky syntetizovat ve formě nanočástic jinak, než pomocí sprejové pyrolýzy. Lze se ale vyvarovat efektu stínění, což je výhodné pro účinnost využití světla. Tvoření heterostruktur pomocí katexu (kationtové výměny) je ukázkovým příkladem syntézy typu Janus. Nové dvourozměrné vrstvené struktury, jejichž geometrie zajišťuje velkou mezifázovou kontaktní plochu, hrají ve prospěch přenosu náboje a zkrácení difúzní vzdálenosti náboje od rozhraní na povrch.

Struktura jádro-slupka poskytuje intimní a rozsáhlé kontaktní rozhraní mezi fotokatalyzátory (13c). Jádrová složka může být chráněna před korozi či nežádoucím rozpuštěním, nicméně jádro nemůže být excitované světlem, a proto se neúčastní redoxních reakcí. Fotogenerované náboje na jádře se nespotřebovávají a jejich akumulace inhibuje přenos dalších nábojů z pláště. Porézní struktura je v tomto případě vhodnější volbou. [8,37]



Obrázek 13 – geometrické konfigurace, a) povrchově zdobené systémy, b) Janusovy částice, c) jádro-plášť (převzato z ref. [8])

5 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC

5.1 Elektronová mikroskopie

V elektronové mikroskopii jsou fotony nahrazeny elektrony proudícími ve vakuu. Proud elektronů prochází elektromagnetickými čočkami, na rozdíl od optických mikroskopů používajících soustavu čoček. Často používanými zdroji pro generaci elektronů je wolframové vlákno, monokrystal hexaboridu lanthanu (LaB_6) nebo autoemisních katody. Rozlišovací schopnosti elektronových mikroskopů jsou výrazně vyšší, zásluhou toho se staly hodnotnými přístroji především v oblasti biologie, lékařství, ale také elektroniky.

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

SEM mikroskop je typ mikroskopu umožňující zobrazit vzorek detekcí prošlých nebo zpětně odražených elektronů. Svazek elektronů emitovaný ze zdroje je urychlován napětím od 0,1 do 30 kV. Elektromagnetické čočky fokusují svazek elektronů do jednoho místa, kde nazývaný primární svazek je cívkami vychylován ze své dráhy a soustavně „skenuje“ povrch vzorku bod po bodu. Vzájemným působením vzniknou dva druhy elektronů. Sekundární elektrony s podstatně nižší energií (0,1 – 50 eV) jsou emitovány atomy na povrchu vzorku a vypovídají o povrchové topografii s vysokou zobrazovací kvalitou. Zpětně odražené elektrony prostupují do vzorku hlouběji a nesou informaci o chemickém složení a jeho případných změnách. Detektorem zachycené signály lze podle intenzity převést na konečný obraz. Tato metoda se používá ke kontrole topografií vzorků a kratší vlnová délka elektronového paprsku umožňuje dosáhnout zvětšení více než 100.000 krát.[38,39]

Transmisní elektronový mikroskop (TEM)

Tento typ elektronového mikroskopu vizualizuje vzorky a vytváří jejich vysoce zvětšené obrazy. Vzorek by měl mít co nejmenší tloušťkou, tj. do několika desítek nanometrů. Urychlovací napětí elektronů je oproti SEM vysoké (60 - 300 kV). Elektronovým dělem vyzářený vysokoenergetický svazek je elektromagnetickými čočkami zaostřen na tenký paprsek procházející skrze vzorek. Elektrony se rozptýlí nebo dopadnou na fluorescenční stínítko, CCD kameru nebo další detektory. Intenzita obrazu je dána hustotou vzorku, lze pozorovat vnitřní strukturu, vlastnosti částic, složení a defekty vytvořených vrstev. TEM je schopen zvětšit objekty až 1.000.000 krát, což z něj činí vhodný přístroj pro kvalitativní i kvantitativní analýzu. [40]

5.2 Ultrafialová – viditelná spektroskopie (UV-Vis)

UV-Vis spektroskopie, řadící se mezi kvantitativní analýzy, poukazuje na absorpční spektroskopii, která využívá světlo ve viditelné spektrální oblasti a částečně v oblasti UV. Absorpci ve viditelném rozsahu lze přímo rozpoznat barevnou změnu látek. Vazebné a nevazebné elektrony v molekulách mohou pohlcovat UV-Vis záření a excitovat elektrony do antivazebných molekulárních orbitalů. Nižší elektronová mezera mezi HOMO a LUMO orbitály usnadňuje elektronům excitovat a absorbovat delší vlnové délky. Měřením absorpce se stanoví množství nebo koncentrace zkoumané látky pomocí detekované intenzity světla odpovídající počtu fotonů. Vyšší koncentrace se projeví větší absorpcí světla materiálem. [41]

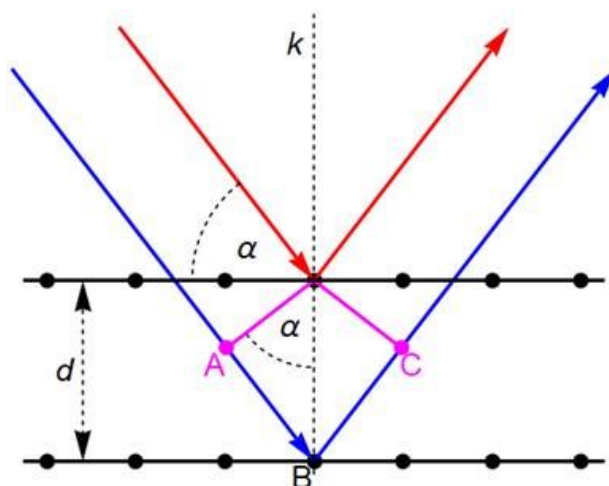
5.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Metoda XRD je metodou umožňující determinaci krystalické fáze na základě periodicity mezivinných vzdáleností na dlouhou vzdálenost při interakci se zářením o vhodné vlnové délce. Jsou-li známy hodnoty mezimřížkových vzdáleností krystalických struktur a zjištěním mezivinné vzdálenosti XRD analýzou, lze určit, o který materiál se jedná. Amorfni a slabě krystalické látky nevykazují žádný signál. Jako zdroj rentgenového záření se používají rentgenové lampy, složené z tzv. rentgenek. Rentgenka je skleněná trubice s katodou a anodou, mezi nimiž je vysoké napětí, až stovky kV. Napětím urychlené elektrony dopadají na anodu, kde se jejich kinetická energie přemění až z 99% na teplo a nepatrná část na rentgenové záření dvojího druhu. [39,42]

Braggův zákon popisuje difrakci elektromagnetického záření v krystalických látkách. Pro difrakci rentgenového záření o určité vlnové délce λ je třeba splnit podmínku Braggova zákona (6), kde nejdůležitějším parametrem je vzdálenost mezi rovinami d , dále difrakční řád n a úhel mezi dopadajícím zářením a rovinou.

$$2d\sin\alpha = n\lambda \quad (6)$$

Princip difrakce je graficky znázorněn na Obr. 14. Dopadající paprsky se odrážejí od krystalické mřížky materiálu, interagují mezi sebou a při konstruktivní interferenci (dráhový rozdíl je roven celočíselnému násobku vlnové délky) se vytvoří charakteristická difrakční čára.



Obrázek 14 – difrakce elektronů v krystalech (převzato z ref. [43])

5.4 Stanovení specifického měrného povrchu

K charakterizaci porézních či částicových materiálů může být použita adsorpce molekul plynu na povrch vzorku. Adsorpční izoterma je definovaná jako závislost objemu adsorbovaného plynu na relativním tlaku při konstantní teplotě. Nejčastěji se tak děje při teplotě zkapalnění dusíku (77K). Metod stanovení a typů výpočtů z adsorpční (desorpční) izotermy existuje celá řada. Adsorpce probíhá mechanismy fyzisorpcí a chemisorpcí ve formě monomolekulární a vícemolekulární vrstvy. Fyzisorpce ovlivňuje fyzikálními vlastnostmi (plocha povrchu, pórovitost) kvalitu a charakter pevného materiálu. Se zvyšujícím se tlakem, se adsorbuje více molekul plynu. Při chemické adsorpci se měří počet povrchově aktivních míst podporujících katalytické reakce. Například Langmuirova metoda se používá pro mikroporézní (< 2 nm) materiály s adsorpcí na monovrstvě.

Metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET) je nejvíce využívaná metoda pro stanovení specifického povrchu neporézních a makroporézních (> 50 nm) materiálů při adsorpci na multivrstvě.

Pro stanovení je nutno transformovat fyzisorpci na tzv. BET graf, ze kterého lze vyjádřit hodnotu kapacity monomolekulární vrstvy n_m , použitím linearizované BET rovnice:

$$\frac{p/p_0}{n(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p_0) \quad (7)$$

kde parametr C je tzv. BET konstanta a je spojována s energií adsorpce monovrstvy, n je specifické adsorbované množství plynu při relativním tlaku par adsorbátu p/p_0 .

$$a_{s,BET} = n_m C \sigma_m / m \quad (8)$$

Výpočet specifického povrchu v jednotkách m^2g^{-1} o hmotnosti m vyžaduje znalost dříve stanovené hodnoty n_m a průměrnou adsorpční plochu molekuly v monovrstvě σ_m [44]

5.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervená spektroskopie je analytická metoda s rozdělením pro lepší orientaci podle vlnových délek na vzdálenou (FIR), střední (MIR) a blízkou (NIR) infračervenou oblast záření, která se významně podílí na klasifikaci a určování chemických struktur. Měření se běžně provádí v infračervené oblasti středně vzdálené s vlnovými čísly v rozmezí 200 – 4000 cm^{-1} . Spektroskopy se zjišťují vibrační a rotační přechody v molekulách způsobené energií infračerveného záření (1-60 kJ/mol). Změní-li se dipólový moment, materiál absorbuje záření odpovídající dané chemické vazbě. Infračervená spektroskopie umožňuje měření vzorků ve všech skupenstvích. Interferogram nezpracovaných dat vyjadřující závislost absorpce světla na poloze zrcadla pro odraz paprsku je Fourierovou transformací převeden na inverzní hodnotu vlnové délky této pozice. [45]

5.6 Simultánní termická analýza (STA)

STA je metoda umožňující sledovat více fyzikálních vlastností zároveň během jednoho měření. Mezi nejrozšířenější patří metoda TGA/DSC, spojující termickou gravimetrii s diferenční kompenzační kalorimetrií. Termogravimetrie je jednou ze základních metod měřící změny hmotností vzorků během zahřívání nebo ochlazování v závislosti na teplotě, případně čase. Při zahřívání se obvykle uvolňují plynné složky a hmotnost klesá. Z vyhodnocující křivky lze vyčíst složení vzorku, tepelnou stálost či rozklad, a případné produkty při rozkladu vznikající. Průběh reakce závisí na technických parametrech, podmínkách reakce a vlastnostech vzorku.

Diferenční kompenzační kalorimetrie se dá použít dvěma způsoby: DSC s kompenzací příkonu a s tepelným tokem. Zkoumají se dva vzorky, které prvním způsobem určují elektrický příkon potřebný pro udržení konstantní teploty, tedy nulového teplotního rozdílu mezi vzorky. V druhém případě se neměří rozdíl příkonu, ale rozdíl teplot vzorků propojených tepelným můstkem. Pro DSC metodu lze použít malé hmotnosti vzorků (1 - 100 mg). [46]

6 CÍLE PRÁCE

Na základě poznatků shrnutých v teoretické části výše, která pojednává fotokatalytické procesy s důrazem na možnosti využití fotokatalyticky aktivních heterostrukturovaných nanočástic inspirovaných umělou fotosyntézou, byly pro praktickou část vytyčeny následující cíle:

- Vytipovat vhodnou metodu pro přípravu heterostrukturovaných nanočástic na bázi grafitického nitridu uhlíku (g- C_3N_4) a oxidu wolframového, provést syntézu
- Provést charakterizaci připravených nanočástic vybranými metodami instrumentální analýzy
- Otestovat fotokatalytickou aktivitu připravených nanočástic pomocí monitorování rychlosti odbarvování modelového polutantu
- Vyšetřit mechanismus transferu nábojů mezi jednotlivými komponenty heterostrukturovaného systému pomocí vhodných lapačů volných radikálů

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 POUŽITÉ LÁTKY A PŘÍSTROJE

7.1 Chemikálie

Močovina

- $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ – 60,06 g/mol, Eur: $\geq 99,5\%$, CAS:57-13-6, SIGMA-ALDRICH

Kyselina wolframová

- $\text{H}_2\text{O}_4\text{W}$ – 249,85 g/mol, Eur: 99%, CAS:7783-03-1, SIGMA-ALDRICH

Amoniak – vodný roztok 25%

- NH_4OH – 35,05 g/mol, CAS: 1336-21-6, Lach:ner

Xylenolová Oranž tetrasodná sůl (XO)

- $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$ – 760,58 g/mol, CAS:3618-43-7, SIGMA-ALDRICH

p-Benzochinon (PBQ)

- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ – 108,09 g/mol, Eur: $\geq 98\%$, CAS: 106-51-4, SIGMA-ALDRICH

terc-butylalkohol (TBA)

- $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ – 74,12 g/mol, Eur: $\geq 99,0\%$, CAS: 75-65-0, SIGMA-ALDRICH

Ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA)

- $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ – 292,24 g/mol, Eur: 99,4-100,6%, CAS: 60-00-4, SIGMA-ALDRICH

7.2 Pomůcky

- Laboratorní sklo, třecí miska s tloučkem, keramické kelímky
- Muflová pec
- Zdroj dvojitý laboratorní DIAMETRAL P230R51D
- LED dioda XSL-365-5E, ROITHNER LASERTECHNIK
- LED dioda UV-415- ROITHNER LASERTECHNIK
- Centrifuga EBA 20 Hettich
- Váha semimikro XA Radwag
- Ultrazvuková vodní lázeň Elmasonic S 80

- Sušárna Memmert UF30 321
- Magnetické míchadlo Thermo Scientific Variomag multipoint
- Pragopor – filtrační papír (0,23 um)
- Jednorázové kyvety (polystyrenové)
- Software – Origin Pro 2016

7.3 **Přístroje pro charakterizaci materiálů**

- Skenovací elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450
- AMETEK EDAX detektor Octane plus
- Transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM 2100
- Stolní rentgenový difraktometr Rigaku MiniFlex 600
- FT-IR spektrometr Nicolett 6700
- Absorpční spektrometr UV-Vis Lambda 1050 Perkin Elmer
- Volumetrický sorpční analyzátor BELsorp-mini II
- Termogravimetrický analyzátor TA Q500

8 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ

8.1 Příprava g- C₃N₄

Grafitický nitrid uhlíku byl připraven pyrolýzou z prekurzoru močoviny, která se nejdříve rozmělnila v třecí misce s tloučkem a v navážce 5g byla v keramickém kelímku s víčkem vložena do muflové pece. Reakce probíhala při rychlosti ohřevu 10 °C/min až na teplotu 550 °C, kde byla držena po dobu 2 hodin s následným samovolným chladnutím. Během reakce se uvolňoval jako vedlejší produkt čpavek a voda. Teoretický výtěžek reakce byl přibližně 4%.

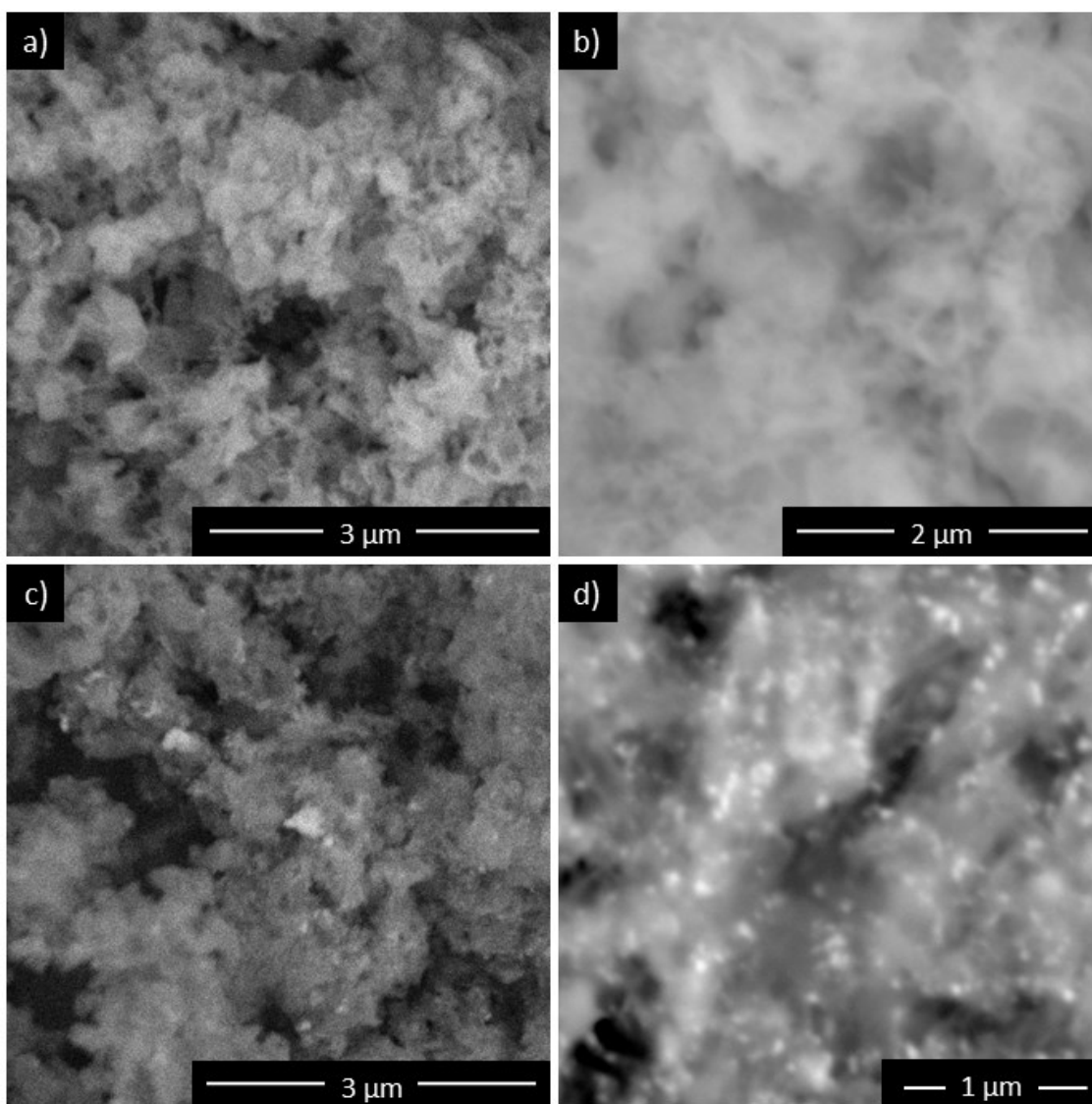
8.2 Příprava heterostrukturovaných nanočástic g-C₃N₄/WO₃

Nanokompozit g- C₃N₄/WO₃ byl připraven smícháním 120 mg g-C₃N₄ a 80 mL vodného roztoku amoniaku (NH₃) ve vialce, která se umístila v upevněné aparatuře do ultrazvukové vodní lázně na 4 hodin, aby došlo k rozrušení aglomerátů. Mezitím nachystaná 250 mL kádinka se s disperzním roztokem 4 g kyseliny wolframové a 120 mL NH₃ přikrytá parafilmem nechala na magnetickém míchadle s rychlostí 600ot/min míchat až do rozpuštění. Po uplynutí doby ultrazvukového třepání byl obsah vialky přidán k disperzní soustavě do kádinky a dále míchán 10 minut. Následně byla disperze filtrována a filtrační koláč vysychal na filtračním papíře v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 24 hodin. Poté se produkt v třecí misce s tloučkem rozetřel a vyžiháním vzorku při teplotě 500 °C po dobu 10 minut s 5ti minutovým nárůstem teploty, jsme získali heterostrukturované nanočástice g-C₃N₄/WO₃.

9 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH MATERIÁLŮ

SEM – Skenovací elektronový mikroskop

Na snímcích a) a b) obrázku 15 je v různém zvětšení zobrazen čistý g-C₃N₄ s charakteristickou morfologií plochých stočených lístků. Heterostrukurované nanočástice g-C₃N₄/WO₃ jsou vyobrazeny na snímcích c) a d). Na snímku c) tvoří dekorované nanočástice WO₃ místy aglomeráty a vystupují jako malé nevýrazné částice, které jsou v kontrastním modu mikroskopu (CBS detektor) lépe zobrazeny snímkem d).



Obrázek 15 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením: a) g-C₃N₄ – 60 000x, b) g-C₃N₄ – 80 000x, c) g-C₃N₄/WO₃ - 60 000x, d) g-C₃N₄/WO₃ - 100 000x

Relativně hustě a rovnoměrně jsou částice WO₃ zachyceny na povrchu g-C₃N₄ na snímku d). Rozdíl mezi čistým g-C₃N₄ a heterostrukurovaným g-C₃N₄/WO₃ je patrnější v porovnání

snímků b) a d), kvůli použitému CBS detektoru zpětně odražených elektronů získávající právě vysoce kontrastní obrazy materiálů, zatímco snímky a) a c) byly pořízeny pomocí TLD detektoru sekundárních elektronů dominujícím v zobrazení topologie v dobrém prostorovém rozlišení.

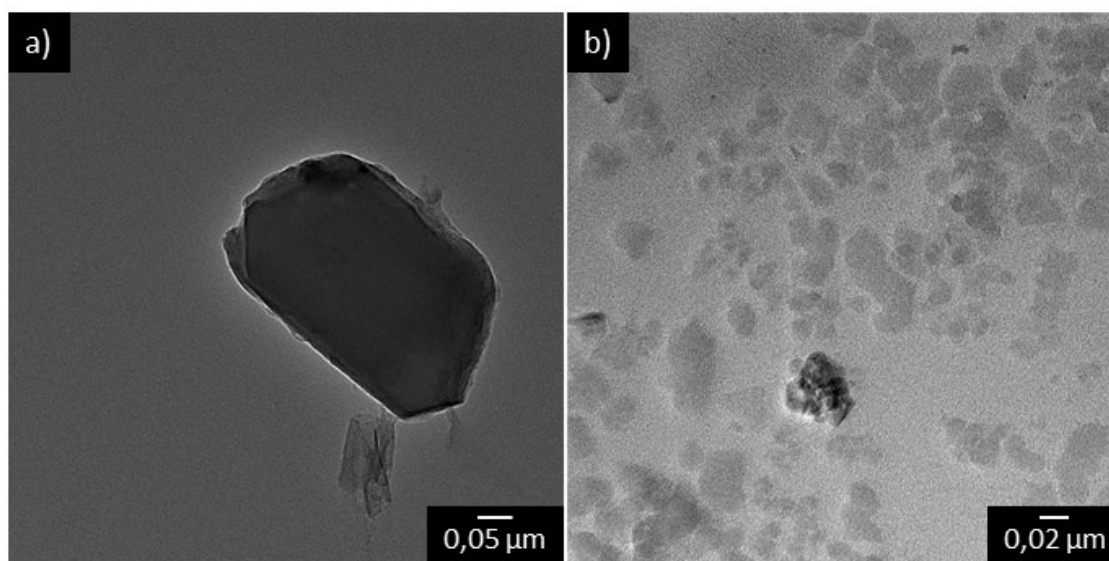
Tabulka 1 – prvková analýza kompozitu $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$

EDX Analýza	Číslo měření					Atomární %	Chyba měření %
	1.	2.	3.	4.	5.		
C	38,07	39,3	39,75	40,74	41,12	39,8	1,1
N	58,33	56,63	52,92	54,21	55,68	55,6	1,9
W	2,6	2,71	5,77	3,35	1,8	3,2	1,4
O	1	1,36	1,56	1,7	1,4	1,4	0,2

Analytickou metodou energiově disperzní X-ray spektroskopie kvalitativního a kvantitativního určení chemického složení byly zjištěny prvky vyskytující se v heterostrukturomaném kompozitu s odpovídajícími hodnotami uvedenými v tab. 1.

TEM – Transmisní elektronový mikroskop

Morfologie a struktura byla sledována pomocí TEM, kde na snímku 16a) je zobrazen grafitický nitrid uhlíku z nastohovaných plochých lístků s průměrnou velikostí aglomerátu 250 – 350 nm.

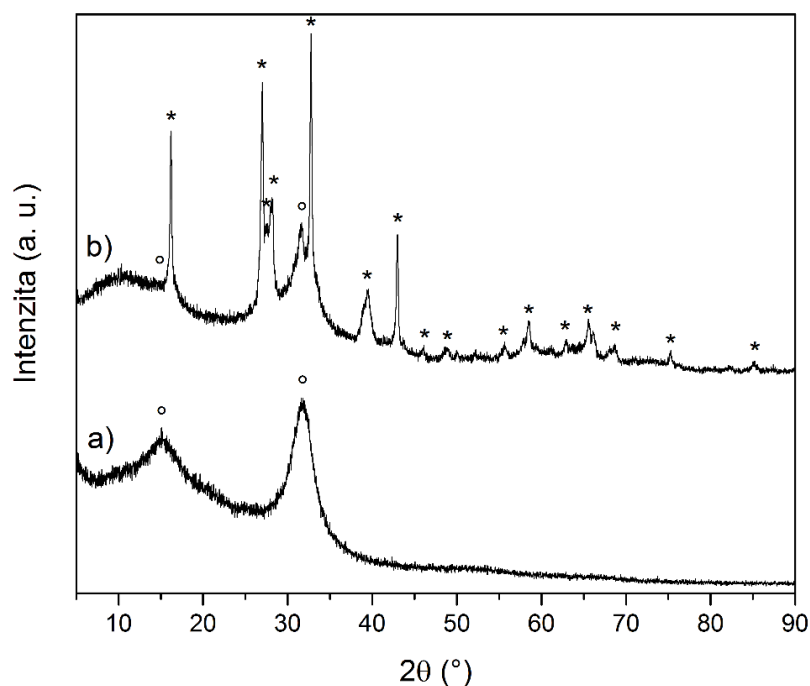


Obrázek 16 – snímky z transmisního elektronového mikroskopu, a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$, b) nanokompozit $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$

Snímek 16b) heterostrukurovaného $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$, ukazuje shluk WO_3 nanočástic o velikosti přibližně 50 nm dekorovaných na povrchu $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Povrch mikroskopické membrány je nepravidelnými částicemi $g\text{-C}_3\text{N}_4$ i $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ nerovnoměrně pokryt.

XRD – Rentgenová difrakční analýza

Rentgenovou difrakcí byla studována fázová krystalická struktura připravených materiálů. Hlavní difrakční čáry, které na Obr. 17a) charakterizují $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ve vyznačených dvou čárách v pozicích 16 a 31 2θ odpovídají odrazu rovin hkl (001) a (002) dle PFD karty (01-087-1526, kvalita B). Krystalická fázová struktura $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ byla potvrzena v difraktogramu b), kde jsou dané difrakční čáry pro WO_3 označeny „*“ a podle PDF karty (01-085-2460 kvality B) hlavní linie při úhlech 17; 27; 33; 42,5 2θ přísluší rovinám (100), (002), (200), (202), následně odpovídají hodnotám 2θ - 28,5; 39; 58; 65 a dalším. Vrcholové intenzity v čistém $g\text{-C}_3\text{N}_4$ označeny „o“ jsou v kompozitu $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ slabší kvůli usazování částic na povrch $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a inhibici dopadajícího záření na $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Obě krystalické fáze vykazují hexagonální strukturu.

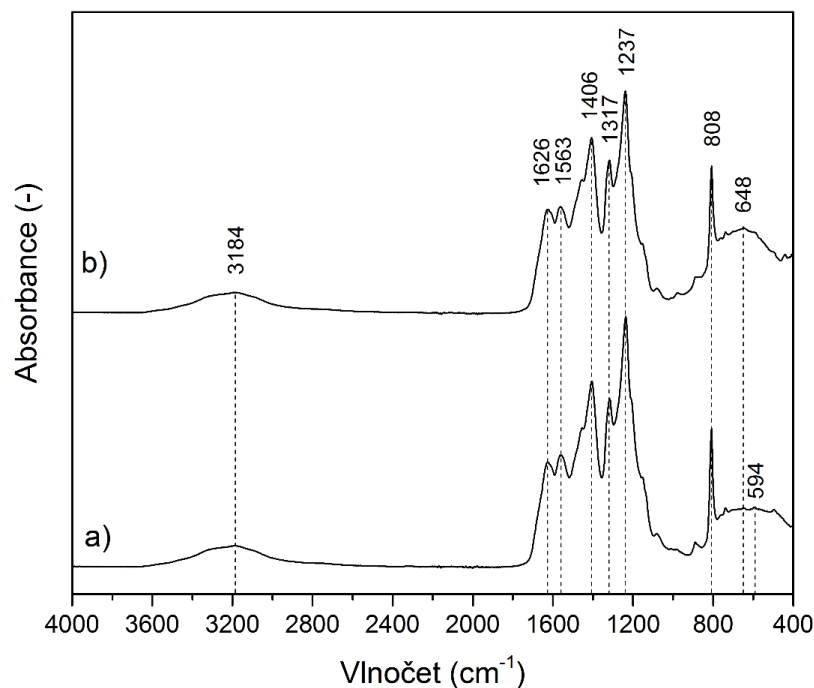


Obrázek 17 – difrakční spektrum a) čistého $g\text{-C}_3\text{N}_4$,
b) heterostrukurovaného $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$

FTIR - Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací posloužila k identifikaci funkčních skupin v připravených nanočásticích. Měření probíhalo v rozsahu od 400 do 4000 cm^{-1} , odpovídající střední infračervené (MIR) oblasti.

Oblast valenčních vibrací v rozmezí 4000 – 1500 cm^{-1} je typická pro určení funkčních skupin a jejich absorpčních pásů. Na Obr. 18, široké pásmo v okolí vlnočtu 3184 cm^{-1} přísluší vibračním N-H vazbám z neúplné kondenzace aminoskupin. V rozsah od 1800 – 1000 cm^{-1} je pozorována řada vrcholů charakteristických pro organické a aromatické látky, tedy heterocykly CN. Pík při 808 cm^{-1} je typický pro tri-s-triazinové jednotky a deformační N-H vazby. Spektrum kompozitu g-C₃N₄/WO₃ obsahuje stejné píky jako čistý g-C₃N₄ a výrazně se od sebe neliší. To je dáno skutečností, že otisk těžkých atomů wolframu by bylo možné identifikovat ve vzdálené infračervené oblasti (far-IR)

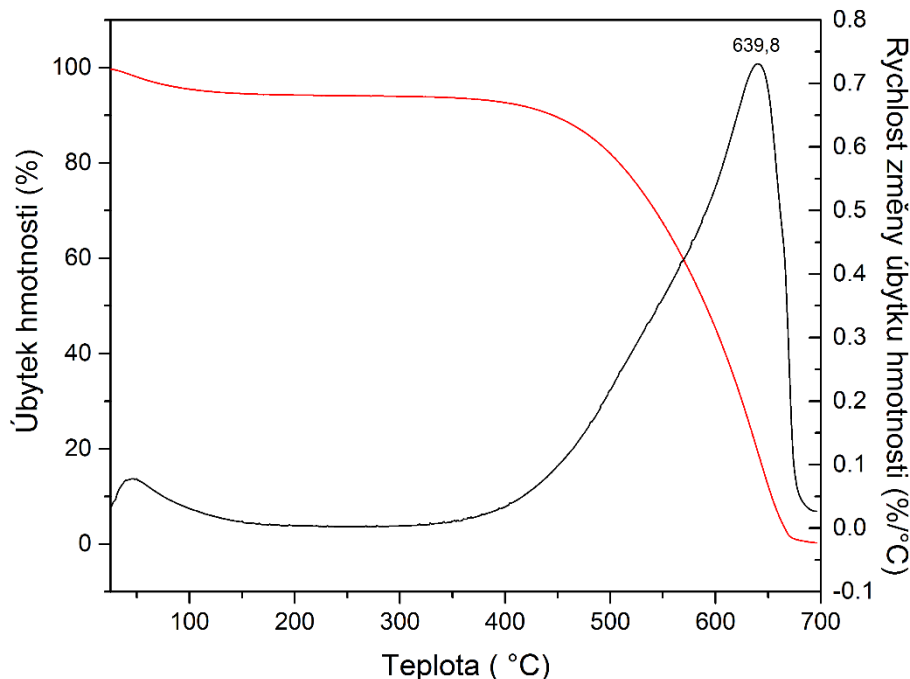


Obrázek 18 – FTIR spektrum a) čistý g-C₃N₄ b) kompozitu g-C₃N₄/WO₃

TGA – Termogravimetrická analýza

Termogravimetrickou analýzou byla sledována degradace g-C₃N₄ v závislosti na teplotě. Zjištěná termická stabilita umožňuje stanovit horní teplotu kalcinace při přípravě heterostrukturovaných nanočástic g-C₃N₄/WO₃. Obrázek 19 znázorňuje křivku průběhu procesu v inertním prostředí dusíku a teplotním rozsahu 25 – 700 °C s ohřevem 10 °C/min, ze které lze říci, že hmotnost vzorku s rostoucí teplotou klesá pozvolně až do teploty okolo

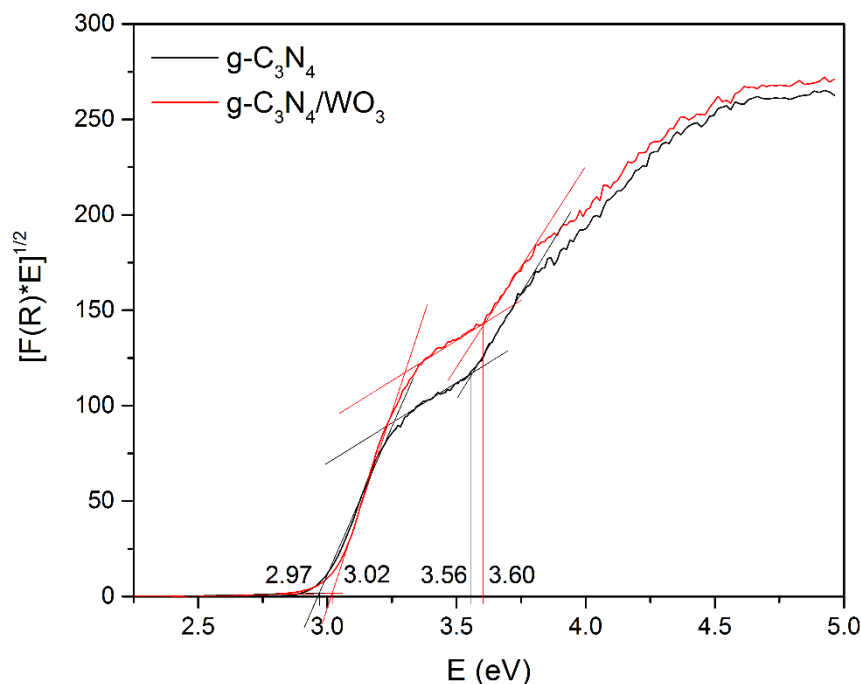
534 °C, při které již dochází k rychlé degradaci materiálu skrze termickou degradaci. Křivka derivace závislosti rychlosti změny hmotnosti na teplotě znázorňuje nejrychlejší rozklad materiálu při teplotě cca 640 °C.



Obrázek 19 – termogravimetrická analýza vzorku g-C₃N₄

Optické vlastnosti (UV-Vis)

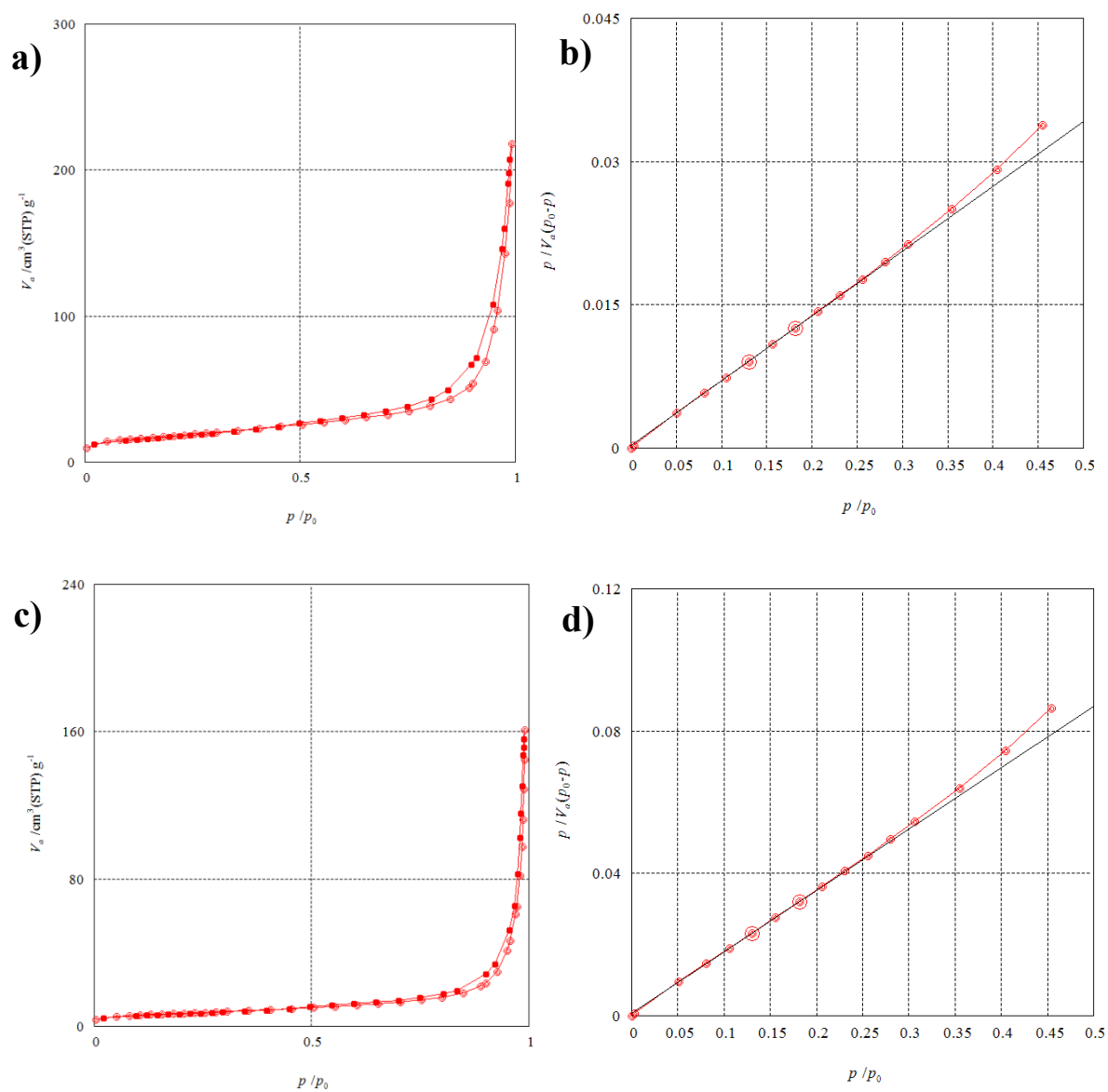
Pomocí UV-Vis spektroskopie byly studovány optické vlastnosti připravených nanočástic. Na Obr. 20 je zobrazen Taucův graf, ze kterého je možné odečíst hodnoty šířek zakázaných energií, které odpovídají maximální vlnové délce, kterou je ještě možné materiál excitovat. Hodnota energie zakázaného pásu je dána extrapolací lineárních oblastí k nulové hodnotě osy y, v místě průsečíků křivek leží vždy hodnota energie zakázaného pásu pro daný vzorek. Odečtené hodnoty vzorků g-C₃N₄ a g-C₃N₄/WO₃ se dvěma energetickými přechody jsou pro g-C₃N₄ - 2,97 a 3,56 eV (417 a 348 nm) a pro g-C₃N₄/WO₃ - 3,02 a 3,60 eV, což odpovídá vlnovým délkám 411 a 344 nm.



Obrázek 20 – energie zakázaných pásů stanovených Taucovou metodou

BET analýza

Na obr. 21 a) a c) jsou zobrazeny popořadě adsorpční/desorpční isotermy pro $g-C_3N_4$ a $g-C_3N_4/WO_3$. Linearizovaná forma BET rovnice (viz rovnice (7)) umožňuje stanovit specifické měrné povrchy vzorků $g-C_3N_4$ a $g-C_3N_4/WO_3$ vypočítané z transformovaného grafu linearizované závislosti rovnice BET na relativním tlaku, kdy proložením přímkou získáme z hodnoty směrnice člen n_m , potřebný pro dopočet specifického měrného povrchu. Čistý $g-C_3N_4$ dosahuje měrného povrchu $63,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, odpovídající 2,5 násobku povrchu kompozitu $g-C_3N_4/WO_3$ s hodnotou $25,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



Obrázek 21 – a), c) adsorpční/desorpční izotermy (a – $g-C_3N_4$, c – $g-C_3N_4/WO_3$),
b, d) závislost BET rovnice na relativním tlaku (b – $g-C_3N_4$, d – $g-C_3N_4/WO_3$)

10 HODNOCENÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY

10.1 Postup a podmínky měření

Pro hodnocení fotokatalytické aktivity připravených heterostrukturovaných nanočástic byla monitorována rychlost odbarvování roztoku Xylenolové Oranži ($c = 13,5 \text{ mg/l}$). Před samotným měřením se stanovilo pH metrem pH do ustálených hodnot samotné Xylenolové Oranži (pH= 7,9), poté s přidavkem g-C₃N₄ (pH= 7,5) i g-C₃N₄/WO₃ (pH=6,4).

pH roztoku může mít vliv na rychlost fotokatalytické reakce, kdy v případě XO je zvyšování rychlosti adsorpce doprovázeno vyššími hodnotami pH až na 8, protože překročení této hodnoty pH má za následek snížení rychlosti reakce.

Měření fotokatalytické aktivity předcházelo stanovení adsorpce polutantu vzorky pomocí tzv. dark testu (DT) probíhající ve tmě. Adsorpci je následně vždy nutno odečítat od testů fotokatalytické aktivity, aby nedošlo ke zkreslení výsledků.

Podmínky testů jsou následující; 10 mg připraveného vzorku a 12 mL vybraného polutantu (Xylenolová Oranž o koncentraci 13,5 mg/L) se v 15 mL kádince umístí na magnetické míchadlo do speciálního držáku, který umožňuje zapojit LED diody s různými vlnovými délkami ke zdroji, a proto se pro měření vybraly diody o vlnových délkách 365 nm a 415 nm. Rychlost míchání byla pro všechna stanovení stejná, a to 450ot/min.

Odběr vzorků probíhal vždy na začátku měření a následně byly odebrány 4 vzorky v 30 minutových intervalech, tj. v časech 0, 30, 60, 90, 120 minut. Pipetou se odebralo 0,6 mL roztoku, který se centrifugoval (5000ot/min po dobu 5 min.), abychom se zbavili nežádoucích nanočástic. Odstředěný vzorek byl přemístěn do kyvety pro následné monitorování rychlosti odbarvování metodou UV-Vis.

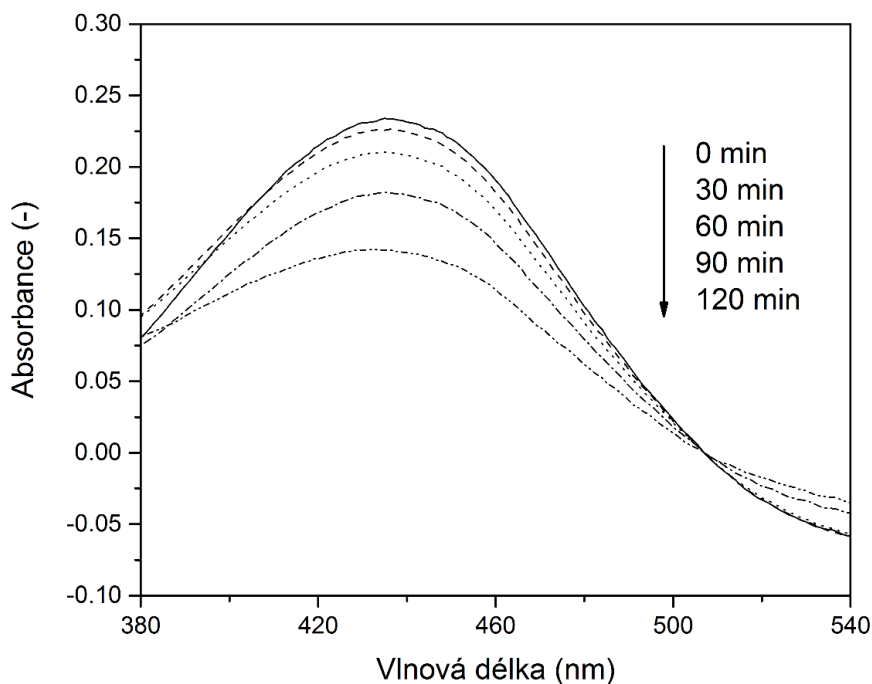
10.2 Verifikace mechanismu pomocí lapačů volných radikálů

Pro objasnění, jakým mechanismem probíhá fotokatalytická reakce, byly použity látky (scavengery – lapače), které odstraňují nebo deaktivují vybrané reakční meziprodukty fotokatalýzy. Svou přítomností mohou proces degradace výrazně inhibovat, ale i zlepšit jeho účinnost. Pro měření byly použity následující vybrané scavengery: *p*-benzochinon (PBQ), *t*-butylalkohol (TBA) a ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA).

Přidáním PBQ jako lapače $\cdot O_2^-$ radikálu není realizován vznik hydroxylových radikálů redukčním mechanismem, a proto proces degradace vede přes oxidaci. TBA zachytává

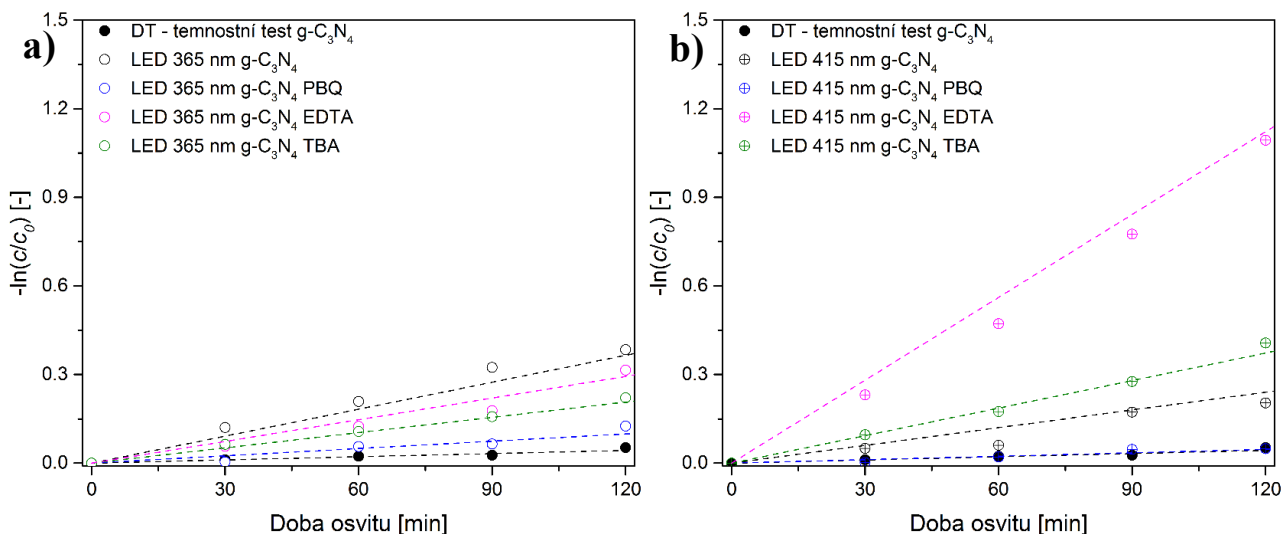
hlavní radikál fotokatalýzy, $\cdot\text{OH}$ radikál, tím je významně ovlivněna rychlost změny zbarvení polutantu. EDTA je lapač h^+ děr, v důsledku je oxidační průběh reakce zastaven a Z-schéma mechanismus probíhá prostřednictvím elektronů cestou redukce.

Měření probíhalo stejným výše uvedeným způsobem, v rozdílu přítomnosti scavengerů, které byly přidávány v množství 1 mg (PBQ a EDTA). TBA je při laboratorních podmínkách v kapalně fázi a pipetou jej bylo přidáno 1,3 μl .



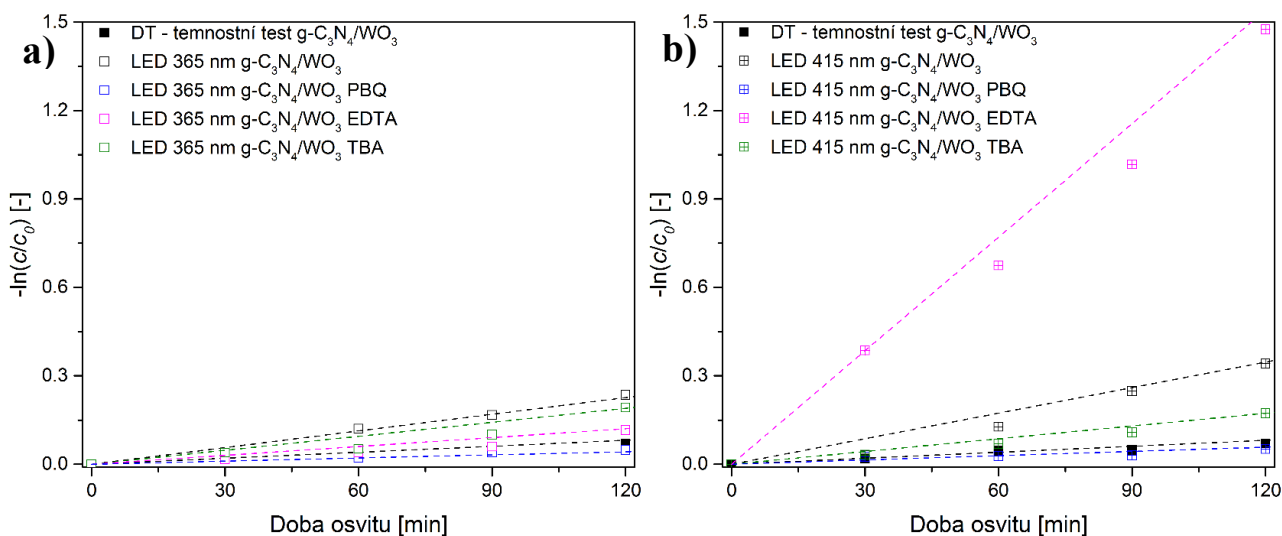
Obrázek 22 – vzorové absorpční spektrum kompozitu $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ při 415 nm (pro vyhodnocení rychlostních konstant)

Pomocí UV-Vis spektrofotometru byla získána absorpční spektra vzorků odebíraných v průběhu fotokatalýzy. Na Obr. 22 jsou uvedena naměřená spektra odpovídající degradaci modelového polutantu v závislosti na zvolených časových intervalech, po které byl vzorek osvětčován LED. Pro určení rychlosti degradace polutantu se odečítají maxima (436 nm) naměřených adsorbčních spekter (označené c – vzorek osvětčován danou dobu; c_0 – počáteční koncentrace), které se porovnávají se změnou absorpčního maxima v závislosti na době osvětlení LED. Získáme tak závislost (c/c_0) . Pokud tuto závislost vyjádříme graficky jako $-\ln(c/c_0)$ v závislosti na době osvětlení, získáme body, které proložíme přímkou, jejíž směrnice k , odpovídá rychlostní konstantě 1. řádu.



Obrázek 23 – fotokatalytická aktivita $g-C_3N_4$ a $g-C_3N_4$ s vybraným scavengery a) při 365 nm, b) při 415 nm

Na Obr. 23 můžeme pozorovat rozdílnou rychlost degradace modelového polutantu (XO) na povrchu vzorku $g-C_3N_4$ (v grafech označeno vždy černým zvoleným symbolem) a $g-C_3N_4$ s přidavkem zvolených druhů lapačů volných radikálů (v grafech označeno vždy barevným zvoleným symbolem). Byl proveden temnostní test vzorku $g-C_3N_4$ (bez osvětlení LED). Adsorpce polutantu na povrch byla minimální (v grafech označeno vždy plným zvoleným symbolem). Vzorek $g-C_3N_4$ (23b) má ve viditelné oblasti (415 nm LED) nízkou fotokatalytickou aktivitu. Jak je z Obr. 23a) patrné, měření při vlnové délce 365 nm se dosáhlo výraznější aktivity, jelikož k excitaci elektronů dochází podle šířky a polohy zakázaného pásu $g-C_3N_4$ hlavně v UV oblasti.



Obrázek 24 – fotokatalytická aktivita kompozitu $g-C_3N_4/WO_3$ a $g-C_3N_4/WO_3$ s vybranými scavengery a) při 365 nm, b) při 415 nm

Adsorpce polutantu na povrch kompozitu g-C₃N₄/WO₃ byla opět temnostním testem ověřena jako minimální. Pokud porovnáme g-C₃N₄ s kompozitem g-C₃N₄/WO₃, kde se díky nanočásticím WO₃ na povrchu posunul zakázaný pás více do oblasti absorbující viditelné záření, došlo k výraznému zlepšení fotokatalytické aktivity za použití LED s $\lambda=415$ nm (Obr. 24b). Měřením fotokatalytické aktivity g-C₃N₄/WO₃ je při vlnové délce 365 nm (Obr. 24a) nanokompozit pro UV oblast nevhodný.

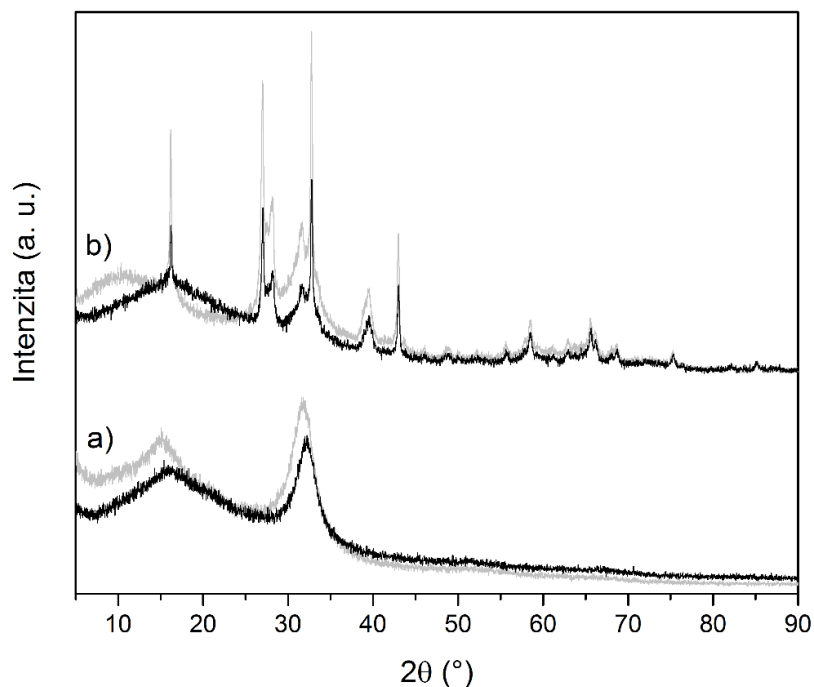
Vlastnosti použitých lapačů volných radikálů jsou popsány výše v textu. Podle obr. 24 a 25 lze usuzovat, že přidáním jakéhokoli z lapačů do reakce se rychlost reakce změní. Chemická sloučenina PBQ blokuje v reakci $\cdot O_2^-$ radikály redukčního mechanismu a ve všech případech reakci zastavila, z toho vyplývá, že fotokatalytická reakce probíhá právě tímto mechanismem. EDTA v obou vzorcích utvrdilo průběh reakce prostřednictvím elektronů redukčním mechanismem tak, že i přes vycytání děr (h^+) vedoucí k účinnému zastavení oxidační reakční cesty, degradace polutantu proběhla, ať už ve prospěch fotokatalýzy či ne. Lapač $\cdot OH$ radikálů TBA ovlivnil hlavního zprostředkovatele fotokatalýzy, jehož blokadou navzdory důležitosti byla reakce stále schopna průběhu cestou redukce, byť nižší rychlostí.

Tabulka 2 – rychlostní konstanty fotokatalytické aktivity, stanovení měrného povrchu a optické vlastnosti vzorků $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$

	DT	Rychlostní konstanta $k \cdot 10^{-3}$ při $\lambda = 365 \text{ nm}$			
		Bez lapače $\cdot R$	PBQ	TBA	EDTA
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	0,36 $\pm 0,02$	3,04 $\pm 0,15$	0,82 $\pm 0,07$	1,72 $\pm 0,04$	2,45 $\pm 0,11$
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$	0,67 $\pm 0,04$	1,89 $\pm 0,07$	0,35 $\pm 0,03$	1,58 $\pm 0,13$	1,00 $\pm 0,09$
		Rychlostní konstanta $k \cdot 10^{-3}$ při $\lambda = 415 \text{ nm}$			
		Bez lapače $\cdot R$	PBQ	TBA	EDTA
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	-	2,00 $\pm 0,16$	0,38 $\pm 0,03$	3,11 $\pm 0,07$	9,36 $\pm 0,28$
$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$	-	2,89 $\pm 0,19$	0,48 $\pm 0,04$	1,44 $\pm 0,06$	12,84 $\pm 0,42$
		g- C₃N₄		g- C₃N₄/WO₃	
Specifický měrný povrch $a_{s,BET}$ [$m^2 g^{-1}$])		63,8		25,1	
Optické vlastnosti [eV]		2,97		3,02	
		3,56		3,60	

Tab. 2. je rozdělena na 2 části, kde v první části jsou zobrazeny rychlostní konstanty všech měřených vzorků stanovených ze směrnic lineárně proložených křivek s chybami měření. Při temnostním testu (DT) rychlost adsorpce nedosahuje prakticky žádné hodnoty, dokonce přidávkem PBQ rychlostní konstanty v některých případech více klesly. Z tabulky je dále zřejmé, že rychlosti adsorpcí bez vybraných lapačů radikálů se pohybovaly okolo $2 - 3 \cdot 10^{-3}$ podle vlnové délky LED a použitého vzorku. Nejvyšší rychlosti dosahovalo EDTA v obou připravených vzorcích pod LED 415 nm. Rychlostní konstanta degradace je tedy závislá na povaze přidaného scavengeru, vlnové délce osvětlení, reakčním mechanismu daného fotokatalyzátoru a dalších faktorech měření.

Ve spodní části tabulky jsou uvedeny hodnoty specifického měrného povrchu charakterizované metodou BET, shrnuty jsou zde i energie zakázaných pásů $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$, které lze vidět i graficky znázorněné výše na obr. 20.



Obrázek 25 – porovnání difrakčních spekter a) čistého g-C₃N₄, b) heterostrukturovaného g-C₃N₄/WO₃ před a po použití

Vzorky g-C₃N₄ a g-C₃N₄/WO₃ použité k měření fotokatalytické aktivity byly po ukončení experimentu vysušeny v sušárně a analyzovány na rentgenovém difraktometru, který prokázal, že nedošlo ke změně struktury materiálu během fotokatalytického experimentu. Pro porovnání jsou do pozadí obr. 25 vloženy výsledky XRD měření „nepoužitého“ g-C₃N₄ a heterostrukturovaného fotokatalyzátoru z obr. 17, oproti kterému se liší pouze změnou intenzity. Lze tedy konstatovat, že v průběhu fotokatalytického experimentu nedochází ke změně krystalické fázové struktury.

11 VÝSLEDKY A DISKUZE

Byly připraveny heterostrukturované nanočástice na bázi grafitického nitridu uhlíku a oxidu wolframového metodou mokré depozice, které byly charakterizovány běžnými metodami instrumentální analýzy a testována jejich fotokatalytická aktivita.

Morfologie vzorků byla pozorována pomocí elektronových mikroskopů SEM a TEM. Snímky Obr. 15 ze skenovacího elektronového mikroskopu zobrazují při dvou různých zvětšeních (60 000x a 80 000x) plátkovitou morfologii charakteristickou pro g-C₃N₄. Na povrchu g-C₃N₄ jsou syntetizované částice WO₃, které lze na snímcích zvětšených 60 000x a 100 000x vidět jako bílé, rozměrově asymetrické částice rozptýlené po povrchu, byla tedy potvrzena povrchově dekorovaná geometrická konfigurace připravených heterostrukturovaných nanočástic. TEM mikroskopem byl analyzován vzorek g-C₃N₄ vrstevnaté struktury, na jehož povrchu rovněž došlo mokrou depozicí k přilnutí částic WO₃.

Rentgenovou difrakční metodou byla studována krystalická fázová struktura připravených prášků g-C₃N₄ a nanokompozitu g-C₃N₄/WO₃. Bylo potvrzeno, že oba komponenty heterostrukturovaného fotokatalyzátoru mají podle charakteristických difrakčních čar hexagonální krystalickou strukturu. Fázové struktury vzorků již použitých pro fotokatalytické reakce byly rovněž ověřeny, aby se zjistilo, zda nedošlo ke změně struktury fotokatalyzátoru v průběhu fotokatalytické reakce. V porovnání s difraktogramem připravených vzorků před použitím se struktura nikterak neliší, z čehož se dá usuzovat na možnost opakovaného použití.

Infračervená spektroskopie dále poskytla vhled do vazebných poměrů mezi funkčními skupinami v rámci g-C₃N₄. Nebyl pozorován rozdíl mezi spektry grafitického nitridu uhlíku a heterostrukturovaným nanokompozitem, protože oxid wolframový má charakteristický otisk ve vzdálené infračervené oblasti.

Termální stabilita g-C₃N₄ byla stanovena pomocí termogravimetrické analýzy při rychlosti ohřevu 10 °C/min v rozsahu teplot 25 – 700 °C. Materiál je stabilní až do cca 530 °C, kde začíná rychle podléhat termické degradaci, zároveň nejvyšší rychlost úbytku materiálů lze vyčíst z derivovaného záznamu křivky rozkladu, která odpovídá teplotě okolo 640 °C.

Pomocí metody UV-Vis byly studovány optické vlastnosti a vyhodnoceny energie zakázaných pásů se dvěma energetickými přechody u obou vzorků. Heterostrukturovaný g-C₃N₄/WO₃ má velikosti šířek zakázaných pásů nepatrně vyšší než g-C₃N₄.

Měrný povrch vzorku $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($63,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) dosahoval hodnot 2,5x vyšších než kompozit $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ ($25,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Deponováním nanočástic WO_3 na $g\text{-C}_3\text{N}_4$ došlo ke snížení specifického povrchu, což se dá odůvodnit zaplněním mesoporu ve struktuře grafitického nitridu uhlíku.

Měření fotokatalytické aktivity probíhalo pomocí osvětlení LED diod se dvěma různými vlnovými délkami, jedné v UV oblasti (365 nm) a druhé ve viditelné oblasti (415 nm). Fotokatalytická aktivita připravených vzorků byla zkoumána na modelovém barvivu Xylenolová Oranž (XO).

Z výše uvedených výsledků z tab. 2, je hodno srovnat rychlostní konstanty čistého $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a heterostrukturovaného $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$, kdy použitím vybraných lapačů volných radikálů se sledovala změna rychlosti reakce a porovnávala se s hodnotami bez uvedených přísad. Byly použity tři scavengery (PBQ, TBA, EDTA), s rozdílným mechanismem blokování reakčních cest, kterými bylo zjištěno, že primární reakční mechanismus fotokatalytických reakcí $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ probíhá cestou redukce. Křivky graficky znázorněné na výše uvedených Obr. 23 a 24, poukazují na PBQ lapač radikálů $\cdot\text{O}_2^-$ s blokací redukčního mechanismu a tomu odpovídající téměř nulová rychlostní konstanta. Je-li totiž zablokována cesta, kterou reakční mechanismus probíhá, rychlost reakce klesá, naopak použitím lapačů s vychytání volných radikálů opačného, v tomto případě oxidačního mechanismu, rychlost reakce se zásadně nemění, dokonce může být kladně ovlivněna.

ZÁVĚR

Hlavním tématem a cílem práce bylo provést vhodnou syntézu vybraných nanočástic, vytvořit heterostrukurovaný nanokompozit s přímým schématem „Z“. Pro přípravu grafitického nitridu uhlíku byla zvolena metoda polykondenzační pyrolýzou z prekurzoru močoviny. Na připravený grafitický nitrid uhlíku byla v dalším kroku deponována kyselina wolframová, která po kalcinaci přecházela na oxid wolframový. Z hlediska geometrické konfigurace pak lze výslednou heterostrukuru g-C₃N₄/WO₃ zařadit mezi povrchově dekorované systémy. Připravené materiály byly podrobeny charakterizaci vlastností a měření fotokatalytické aktivity na modelovém polutantu Xylenolová Oranž (XO). Morfologie vzorků ukázala, že se podařilo úspěšně syntetizovat nanočástice WO₃ na povrchu g-C₃N₄. Oba připravené vzorky měly krystalickou fázovou strukturu hexagonálního charakteru.

Dalším cílem bylo ověřit, zda syntetizovaný produkt uskutečňuje fotokatalýzu přímým Z-schématem, a to určením reakčního mechanismu, který byl studován pomocí vybraných scavengerů. Bylo zjištěno, že připravené nanočástice mají vysoký redukční potenciál pro degradaci, a proto se průběh fotokatalytické reakce realizoval redukčním mechanismem. Poznatky z výsledků fotokatalytických aktivit dokázaly, že vytvořením heterostrukurovaných nanočástic g-C₃N₄/WO₃ se šířka zakázaného pásu posunula k viditelné oblasti záření, a tedy fotokatalýza probíhala při vlnové délce 415 nm lépe, než při použití LED diody 365 nm.

Postupy odstraňování polutantů z životního prostředí se prostřednictvím fotokatalytických materiálů na bázi polovodičů stávají čím dál dostupnější metodou se stále rozvíjejícím se potenciálem.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Goodeve, C. F. & Kitchener, J. A. Photosensitisation by titanium dioxide. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 570–579 (1938).
- [2] Ciamician, G. The photochemistry of the future. *Science (80-)*. **36**, 385–394 (1912).
- [3] Venturi, M., Balzani, V. & Gandolfi, M. T. *FUELS FROM SOLAR ENERGY. A DREAM OF GIACOMO CIAMICIAN, THE FATHER OF PHOTOCHEMISTRY*.
- [4] Ohtani, B. Preparing articles on photocatalysis - beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chemistry Letters* vol. 37 217–229 (2008).
- [5] Braslavsky, S. E. *et al.* Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)*. *Pure Appl. Chem* **83**, 931–1014 (2011).
- [6] Milan Masař, I. & Mohamed Bakar, I. *Preparation and characterization of functional fillers with photocatalytic activity Příprava a charakterizace funkčních plniv s fotokatalytickou aktivitou.* (2019).
- [7] Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P. & Di Somma, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental* vols 170–171 90–123 (2015).
- [8] Xu, Q. *et al.* Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today* vol. 21 1042–1063 (2018).
- [9] Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P. & Di Somma, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental* vols 170–171 90–123 (2015).
- [10] Wang, Y. *et al.* Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H₂ Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems. *Chemical Reviews* vol. 118 5201–5241 (2018).
- [11] Xia, X. *et al.* Latest progress in constructing solid-state Z scheme photocatalysts for water splitting. *Nanoscale* **11**, 11071–11082 (2019).
- [12] ASTM G173 - 03(2012) Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface.

<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/G173-03R12.htm>.

- [13] Steve Horstmeyer's - Inside The Forecast: Here is My Approach to Shooting the Eclipse. <http://stevehorstmeyer.blogspot.com/2017/08/here-is-my-approach-to-shooting-eclipse.html>.
- [14] Frank, S. N. & Bard, A. J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303–304 (1977).
- [15] Braham, R. J. & Harris, A. T. Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research* vol. 48 8890–8905 (2009).
- [16] Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J. & Stankiewicz, A. A review of intensification of photocatalytic processes. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **46**, 781–789 (2007).
- [17] Banerjee, S., Dionysiou, D. D. & Pillai, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* vols 176–177 396–428 (2015).
- [18] Paz, Y., Luo, Z., Rabenberg, L. & Heller, A. Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *J. Mater. Res.* **10**, 2842–2848 (1995).
- [19] Mills, A. & Lee, S. K. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **152**, 233–247 (2002).
- [20] Oymak, M. M., Uner, D. & Oymak, M. M. Patents on Photocatalyst Incorporated Cement Based Materials Send Orders for Reprints to reprints@benthamsience.net Patents on Photocatalyst Incorporated Cement Based Materials. *Recent Patents Catal.* 116–129 (2013) doi:10.2174/2211548X113026660007.
- [21] Sunada, K., Watanabe, T. & Hashimoto, K. Bactericidal activity of copper-deposited TiO₂ thin film under weak UV light illumination. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4785–4789 (2003).
- [22] Gunawan, C., Teoh, W. Y., Marquis, C. P., Lafia, J. & Amal, R. Reversible Antimicrobial Photoswitching in Nanosilver. *Small* **5**, 341–344 (2009).
- [23] Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview

- and future prospects. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **44**, 8269–8285 (2005).
- [24] Malato, S. *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing* vol. 42 15–23 (2016).
- [25] Bakalářská, N. J. *Fotokatalytické účinky oxidu titaničitého.*
- [26] Lan, Y., Lu, Y. & Ren, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy* vol. 2 1031–1045 (2013).
- [27] Ong, C. B., Ng, L. Y. & Mohammad, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 81 536–551 (2018).
- [28] Hochmannová, L. & Vytřasová, J. Vliv nano??stic Tio₂ a Zno na fotokatalytick?? a antimikrobi??ln?? ???inky silik??tov??ch n??t??r?? *Chem. List.* **104**, 940–944 (2010).
- [29] Dirany, N. *et al.* Effect of WO₃ Nanoparticles Morphology on the Catalytic Properties. *Mater. Today Proc.* **3**, 230–234 (2016).
- [30] Inagaki, M., Tsumura, T., Kinumoto, T. & Toyoda, M. Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials. *Carbon* vol. 141 580–607 (2019).
- [31] Zhang, H. *et al.* Graphitic carbon nitride nanosheets doped graphene oxide for electrochemical simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Electrochim. Acta* **142**, 125–131 (2014).
- [32] Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G. & Chen, W. *Supplementary Information For: Simple Pyrolysis of Urea into Graphitic Carbon Nitride with Recyclable Adsorption and Photocatalytic Activity.* (2011).
- [33] Li, H., Tu, W., Zhou, Y. & Zou, Z. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges. *Adv. Sci.* **3**, (2016).
- [34] Zhou, P., Yu, J. & Jaroniec, M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems. *Adv. Mater.* **26**, 4920–4935 (2014).

- [35] Low, J. *et al.* A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts. *Small Methods* **1**, 1700080 (2017).
- [36] Qian, R. *et al.* Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. *Catal. Today* **335**, 78–90 (2019).
- [37] Li, R. *et al.* A mini review on bismuth-based z-scheme photocatalysts. *Materials (Basel)*. **13**, 1–29 (2020).
- [38] Goodhew, P. J. Scanning Electron Microscope (SEM) Scanning Electron Microscope (SEM). 0–12 (2004).
- [39] Goldstein, J. I. *et al.* *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Springer New York, 2017). doi:10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [40] Gauvin, R. Review of transmission electron microscopy for the characterization of materials. in *Materials Characterization and Optical Probe Techniques: A Critical Review* vol. 10291 102910C (SPIE, 1997).
- [41] Kumar, C. S. S. R. *UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization. UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* (Springer Berlin Heidelberg, 2013). doi:10.1007/978-3-642-27594-4.
- [42] Jenkins, R. & Snyder, R. L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry. Introduction to X-ray Powder Diffractometry* (John Wiley & Sons, Inc., 1996). doi:10.1002/9781118520994.
- [43] Braggův zákon :: MEF. <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1683-bragguv-zakon>.
- [44] Thommes, M. *et al.* IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem* aop (2015) doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [45] Berthomieu, C. & Hienerwadel, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research* vol. 101 157–170 (2009).
- [46] *Metody termické analýzy.*

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ADP	Adenosindifosfát
ATP	Adenosintrifosfát
BET	Brunauer-Emmett-Teller theory
CAS	Označení chemických látek
CB	Vodivostní pás
CBS	Concentric Backscatter detector
DT	Temnostní test
EDTA	Etylendiamintetraoctová kyselina
EDX	Energy Dispersive X-ray (analýza)
eV	Elektronvolt
FIR	Vzdálená infračervená oblast
FTIR	Fourierova transformace infračerveného záření
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LED	Light-Emitting Diode
LUMO	Lowest Unccupied Molecular Orbital
MIR	Střední infračervená oblast
NADP+	Nikotinamidadenindinukleotidfosftát
NADP	Reduková forma NADP+
NHE	Normal Hydrogen Electrode
NIR	Blízká infračervená oblast
PBQ	<i>p</i> -benzochinon
PC	Fotokatalyzátor
PS	Fotosystém
ROS	Reaktivní formy kyslíku
SEM	Skenovací elektronový mikroskop

TBA	<i>terc</i> -butylalkohol
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
TLD	Through lens detector
UV	Ultrafialové záření
VB	Valenční pás
VIS	Oblast viditelného světla
XO	Xylenolová Oranž
XRD	Rentgenová difrakční analýza

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – principiální rozdíl mezi termodynamicky nespontánní reakcí (vlevo) a spontánní reakcí (vpravo) (převzato z ref. [6])	11
Obrázek 2 – princip heterogenní fotokatalýzy (převzato z ref. [6])	12
Obrázek 3 – diagram energetických hladin potenciálů zakázaných pásů vybraných fotokatalyzátorů proti NHE při pH=0, redoxní potenciály daných reakcí (převzato a upraveno z ref. [6])	13
Obrázek 4 – úroveň pokročilosti fotokatalytických technologií (převzato z ref. [9])	14
Obrázek 5 – spektrální rozložení slunečního záření dopadajícího na zemský povrch (převzato z ref. [13])	15
Obrázek 6 – schematická ilustrace fotokatalyticky indukovaného antibakteriálního efektu (převzato z ref. [24])	17
Obrázek 7 – a) strukturovaná polymerní síť g-C ₃ N ₄ , b) fotografie prášku g-C ₃ N ₄ (převzato z ref. [31])	21
Obrázek 8 – příprava grafitického nitridu uhlíku (převzato z ref. [32])	22
Obrázek 9 – mechanismus přirozené fotosyntézy (převzato z ref. [33])	23
Obrázek 10 – schematické znázornění tradičního Z-schématu (převzato a upraveno z ref. [35])	25
Obrázek 11 – schematické znázornění přímého Z- schématu (převzato a upraveno z ref. [35])	26
Obrázek 12 - schematické znázornění Heterospojení typu II (převzato a upraveno z ref. [35])	26
Obrázek 13 – geometrické konfigurace, a) povrchově zdobené systémy, b) Janusovy částice, c) jádro-plášť (převzato z ref. [8])	30
Obrázek 14 – difrakce elektronů v krystalech (převzato z ref. [43])	33
Obrázek 15 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením: a) g-C ₃ N ₄ – 60 000x, b) g-C ₃ N ₄ – 80 000x, c) g-C ₃ N ₄ /WO ₃ - 60 000x, d) g-C ₃ N ₄ /WO ₃ - 100 000x	40
Obrázek 16 – snímky z transmisního elektronového mikroskopu, a) g-C ₃ N ₄ , b) nanokompozit g-C ₃ N ₄ /WO ₃	41
Obrázek 17 – difrakční spektrum a) čistého g-C ₃ N ₄ , b) heterostrukturovaného g-C ₃ N ₄ /WO ₃	42
Obrázek 18 – FTIR spektrum a) čistý g-C ₃ N ₄ b) kompozitu g-C ₃ N ₄ /WO ₃	43
Obrázek 19 – termogravimetrická analýza vzorku g-C ₃ N ₄	44
Obrázek 20 – energie zakázaných pásů stanovených Taucovou metodou	45
Obrázek 21 – a), c) adsorpční/desorpční izotermy (a – g-C ₃ N ₄ , c – g-C ₃ N ₄ /WO ₃), b, d) závislost BET rovnice na relativním tlaku (b – g-C ₃ N ₄ , d – g-C ₃ N ₄ /WO ₃)	46
Obrázek 22 – vzorové absorpční spektrum kompozitu g-C ₃ N ₄ /WO ₃ při 415 nm (pro vyhodnocení rychlostních konstant)	48

<i>Obrázek 23 – fotokatalytická aktivita g-C₃N₄ a g-C₃N₄ s vybranými scavengery a) při 365 nm, b) při 415 nm.....</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 24 – fotokatalytická aktivita kompozitu g-C₃N₄/WO₃ a g-C₃N₄/WO₃ s vybranými scavengery a) při 365 nm, b) při 415 nm.....</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 25 – porovnání difrakčních spekter a) čistého g-C₃N₄, b) heterostrukturovaného g-C₃N₄/WO₃ před a po použití.....</i>	<i>52</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 – prvková analýza kompozitu g-C₃N₄/WO₃.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabulka 2 – rychlostní konstanty fotokatalytické aktivity, stanovení měrného povrchu a optické vlastnosti vzorků g-C₃N₄ a g-C₃N₄/WO₃.....</i>	<i>51</i>