

# **Příprava a studium fotokatalytické aktivity vybraných materiálů na bázi polovodičů**

Bc. Milan Masař

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Milan Masař**  
Osobní číslo: **T13377**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava a studium fotokatalytické aktivity vybraných materiálů na bázi polovodičů**

Zásady pro vypracování:

**Anotace:** V práci budou připraveny vybrané materiály na bázi polovodičů, jak nanočástice, tak i částice hierarchicky strukturované. Tyto budou charakterizovány dostupnými instrumentálními metodami, následně bude studována jejich fotokatalytická aktivita na modelovém polutantu.

**Literární rešerše:**

1. Materiály na bázi polovodičů a jejich fotokatalytická aktivita.
2. Možnosti přípravy vybraných materiálů.
3. Charakterizační metody vhodné pro studium těchto materiálů.

**Praktická část:**

1. Příprava a charakterizace vybraných materiálů.
2. Design experimentu na testování fotokatalytické aktivity.
3. Testování fotokatalytické aktivity na vybraných polutantech.
4. Shrnutí experimentu, diskuse a formulace závěru.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. FUJISHIMA, A, HONDA, K.: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, vol. 238 p.37-38.
2. HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A.: TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 44, p. 8269-8285.
3. CHEN, X., SHEN, S., GUO, L., MAO, S.S.: Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 2010, vol. 110, p.6503-6570.
4. SMITH, A.M., NIE, SHUMING.: Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering. *Accounts of chemical research*, 2010, vol. 43, p.190-200.
5. ZOU, Z., YE, J., SAYAMA, K., ARAKAWA.: Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*, vol. 414, p.625-627.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Michal Machovský, Ph.D.**  
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

**16. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce:

**25. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



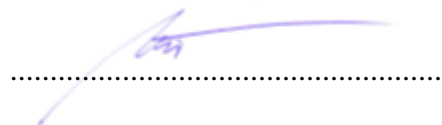
  
Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/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);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/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.

Ve Zlíně 15. 5. 2015



---

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> 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, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> 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, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Předložená diplomová práce je zaměřena na přípravu polovodičových materiálů a studium jejich fotokatalytických vlastností. Jako modelový fotokatalyzátor byl zvolen Oxid zinečnatý (ZnO), který byl syntetizován v různých morfologiích pomocí mikrovlnami asistované hydrotermální syntézy. Coby zástupce méně tradičních fotokatalyticky aktivních materiálů byl připraven polymerní grafitický nitrid uhlíku (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), a to jak pomocí konvenčního způsobu ohřevu, tak s pomocí mikrovln. Pro jejich charakterizaci byla využita Rentgenová difrakce, skenovací elektronová mikroskopie, termogravimetrie, UV-VIS a fotoluminiscenční spektroskopie. V obou případech byly připraveny rovněž hybridní materiály na bázi polovodič/kov, kdy se získané fotokatalyzátory dále modifikovaly nanočásticemi stříbra (Ag). Fotokatalytické vlastnosti pak byly studovány na degradaci methylové violeti 2B pod UV zářením.

Klíčová slova: ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ag, MW- syntéza, fotokatalýza

## **ABSTRACT**

Presented diploma thesis is focused on the semiconducting materials preparation and study of their photocatalytic properties. ZnO in various morphologies has been prepared as a model photocatalyst by using microwave- assisted hydrothermal synthesis. Polymeric, graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) as the representant of less common metal – free photocatalysts has been prepared by using both conventional and microwave- assisted heating. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetry, UV-VIS and photoluminescence spectroscopy was used for samples characterization. Hybrid semiconductor/metal were synthesized as well by decoration of obtained photocatalysts by silver (Ag) nanoparticles. Photocatalytic properties were studied by means of degradation of methyl violet 2B under UV irradiation.

Keywords: ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ag, photocatalysis, MW- synthesis

Rád bych poděkoval především Ing. Michalu Machovskému, Ph.D. za odborné vedení, rady a připomínky k vypracování mé diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Pavlu Urbánkovi, Ph.D. za pomoc při získání optických vlastností studovaných materiálů a Ing. Miroslavu Pastorkovi, Ph.D. za pomoc při rentgenové analýze. Svě díky bych vyjádřil rád i své rodině, která mě po dobu celého studia podporovala.

Tato práce byla podpořena Interní grantovou agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (gran. č. IGA/FT/2014/008 a gran. č. IGA/CPS/2015/005).

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA POLOVODIČŮ</b> .....	<b>12</b>
1.1 PRAKTICKÉ VYUŽITÍ FOTOKATALYTICKÝCH REAKCÍ .....	14
1.2 KINETIKA FOTOKATALYTICKÝCH REAKCÍ .....	16
1.2.1 Kinetika nultého řádu .....	17
1.2.2 Kinetika prvního řádu .....	17
1.2.3 Langmuir - Hinshelwoodův mechanismus.....	17
<b>2 OXID ZINEČNATÝ</b> .....	<b>19</b>
2.1 VLASTNOSTI ZNO .....	20
2.2 PŘÍPRAVA ZNO .....	21
2.2.1 Metalurgické postupy přípravy ZnO .....	22
2.2.2 Suché postupy přípravy ZnO .....	24
2.2.3 Mokrý postupy přípravy ZnO.....	26
<b>3 MIKROVLNNÁ SYNTÉZA</b> .....	<b>28</b>
3.1 CHARAKTERISTIKA MIKROVLNNÉHO ZÁŘENÍ.....	28
3.2 PRINCIP MIKROVLNNÉHO OHŘEVU.....	28
3.2.1 Přehřátí „Superheating effect“ .....	29
3.2.2 Selektivní ohřev .....	29
3.2.3 Horké zóny „Hot spots“ .....	30
<b>4 NITRID UHLÍKU (G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</b> .....	<b>31</b>
4.1 HISTORIE ROZVOJE G-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	31
4.2 VLASTNOSTI G-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	33
4.3 SYNTÉZA G-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	35
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>37</b>
<b>5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>38</b>
5.1 CHEMIKÁLIE.....	38
5.2 SYNTÉZA MATERIÁLŮ PRO FOTOKATALÝZU .....	38
5.2.1 Syntéza ZnO .....	38
5.2.2 Syntéza g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	40
5.3 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ.....	41
5.3.1 Přístroje k charakterizaci a přípravě fotokatalyzátorů .....	41
5.3.2 Přístroje a pomůcky k vyhodnocení fotokatalytických reakcí .....	41
5.3.3 Ostatní pomůcky .....	41
5.3.4 Software použitý ke zpracování dat .....	42
5.4 METODY CHARAKTERIZACE .....	42
5.5 TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY .....	45
<b>6 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>47</b>



6.1	ZNO A ZNO/AG .....	47
6.2	HIERARCHICKY NANOSTRUKTUROVANÝ ZNO A ZNO/AG .....	49
6.3	G-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	52
6.4	G-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /AG.....	57
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>61</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>		<b>62</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>		<b>69</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>70</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>		<b>72</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>		<b>73</b>

## ÚVOD

Pro lidstvo jsou stejně jako voda nebo vzduch důležité také dopadající světelné paprsky. Celkové množství sluneční energie, které dopadá na Zemi je  $1348 \text{ W/m}^2$ . Proto je také základním obnovitelným zdrojem energie pro člověka. Charakter světelného záření je popisován jako vlnění. Každému spektru světla se tedy dá přiřadit odpovídající vlnová délka. Ultrafialové světlo má vlnovou délku kratší než  $400 \text{ nm}$  a tvoří asi  $7 \%$  energie celkového elektromagnetického slunečního záření. A je důležité právě pro fotokatalytické technologie. V práci se budeme zabývat studiem fotokatalytické aktivity vybraných polovodičů. Je všeobecně znám vztah člověka k přírodě a jeho environmentální citění a právě v oblasti ekologie mají fotokatalytické procesy nemalé využití. V současnosti je snaha upřena hlavně na syntézu fotokatalyzátorů, které budou jak vysoce účinné tak ekologicky nezávadné. Důkazem velkého zájmu o tyto procesy je také exponenciálně se navyšující počet publikací v odborných časopisech v posledních deseti letech.

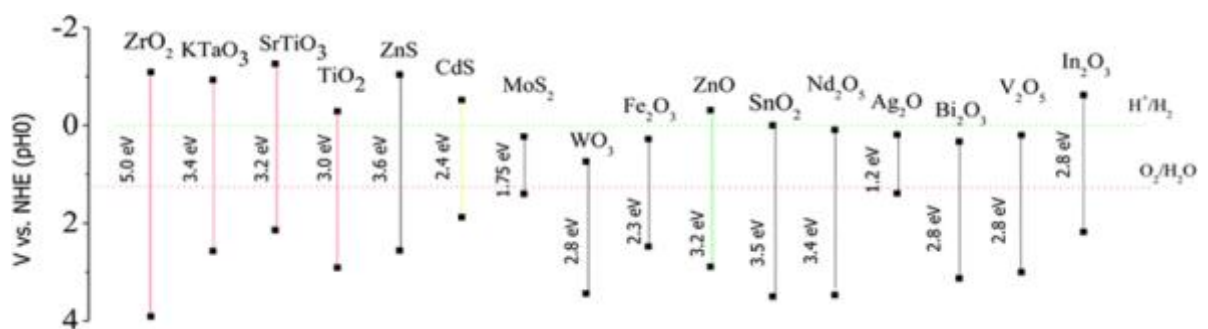
Pokud se ohlédneme zpět do historie, dostaneme se do roku 1910, kdy objevila první zmínka o jevu zvaném fotokatalýza, Sergejem Plotnikowem. Ovšem fotokatalytická aktivita  $\text{TiO}_2$ , který byl používán jako bílý pigment, byla známá již od roku 1929. Ovšem nikdo se dále o fotokatalýzu nezajímal, až do roku 1967, kdy ještě co by student profesor Fujishima objevil na tu dobu neznámý jev. Ve vodném roztoku vystavil titanovou elektrodu silnému světlu a sledoval, že pouze pokud lampa svítí, jsou z povrchu uvolňovány bubliny plynu. Plyn, který se uvolňoval, byl kyslík. Jev, který probíhal na povrchu elektrody z titanu, byla fotokatalýza. Zprvu nebyl tento jev vědeckou obcí přijat. Až později Dr. Hashimoto navrhl použití k degradaci nežádoucích materiálů. To nastartovalo velký boom v oblasti testování fotokatalytických procesů a do detailnějšího prostudování dané problematiky se zapojila celá řada vědeckých týmů. [1]

Dnes se kromě tehdy velmi studovaného  $\text{TiO}_2$  testují i jiné polovodiče, upravuje se jejich struktura či se upravuje povrch. Obsahem práce bude vlastní syntéza fotokatalyzátorů na základě vypracované rešerše, testování jejich aktivity pomocí sestavené aparatury a porovnání jejich výsledků.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA POLOVODIČŮ

Pod pojmem fotokatalýza máme na mysli jakýkoli chemický proces, katalyzovaný na povrchu pevné látky externím zdrojem energie, elektromagnetickým polem s vlnovými délkami v rozmezí od ultrafialového přes viditelné světlo k infračervenému záření. S ohledem na vlnovou délku záření, které připadá v potaz vzhledem k potenciálním aplikacím, je pevnou látkou obvykle pevný polovodič. Mezi takové materiály se řadí, například oxid titaničitý, oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý, oxid zirkoničitý, oxid železitý, oxid ceričitý, oxid wolframový a další. Mezi nejdůležitější charakteristiky polovodičů z hlediska jejich fotokatalytické aktivity patří šířka zakázaného pásu, tedy rozdíl mezi hladinami valenčního a vodivostního pásu. Poloha a velikost jejich zakázaného pásu je uvedena na obrázku níže (Obrázek 1). [2, 3, 4]



Obrázek 1 Velikost zakázaného pásu vybraných polovodičů pro fotokatalytické reakce [5]

Nejdůležitějším ukazatelem u polovodičů je rozdíl mezi hladinami valenčního a vodivostního pásu, tedy šířka zakázaného pásu. Hodnota zakázaného pásu při teplotě 300 K pro izolanty je více než 2 až 3 eV, pro polovodič se udává hodnota méně jako 2 až 3 eV. U vodičů se valenční a vodivostní pás překrývá nebo není jeden z nich plně obsazen. Hodnota jednoho elektronvoltage je přibližně rovna  $1,602 \cdot 10^{-19}$  J. Jestliže známe šířku zakázaného pásu jednotlivých materiálů, můžeme získat hodnotu energie zakázaného pásu a podle uvedené rovnice získat vlnovou délku elektromagnetického záření, kterou je potřeba dodat k excitaci elektronů [6]:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad (1)$$

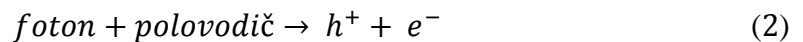
Kde:  $\lambda$  je vlnová délka elektromagnetického záření [nm],

$h$  je Planckova konstanta [J.s],

$E$  je energie zakázaného pásu [J],

$c$  je rychlost světla [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ].

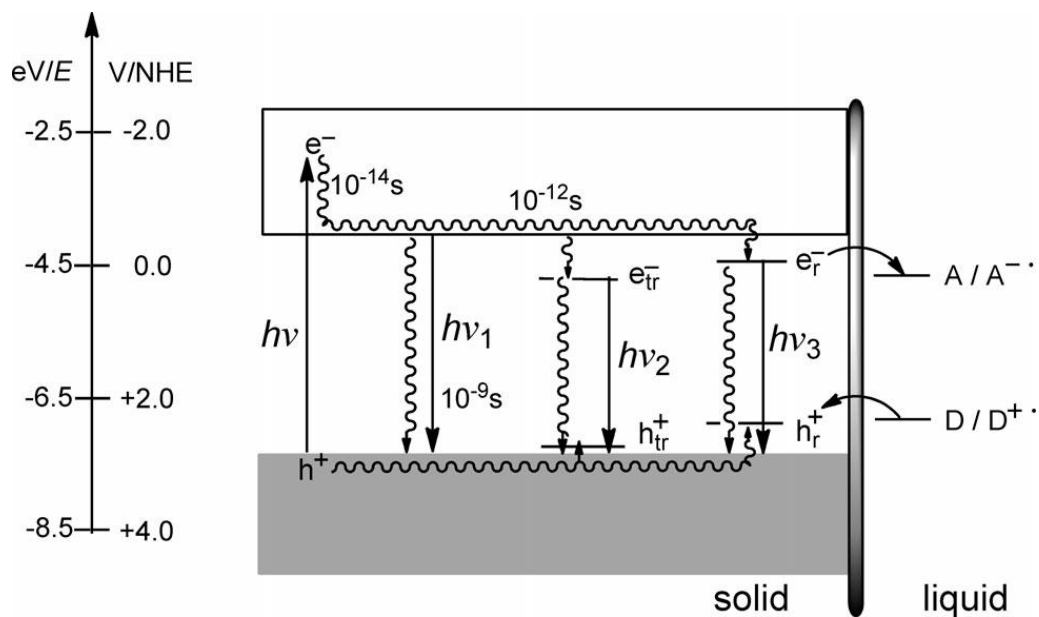
Pokud má dojít k přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu je potřeba, aby absorboval povrch materiálu fotony s energií stejnou nebo vyšší než je energie zakázaného pásu. Pokud takový foton dopadne, elektron přechází z valenčního pásu a zůstává po něm volná díra ( $h^+$ ). Proces je popsán zjednodušenou rovnicí:



Kde:  $e^-$  je pohyblivý elektron,

$h^+$  je kladné centrum.

Ve vodivostním pásu se tedy vytvoří záporně nabitě centrum a ve valenční vrstvě kladně nabitě centrum. Podaří-li se tato centra odděleně využít, vzniká elektrická energie nebo chemická reakce. Elektron způsobí redukci a na straně kladného centra dojde k oxidaci. Hlavní a nejpravděpodobnější reakcí je však opětné sloučení obou (rekombinace), při kterém vzniká určité množství energie, které se uvolní jako teplo nebo luminiscence. O úspěšném výsledku fotokatalýzy rozhoduje kinetika možných reakcí. [7] Primární procesy probíhající na rozhraní polovodič – kapalina jsou znázorněny na konkrétním případě pro rozhraní  $\text{TiO}_2$  – voda při neutrálním pH 7 (Obrázek 2).



Obrázek 2 Primární světelné procesy na rozhraní polovodiče a kapaliny [2]

Rovné šipky na obrázku nahoře znázorňují zářivé procesy a vlnité se přiřazují nezářivým procesům. [2]

Kladná centra jsou sama o sobě silná oxidační činidla. Je-li přítomna voda, vznikají radikály  $OH^\bullet$ , které jsou velmi silnými oxidačními činidly. Průběh je popsán rovnicí:



Organické látky na povrchu nebo v jeho blízkosti jsou oxidovány na oxid uhličitý, vodu a anorganické soli, což je zjednodušeně princip polovodičové fotokatalýzy. [6, 8] I když jsou splněny všechny podmínky, nutné pro vznik kladného a záporného centra, fotokatalytické reakce mají často malý kvantový výtěžek, zejména kvůli vysoké pravděpodobnosti rekombinace vzniklých nabitých center.

Zlepšení fotokatalytické aktivity lze dosáhnout několika možnými způsoby:

- Modulace šířky zakázaného pásu – mění se šířka zakázaného pásu dopováním vhodných aniontů či kationtů. Může se jednat o prvky jako kovové, tak i nekovové. Nejčastějšími příklady mohou být S, N, F, Ga, Al, ... Obecně to vede ke zvýšení podílu absorbovaného elektromagnetického spektra. [9, 10]
- Přídavek ko-katalyzátorů – většinou vzácných kovů nebo jejich oxidů. Ty jsou schopny na povrchu polovodiče zlepšit separaci vytvořených párů elektron – díra díky schopnosti selektivně přitahovat právě vzniklé elektrony. Patří zde například Ag, Au, Pt a další, ve formě nanočástic deponovaných na povrch polovodiče. [11, 12]
- Tvorba dvou a více funkčních polovodičových heterostruktur s různými šířkami zakázaných pásů. Příkladem mohou být –  $TiO_2/CdS$ ,  $CdS/ZnS$ ,  $ZnO/CdS$  a nebo  $Ag_3PO_4/TiO_2$ . [13, 14]

## 1.1 Praktické využití fotokatalytických reakcí

Spektrum využití fotokatalytických reakcí je velmi široké. Mezi nejvíce rozšířené se řadí použití na samočistící povrchy ve formě nátěrů. Časté jsou také antimikrobiální povrchy v operačních sálech, ostatních nemocničních prostorech, v laboratořích a čistých prostorech. Mezi neopomenutelné se řadí také super-hydrofilní povrchy, které se používají v automobilovém průmyslu, na skla budov či jako vnější pláště výškových budov. V současnosti v závislosti s rozvojem environmentálního myšlení v průmyslu rozšířilo masově

použití pro čištění vod (i odpadních) a vzduchu. V zemědělství se tak může odstranit kontaminace z půdy. [6, 15]

### **Samočistící povrchy**

Procesu fotokatalýzy se využívá k rozkladu organických látek uchycených na povrchu. Tyto látky jsou bez výjimek rozkládány danými procesy. Bakterie či viry si nemohou vůči procesu fotokatalýzy vypěstovat rezistenci. Aktivace takovýchto povrchů je způsobena dopadajícím světlem od 340 nm, v závislosti na použitém fotokatalyzátoru. Záření takovýchto vlnových délek není pro lidské zdraví škodlivé. Samotná aplikace samočistícího povrchu je jednoduchá a v současnosti velmi rozšířená. [15, 16, 17]

### **Čištění vody**

Existují dva druhy fotokatalytických reakcí pro čištění odpadních vod. Záleží, jaká forma fotokatalyzátoru se použije. Možností je imobilizovaný fotokatalyzátor nebo ve formě vodné suspenze. V druhém případě, tedy při požití fotokatalyzátoru ve formě vodné suspenze je proces fotokatalýzy účinnější, jelikož má polovodič větší aktivní povrch. Zase je ovšem potřeba filtrace nebo jiné získání fotokatalyzátoru nazpět. V mnoha zemích, např. Španělsku či Francii se využívá procesu fotokatalýzy k čištění odpadní vody vytékající ze skleníku při zemědělské produkci. Zbavují odtékající vodu organických látek – např. herbicidů a potom recyklačně využívají vodu bohatou na obsažené minerály. [17]

### **Čištění vzduchu**

Použití fotoindukované katalytické oxidace jak pro interiéry budov, tak pro exteriéry. Fotokatalyzátor bývá součástí celých zařízení, obsahujících soustavy filtrů a ventilátorů. Celým systémem prochází kontaminovaný vzduch, až se dostane k aktivnímu povrchu fotokatalyzátoru. Na něm proběhne ozáření lampou dané vlnové délky a k samotnému procesu fotokatalýzy. V případě venkovního použití se dá hovořit o čištění vzduchu v souvislosti s aktivními nátěry na budovách. Aktivátorem je pak sluneční záření. V současnosti se nejvíce zkoumá oblast uplatnění v nízkoteplotních spalovnách k odstranění dioxinů. Spalování odpadů patří mezi nejvíce využívané možnosti odstranění odpadu. Ve spalinách je velké množství nebezpečných a nevyhovujících polutantů. Fotokatalyticky aktivní vrstvy filtrů umožňují částečné odstranění nebo rozložení těchto polutantů. Výhodou takovýchto filtrů je vyšší teplotní odolnost, což je zásadním požadavkem spaloven. [6]

## Čištění půdy

V případě čištění půdy se jedná o soustavu vrstev v mikroporézních membránách obsahujících aktivní uhlí a fotokatalyzátory. Vrstvy s fotokatalyzátorem jsou vnější, vystavené slunečnímu záření. Navazují organické látky. Příkladem může být mineralizace procházejících halogenových organických látek. [6]

## Solární články

Procesu fotokatalýzy se s výhodami využívá pro nanokrystalické polopropustné fotoelektrody, které jsou součástí solárních panelů. Po absorpci světla se na elektrodě vytvoří pár elektron – díra. Díry oxidují vodu a elektrony se přesunují do fotoelektrických článků. [16, 17]

## Další využití

Mezi méně časté aplikace fotokatalytických vrstev patří – ochranné bariéry dálnic, silniční povrchy s funkční fotokatalytickou vrstvou pro odstranění  $\text{NO}_x$ , zpracování zbytkové vody z tanků (kontaminované olejem) a součást recyklačních a zpracovatelských zařízení polymerů. [15, 16, 17]

V následující kapitole budou popsány vybrané materiály na bázi polovodičů, které byly použity jako fotokatalyzátory pro studium fotokatalytické degradace polutantů. Prvním z nich bude oxid zinečnatý.

## 1.2 Kinetika fotokatalytických reakcí

Pro snadnější pochopení problematiky kinetiky reakcí se průběh heterogenní fotokatalýzy dělí do následujících kroků. Zaprvé přesun reaktantů k povrchu polovodiče, zadruhé proniknutí reaktantu k vnitřnímu povrchu polovodiče, zatřetí adsorpce reaktantů na povrchu v aktivních centrech polovodiče, začtvrté následuje chemická reakce na tomto povrchu a jako poslední, tj. zapáté dojde k odloučení produktů z povrchu polovodiče a jejich transport do kapalné fáze. U každého tohoto jednotlivého kroku může dojít k významnému ovlivnění rychlosti, což se pak projeví v důsledku celé reakce. Je tak velmi obtížné popsat matematicky rychlost fotokatalýzy, vzhledem k tomu, jak velké množství reakcí probíhá. Nejpoužívanějšími modely v současnosti jsou kinetika nultého řádu, kinetika prvního řádu a Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus. [6]



### 1.2.1 Kinetika nultého řádu

Reakce nultého řádu se řadí mezi reakčně kinetické děje, které probíhají složitým systémem simultánních reakcí. Rychlost reakce není ovlivněna koncentrací reaktantů. Rychlost reakce může být ve zjednodušené podobě zapsána jako:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_0 \quad (4)$$

Kde:  $r$  je rychlost reakce [ $\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ],

$c$  je koncentrace látky [ $\text{mg.l}$ ],

$t$  je čas [ $\text{min}$ ],

$k_0$  je rychlostní konstanta nultého řádu [-].

Z rovnice je patrné, že závislost koncentrace látky, která degraduje v čase je lineární. Ovšem takový průběh standardní fotokatalytické reakce není. Proto je lepší zvolit model LH, nebo model, jaký popisuje kinetika prvního řádu. [18]

### 1.2.2 Kinetika prvního řádu

Oproti reakcím nultého řádu, je v rovnici popisující kinetiku prvního řádu také uvedena měnící se koncentrace reaktantů. Do rovnice tak přibude parametr  $c$  (koncentrace látky) a bude mít podobu:

$$r = \frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (5)$$

Kde:  $k_1$  je rychlostní konstanta prvního řádu [-].

Hodnota rychlostní konstanty prvního řádu pro výpočet rychlosti reakce lze získat pomocí následující rovnice:

$$k_1 = \left(-\ln \frac{c}{c_0}\right) \cdot \frac{1}{t} \cdot [36] \quad (6)$$

Kde:  $c_0$  je počáteční koncentrace degradované látky [ $\text{mg.l}$ ]. [19]

### 1.2.3 Langmuir - Hinshelwoodův mechanismus

V Langmuir – Hinshelwoodově mechanismu probíhají reakce na povrchu katalyzovaných látek srážkami mezi atomy, které jsou adsorbovány na povrchu molekulárními fragmenty.

Celý mechanismu můžeme také označit jako kinetickou reakci druhého řádu. Rychlost reakce je zapsána zjednodušenou rovnicí:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r K_c c}{1 + K_c c} \quad (7)$$

Kde:  $k_r$  je rychlostní konstanta LH mechanismu [ $\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ],

$K_c$  je adsorpční konstanta [ $\text{l.mg}^{-1}$ ].

Pro získání rychlostní konstanty Langmuir - Hinshelwoodova mechanismu pak musíme použít rovnici:

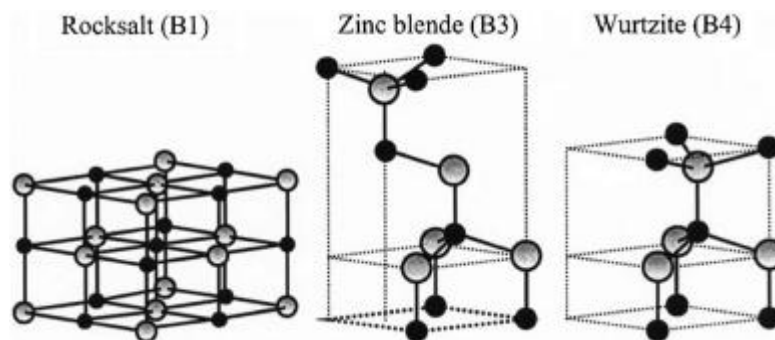
$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_c c} \quad (8)$$

Použití Langmuir – Hinshelwoodova mechanismu v praxi je velmi složité, proto se při základních výpočtech přechází raději na způsob kinetiky prvního řádu. [20]

V dalších kapitolách je věnována pozornost vybraným materiálům, které byly použity jako fotokatalyzátory pro studium fotokatalytické degradace polutantů. Jako modelový zástupce by vybrán ZnO, který je z hlediska fotokatalytické aktivity dlouho studovaným materiálem, často uvažovaným jako alternativa k masově rozšířenému TiO<sub>2</sub>. Dále byl zvolen nitrid uhlíku, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, jako zástupce polymerních fotokatalyticky aktivních materiálů. Ten kromě fotokatalytické aktivity také vykazuje řadu jiných zajímavých vlastností, zejména pak optické vlastnosti.

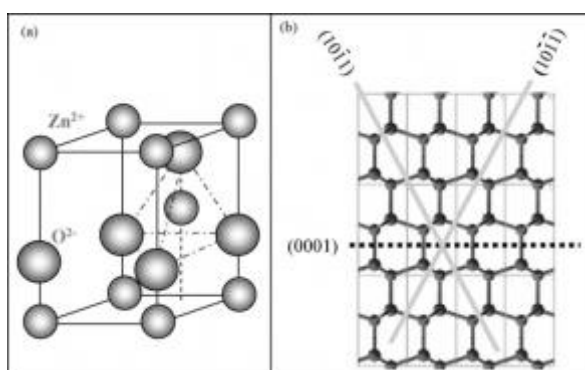
## 2 OXID ZINEČNATÝ

Zinek se řadí v periodické tabulce mezi prvky IIB skupiny. Prvky z IIB, IIIB a IVB skupiny mají charakter polovodičů. Pro prvky této skupiny je typické krystalické uspořádání ve formě kubické (Zinc blende) nebo hexagonální (Wurtzite) mřížky. Každý anion (znázorněn šedou barvou) je obklopen čtyřmi kationty (znázorněny černou barvou) v rozích čtyřstěnu. Vazby v takto uspořádaných molekulách jsou kovalentní ( $sp^3$ ). I když za určitých podmínek mohou tyto materiály také vykazovat iontový charakter. Typické struktury pro ZnO jsou Wurtzite (B4), Zinc blende (B3) a Rocksalt (B1) jak je znázorněno níže (Obrázek 3). [21]



Obrázek 3 Možná strukturní uspořádání ZnO

Při pokojové teplotě a atmosferickém tlaku je termodynamicky nejstabilnější Wurtzite krystalická mřížka. Struktury Zinc blende můžeme dosáhnout pouze stabilizací v průběhu jejího růstu na substrátech s kubickou mřížkou. Rocksalt struktura u ZnO se vytváří při vysokých tlacích při zpracování (tlaky až kolem 10GPa). Kohezní energie mezi atomy Zn a O, nejvyšší je ve Wurtzite struktuře.



Obrázek 4 Detail modelu Wurtzite (a); roviny nanostruktury ZnO (b) [21]

Opačně nabité ionty produkují kladně nabitě Zn (0 0 0 1) a negativně nabitě O (0 0 0 1) polární roviny, tvořící dipólový moment a spontánní polarizaci kolem osy. Tím si ZnO samo vytváří a udržuje pevnou a stabilní strukturu polárních rovin  $\pm$  (0 0 0 1). Další možností je polární rovina  $\pm$  (1 0 1 1), u které byla pozorována tvorba nanospirálovitých struktur. Uspořádání atomů a celková struktura velmi výrazně ovlivňují vlastnosti ZnO. [21, 22]

## 2.1 Vlastnosti ZnO

Výsledné vlastnosti ZnO silně závisí na struktuře a jeho konečném použití, nejčastější je prášek ZnO pro komerční účely, poté nanočástice sloužící jako polovodiče pro speciální aplikace. Index lomu prášku ZnO je 1,95 až 2,10 – pigmentové aplikace a je tepelně stabilní i při extrémně vysokých teplotách ( $\approx 1800$  °C). Vykazuje také antibakteriální vlastnosti, čehož se používá při plnění kaučuku v gumárenském průmyslu.

ZnO má relativně vysokou tepelnou kapacitu a tepelnou vodivost. Měrná tepelná kapacita se pohybuje od  $40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  do  $50 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  při 630 °C. Tepelná vodivost při pokojové teplotě je  $50 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  a koeficient tepelné roztažnosti při pokojové teplotě se pohybuje okolo  $8 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a tato hodnota je dále velmi závislá na struktuře ZnO a mění se teplotě.

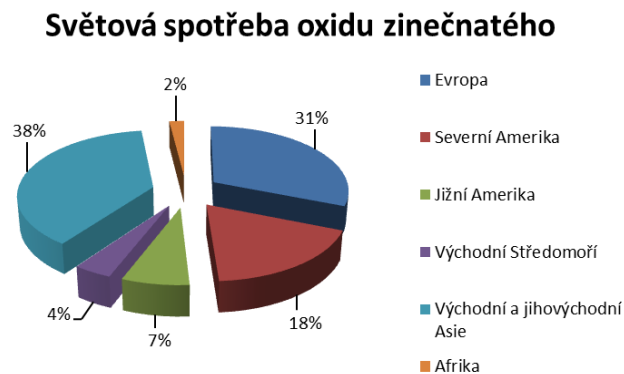
Šířka zakázaného pásu ZnO je 3,37 eV při pokojové teplotě a excitační energie je 60 meV. Šířka zakázaného pásu lze dále modifikovat, např. dopováním. Emisní vlastnosti nanočástic ZnO jsou dány mnoha faktory. Určujícími je způsob syntézy a tím i výsledná morfologie. Dále emisní vlastnosti určují také příměsi, ligandy nebo povrchové úpravy. Optické vlastnosti ZnO předurčují směr jeho použití v aplikacích, jako jsou diody nebo senzory.

Oxid zinečnatý patří do skupiny piezoelektrických polovodičů a vykazuje vysoký elektro-mechanický vazební koeficient. Kromě piezoelektrických vlastností vykazuje také pyroelektrické a termoelektrické vlastnosti. Dané atributy existují díky mimo-středové symetrii struktury ZnO. Elektrická vodivost stejně jako u ostatních polovodičů roste se zvyšující se teplotou. V piezoelektrických aplikacích musí mít ZnO velmi vysoký odpor ( $> 10^8 \text{ } \Omega\text{cm}$ ) – toho se dá docílit dopováním lithia. Naopak při použití ZnO v solárních panelech, potřebujeme vysokou vodivost a nízký odpor ( $< 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ ) – v takovém případě dopujeme borem, hliníkem či galiem. [23, 24, 25]

## 2.2 Příprava ZnO

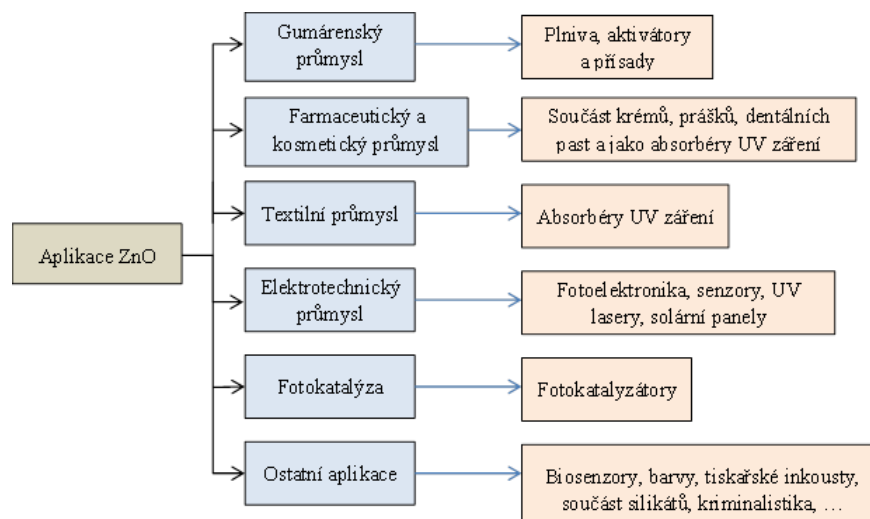
Materiálů obsahujících Zinek, možných použit jako surovinu či prekurzor je pestrá škála, stejně jako množství technologických postupů přípravy oxidu zinečnatého Z ekonomického hlediska je můžeme rozdělit do dvou základních skupin. První je velko- objemová výroba pro průmyslové využití (metalurgické technologie) a do druhé skupiny se řadí sofistikovanější metody přípravy, ať už „suché“ (tvrdé), nebo „mokré“ (měkké).

Světová roční spotřeba oxidu zinečnatého se odhaduje až kolem 1 milionu tuny. Z tohoto celkového množství je téměř třetina spotřebována evropskými zeměmi a třetina asijským trhem, procentuální rozložení spotřeby je zobrazeno pod textem (Obrázek 5). [26]



Obrázek 5 Rozložení světové spotřeby ZnO [26]

Nejvíce oxidu zinečnatého je spotřebováno v gumárenském průmyslu. Na obrázku jsou uvedeny nejvýznamnější odvětví využívající oxid zinečnatý a jsou seřazeny sestupně podle spotřeby (Obrázek 6).



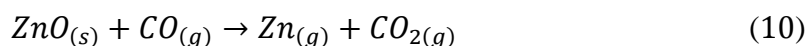
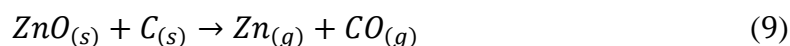
Obrázek 6 Hlavní odvětví světové spotřeby ZnO [27]

### 2.2.1 Metalurgické postupy přípravy ZnO

Vzhledem k tomu, jaké množství oxidu zinečnatého se spotřebuje, se musí zajistit odpovídající výroba. Metalurgické procesy pro získání oxidu zinečnatého jsou založeny na pražení zinkové rudy. Podle normy ISO 9298 se zinek klasifikuje do dvou skupin. Typ A, který se získává z přímého (amerického) procesu a typ B, získaný nepřímým (francouzským) procesem. Stručný popis těchto průmyslově nejvýznamnějších metod je uveden dále v textu. [27]

#### Přímý (americký) proces

Proces zahrnuje spalování (redukci) zinkové rudy s uhlím - antracitem. Následuje oxidace zinkových par ve stejném reaktoru, který se použil k redukci. Zinkové páry se chladí a oxid zinečnatý se odebírá, prosévá přes síta a vzniklý prášek ZnO balí. Nově vzniklé částice mají nejčastěji tvary jehel, někdy i kuliček. Oxid zinečnatý typu A obsahuje nečistoty ve formě sloučenin jiných kovů. Pro získání produktu s bílým zbarvením je nutné převést tyto oxidy kovů na sulfáty. Průběh přípravy zinkového materiálu pro vznik zinkových par:

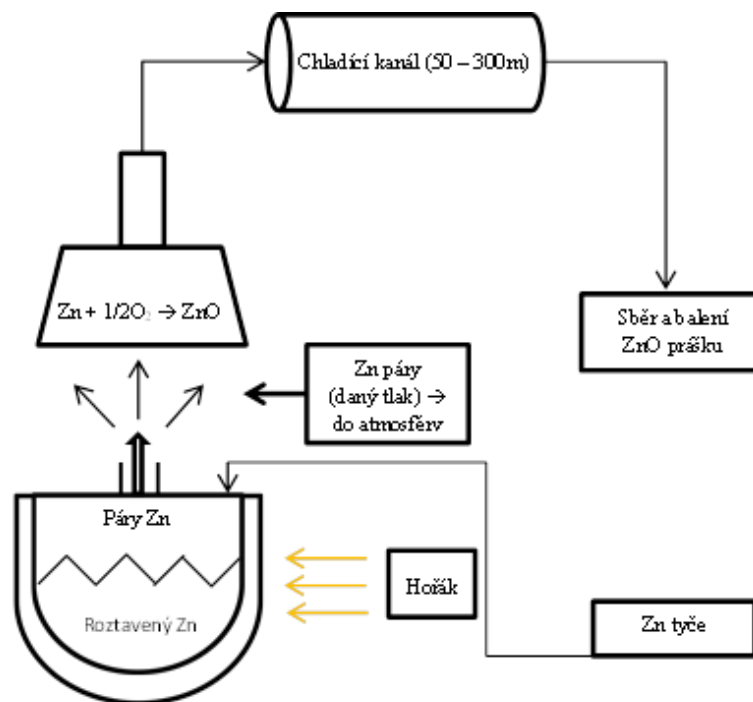


Při tomto průběhu je nutné, aby se udržovala stále vysoká teplota ( $T > 1317 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Tím se zabrání předčasnému výskytu reverzních oxidačních reakcí na ZnO. Jako materiál pro výrobu mohou být použity nejrůznější suroviny obsahující zinek, jako jsou zinková ruda (oxidy či sulfidy), zinkové materiály, spaliny, olověné strusky z vysokých pecí, zbytky po elektrolýze. Před procesem výroby se materiál musí zbavit zbytků olova a chloridů. [28]

#### Nepřímý (francouzský) proces

Francouzský proces byl poprvé popsán v roce 1840, kdy se zvýšila poptávka po ZnO v barvářském průmyslu. V tomto procesu se jako základní surovina používá kovový zinek. Ten je spalován ve speciálních pecích s víkem a centrálním otvorem pro odvod zinkových par. Teplota spalování se pohybuje nad teplotou varu ( $907 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a to v rozmezí  $1230 - 1270 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tlak par zinku se pohybuje v rozmezí  $0,2$  až  $1,1 \text{ MPa}$ . Při otevření centrálního otvoru na víku proudí zinková pára do atmosféry nad víkem a je vtahována do hubice da-

nou rychlostí (obvykle  $8 - 12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). To vede k rychlé oxidaci a barva plamene se mění ze žluté na zeleno-bílou. Teplota se pohybuje v rozmezí  $1000 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . V odsávací hubici se teplota snižuje na  $500$  až  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Páry jsou pak dále vedeny do chladicího kanálu s délkou  $50$  až  $300 \text{ m}$ . Za tímto kanálem se ZnO prášek hromadí a sbírá. Pokračuje pak dále k vibračním frakcionačním sítům, kde se částice dělí podle velikosti.



Obrázek 7 Francouzský proces – schéma [28]

Francouzský proces je považován za nejrychlejší možnou cestu přípravy prášku ZnO. Krom vysoké rychlosti je také výrazná výtěžnost procesu. Ale takto získané prášky ZnO nejsou vhodné pro všechny aplikace. Kvalita ZnO závisí silně na použitém prekurzoru pro jeho výrobu či syntézu. Přehřátím páry dostáváme jemnější částice ZnO. Čistota produktu je tak dána pouze složením zinkových par. Existují různé modifikace ve výrobních zařízeních pro nepřímý proces, a to jak v poloze a velikosti jednotlivých částí zařízení, tak v procesu dávkování zinkového materiálu. [28]

Metalurgické procesy výroby oxidu zinečnatého slouží hlavně k pokrytí poptávky z odvětví, kde se oxid zinečnatý používá ve větších množstvích a nehraje hlavní roli jeho čistota či měrný povrch. V případě speciálních aplikací je ovšem nutné zvýšit čistotu materiálu a v mnoha případech také jeho měrný povrch. Pro úplnou přehlednost získaných produktů

z jednotlivých skupin výrobních procesů je zde uvedena zjednodušená tabulka shrnující kvalitu vystupujícího oxidu zinečnatého.

Tabulka 1 Typické vlastnosti a základní složení produkovaného ZnO [28]

Typ:	Přímý proces (Typ A)	Nepřímý proces (Typ B)	Chemický proces	Spalování ZnO strusky a šrotu
<b>Obsah Zn (%)</b>	99,0	99,5	95,0	99,0
<b>Obsah Pb (%)</b>	0,10	0,002	0,10	0,10
<b>Obsah Cd (%)</b>	0,05	0,005	0,05	0,05
<b>Obsah S (%)</b>	0,15	0,02	0,15	0,02
<b>Měrný povrch (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	3,5	9,0	40,0	5,0

### 2.2.2 Suché postupy přípravy ZnO

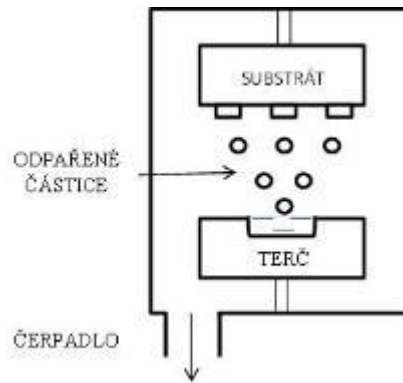
Oxid zinečnatý pro speciální aplikace (LED diody, lasery, solární panely a různé senzory) se většinou připravuje pomocí tzv. suchých (tvrdých) postupů. Vyznačují se vesměs zvýšenými nároky na aparaturu či zařízení s ohledem na čistotu, pracovní tlaky a teploty. V případě těchto metod se také většinou jedná o přípravu oxidu zinečnatého přímo na daný substrát. [27]

#### Fyzikální metody depozice vrstev – PVD

Podstatou PVD je vypařování nebo rozprašování materiálu, tvořícího tenkou vrstvu, ve vakuu. Teploty procesu se pohybují od 150 °C do 500 °C. Nosným plynem bývá nejčastěji dusík. Proces PVD lze shrnout do tří základních kroků. Prvním je tvorba plynné fáze (par) z požadovaného materiálu. Druhým krokem je transport těchto par od zdroje k substrátu a posledním je tvorba tenké vrstvy na povrchu substrátu. Tepelným odpařováním materiálu či rozprašováním se dosáhne vysoké čistoty. Vytvořená tenká vrstva na substrátu je vysoce přilnavá. Mezi nejvíce využívané fyzikální metody se řadí reaktivní napařování, reaktivní napařování a magnetronové napařování.

Reaktivní napařování – jedná se o odpaření materiálu z terče (elektronovým svazkem, obloukovým výbojem či laserem) a kondenzaci par na substrát, jak naznačuje zjednodušený obrázek níže.





Obrázek 8 Reaktivní napařování [29]

Reaktivní napařování – princip je založen na rozprašování materiálu z katody (terče) ionty a kondenzací na substrát. Rozprašování probíhá v přítomnosti plazmatu. Tím je většinou inertní plyn jako argon. Někdy se používá i směs inertního a reaktivního plynu k depozici chemicky různých vrstev na substrát. Výhodou oproti reaktivnímu napařování je vyšší homogenita vytvořené tenké vrstvy. [29, 30, 31]

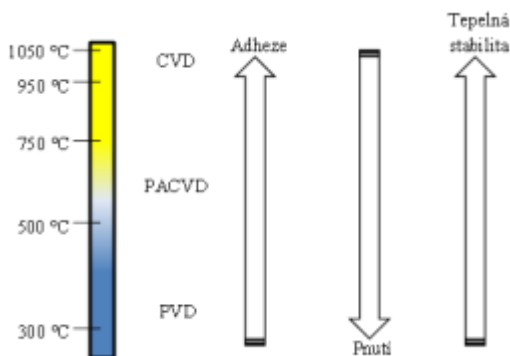
### Chemické metody depozice vrstev – CVD

Tenká vrstva se vytváří chemickým procesem, který se uskutečňuje na rozhraní plyn – substrát. Reakční složky jsou přivedeny k povrchu v plynné fázi a za vysoké teploty jsou heterogenními reakcemi ukotveny na povrch substrátu. Metoda slouží vytvoření velmi stabilních a poměrně složitých vrstev. Nevýhodou jsou vysoké teploty procesu, pohybující se od 500 °C do 1050 °C. Pro polymerní substráty se využívá více fyzikálních metod, jelikož teploty procesu nejsou tak vysoké a nedochází k degradaci substrátu. Modifikací procesu CVD můžeme snížit potřebné teploty a rozšířit tak aplikaci a na méně teplotně odolné materiály.

### Plazmaticky aktivovaná CVD a plazmaticky asistovaná CVD

Ke snížení teploty potřebné pro heterogenní reakci a vznik vrstvy na substrátu je potřeba zvýšit energii plynné atmosféry v komoře, například pomocí ionizace a aktivace radiofrekvenčním výbojem. Tato metoda se nazývá PECVD – plazmaticky aktivovaná chemická depozice vrstev. Chemicky aktivované plazma pak potřebuje daleko nižší energii pro reakce plynných fází na substrátu a metoda lze použít pro teplotně citlivější materiály. Teplota heterogenních reakcí na tvorbu vrstev se pohybuje v rozmezí 480 °C až 560 °C. Podobnou metodou jako PECVD je PACVD – plazmaticky asistovaná depozice, ovšem zde ionizace pracovních plynů probíhá díky doutnavému výboji. K dalším méně známým, ale také pou-

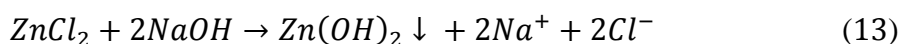
žívaným metodám patří MWPCVD – mikrovlnná plazmatická CVD metoda. I zde jsou potřebné nižší teploty pro reakci plynné fáze. Přímo pro plastové substráty lze potom použít metodu PICVD – depozice plazmatickým impulsem nebo LACVD – laserem asistovaná depozice. [29, 32, 33]



Obrázek 9 Porovnání CVD a PVD metody [29]

### 2.2.3 Mokré postupy přípravy ZnO

Jedná se o metody přípravy, které nesou vysoký stupeň variability ve smyslu volby rozpouštědla, výchozích prekurzorů, surfaktantů apod., které umožňuje tailoring morfologie a struktury. V závislosti na použitém rozpouštědle je můžeme dále dělit na solvotermální a hydrotermální. Příkladem hydrotermální syntézy (precipitace) oxidu zinečnatého může být proces popsáný Chenem et al. [34], kteří použili reakční směsi chloridu zinečnatého a hydroxidu sodného v poměru 1:2 ve vodném prostředí. Reakce, která popisuje proces:

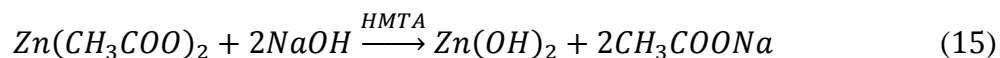


Do běla zbarvený hydroxid zinečnatý se promývá a filtruje. Následně se převede na vodný roztok a upraví se pH na hodnotu 5-8 pomocí kyseliny chlorovodíkové. Tento roztok se pak v autoklávu zahřívá po stanovenou dobu a při dané teplotě. Konečný produkt má předem předpokládaný tvar. Rovnice vystihující získání oxidu zinečnatého z hydroxidu zinečnatého:



Doba setrvání v autoklávu velmi ovlivňuje morfolologii výsledných částic oxidu zinečnatého. Existuje však celá řada výchozích prekurzorů, které budou dávat variabilní tvary a velikosti částic. V závislosti na volbě prekurzoru se bude měnit i pH celé reakce a to silně

ovlivňuje vznikající částice oxidu zinečnatého. Jiný prekurzor použil například Ismail a spol. [35] Průběh reakce je vystihnout uvedenou rovnicí:



Syntéza byla provedena v přítomnosti hexamethylentetraminu (HMTA) při pokojové teplotě. Byly izolovány částice kulovitého tvaru a u HMTA byla prokázána vlastnost povrchově aktivní látky, jež ovlivňuje výslednou strukturu oxidu zinečnatého. Velikost takto připravených částic se pohybovala v rozmezí 50 až 110 nm v závislosti na podmínkách syntézy. Další možnosti použití jiných prekurzorů popsali Dem'Yanets et al. [36] Jako prekurzor zinečnatých iontů použili octan zinečnatý nebo dusičnan zinečnatý s vhodným hydroxidem (lithným, draselným nebo amonným). Syntéza probíhala v autoklávu za izotermických podmínek nebo při variabilní teplotě (120 až 250 °C). Závěrem jejich výzkumu bylo, že se zvýšením teploty se zkracuje doba syntézy. Při změně teploty o 50 °C byla až čtyřikrát kratší doba přípravy nanočástic oxidu zinečnatého. Hydrotermální syntéza ovšem nevede pouze ke vzniku jednoduchých nanostruktur oxidu zinečnatého. Při vhodné změně pH, která se ovlivní množstvím prekurzoru dodávajícího OH<sup>-</sup> ionty, můžeme z reakce získat i aglomeráty nanočástic či nanostrukturované komplexy oxidu zinečnatého. [27, 34]

Příprava ZnO v praktické části bude probíhat právě prostřednictvím hydrotermální syntézy. K přípravě těchto bylo využito mikrovlnného ohřevu jako alternativy konvenčního ohřevu pro jeho mnohé benefity.

### 3 MIKROVLNNÁ SYNTÉZA

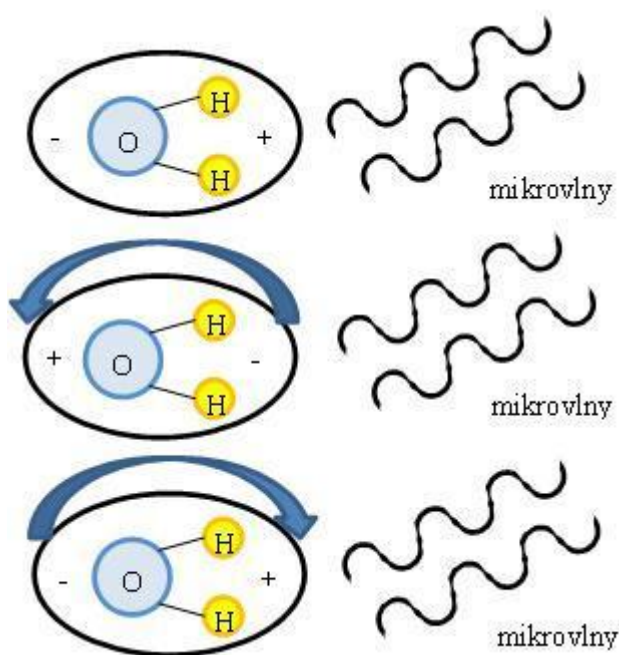
Objev mikrovlnného ohřevu se přičítá Percy Spencerovi, v období druhé světové války. Všiml si totiž tepla, které vznikalo na radarové anténě. Krátce po skončení války se začaly objevovat první přístroje pro ohřev jídla na bázi mikrovln. První sériově vyráběná mikrovlnná trouba se objevila v roce 1955 od firmy Tappan. [37]

#### 3.1 Charakteristika mikrovlnného záření

Vlnová délka mikrovlnného záření je v rozmezí 1 cm až 1 m s frekvencí v rozsahu 300 MHz až 30 GHz. Mikrovlnné záření tedy pokrývá oblast elektromagnetického spektra mezi infračerveným zářením a rádiovými vlnami. Pro odstranění možných interferencí s frekvencemi telekomunikačních zařízení, se zavedly tzv. „Průmyslové, vědecké a lékařské frekvence“, pro mikrovlnný ohřev. Jejich hodnoty jsou pevně stanovené a jedná se o 27,12 MHz (s vlnovou délkou 11,05 m), 915 MHz (s vlnovou délkou 37,24 cm) a 2,45 GHz (s vlnovou délkou 12,22 cm). Mikrovlnné trouby používané v laboratořích, ale také v domácnosti mají pracovní frekvenci 2,45 GHz. [37, 38]

#### 3.2 Princip mikrovlnného ohřevu

Mikrovlnný ohřev není založený na běžném konvekčním nebo kondukčním mechanismu přenosu tepla. Mechanismy přeměny mikrovlnné energie na tepelnou jsou dipólová rotace a iontová vodivost. Pokud mají molekuly permanentní nebo indukované dipóly a jsou v elektromagnetickém poli, projeví se dipólová rotace. Počet oscilací pole je větší jak  $10^9$  za sekundu při frekvenci 2,45 GHz a rotace molekul v tomto poli vytváří teplo. Iontová vodivost je založena na principu migraci iontů, které jsou rozpuštěné v oscilujícím elektrickém poli. Teplo se zde generuje při třecích ztrátách. Obrázek 10 znázorňuje mechanismus působení mikrovln na molekulu vody. [37]



Obrázek 10 Působení MW na molekulu vody [39]

Mikrovlnný ohřev je vhodný zejména pro látky, které mají vysokou dielektrickou konstantu. Mezi tyto látky patří např. voda a etanol. V literatuře se tyto látky označují za absorpční materiály pro mikrovlnnou energii. Pokud látky jen velmi slabě absorbují mikrovlnnou energii, pak jsou označeny jako transparentní. Takové látky jsou většinou nepolární, nebo slabě polární a patří zde např. aromatické a alifatické uhlovodíky. [37]

### 3.2.1 Přehřátí „Superheating effect“

Jedná se o refluxní systém, zvyšující teploty reakce díky efektu přehřátí. Ohřev je mnohem rychlejší než proudění tepla v roztoku k povrchu, kde tvoří páry a tím tak uvolňuje energii. V kapalně fázi se tak dají urychlit heterogenní i homogenní reakce. Probíhají za teplot vyšších, než je teplota varu, aniž by se nějak snižoval tlak. Pokud ovšem pro náš ohřev je daný efekt nežádoucí, lehce se odstraní pomocí varných kuliček ze skla či keramiky. [37, 40]

### 3.2.2 Selektivní ohřev

Jak bylo uvedeno, jsou dva druhy látek, mikrovlnnou energii absorbujících a neabsorbujících. Dostaneme tak dvou složkový systém, kdy se jedna složka bude zahřívat pomocí mikrovlnného záření a druhá složka přenosem tepla ze složky první. Možnosti použití pro systémy kapalina – kapalina (první složkou je kapalina polární – přeměna mikrovlnné energie

na teplo a druhá složka je kapalina nepolární, transparentní pro mikrovlnnou energii), pevná látka – kapalina (pevná složka je absorbuje – katalyzátor a kapalina např. reakční nepolární směs) a pevná látka – pevná látka (absorbující materiál a transparentní materiál pro mikrovlnné záření). [37, 41]

### **3.2.3 Horké zóny „Hot spots“**

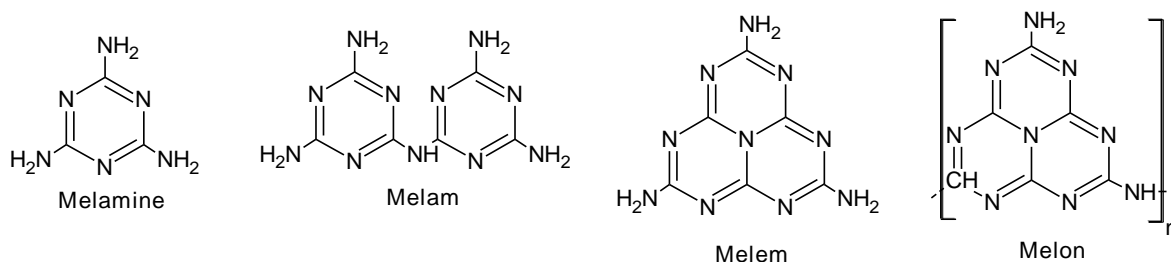
Efekt vzniká na základě nelinearity mezi tepelnými vlastnostmi materiálů a elektromagnetickými vlastnostmi materiálů. Dochází k nerovnoměrnému zahřívání, kdy se rychlost absorbování mikrovlnné energie materiálem zvýší rychleji než prostu tepla a vytvoří se tak horké zóny. Horké zóny jsou ovlivněny taky efektem přehřátí, selektivním ohřevem a nerovnoměrností elektromagnetického pole. V závislosti na velikosti horké zóny se dělí na mikroskopické a makroskopické. [38]

## 4 NITRID UHLÍKU (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Polovodičové materiály vykazující fotokatalytickou aktivitu na bázi kovu (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO) jsou z hlediska fotokatalytických reakcí dlouho a pečlivě studovány. Na druhé straně, je zde snaha najít katalyzátory, které neobsahují kovové prvky, z hlediska environmentální politiky a celkové udržitelnosti. Takovou alternativu představuje dnes především g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Je schopen absorbovat vlnové délky viditelného světla je stabilní do vysokých teplot (cca 600 °C), dobře odolává kyselinám i zásadám. [40]

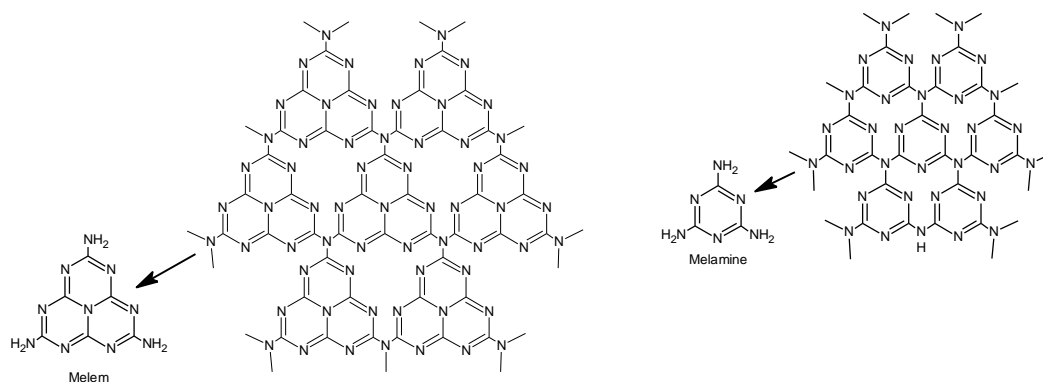
### 4.1 Historie rozvoje g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Historie nitridu uhlíku se datuje do roku 1834 a o jeho výzkum se zasadili Berzelius a Liebig. Zkoumali reakci melaminu na melam a melem uvedené na Obrázku 11. Struktura nitridu uhlíku byla popsána v roce 1922 E. Franklinem. Ten také představil první koncept nitridů uhlíku a naznačil, že by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mohl být získán jako produkt zahřívání melonu znázorněného v pravé části Obrázku 11. [42, 43]



Obrázek 11 Příklady prekurzorů obsahující ve struktuře uhlík a dusík a schéma polymerní struktury melonu [43]

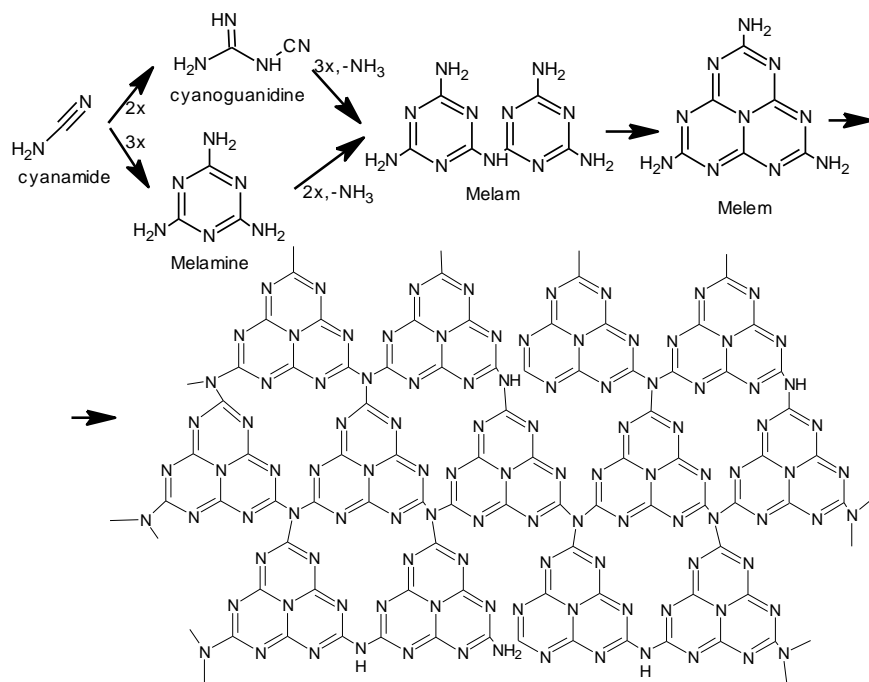
Jako základní koplanární (ležící v jedné rovině) strukturní jednotku těchto polymerních derivátů zvolili v roce 1937 L. Pauling a J. H. Sturdivant tri-*s*-triazin. [43, 44] Později Redemann a Lucas objevili podobnost mezi melonem a grafitem. Jejich molekuly jsou nekonečně dlouhé a planární. Odvodili, že z Franklinova nitridu uhlíku lze kondenzací získat produkt, obsahující 21 molekul 2,5,8-triamino-tris-*s*-triazinu. Na základě těchto zjištění bylo uvedeno, že jejich struktura by pravděpodobně neměla být pouze z jednoduchého melaminu, ale jednalo by se o směs polymerů s různou velikostí a stavbou. Struktura, kterou předpokládali, je uvedena na Obrázku 12. [43, 45]



Obrázek 12 tri-*s*-triazine a *s*-triazine jako základ struktury g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [43]

To bylo také důvodem, proč byly na dlouhou dobu zapomenuty. Dalším důvodem, proč se jim již dále nezabývali, byla jeho nereaktivnost s chemickými látkami a nízká rozpustnost. Až v roce 1990, po více než 150 letech, se zvýšil zájem o výzkum těchto materiálů, poté co se objevila studie, že C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v uspořádání sp<sup>3</sup>, tedy β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by mohly mít velmi vysoké hodnoty tvrdosti modulu pružnosti, srovnatelné s diamantem. Na základě těchto dat se zvýšilo úsilí o studium syntézy a charakterizaci β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nicméně se ukázalo, že je velmi složité připravit nitrid uhlíku v sp<sup>3</sup> hybridizaci, a to díky jeho nízké termodynamické stabilitě. Jako nejstabilnější alotrop za normálních podmínek se na základě vypracovaných studií projevil g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Syntéza a charakterizace g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je velmi složitý proces. Dále se uvažovalo o kompozitní struktuře tvořené grafitem a C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Jako základní kameny struktury g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by se tedy použily grafit a triazin (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>). I další prvky jako kruhy tri-*s*-triazine mají hypoteticky podobnou strukturu jako melon, jsou navíc více energeticky stálé. Kruhy tri-*s*-triazinu jsou zesíťovány trigonálními atomy dusíku. Pyrolýzou kyanamidu, dikyandi-amidu nebo melaminu se získá polymer melon (heptazin, tri-*s*-triazin), poskládaný z monomerních jednotek melemu. Studie potvrzují, že se jedná o nejstabilnější formu. Proces zjednodušené syntézy je uveden na Obrázku 13. [43, 46]





Obrázek 13 Kondenzační reakce kyanamidu k získání samostatných oligomerních a polymerních rozšířených sítí [43]

Doposud byla jako nejlepší cesta přípravy brána kondenzace kyanamidu na dikyandiamid a z něj melamin s malým obsahem strukturních vad. V současnosti se pracuje v závislosti na struktuře na nových cestách výroby perfektní krystalické struktury nitridu uhlíku. Jednou z překážek na získání krystalického  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  je špatná kinetika reakcí. Výsledný produkt je ve většině případů prchavý a má nízký obsah krystalické fáze. Později byli schopni Schnick a kolektiv izolovat a identifikovat krystalickou strukturu derivátů heptazinu – melamu  $\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)_3$  a melamu  $[(\text{H}_2\text{N})_2(\text{C}_3\text{N}_3)]_2\text{NH}$ . V roce 2007 McMillan a kolektiv popsali přeměnu dikyandiamidu na nitrid-imid uhlíku  $\text{C}_2\text{N}_2(\text{NH})$  pod vysokým tlakem a za vysoké teploty. V současnosti se s výhodou využívá jednoduché cesty výroby krystalické fáze nitridu uhlíku z dikyandiamidu kondenzací za přítomnosti chloridu lithného a chloridu draselného. Pro mnoho aplikací nehraje jeho perfektní krystalická struktura takovou roli a s výhodou se využívá defektů. [43, 47, 48]

## 4.2 Vlastnosti $\text{g-C}_3\text{N}_4$

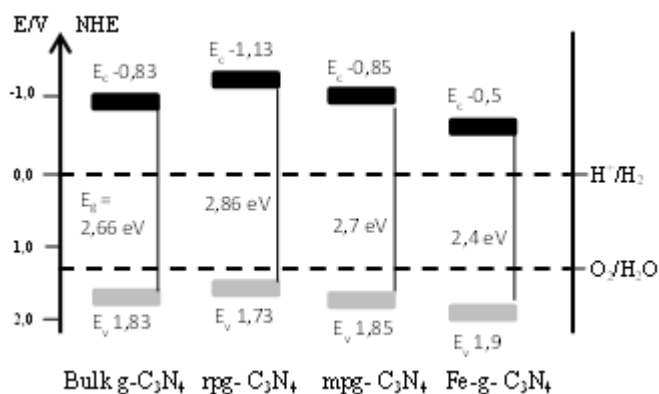
Materiál na bázi  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  je velmi stálý a netěkavý při více než  $600\text{ }^\circ\text{C}$  na vzduchu. Tepelný rozklad a odpařování fragmentů začne při  $630\text{ }^\circ\text{C}$ . Kompletní dekompozice nitridu uhlíku nastane při  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Tepelná stabilita je vlastnost, kterou  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  vyčnívá mezi organickými

materiály. Dokonce převyšuje jiné polymerní materiály jako polyamidy nebo polyimidy. Tepelná stabilita je závislá na stupni polymerizace.

Stejně jako u grafitu jsou jednotlivé vrstvy spojeny van der Waalsovými silami a tím je také dána jejich nerozpustnost v rozpouštědlech. Nebyla pozorována žádná rozpustnost nebo reaktivita v běžných rozpouštědlech jako voda, alkoholy nebo toluen. Když se g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zpracovává v prostředí roztavených hydroxidů alkalických kovů, zabudují se hydroxidy do jeho struktury. V případě zpracování v prostředí koncentrovaných kyselin dostáváme koloidní disperzi, která je plně reverzibilní.

Polymerní g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je typický polovodič, jehož šíře zakázaného pásma se pohybuje kolem 2,7 eV a je závislá na strukturních variacích nebo absorbovaných atomech. Největší adsorpce konvenčně připravených nitridů uhlíku je podobná jako u ostatních organických polovodičů, 420 nm.

Nitridy uhlíku vykazují silnou modrou luminiscenci při pokojové teplotě. Spektrum fotoluminiscence je silně závislé na stupni kondenzace a vazbami mezi jednotlivými vrstvami. Maximum se pohybuje kolem 470 nm. Díky svým vlastnostem lze nitridy uhlíku použít v solárních systémech jako foto-elektrochemické články. Ve skutečnosti byly u g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pozorovány fotoelektrické vlasti i v oblasti viditelného světla ( $\lambda > 420$ ).



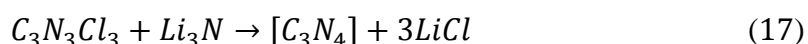
Obrázek 14 Energie vodivostního pásu v závislosti na struktuře C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [43]

Díky vysoké tepelné a chemické odolnosti jsou foto-elektrochemické články stále v přítomnosti kyslíku. Dále mohou být jeho vlastnosti ještě zlepšovány vhodným dopováním nebo modifikací nano-morfologie. Je možné také již zmíněným dopováním či protonací zvýšit jejich vodivost. [43, 49, 50]

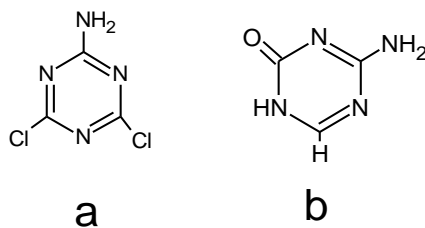
### 4.3 Syntéza g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Pro samotnou přípravu existuje hned několik prekurzorů, které nám dávají rozmanitou škálu produktů. Výsledné vlastnosti produktu jsou lehce modifikovatelné poměrem C:N, to znamená použitým prekurzorem pro výrobu. Přípravu nitridů uhlíku můžeme rozdělit do tří základních skupin: chemickou, strukturální a termodynamickou. Při každém procesu vznikají jinak strukturované nitridy uhlíku. [51]

Přípravě grafitického nitridu uhlíku bylo pro jeho aplikační potenciál v poslední době věnováno značné úsilí, přičemž bylo vyvinuto množství postupů syntézy. Obecně se jako výchozí sloučeniny používají takové, které ve své struktuře neobsahují kyslík a jsou bohaté na uhlík a dusík, ideálně s preformovanou C-N cyklickou strukturou, jako je například melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) nebo kyanurchlorid (2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin), popřípadě pak kyanamid, dikyanamid. Historicky byl g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> připravován reakcí mezi pevnými látkami (solid state reaction) za vysokých teplot a tlaků. Jako příklad lze uvést reakce mezi kyanurchloridem či melaminem s kyanidem vápenatým, nebo azidem lithia. Oproti reakcím mezi pevnými látkami, solvotermální syntézní postupy (zpravidla polykondenzace), kde rozpouštědlem je většinou benzen nebo hydrazin, umožňují přípravu dobře definovaných nanostruktur s použitím mezoporézní siliky jako templátu. Populární postup přípravy grafitického nitridu uhlíku tkví v prosté pyrolýze “single” prekurzorů v inertní atmosféře. Kromě pyrolýzy melaminu, je v literatuře popsána i pyrolýza dikyanamidu, nebo močoviny, popřípadě thiomčoviny. Reakce probíhají v inertní atmosféře, přičemž je možno využít i tzv. “self-supporting” prostředí, kdy je nežádoucí kyslík vytěsněn amoniakem vznikajícím jako product polykondenzační reakce. Podobný polymer, jako je melon se dá připravit reakcí melaminu s kyanochloridem (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>). Problémem je však v odstranění chloridu z jeho struktury. Možná cesta je reakce s nitridem lithným ve vodném prostředí. Reakce probíhá následovně [51, 52]:

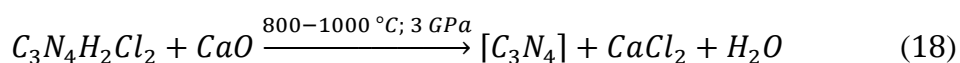


Jinými prekurzory, které lze použít, mohou být např. 2-amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazin (označen jako **a** – Obrázek 15), nebo 5-azocytosin (značen jako **b** – Obrázek 15).



Obrázek 15 Prekurzory pro přípravu [51]

Odstraněním chloru z prekursoru pomocí oxidu vápenatého za vysoké teploty a vysokého tlaku získáme opět g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:



V posledních letech se objevuje nejvíce publikací o přípravě g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s tri-s-triazinovým jádrem (Obrázek 12) [51, 52, 53]

V praktické části bude g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> připraven právě pyrolýzou močoviny, a to jak v muflové peci, žíháním na 550 °C po dobu dvou hodin, tak opět pomocí mikrovlnného ohřevu v keramickém kelímku, který je z vnitřní strany potažen uhlíkovou absorbující vrstvou. Takto lze výrazně zkrátit dobu přípravy a modulovat optické vlastnosti výsledného polymer, prostou změnou reakční doby.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 Chemikálie

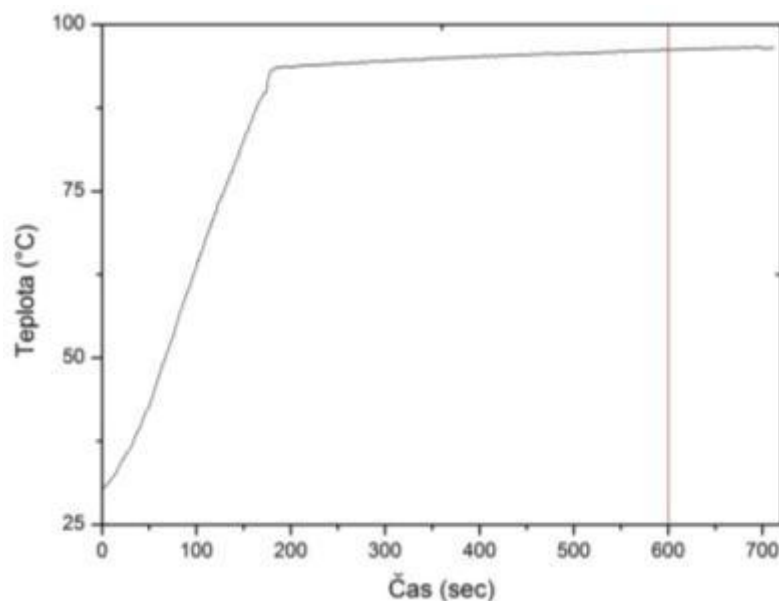
- Methylová violet 2B ( $C_{24}H_{28}N_3Cl$ ),  $M_r = 393,96 \text{ g.mol}^{-1}$ , výrobce Sigma-Aldrich, CAS: 8004-87-3
- Octan zinečnatý dihydrát ( $C_4H_{10}O_6Zn$ ),  $M_r = 219,50 \text{ g.mol}^{-1}$ , výrobce PENTA Ing. Petr Švec, CAS: 5970-45-6
- Hexamethylentetramin P.A. ( $C_6H_{12}N_4$ ),  $M_r = 140,19 \text{ g.mol}^{-1}$ , výrobce lach-ner s.r.o., CAS: 100-97-0
- Citronan draselný monohdrát ( $C_6H_7O_8K_3$ ),  $M_r = 324,42 \text{ g.mol}^{-1}$ , výrobce PENTA Ing. Petr Švec, CAS: 6100-05-6
- Dusičnan stříbrný ( $AgNO_3$ ),  $M_r = 169,87 \text{ g.mol}^{-1}$ , výrobce PENTA Ing. Petr Švec, CAS: 7761-88-8
- Urea ( $CH_4N_2O$ ),  $M_r = 60,06 \text{ g.mol}^{-1}$ , výrobce Sigma-Aldrich, CAS: 57-13-6
- Destilovaná voda, testované fotokatalyzátory  $C_3N_4$  a ZnO, ZnO-Ag

### 5.2 Syntéza materiálů pro fotokatalýzu

#### 5.2.1 Syntéza ZnO

##### ZnO

Postup přípravy: v kádince byl rozpuštěn dihydrát octanu zinečnatého (10,8 g) v 75 ml destilované vody a důkladně promíchán. V další kádince byl rozpuštěn HMTA (6,9 g) také v 75 ml destilované vody a důkladně promíchán. Oba roztoky se převedly do 250 ml varné baňky a umístily do mikrovlnného reaktoru (dále MW). Na hrdlo varné baňky se upevnil nástavec a na něj laboratorní chladič. Syntéza probíhala po dobu 10 minut za maximálního výkonu a stupně zátěže II na MW. Výsledný produkt se filtroval a nechal se 24 hodin vysušit v laboratorní sušárně.



Obrázek 16 Časový průběh ohřevu v MW (10 minut)

### ZnO/Ag

V kádince byl rozpuštěn dihydrát octanu zinečnatého (10,8 g) v 80 ml destilované vody. Důkladně se celý roztok promíchal. HMTA (6,9 g) se rozpustilo v 50 ml destilované vody a promíchalo se. Ve třetí kádince se rozpustil dusičnan stříbrný (0,7 g) ve 20 ml destilované vody. Po důkladném promíchání všech jednotlivých roztoků se smíchal octan zinečnatý dihydrát s dusičnanem stříbrným ve 250 ml varné baňce. Ta se upevnila do MW, na prodlužovací nástavec se připevnil navíc ještě nástavec na přikapávání a laboratorní chladič. Do nástavce na přikapávání se připravil roztok HMTA. První 2 minuty průběhu syntézy se nechaly v MW na plný výkon a stupeň zátěže II reagovat pouze roztoky dusičnanu stříbrného a octanu zinečnatého. Pak teprve se přidal roztok HMTA. Doba trvání celé syntézy byla 10 minut. Po uplynutí dané doby se nechal roztok vychladnout. Následně se filtroval a vložil do laboratorní sušárny na 24 hodin k důkladnému prosušení vzorku.

### Hierarchicky nanostrukturované mikročástice ZnO

Postup přípravy byl následovný: do první kádinky se navážil octan zinečnatý dihydrát (2,2 g) spolu s monohydrátem citronanu draselného (0,3 g). Přidalo se 75 ml destilované vody. Roztok se důkladně promíchal. Ve druhé kádince se rozpustil HMTA (1,4 g) v 75 ml destilované vody a roztok se také důkladně promíchal. Do připravené 250 ml varné baňky se nejprve převedl roztok z první kádinky a k němu se přidal roztok HMTA z druhé kádinky. Varná baňka se poté umístila na MW, upevnil se na ni nástavec a přidělal chladič. Do-

ba ohřevu byla 20 minut na maximální výkon na stupni zátěže I. Po ukončení reakce se vše nechalo ochladnout. Roztok se na připravené aparatuře přefiltroval a nechal vysušit po dobu 24 hodin v laboratorní sušárně. Vysušený prekurzor se vložil do žihacího kelímku. Tento kelímek se potom umístil do muflové pece a zahájil se proces žihání. Maximální dosažená teplota byla 500 °C, kelímek se zde ponechal po dobu 2 hodin a náběh teploty v peci byl 10 °C za 1 minutu. Po ukončení procesu se vzorek vytáhl ven a nechal zchladnout.

### **Hierarchicky nanostrukturované mikročástice ZnO/Ag**

Postup přípravy totožný jako u hierarchicky nanostrukturovaných mikročástic ZnO jen se do první kádinky spolu s dihydrátem octanu zinečnatého a monohdrátem citronanu draselného ještě navažoval dusičnan stříbrný. Připravili se 2 druhy prekurzorů. V prvním případě se přidávalo 15 mg dusičnanu stříbrného a ve druhém případě to bylo 60 mg dusičnanu stříbrného. Další postup byl tedy stejný i s následným procesem žihání.

#### **5.2.2 Syntéza g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

##### **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Na základě vypracované rešerše se zvolil následovný postup přípravy vzorku g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Do žihacího kelímku bylo naváženo 5 g močoviny. Postupem zvaným pyrolýza se přeměnila močovina do konformace grafitického C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Kelímek s naváženou močovinou se udržoval v muflové peci na 550 °C po dobu 3 hodin, rychlost ohřevu v peci byla 10 °C za minutu. Uvedenou cestou se připravil první fotokatalyzátor.

Další možnost přípravy g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je pomocí MW a keramické pražící pece. Vzorek se umístil opět do žihacího kelímku (5 g), ten se vložil do mikrovlny absorbující pražící pece a ta se vložila do MW. Doba přípravy vzorků v MW byla 11 až 15 minut s 1 minutovými kroky. Tak bylo připraveno 5 dalších fotokatalyzátorů s poměrně kratším časovým intervalem, než tomu bylo u přípravy v muflové peci.

##### **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag**

Průběh přípravy byl stejný jako u samotného g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Do žihacího kelímku se odvážilo 5 g močoviny. Pyrolýza probíhala v muflové peci po dobu 3 hodin při 550 °C s náběhem 10 °C za minutu. Vzniklý žlutý prášek se nechal volně vychladnout a poté se rozemlel v třecí misce s tloučkem. Dalším krokem bylo důkladné promytí destilovanou vodou. Takto pro-



mytý prášek se poté filtroval a nechal 12 hodin sušit v laboratorní sušárně s vnitřní teplotou 70 °C. Připravily se dvě suspenze. První obsahovala g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,15 g) a 40 ml destilované vody. Druhá obsahovala dusičnan stříbrný (15 nebo 60 mg – 2 různé syntézy) a 40 ml destilované vody. Roztok dusičnanu stříbrného se v zatměném prostředí pomalu po kapkách a za intenzivního míchání mísil s prvním roztokem g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Po 30 minutách od smíchání a stálého míchání byly vzorky osvětleny UV lampou. Doba osvětlení byla 100 minut. Následovala opět filtrace vzorku a vysušení v laboratorní sušárně při 70 °C po dobu 24 hodin.

### 5.3 Přístroje a zařízení

- **Zdroj UV záření:** fokusovaná UV lampa C10 A-HE, intenzita 4000 μW.cm<sup>2</sup> ve vzdálenosti 40 cm, vlnová délka 365 nm
- **Testovací aparatura:** magnetické míchadlo a míchadélko, temperační lázeň a kádinka 50 ml

#### 5.3.1 Přístroje k charakterizaci a přípravě fotokatalyzátorů

- Mikrovlný reaktor MWG1K-10 (RADAN, Česká republika)
- Mikrovlná trouba MWM 1417 W (Hyundai, Česká republika)
- Thermogravimetr Q 500, (TA Instruments, Spojené státy americké)
- Rentgenový difraktometr X'Pert PRO X-ray (PANalytical, Nizozemsko)
- Skenovací elektronový mikroskop NovaNano SEM 450 (FEI company, Nizozemsko) a Tescan VEGA//LMU (Česká republika)
- Fluorescence spectrometer FLS 920 (Edinburgh Instruments) s monochromatickou Xe lampou (150 W)
- UV-VIS spectrometr Avantes AvaSpec
- FT-IR spektrometr Nicolet Thermo Scientific

#### 5.3.2 Přístroje a pomůcky k vyhodnocení fotokatalytických reakcí

- Spektrofotometr UV/Vis Varian Cary 300 (Spojené státy americké)
- Kyvety na jedno použití (polystyrenové)

#### 5.3.3 Ostatní pomůcky

- Analytické váhy RADWAG (Polsko)
- Pipeta Eppendorf, 1 ml
- Laboratorní sklo, třecí miska s tloučkem

- Bezkontaktní teploměr (Raytek CM, Německo)
- Laboratorní chladič, nástavec do MW a nástavec na přikapávání
- Filtrační aparatura Sartorius AG 16307 (Německo)
- Laboratorní sušárna UFE 400 (Memmert, Německo)
- Muflová pec, žíhací kelímky, keramický „hot pot“

#### 5.3.4 Software použitý ke zpracování dat

- OriginPro 8.1 Portable

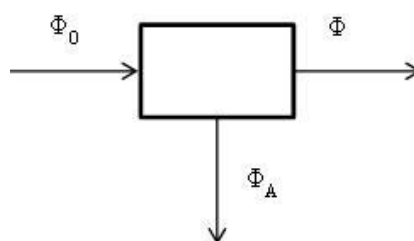
### 5.4 Metody charakterizace

#### Skenovací elektronová mikroskopie

Jedná se o metodu určenou k pozorování povrchu vzorků. Morfologie jednotlivých vzorků byla studována pomocí skenovací elektronové mikroskopu Nova NanoSEM 450. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je nepřímá metoda, jelikož výsledný obraz je tvořen sekundárním signálem. Princip metody spočívá v interakci proudu urychlovaných elektronů s vloženým preparátem. Elektrony jsou uvolňovány ze zahřívajícího wolframového vlákna elektrickým proudem. Mezi možné projevy interakce elektronů s preparátem patří uvolnění sekundárních elektronů, uvolnění Augerových elektronů, vyvolání emise fotonů – katodoluminiscence nebo dojde ke vzniku rentgenového záření. Obraz získáváme pomocí detekce uvolněných sekundárních a odražených elektronů. [6, 54]

#### Optické vlastnosti

Molekuly mohou pohlcovat pouze elektromagnetické záření určitých vlnových délek, to je dáno tím, že mohou existovat pouze v určitých kvantových stavech. Absorpci záření lze změřit pomocí spektrofotometrů. Jednoduché zobrazení přeměny vstupujícího záření ( $\Phi_0$ ) na absorbovaný zářivý tok ( $\Phi_A$ ) a vystupující zářivý tok ( $\Phi$ ) je uvedeno níže.



Obrázek 17 Rozložení zářivých toků

Parametr označený transmitance je podílem vystupujícího a vstupujícího zářivého toku. Označuje se jako  $\tau$ . Hodnota absorbance je záporný logaritmus transmitance. Rovnice, které popisují dané parametry:

$$\tau = \Phi/\Phi_0 \quad (19)$$

$$A = -\log\tau = \log(\Phi_0/\Phi) \quad (20)$$

Aplikace absorpční spektrofotometrie ve viditelné oblasti spektra je založena na kvantitativní analýze. Principem kvantitativní analýzy je Lambert – Beerův zákon [6, 55]:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda lc \quad (21)$$

Kde:  $A_\lambda$  je absorbance při dané vlnové délce,

$\varepsilon_r$  je molární absorpční koeficient [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ],

$l$  délka kvivety se vzorkem [cm],

$c$  je koncentrace látky v roztoku [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ].

UV-VIS spektroskopie: řadí se mezi základní spektroskopické metody. Slouží k měření a interpretaci elektronových spekter látek, absorbujících záření v oblasti UV (200 až 400 nm) a v oblasti VIS (400 až 800 nm). Princip: molekula pohltí fotony z UV/VIS záření, přejde do excitovaného stavu a následně pak přechází různými přechody zpět do základního stavu, tyto přechody mohou být buď zářivé, nebo nezářivé.

Fotoluminiscence: je kvantově – mechanický děj, při kterém elektron v látce absorbuje energii dopadajícího fotonu, je vybuzen do vyššího energetického stavu. Vyzářením fotonu se pak navrácí do základního stavu. Luminiscence se dá definovat jako emise světla z dané látky, která nastává z elektronových excitovaných stavů. Luminiscence se dělí na fluorescenci, fosforescenci a zpožděnou fluorescenci.

### **Rentgenová difrakce**

K určení struktury krystalické fáze připravených vzorků byl použit rentgenový difraktometr PANalytical X'Pert PRO MDP. Princip metody spočívá v difrakčním procesu, kde rentgenové záření odráží na uspořádaných atomových rovinách. V některých směrech dochází zeslabení či naopak zesílení odraženého signálu, či změně směru a vytvoří se difrakční obrazec. Vše vystihuje Braggova rovnice:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (22)$$

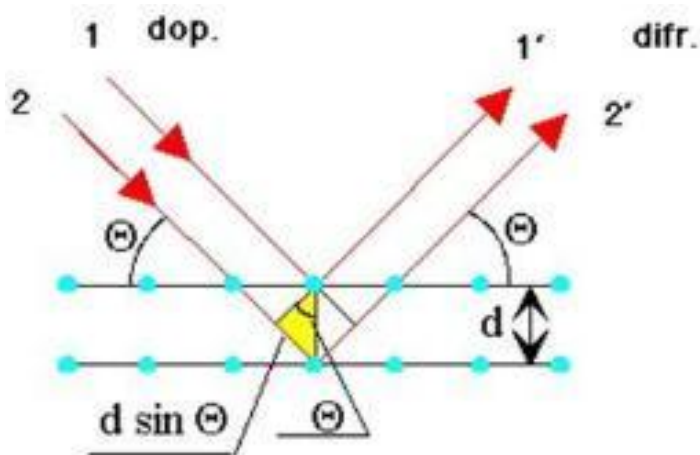
Kde:  $\lambda$  je vlnová délka [nm],

$d$  je dráhový rozdíl [nm],

$n$  je difrakce n-tého řádu [-],

$\theta$  je difrakční úhel [°].

Ohyb paprsků a jejich interferenci s rovinou atomu vidíme na obrázku 18. Každá z rovin rozptýlí jen malé množství záření, pokud ale máme více rovin, výsledný rozptyl má dostatečnou intenzitu. Vzdálenost mezi rovinami je  $d$ .



Obrázek 18 Svazek dopadajících a odražených paprsků

Braggova rovnice je aplikovatelná bez ohledu na polohu atomů v rovinách (Obrázek 18 – označeny modrou barvou), důležitá je pouze vzdálenost mezi rovinami  $d$ . [56, 57]

### Termická analýza

Pod termínem termická analýza si můžeme představit procesy, při nichž jsou analyzovány změny vlastností a složení studovaných materiálů, při tepelném zatížení. Tepelné zatížení vzorku pak může být dynamické nebo statické. Pro měření námi připravených vzorků byla použita metoda termogravimetrické analýzy (TG), kde se měří hmotnost vzorku v závislosti na teplotě. Analýza byla provedena na přístroji Q 500, TA Instruments. Změna

hmotnosti vzorku je tedy dynamickou funkcí teploty a každou takovou změnu můžeme charakterizovat změnou Gibbsovy volné energie ( $\Delta G$ ), kterou popisuje rovnice:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

Kde:  $\Delta H$  je změna entalpie [KJ],

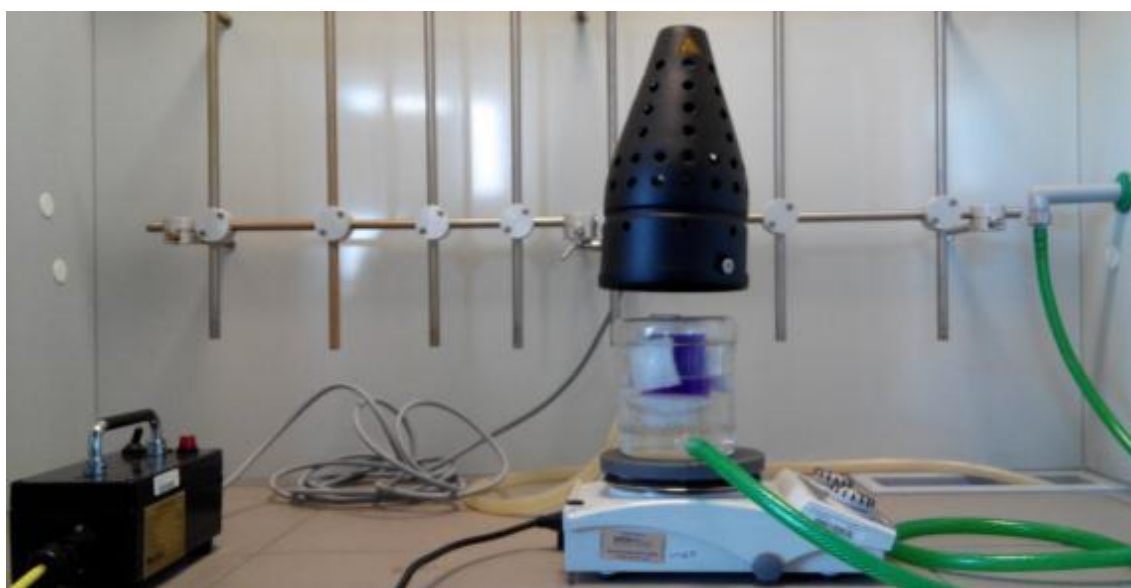
$\Delta S$  je změna entropie [-],

T je absolutní teplota [K].

Každý systém má snahu dosáhnout stavu, ve kterém má nejnižší hodnotu Gibbsovy volné energie.

### 5.5 Testování fotokatalytické aktivity

Aparatura pro studium fotokatalytické aktivity sestávala z následujících komponent: fokusovaná UV lampa C10 A-HE, temperační aparatura, 50 ml kádinka a magnetické míchadlo. Sestavená aparatura je uvedena na snímku pod textem.



Obrázek 19 Sestava testovací aparatury

Do 50 ml kádinky se vždy připravilo 20 mg daného vzorku. Přidávalo se 50 ml modelové látky, kterou byla methylová violet 2B. Koncentrace violeti byla pro všechny testované vzorky jednotná –  $3,5 \text{ mg.l}^{-1}$ . Vzdálenost UV lampy ode dna kádinky byla 15 cm. Nastavení magnetického míchadla u všech testovaných vzorků bylo 350 otáček za minutu. Každý testovaný vzorek byl temperován na stejnou teplotu průtokem vody uvnitř chladicí aparatu-

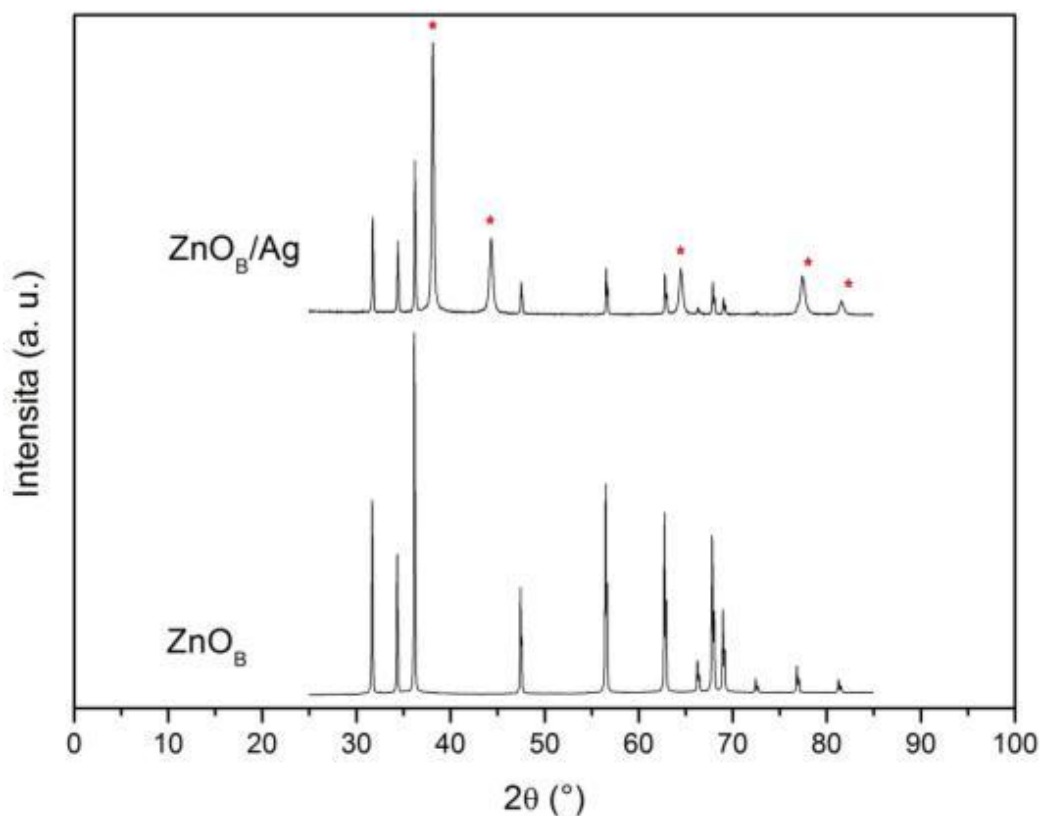
ry. Ve zvolených časových intervalech se odebíral 1 ml vzorku pomocí pipety a byl umístěn do kyvety. V kyvetě se k odběru přidával 1 ml destilované vody pro jeho naředění na požadované množství. Kyvety byly uskladněny ve tmě po dobu 24 hodin, aby došlo k sedimentaci zbylého množství vzorku v objemu.

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Materiály, jejichž syntézy byly popsány v předchozí kapitole, se charakterizovaly metodami instrumentální analýzy. Získané výsledky jsou uvedeny jednotlivě pro každý materiál dále v textu.

### 6.1 ZnO a ZnO/Ag

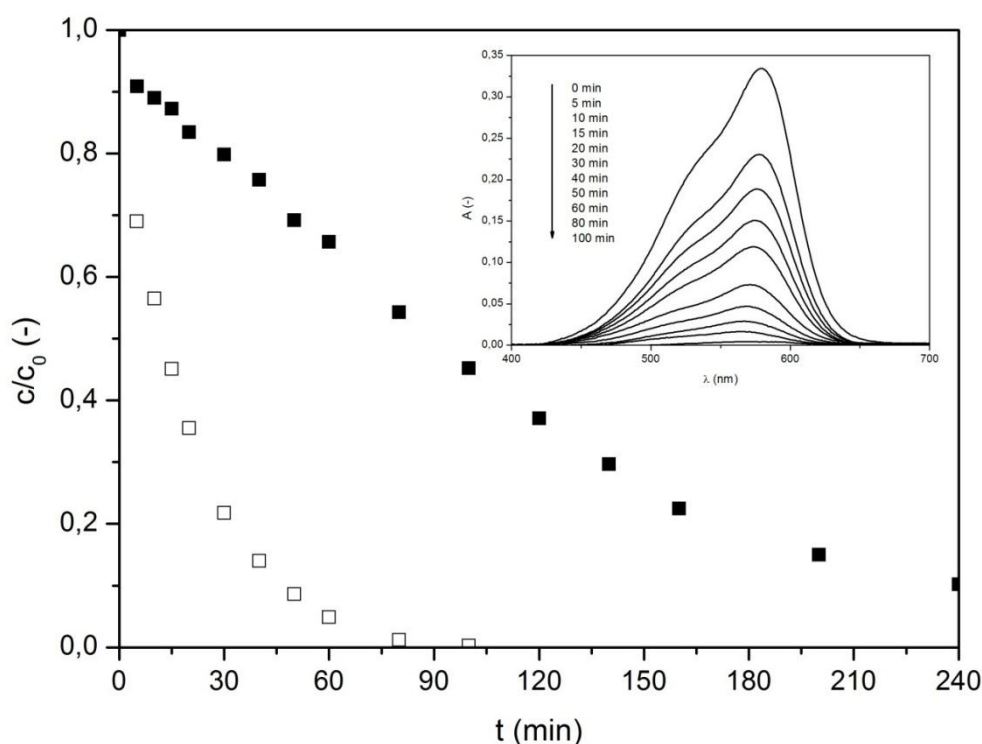
Popsanou syntézou byly připraveny částice, jejichž tvar nejlépe vystihuje pojem „bubny“. Přesně se jedná o prostorové šestihrany, které jsou ve středové ose mírně zkosené. První syntézou byl připraven vzorek ZnO, což bylo potvrzeno rentgenovou difrakcí (JCDD PDF – 2 entry 01-071-642). V rámci přehlednosti v textu označen – ZnO<sub>B</sub>. Druhou syntézou byl připraven morfologicky podobný vzorek, ovšem jeho povrch byl modifikován nanočásticemi stříbra (Ag), označený jako ZnO<sub>B</sub>/Ag. Rentgenová difrakce odhalila strukturu připravených vzorků a v případě ZnO<sub>B</sub>/Ag, byla prokázána přítomnost krystalické struktury stříbra (JCDD PDF – 2 01-087-0720). Poloha píku pro stříbro, podle uvedené karty, je vztupně ve stupních: 38,201; 44,402; 64,603; 77,602 a 81,758 2 $\theta$ . Píky stříbra jsou vyznačeny na přiloženém grafu (Obrázek 20).



Obrázek 20 Rentgenový difraktogram ZnO prostorových kvádrů

V příloze PI jsou umístěny výsledky charakterizace snímacím elektronovým mikroskopem. Na snímku označeném a) je zobrazena struktura  $\text{ZnO}_B$ . Připravený vzorek vykazuje poměrně značnou homogenitu. Šířka prostorových šestihranů se pohybuje v rozmezí  $1 \mu\text{m}$  a délka maximálně do  $2,5 \mu\text{m}$ . Snímek b) je vzorek modifikovaný částicemi stříbra,  $\text{ZnO}_B/\text{Ag}$ . Ze snímku je patrná změna postupu syntézy, kde se v mezikroku přidával dusičnan stříbrný. Díky tomu se zmenšila velikost částic a povrch jednotlivých „bubnů“ se více vyhladil. Stříbro je na snímku prokazatelně zobrazeno díky materiálovému kontrastu zpětně odražených elektronů.

Po materiálové charakterizaci bylo provedeno studium fotokatalytické aktivity. Dle výše popsaného postupu (viz odstavec 5.5) se získaly výsledky, které shrnuje obrázek 21. Jednotlivé časy odběrů byly 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80 a 100 minut v případě vzorku modifikovaného stříbrem. U vzorku, který neobsahoval stříbro, se navíc dělaly odběry ještě v čase 120, 140, 160, 200 a 240 minut.



Obrázek 21 Vyhodnocení průběhu fotokatalytické aktivity prostorových šestihranů

Vzorek  $\text{ZnO}_B$  je vyznačen černými čtverci a vzorek  $\text{ZnO}_B/\text{Ag}$  pak prázdnými čtverci. V horní části obrázku je přiložena změna absorbance v závislosti na době působení vzorku  $\text{ZnO}_B/\text{Ag}$  na polutant v roztoku. Proložením exponenciální funkcí a znalostí kinematiky



prvního řádu získáme hodnotu rychlostní konstanty prvního řádu, díky které můžeme srovnat míru fotokatalytické aktivity vzorků. Hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 2.

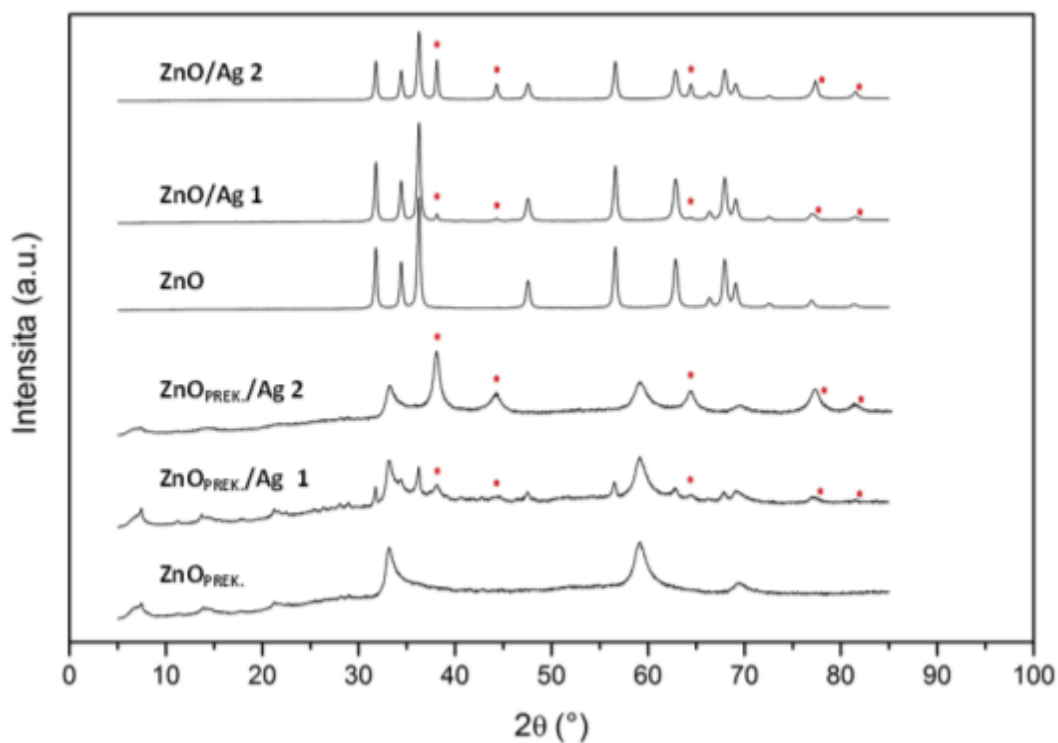
Tabulka 2 Rychlostní konstanta vzorků  $\text{ZnO}_B$   
a  $\text{ZnO}_B/\text{Ag}$

Vzorek	Rychlostní konstanta prvního řádu	Chyba měření
$\text{ZnO}_B$	0,0055	0,0007
$\text{ZnO}_B/\text{Ag}$	0,0523	0,0033

Přídavkem nanočástic stříbra se rychlost fotokatalytických reakce výrazně zvýšila. Hodnota rychlostní konstanty je řádově vyšší než u vzorku neobsahujícího stříbro.

## 6.2 Hierarchicky nanostrukturovaný ZnO a ZnO/Ag

Dále byl připraven hierarchicky nanostrukturovaný ZnO, získaný žiháním prekurzoru. Ve dvou případech byl modifikován nanočásticemi stříbra o různé koncentraci, jak bylo uvedeno v postupu syntézy. Charakterizaci pomocí rentgenové difrakce byly podrobeny prášky před žiháním a prášky, které se dvě hodiny při 500 °C žihaly (náběh 10 °C/min) v muflové peci.

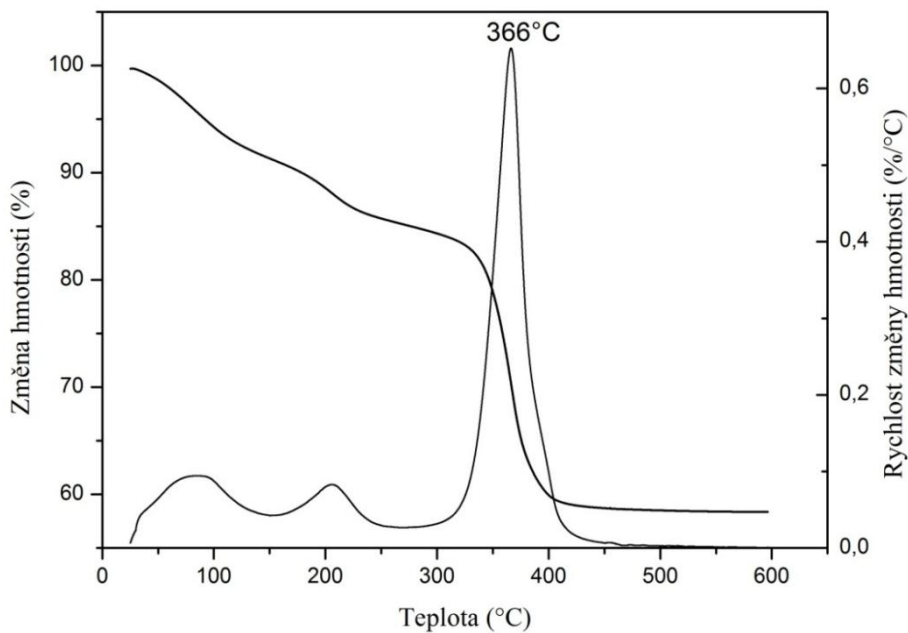


Obrázek 22 Rentgenový difraktogram jednotlivých ZnO prekurzorů a produktů jejich žihání

Získané difraktogramy jsou ukázány na Obrázku 22. Ve spodní části jsou zobrazeny difraktogramy odpovídající prekurzorům, vzorkům, které ještě nebyly žíhané a v horní části jsou vyžíhané vzorky. Odpovídající píky pro stříbro podle karty JCDD PDF – 2 entry 01-087-0720 pro vyhodnocování rentgenové difrakce jsou vyznačeny na obrázku (Obrázek 22) červenou hvězdou. Ostatní píky v difraktogramech pro žíhané vzorky odpovídají podle předpisu JCDD PDF – 2 entry 01-071-6424 oxidu zinečnatému. Byla dokázána přítomnost krystalického Ag spolu se strukturou ZnO a v závislosti na intenzitě vrcholu ZnO/Ag 1 a ZnO/Ag 2 také jeho množství (ZnO/Ag 1 obsahuje 2% Ag a ZnO/Ag 2 obsahuje 18% Ag- hodnoty získané z rentgenové difrakce).

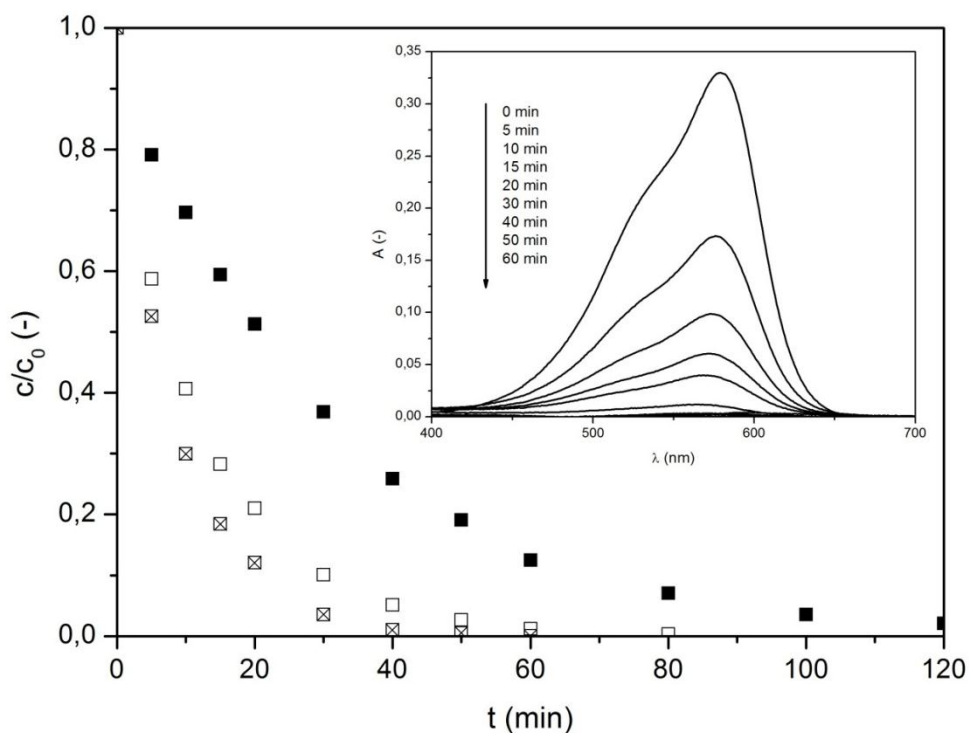
K další metodě, pomocí které byly charakterizovány připravené materiály, patří SEM analýza. V příloze PII jsou přiloženy SEM snímky vyhotovené skenovacím elektronovým mikroskopem. Na snímku označeném a) je zobrazen ZnO<sub>PREK</sub> při zvětšení 30 000x. Struktura je podobná dutým klubkům, jejichž velikost se pohybuje v mikrometrech. Za b) je vložen snímek, který popisuje detail ZnO<sub>PREK</sub> při zvětšení 100 000x. Snímky označené c) a d) jsou detaily prekurzorů obsahující stříbro – ZnO<sub>PREK</sub>/Ag 1 a ZnO<sub>PREK</sub>/Ag 2 při zvětšení 300 000x. Snímky e), f), g) a h) jsou vzorky po vyžihání. Vzorek ZnO je zobrazen na snímku e) při zvětšení 30 000x. Došlo k mírnému slinutí závoju z nežíhaných vzorků jednotlivých vloček, což je více patrné na detailním zobrazení f). Jako celek tvoří tyto vločky stále podobné útvary dutým klubíčkům, jež byly ještě před žiháním, avšak se zmenšila jejich velikost. Na snímcích g) a h) jsou zobrazeny detaily jednotlivých vloček pokrytých stříbrem, kdy u snímku h), což je vzorek ZnO/Ag 2 je přítomnost stříbra patrnější. Zvětšení obou snímků je 300 000x.

Proces konverze prekurzoru na ZnO je popsán křivkami získanými z termogravimetrické analýzy. Její výsledky jsou uvedeny dole na Obrázku 23. Na průběhu je patrné, že v rozmezí teplot 50 – 220 °C docházelo k odpařování vody, fyzikálně a chemicky vázané. Ke konverzi prekurzoru  $[Zn_3(OH)_8Zn_2(H_2O)_2](CH_3CO_2)_2$ , v literatuře označené jako vrstevnatý octan zinečnatý (LBZA = layered basic zinc acetate) na oxid zinečnatý došlo v rozmezí 320 °C až 400 °C, kdy při vyhotovení křivky pro rychlost změny hmotnosti v závislosti na teplotě můžeme vytknout teplotu 366 °C, kdy je tato konverze nejvýraznější a rychlost nejvyšší.



Obrázek 23 Závislosti změny hmotnosti prekurzoru na teplotě

Po základní charakterizaci připravených fotokatalyzátorů bylo možné přistoupit ke studiu jejich fotokatalytických vlastností. Použil se postup popsáný v předchozí kapitole. Časy, při kterých se prováděli odběry, jsou 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 a 120 minut. Obrázek 24 zobrazuje průběh fotokatalýzy jednotlivých vyžíhaných vzorků.



Obrázek 24 Vyhodnocení průběhu fotokatalytické aktivity nanostrukturovaného oxidu zinečnatého

Černým čtvercem je označen vzorek ZnO, nevyplněným čtvercem ZnO/Ag 1 a s křížkem uvnitř čtverce je označen vzorek ZnO/Ag 2. Graf v pravé části obrázku zobrazuje příklad změny absorbance v závislosti na vlnové délce odebíraných vzorků v daných časových intervalech. Při proložení exponenciální křivkou zjistíme ze vztahu uvedeného v kapitole kinematika 1. řádu rychlostní konstanty prvního řádu, které nám slouží k porovnání fotokatalytické aktivity připravených prášků. Pro přehlednost jsou uvedeny v Tabulce 23.

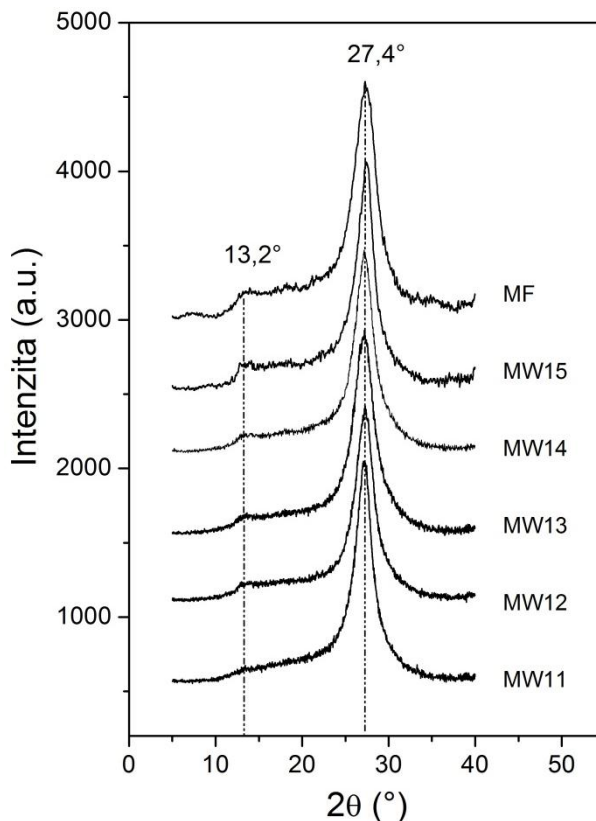
Tabulka 3 Rychlostní konstanta 1. řádu vzorků ZnO, ZnO/Ag 1 a 2

Vzorek	Rychlostní konstanta prvního řádu	Chyba měření
ZnO	0,0333	0,0013
ZnO/Ag 1	0,0889	0,0053
ZnO/Ag 2	0,1201	0,0045

Se zvyšující se koncentrací stříbra ve vzorku rostla také rychlost fotokatalytické aktivity. Vzorku ZnO/Ag 2 má až 4\* vyšší rychlost degradace polutantu v roztoku než vzorek prostý na stříbro – ZnO.

### 6.3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

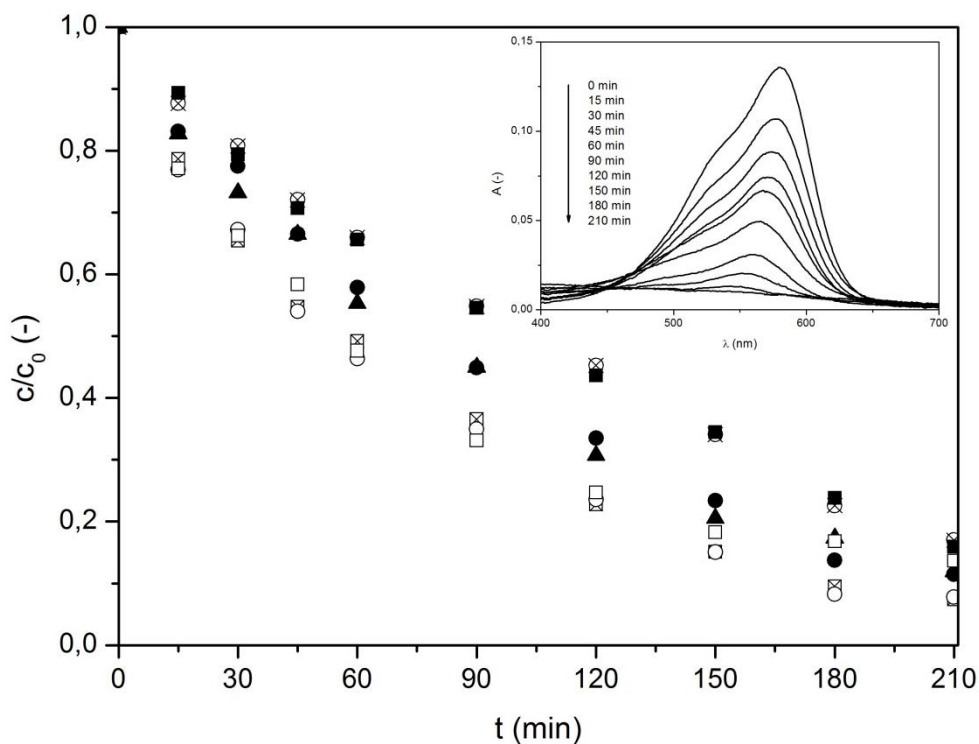
Pro porovnání vlastností byly připraveny dva druhy vzorků. První vzorky se připravily pomocí mikrovln v pražící peci. Pro porovnání byl syntetizován procesem pyrolýzy v muflové peci druhý typ vzorku. Pro možnost porovnání struktury použité metody syntézy je přiložen Obrázek 25. Vzorky jsou pro přehlednost označeny jako MW (11 až 16) v případě mikrovlnné syntézy a MF v případě přípravy v muflové peci. Z difraktogramu je patrné, že všechny vzorky bez ohledu na dobu a způsob přípravy mají dominantní pík v  $2\theta = 27,4^\circ$ , jedná se o polohu, která je typická pro mezirovinné ukládání aromatických materiálů. Další výraznější pík je v poloze  $2\theta = 13,2^\circ$ , jehož intenzita u vzorků připravovaných pomocí mikrovln roste s dobou syntézy, až se stane pík srovnatelný se vzorkem žíhaným v muflové peci. Píku v této poloze se přičítá vliv strukturálního uložení.



Obrázek 25 Rentgenový difraktogram všech druhů připravených vzorků  $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Morfologii připravených prášků  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  popisují snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu, které jsou v příloze P III. Je patrný rozdíl ve struktuře částic u vzorků připravených v muflové peci a u vzorků připravených mikrovlnným ohřevem. V prvním případě se jedná o snímky a) a snímky detailů b) a c). Snímky d), e) a jejich detaily f) a g) jsou pořízeny pro vzorky připravené v mikrovlnné peci. Snímek a) je zvětšený 2000x a jsou na něm zobrazeny částice, které se shlukují do agregátů s průměrnou velikostí kolem 1 až 2  $\mu\text{m}$ . Detail prášku připraveného v muflové peci b) má zvětšení 50 000x a detail c) 300 000x. Oproti tomu vzorky připravené v mikrovlnné peci mají daleko hrubší a větší agregáty, jak ukazují snímky d) a e) při zvětšení 2000x. Tento jev je typický pro mikrovlnnou syntézu, dochází-li ke spékání práškových prekurzorů.

Odběry pro pozorování fotokatalytické aktivity se prováděly v časech 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 a 210 minut. Postup práce byl stejný jako v předešlých případech. Na základě získání hodnot absorbance pro jednotlivé vzorky byly vyhotoveny křivky změny koncentrace na čase. Obrázek 26 zobrazuje průběh jednotlivých prášků.



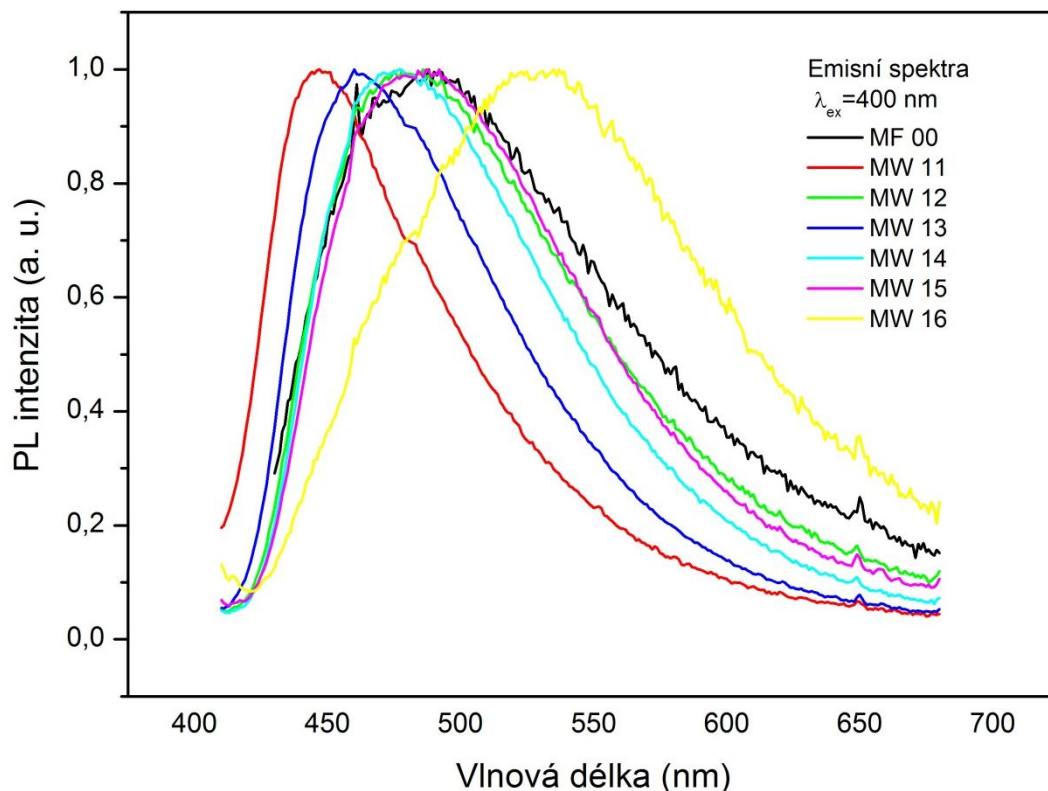
Obrázek 26 Vyhodnocení průběhu fotokatalytické aktivity vzorků označených MW (11 až 16) a vzorku MF

Proložení hodnot pro jednotlivé vzorky exponenciální funkcí se získala směrnice, jejíž hodnota udává rychlost kinetických reakcí prvního řádu. Všechny hodnoty pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4 Rychlostní konstanty 1. řádu  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  vzorků

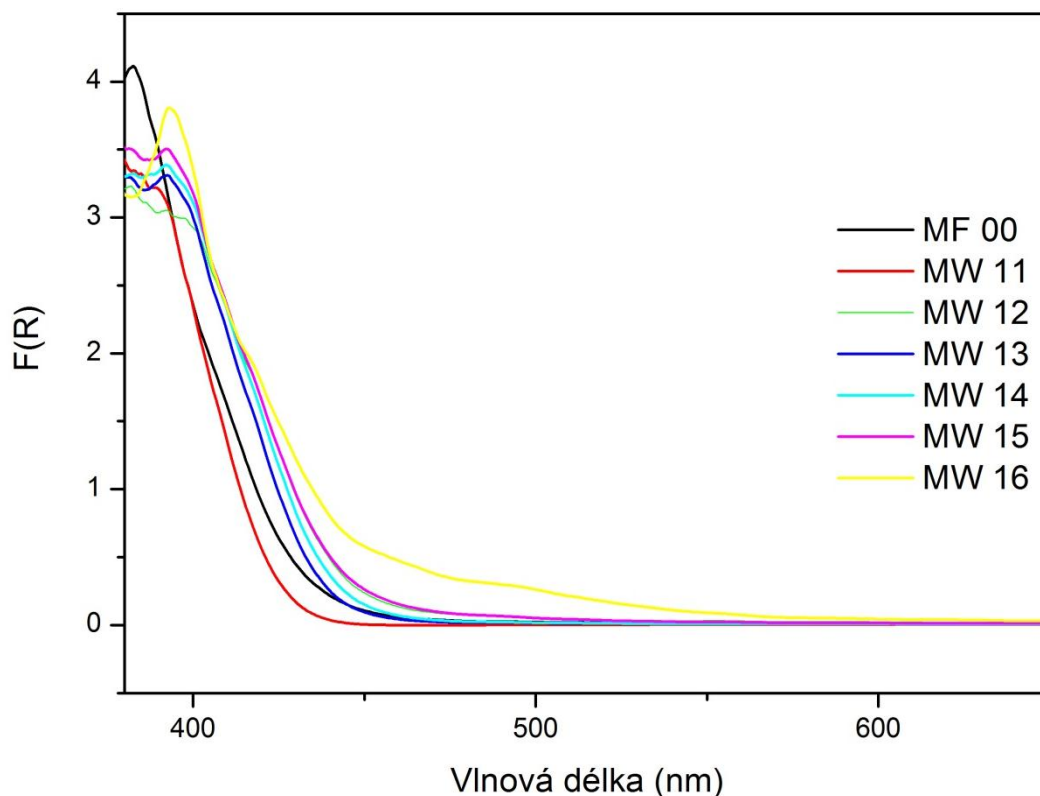
Vzorek	Rychlostní konstanta prvního řádu	Chyba měření
M F $\text{C}_3\text{N}_4$	0,0134	0,0009
M W 11 $\text{C}_3\text{N}_4$	0,0144	0,0010
M W 12 $\text{C}_3\text{N}_4$	0,0119	0,0011
M W 13 $\text{C}_3\text{N}_4$	0,0074	0,0001
M W 14 $\text{C}_3\text{N}_4$	0,0124	0,0011
M W 15 $\text{C}_3\text{N}_4$	0,0043	0,0008
M W 16 $\text{C}_3\text{N}_4$	0,0087	0,0009

Dále byla měřena emisní fotoluminiscenční spektra připravených materiálů  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , protože lze předpokládat zajímavé optické vlastnosti. Z Obrázku 27 je patrný posun emisních maxim v závislosti na době a teplotě reakčního procesu.

Obrázek 27 Fluorescenční spektra vzorků  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 

Vzorek 00 má maximum PL okolo 500 nm. Vzorky připravované pomocí mikrovlnné syntézy (11 – 16) mají maxima následující, vzorek 11 okolo 440 nm, vzorek 12 a 14 okolo 490 nm, vzorek 13 má maximum okolo 460 nm, vzorek 16 má maximum posunuto výrazně k nižším energiím na 540 nm. Posuvy emisních maxim u  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  souvisí především s uspořádaností struktury a dále pak s mírou průběhu reakce a vytvořením tri-s-triazinových kruhů. Tato fakta můžeme vysvětlit následovně: 1) čím lépe proběhne reakce a vytvoří se síť kruhů, tím se rozšíří konjugace  $sp^2$  C-N hybridizovaných orbitalů, a tak dojde k zúžení optického zakázaného pásu, což se projeví snížením potřebné energie k excitaci elektronů a následně energeticky níže položenou emisí. 2) pokud vznikají větší sítě, je také větší pravděpodobnost vzniku „nadsíťových“ struktur, někdy též zvaných z angl. multi-wall. Pokud se začnou vytvářet multi-wall struktury, pak se potenciální energie systému dále snižuje, zakázaný pás se zmenšuje, což se opět projeví posunem emisního maxima k nižším energiím (vyšším vlnovým délkám). Lze říci, že při syntéze stejného materiálu bylo dosaženo stejných optických vlastností již po 13 minutách pomocí použití mikrovln oproti běžnému postupu v muflové peci, který trvá 2 hodiny. Při délce reakce 16 minut v mikrovlnném reaktoru se již vytvářely struktury mnohem uspořádanější než v pří-

padě běžného postup, o čemž svědčí výrazné snižování optického band gapu a posun emisního maxima k nižším energiím.



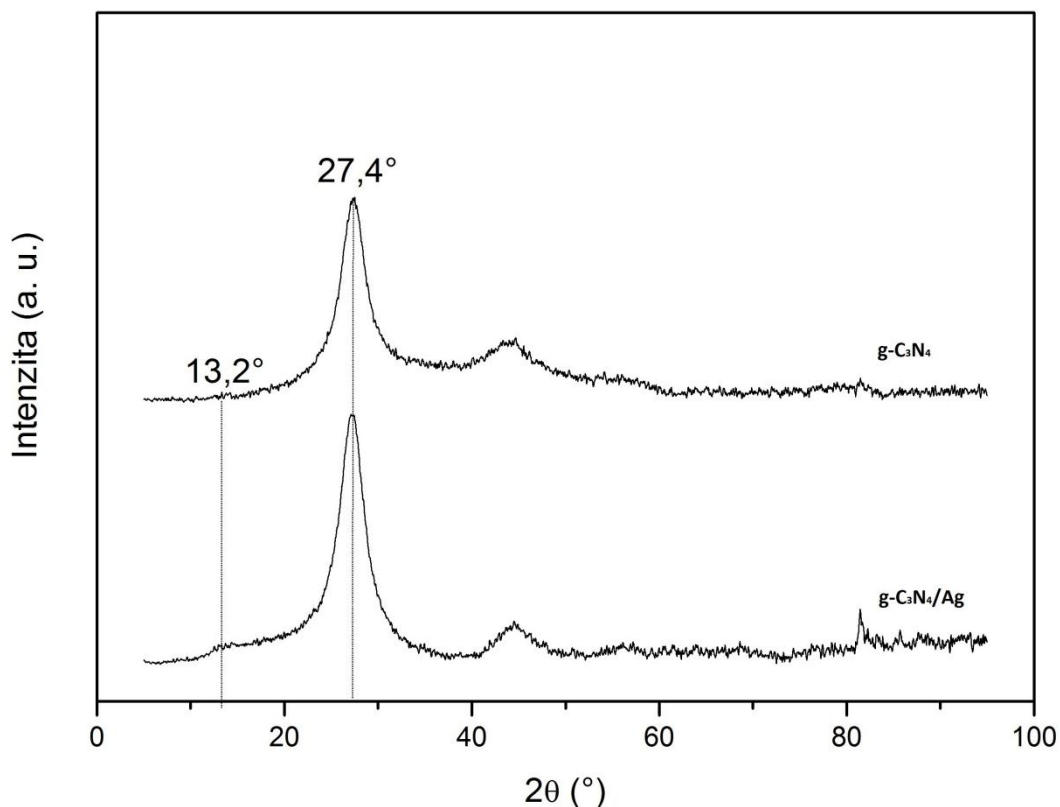
Obrázek 28 Reflexní spektra práškových vzorků

Byla změřena také reflexní spektra připravených práškových vzorků (Obrázek 28). Reflexe byla vyjádřena pomocí Kubelka-Munk remisní funkce, která lépe vystihuje absorpční jevy u práškových vzorků a započítává do sebe závislost reflektanční a spekulární složky na velikosti částic prášků a jejich distribuci v systému. Lze jasně odečíst posuvy hran v jednotlivých spektrech daných materiálů. Tyto posuvy korespondují s posuvy emisních maxim v PL spektrech a lze tedy říci, že čím byla delší doba reakce, tím vznikala vyvinutější síť triazinových kruhů, nebo se uspořádávaly do organizovanějších struktur, což je vidět právě posunem hran k nižším energiím. Lze stejně jako v případě PL měření konstatovat, že již po 13 minutách reakce v mikrovlnném reaktoru byl připraven materiál se stejnými optickými vlastnostmi jako v reakčním systému zahříváném 2 hodiny kondukcí a konvekcí.



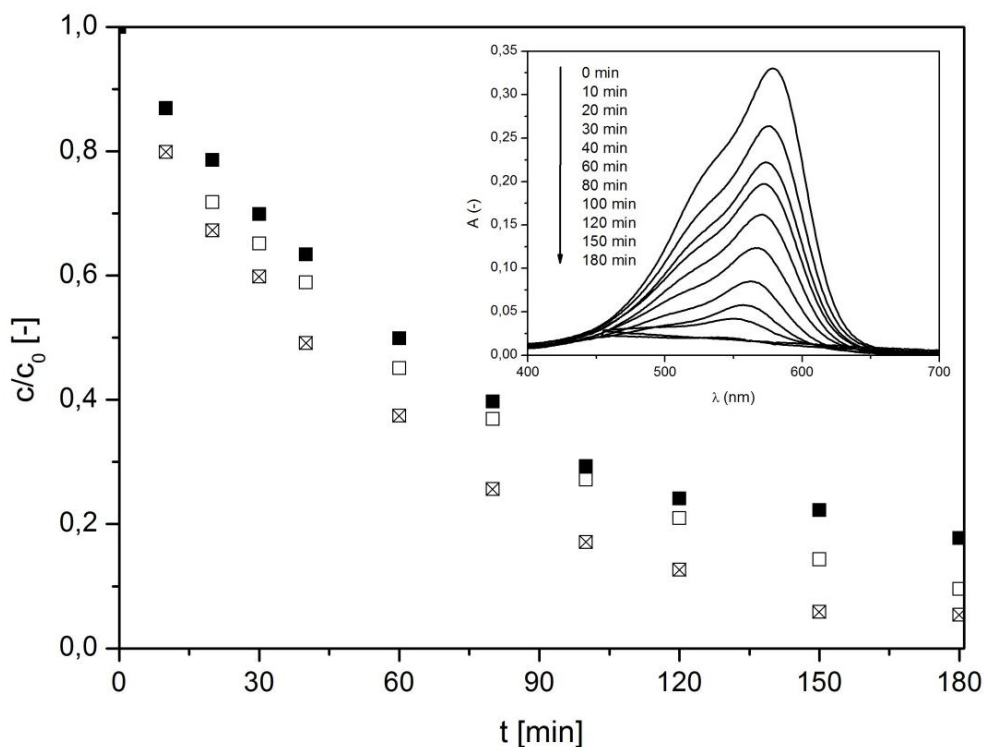
## 6.4 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag

Pokud porovnáme výsledky rentgenové difrakce čistého g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag zjistíme, že se od sebe příliš neliší a píky pro krystalickou formu stříbra se v difraktogramu jednoznačně neobjevily.



Obrázek 29 Porovnání rentgenové difrakce čistého g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se stříbrem

V příloze PIV jsou přiloženy SEM snímky, na kterých je stříbro zachyceno. První snímek a) je vzorek s menší koncentrací stříbra zobrazený při zvětšení 10 000x. Snímek b) je vzorek s vyšší koncentrací stříbra, a jeho zvětšení je 20 000x. I když přítomnost stříbra nebyla zcela prokázána rentgenovou difrakcí, byly pozitivně ovlivněny fotokatalytické vlastnosti vzorků. Změna koncentrace jednotlivých vzorků je uvedena na Obrázku 30, černě je vzorek neobsahující stříbro pro porovnání, bez výplně je nižší koncentrace stříbra a s křížkem uvnitř je vzorek s nejvyšší koncentrací stříbra.



Obrázek 30 Vyhodnocení fotokatalytické aktivity vzorku  $g-C_3N_4$  a vzorků  $g-C_3N_4$  se stříbrem

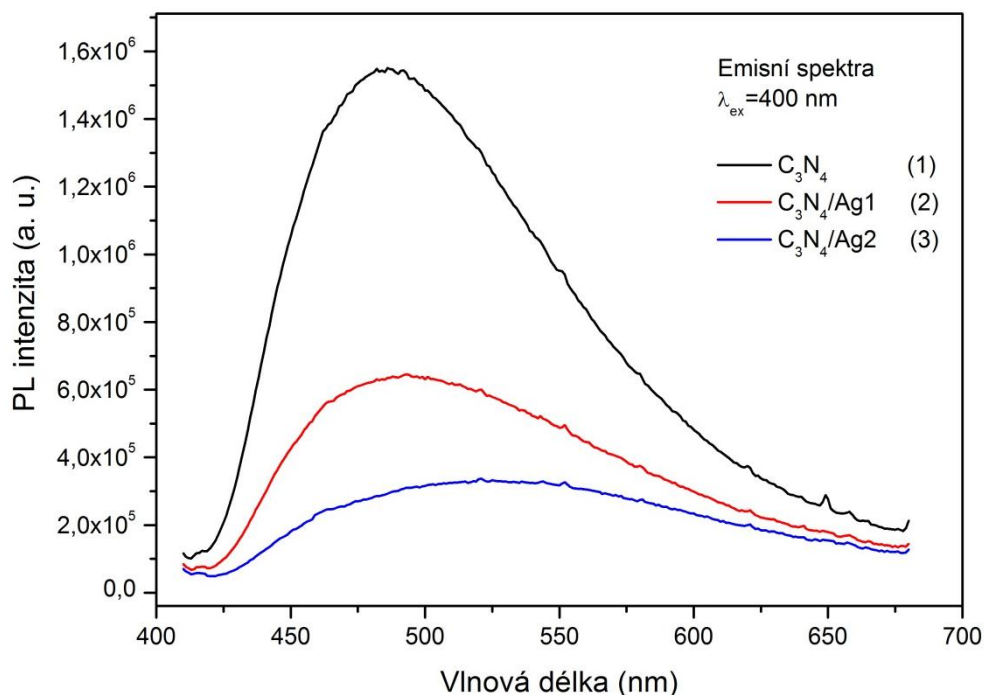
Kinetika prvního řádu získaná ze směrnice exponenciální funkce se s množstvím stříbra zvyšuje. Její přesné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 5.

Tabulka 5 Rychlostní konstanty vzorků  $g-C_3N_4/Ag$

Vzorek	Rychlostní konstanta prvního řádu	Chyba měření
$C_3N_4$	0,0134	0,0009
$C_3N_4/Ag\ 1$	0,0137	0,0010
$C_3N_4/Ag\ 2$	0,0170	0,0010

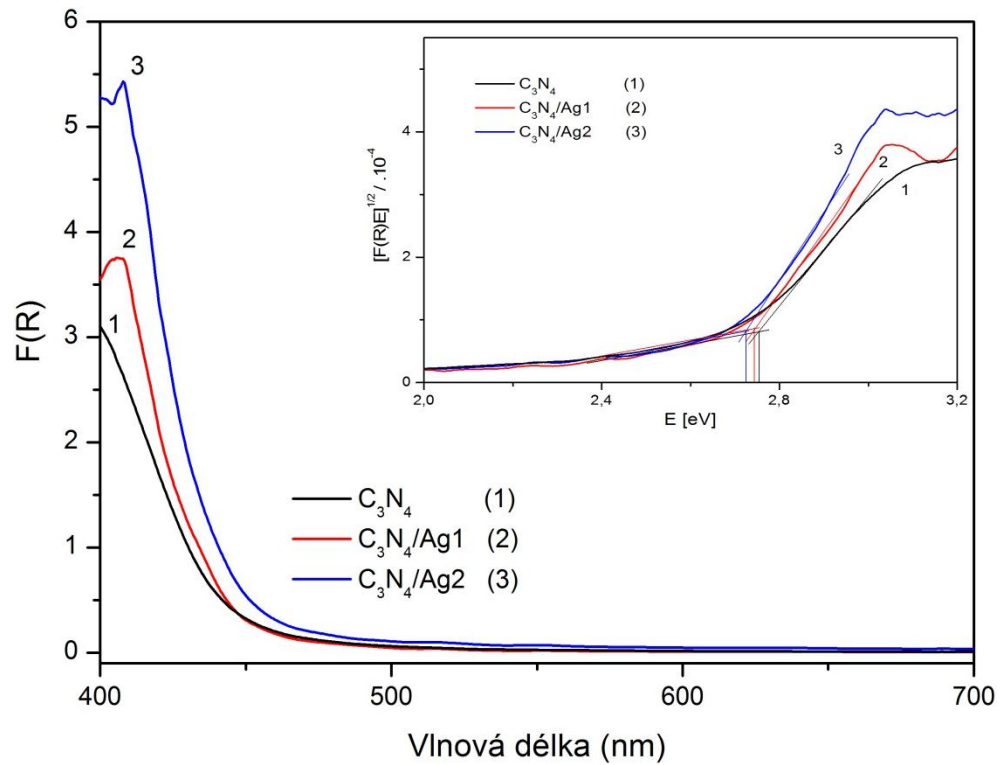
Na Obrázku 31 jsou PL spektra vzorků čistého  $g-C_3N_4$  a  $g-C_3N_4$  s různým obsahem stříbra. U čistého  $g-C_3N_4$  je vidět intenzivní emise s typicky širokým pásem s maximem na zhruba 490 nm. Naproti tomu u vzorků s obsahem stříbra je patrný pokles intenzity luminiscence. Nutno podotknout, že vzorky byly měřeny v in-front konfiguraci  $90^\circ$  s tím, že excitační paprsek dopadal na povrch připravených prášků. U vzorků s obsahem stříbra je pokles intenzity řádový, proto lze vyloučit vliv konfigurace měření a homogenity vzorků. Pozorovaný fenomén je možné vysvětlit skutečností, že atomy stříbra jsou velice dobrým charge

separátorem, obdobně jako jsou další těžké kovy. Pokud tedy po excitaci na triazonových kruzích vznikne exciton, atomy stříbra jsou schopné odchytil elektron a samotná díra pak není schopná zářivě zrekombinovat.



Obrázek 31 Fluorescenční spektra vzorků g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag

Na Obrázku 32 jsou zobrazena spektra emisních funkcí vzorků g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s různým obsahem stříbra. Z posunů u hran spekter je vidět, že stříbro by se mohlo podílet na organizaci struktury vznikajících produktů během reakce, neboť posun hran k nižším vlnovým délkám značí větší uspořádanost systému. Snižující se energie zakázaného pásu je znázorněna ve výřezu, kde jsou vyneseny Taucovy funkce pro amorfní polovodiče. Čím větší obsah stříbra, tím větší je snížení optické zakázaného pásu. Pokud by tomu tak skutečně bylo a stříbro by napomáhalo vystavět organizovanější strukturu, pak by mohl být efekt charge separátoru ještě větší, když bychom vzali do úvahy výsledky z PL měření. Pak bychom mohli docílit stavu, kdy si snížíme energetickou náročnost absorpce a excitace v systému a pak využijeme vlastností stříbra k získání náboje. Takový systém by pak mohl najít uplatnění např. v solárních člancích.

Obrázek 32 Reflexní spektra vzorků g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}$  a velikost zakázaného pásu

## ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá problematikou přípravy, charakterizace, a testování fotokatalytické aktivity vybraných materiálů na bázi polovodičů. Na základě literární rešerše byly zvoleny Oxid zinečnatý, ZnO, tradiční zástupce fotokatalyticky aktivních materiálů a grafitický nitrid uhlíku, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, jako zástupce méně tradičních polymerních polovodičů.

K přípravě ZnO vzorků bylo využito hydrotermální mikrovlnné syntézy. ZnO byl připraven ve dvou různých morfologiích, jednoduchých mikročastic a hierarchicky nanostrukturovaných mikročastic. Ve druhém případě byl mikrovlnami připraven vrstevnatý prekurzor, který byl konvertován na ZnO žháním v muflové peci. Oba typy částic byly dále modifikovány nanočásticemi stříbra. K základní charakterizaci, která byla provedena, patří skenovací elektronová mikroskopie, termogravimetrická analýza, rentgenová difrakce, UV/VIS spektrometrie a fotoluminiscenční spektrometrie. Za účelem studia fotokatalytické aktivity byla sestavena aparatura a fotokatalytická aktivita byla hodnocena na základě degradace modelové látky methylové violeti 2B pod ultrafialovým zářením. Z porovnání hodnot rychlostních konstant vyplývá, že hierarchicky nanostrukturovaný ZnO má vyšší fotokatalytickou účinnost než jednoduché ZnO mikročástice. Dále je pak zřejmé, že depozice nanočástic Ag na povrch ZnO má pozitivní účinek na fotokatalytickou aktivitu, přičemž tento efekt je tím výraznější, čím vyšší je obsah Ag.

Grafitický nitrid uhlíku, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, by připraven pyrolýzou močoviny při 550 °C po dobu 2 h, kdy ochrannou atmosférou byl amoniak uvolněný při polykondenzační reakci. Tento byl připraven rovněž s využitím mikrovln, přičemž byla připravena série vzorků v rozmezí 11-16 minut, odpovídající teplotám cca 470- 570 °C. Fotokatalytická aktivita g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, byla výrazně nižší než u ZnO, vyjma vzorku s jednoduchou morfologií, kde byla srovnatelná. Fotokatalytická aktivita byla vylepšena opět přidavkem Ag, nicméně se plně neprokázala přítomnost krystalické struktury. Připravené vzorky na bázi g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jsou na druhou stranu velmi zajímavé z hlediska optických vlastností.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

1. CARTER STEIN, J. *Photosynthesis*. Velká Británie: J. Stein Carter, 2014 [cit. 6.5.2015]. Dostupné z: <http://biology.clc.uc.edu/courses/bio104/photosyn.htm>.
2. KISCH, Horst. Semiconductor Photocatalysis?Mechanistic and Synthetic Aspects. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2013, vol. 52, no. 3, s. 812-847. ISSN 1521-3773. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201201200>.
3. MARSCHALL, Roland. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. *Advanced Functional Materials* [online]. 2014, vol. 24, no. 17, s. 2421-2440. ISSN 1616-301X.
4. KUBACKA, Anna, Marcos FERNANDEZ-GARCIA a Gerardo COLON. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2012, vol. 112, no. 3, s. 1555-1614. ISSN 0009-2665.
5. WANG, Yajun et al. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale* [online]. 2013, vol. 5, no. 18, s. 8326-8339. ISSN 2040-3364.
6. JANOTA, P. *Studium fotokatalytické aktivity kompozitních materiálů na bázi oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého*: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, 2014. Diplomová práce. Dostupné z: [https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/29051/janota\\_2014\\_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/29051/janota_2014_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
7. GUO, Mu Yao et al. Photocatalytic activity of metal oxides—The role of holes and OH radicals. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2011, vol. 107, no. 1–2, s. 150-157. ISSN 0926-3373. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311003249>.
8. POTOČKOVÁ, Lucie. *Fotokatalytická aktivita vícevrstevných tištěných struktur TiO<sub>2</sub>*: Vysoké učení technické v Brně, 2011. Diplomová práce. Dostupné z: [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=36828](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=36828).

9. BEHERA, Harihar a Gautam MUKHOPADHYAY. Strain Tunable Band-gaps Of Two-dimensional Hexagonal BN And AlN: An FP-(L)APW plus lo Study. *Solid State Physics, Pts 1 and 2* [online]. 2012, vol. 1447, s. 273-274. ISSN 0094-243X; 978-0-7354-1044-2.
10. WANG, Yun et al. Engineering the band gap of bare titanium dioxide materials for visible-light activity: a theoretical prediction. *Rsc Advances* [online]. 2013, vol. 3, no. 23, s. 8777-8782. ISSN 2046-2069.
11. CORDOVA, Isvar A. et al. Enhanced photoelectrochemical water oxidation via atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> on fluorine-doped tin oxide nanoparticle films. *Nanoscale* [online]. 2015, vol. 7, no. 18, s. 8584-8592. ISSN 2040-3372.
12. ZHAO, Jie, Fanghong YANG a Ping YANG. Growth of CdS Nanorods and Deposition of Silver Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2015, vol. 15, no. 5, s. 3928-3933. ISSN 1533-4880.
13. LI, Yanjuan et al. Heterostructures of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> mesoporous spheres with highly efficient visible light photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2015, vol. 450, s. 246-253. ISSN 1095-7103.
14. ZENG, Yijie et al. The Structural and Electronic Properties of CdS/ZnS Core-Shell Nanowires. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2015, vol. 15, no. 8, s. 5851-5855. ISSN 1533-4880.
15. *Fotokatalytická oxidace*. Brno: ASIO spol. s.r.o., 2015 [cit. 8. 5. 2015]. Dostupné z: <http://www.asio.cz/cz/fotokatalyticka-oxidace>.
16. *Ústav anorganické chemie AV ČR*. , 2015 [cit. 8. 5. 2015]. Dostupné z: <https://www.iic.cas.cz/>.
17. ŠTEFL, P. *Vysoce účinné fotokatalytické povrchy*. ASB-portal.cz, 2012 [cit. 8. 5. 2015]. Dostupné z: <http://www.asb-portal.cz/stavebnictvi/materialy-a-vyroby/lepidlanatery-tmely/vysoce-ucinne-fotokatalyticke-povrchy>.
18. NOVOTNÁ, M. *Fotokatalytická aktivita tištěných vrstev oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2009. Diplomová práce.

19. ŠOLC, Z. a V. VELICH. *Aplikovaná reakční kinetika*. 1 vydání. Pardubice : Vysoká škola chemicko-technologická, 1989. 204 s. ISBN 808511304X (brož.).
20. NOVÁK, J. a. k. *Fyzikální chemie II*. 1. vydání. Vydavatelství VŠCHT Praha, 2001. 319 s. ISBN 80-7080-436-X.
21. MORKOÇ, Hadis a Ümit ÖZGÜR. *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. 3. přeprac. vyd. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 477 s. ISBN 35-274-0813-4.
22. ÖZGÜR, Ü, V. AVRUTIN a H. MORKOÇ. *Molecular beam epitaxy*[online]. Mohamed HENINI. Oxford: Elsevier. , 2013Chapter 16 - Zinc oxide materials and devices grown by MBE. . 369-416 s. ISBN 9780123878397. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123878397000166>.
23. MUSIC, S. et al. Influence of chemical synthesis on the crystallization and properties of zinc oxide. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2003, vol. 77, no. 2, s. 521-530. ISSN 0254-0584.
24. MOROZOV, Iu G. et al. Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, vol. 633, no. 0, s. 237-245. ISSN 0925-8388. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815003837>.
25. SCHNEIDER, Joerg J. et al. Synthesis, Characterization, Defect Chemistry, and FET Properties of Microwave-Derived Nanoscaled Zinc Oxide. *Chemistry of Materials* [online]. 2010, vol. 22, no. 7, s. 2203-2212. ISSN 0897-4756.
26. *Zinc oxide application* . Umicore, 2015 [cit. 9. 5. 2015]. Dostupné z: <http://www.zincchemicals.umicore.com/ZincOxide/ZNOmarketApplications/>.
27. KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, Agnieszka a Teofil JESIONOWSKI. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review. *Materials* [online]. 2014, vol. 7, no. 4, s. 2833-2881. ISSN 1996-1944.
28. MOEZZI, Amir, Andrew M. MCDONAGH a Michael B. CORTIE. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal* [online].



2012, vol. 185–186, no. 0, s. 1-22. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471200099X>.

29. Katedra materiálů a strojírenské metalurgie. *Tenké vrstvy* . , 2009 [cit. 9. 5. 2015]. Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf).

30. KANG, Byeong-Mo et al. The Characteristics of an Antibacterial TiAgN Thin Film Coated by Physical Vapor Deposition Technique. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2015, vol. 15, no. 8, s. 6020-6023. ISSN 1533-4880.

31. HSU, Cheng-Liang a Shoou-Jinn CHANG. Doped ZnO 1D Nanostructures: Synthesis, Properties, and Photodetector Application. *Small* [online]. 2014, vol. 10, no. 22, s. 4562-4585. ISSN 1613-6810.

32. BISHT, Atul et al. Structural, Field Emission and Ammonia Gas Sensing Properties of Multiwalled Carbon Nanotube-Graphene Like Hybrid Films Deposited by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Technique. *Science of Advanced Materials* [online]. 2015, vol. 7, no. 7, s. 1424-1434. ISSN 1947-2935.

33. XU, Zhonghua et al. Structure and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films grown on ZnO template via metal organic chemical vapor deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2015, vol. 385, s. 257-264. ISSN 0304-8853.

34. CHEN, DR, XL JIAO a G. CHENG. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications* [online]. 1999, vol. 113, no. 6, s. 363-366. ISSN 0038-1098.

35. ISMAIL, AA et al. Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique. *Materials Letters* [online]. 2005, vol. 59, no. 14-15, s. 1924-1928. ISSN 0167-577X.

36. DEM'YANETS, LN, LE LI a TG UVAROVA. Zinc oxide: hydrothermal growth of nano- and bulk crystals and their luminescent properties. *Journal of Materials Science* [online]. 2006, vol. 41, no. 5, s. 1439-1444. ISSN 0022-2461.

37. SEDLÁK, Jakub. *Zinečnatá plniva s polymerním obsahem*: Universita Tomáše Bati vs Zlíně, 2010. Diplomová práce. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/13595>.
38. AL-NASER, Qusay A. H. et al. Synthesis, growth and characterization of ZnO microtubes using a traveling-wave mode microwave system. *Materials Research Bulletin* [online]. 2015, vol. 66, s. 65-70. ISSN 0025-5408.
39. *Působení mikrovlny na molekulu vody* . , 2008 [cit. 9. 5. 2015]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Mikrovln%C3%A1\\_trouba#/media/File:P%C5%AFsoben%C3%AD\\_mikrovlny\\_na\\_molekulu\\_vody.JPG](http://cs.wikipedia.org/wiki/Mikrovln%C3%A1_trouba#/media/File:P%C5%AFsoben%C3%AD_mikrovlny_na_molekulu_vody.JPG).
40. CAO, Wenrong, Lifang CHEN a Zhiwen QI. Microwave-assisted synthesis of Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ZnO nanostructures for efficient visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* [online]. 2015, vol. 401, s. 81-89. ISSN 1381-1169.
41. BAZANT, Pavel et al. Microwave solvothermal decoration of the cellulose surface by nanostructured hybrid Ag/ZnO particles: a joint XPS, XRD and SEM study. *Cellulose* [online]. 2015, vol. 22, no. 2, s. 1275-1293. ISSN 0969-0239.
42. LOTSCH, BV a W. SCHNICK. From triazines to heptazines: Novel nonmetal tricyanomelaminates as precursors for graphitic carbon nitride materials. *Chemistry of Materials* [online]. 2006, vol. 18, no. 7, s. 1891-1900. ISSN 0897-4756.
43. WANG, Yong, Xinchun WANG a Markus ANTONIETTI. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition* [online]. 2012, vol. 51, no. 1, s. 68-89. ISSN 1433-7851.
44. SCHWARZER, Anke, Tatyana SAPLINOVA a Edwin KROKE. Tri-s-triazines (s-heptazines)—From a “mystery molecule” to industrially relevant carbon nitride materials. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2013, vol. 257, no. 13–14, s. 2032-2062. ISSN 0010-8545. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854512002925>.
45. WIRNHIER, E. A. *Solvothermal and Ionothermal Approaches to Carbon Nitride Chemistry*: Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität Mün-

chen, 2013. PhD. Thesis. Dostupné z: [http://edoc.ub.uni-muenchen.de/15738/1/Wirnhier\\_Eva\\_Antonie.pdf](http://edoc.ub.uni-muenchen.de/15738/1/Wirnhier_Eva_Antonie.pdf).

46. . Index 2008. *Chemistry ? A European Journal* [online]. 2008, vol. 14, no. 36, s. 11637-11708. ISSN 1521-3765. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200812345>.

47. KROKE, Edwin. *gt-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-The First Stable Binary Carbon(IV) Nitride*. *Angewandte Chemie-International Edition* [online]. 2014, vol. 53, no. 42, s. 11134-11136. ISSN 1433-7851.

48. SCHMIDT, Carsten Ludwig a Martin JANSEN. New directions in carbonitride research: synthesis of resin-like dense-packed C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using a hydrogen-free precursor. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, vol. 20, no. 20, s. 4183-4192. ISSN 0959-9428.

49. COOPER, Andrew I. a Michael J. BOJDYS. Carbon nitride vs. graphene – now in 2D!. *Materials Today* [online]. 2014, vol. 17, no. 10, s. 468-469. ISSN 1369-7021. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S1369702114003551>.

50. THOMAS, Arne et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2008, vol. 18, no. 41, s. 4893-4908. ISSN 0959-9428.

51. KROKE, Edwin a Marcus SCHWARZ. Novel group 14 nitrides. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2004, vol. 248, no. 5–6, s. 493-532. ISSN 0010-8545. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854504000256>.

52. DEMAZEAU, Gerard. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. *Journal of Materials Science* [online]. 2008, vol. 43, no. 7, s. 2104-2114. ISSN 0022-2461.

53. LV, Q. et al. The composition and structures of covalent carbon nitride solids synthesized by solvothermal method. *Chemical Physics Letters* [online]. 2003, vol. 372, no. 3-4, s. 469-475. ISSN 0009-2614.

54. LIBERT, J. et al. Microscopic study of low energy collective states in even-even nuclei: a prospective analysis of dynamical corrections to vibrational mass parameters.

*Xviii International School on Nuclear Physics, Neutron Physics and Applications* [online]. 2010, vol. 205, s. 012007. ISSN 1742-6588.

55. SAMAT, Nurul Ain, Roslan Md NOR a Nurul Aimi ZAKARIA. Field Electron Emission Properties from Zinc Oxide Nanostructures. *International Conference on Nanotechnology - Research and Commercialization 2011 (Icont 2011)* [online]. 2012, vol. 1502, s. 426-435. ISSN 0094-243X; 978-0-7354-1119-7.

56. EBENSPERGER, Thomas et al. *Progress in Laboratory Based X-ray Microscopy* [online]. . A. KLUMPER. NEW YORK; 345 E 47TH ST, NEW YORK, NY 10017 USA: IEEE, 2011. 14 s. ISBN 978-3-00-035081-8. PT: B; CT: 24th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC); CY: JUL 18-22, 2011; CL: Wuppertal, GERMANY; SP: Bergische Univ Wuppertal, IEEE - Electron Device Soc (EDS), Gesellschaft Freunde Bergischen Univ (GFBU), Comp Simulat Technol AG (CST), Bruker Adv Supercon GmbH (BRUKER), Keyence Deutschland GmbH (KEYENCE); NR: 4; TC: 0; PG: 2; GA: BCC50; UT: WOS:000309723000007.

57. MISHRA, D. K. et al. Carbon doped ZnO: Synthesis, characterization and interpretation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2013, vol. 329, s. 146-152. ISSN 0304-8853.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

UV	Ultrafialové záření
$sp^3$	Hybridizace jednoho orbitalu s a tří orbitalů p
ISO	Mezinárodní organizace pro standardizaci
LED	Light-Emitting Diode
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
PVD	Fyzikální metoda depozice vrstev
CVD	Chemická metoda depozice vrstev
PECVD	Plazmaticky aktivovaná chemická metoda depozice vrstev
PACVD	Plazmaticky asistovaná chemická metoda depozice vrstev
MWPCVD	Mikrovlnná plazmatická chemická metoda depozice vrstev
PICVD	Depozice plazmatickým impulzem
LACVD	Laserem asistovaná depozice
HMTA	Hexamethylentetramin
HP	Vysokotlaký
HT	Vysoce teplotní
3D	Trojdimenzionální
CAS	Registrační označení chemických látek
MW	Mikrovlnný/Mikrovlny
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TG	Termogravimetrie
VIS	Oblast viditelného světla
LBZA	Vrstevnatý octan zinečnatý
PL	Fotoluminiscence

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Velikost zakázaného pásu vybraných polovodičů pro fotokatalytické reakce [5].....	12
Obrázek 2 Primární světelné procesy na rozhraní polovodiče a kapaliny [2] .....	13
Obrázek 3 Možná strukturní uspořádání ZnO .....	19
Obrázek 4 Detail modelu Wurtzite (a); roviny nanostruktury ZnO (b) [21] .....	19
Obrázek 5 Rozložení světové spotřeby ZnO [26].....	21
Obrázek 6 Hlavní odvětví světové spotřeby ZnO [27] .....	21
Obrázek 7 Francouzský proces – schéma [28] .....	23
Obrázek 8 Reaktivní napařování [29].....	25
Obrázek 9 Porovnání CVD a PVD metody [29].....	26
Obrázek 10 Působení MW na molekulu vody [39] .....	29
Obrázek 11 Příklady prekurzorů obsahující ve struktuře uhlík a dusík a schéma polymerní struktury melonu [43] .....	31
Obrázek 12 tri- <i>s</i> -triazine a <i>s</i> -triazine jako základ struktury g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [43] .....	32
Obrázek 13 Kondenzační reakce kyanamidu k získání samostatných oligomerních a polymerních rozšířených sítí [43].....	33
Obrázek 14 Energie vodivostního pásu v závislosti na struktuře C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [43] .....	34
Obrázek 15 Prekurzory pro přípravu [51].....	36
Obrázek 16 Časový průběh ohřevu v MW (10 minut) .....	39
Obrázek 17 Rozložení zářivých toků.....	42
Obrázek 18 Svazek dopadajících a odražených paprsků .....	44
Obrázek 19 Sestava testovací aparatury .....	45
Obrázek 20 Rentgenový difraktogram ZnO prostorových kvádrů .....	47
Obrázek 21 Vyhodnocení průběhu fotokatalytické aktivity prostorových šestihranů.....	48
Obrázek 22 Rentgenový difraktogram jednotlivých ZnO prekurzorů a produktů jejich žíhání .....	49
Obrázek 23 Závislosti změny hmotnosti prekurzoru na teplotě .....	51
Obrázek 24 Vyhodnocení průběhu fotokatalytické aktivity nanostrukturovaného oxidu zinečnatého.....	51
Obrázek 25 Rentgenový difraktogram všech druhů připravených vzorků g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	53
Obrázek 26 Vyhodnocení průběhu fotokatalytické aktivity vzorků označených MW (11 až 16) a vzorku MF .....	54

---

Obrázek 27 Fluorescenční spektra vzorků g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	55
Obrázek 28 Reflexní spektra práškových vzorků .....	56
Obrázek 29 Porovnání rentgenové difrakce čistého g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> se stříbrem.....	57
Obrázek 30 Vyhodnocení fotokatalytické aktivity vzorku g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a vzorků g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> se stříbrem.....	58
Obrázek 31 Fluorescenční spektra vzorků g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ag .....	59
Obrázek 32 Reflexní spektra vzorků g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ag a velikost zakázaného pásu .....	60

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Typické vlastnosti a základní složení produkovaného ZnO [28] .....	24
Tabulka 2 Rychlostní konstanta vzorků ZnO <sub>B</sub> a ZnO <sub>B</sub> /Ag.....	49
Tabulka 3 Rychlostní konstanta 1. řádu vzorků ZnO, ZnO/Ag 1 a 2 .....	52
Tabulka 4 Rychlostní konstanty 1. řádu g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> vzorků.....	54
Tabulka 5 Rychlostní konstanty vzorků g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ag.....	58



## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha PI: SEM charakteristika prostorových šestihranů oxidu zinečnatého

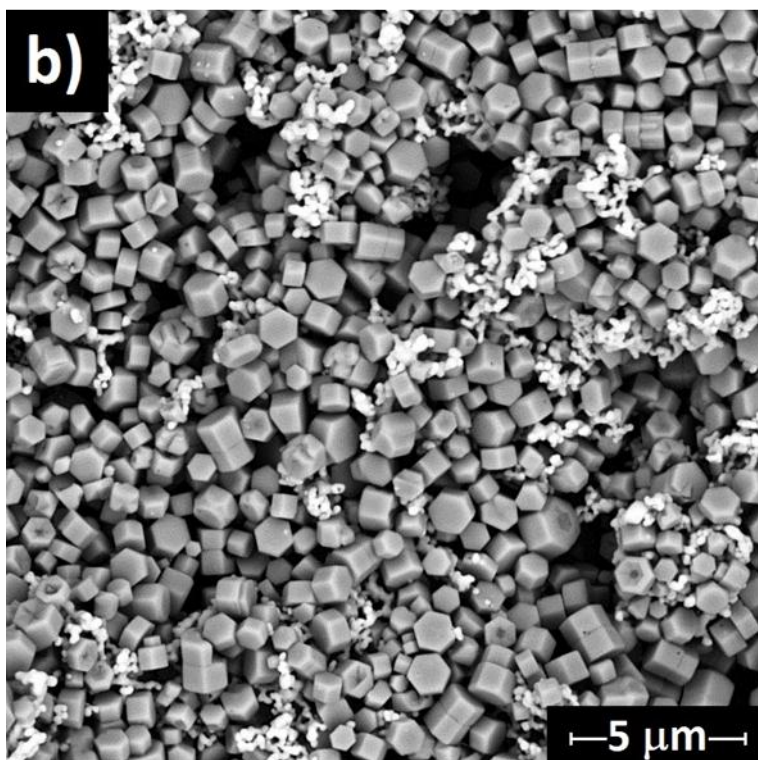
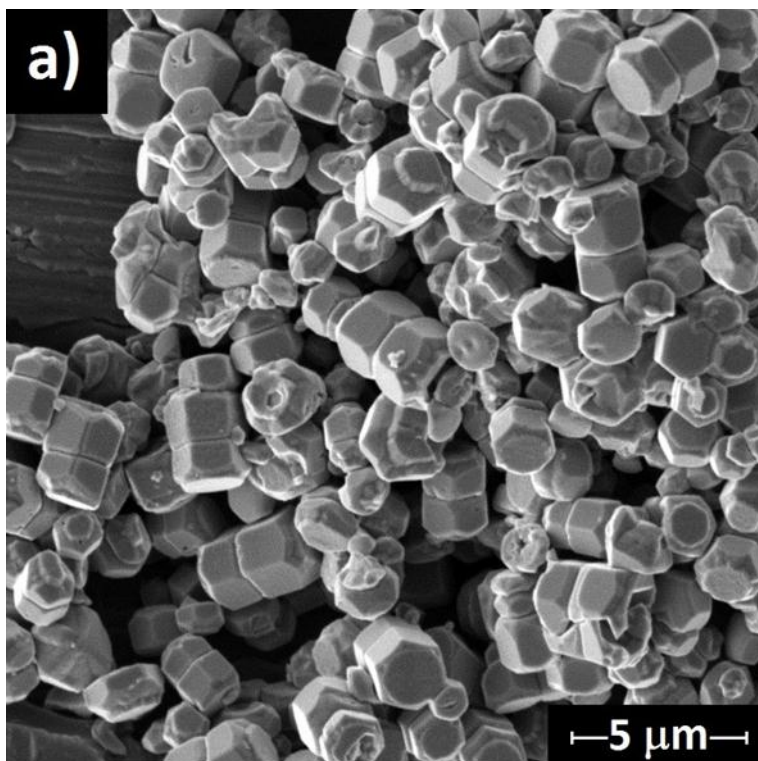
Příloha P II: SEM charakteristika nanostrukturovaného oxidu zinečnatého

Příloha PIII: SEM charakteristika nitridu uhlíku

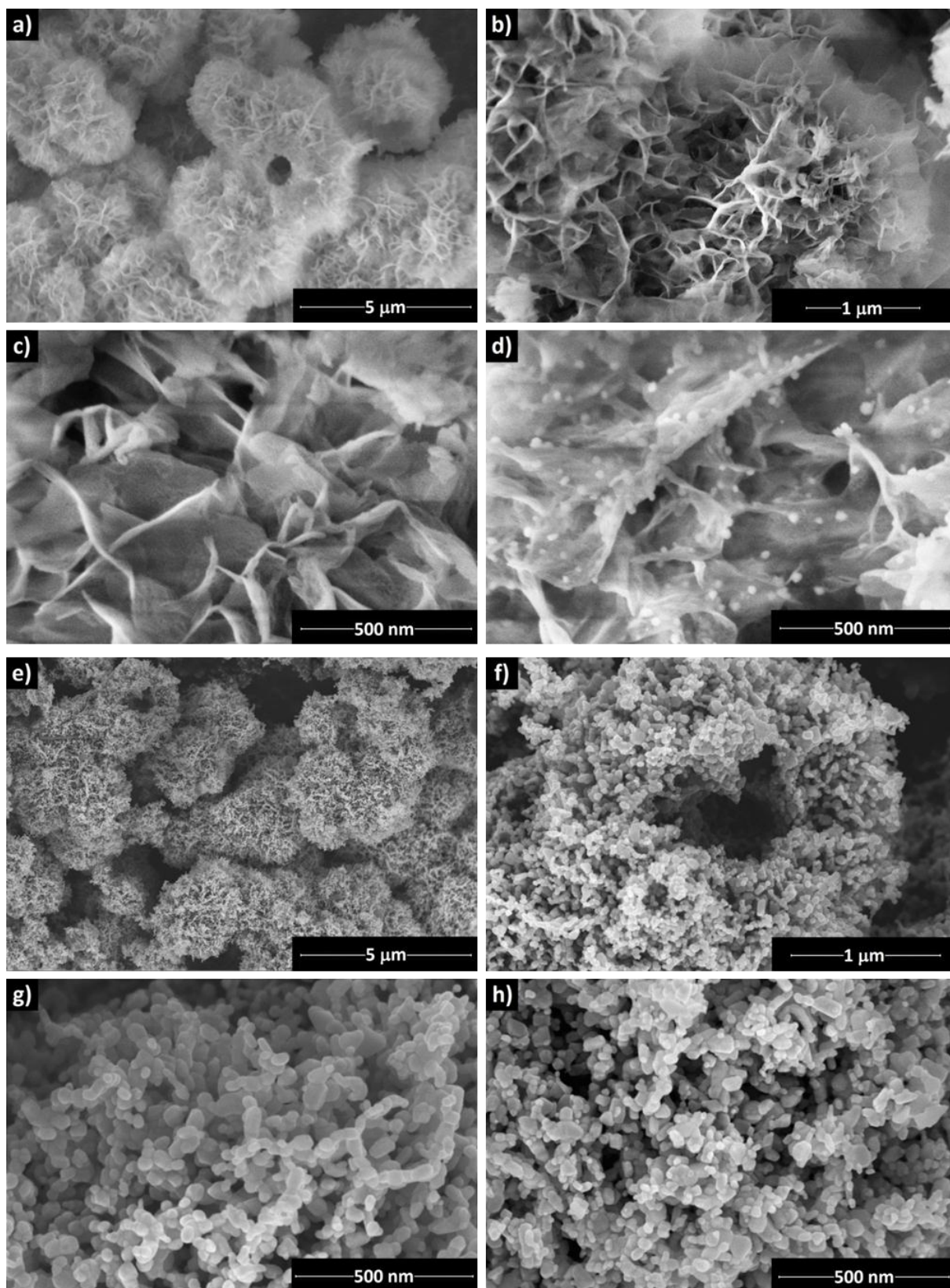
Příloha PIV: SEM charakteristika nitridu uhlíku se stříbrem

Příloha PV: Postup získání rychlostní konstanty fotokatalytických reakcí

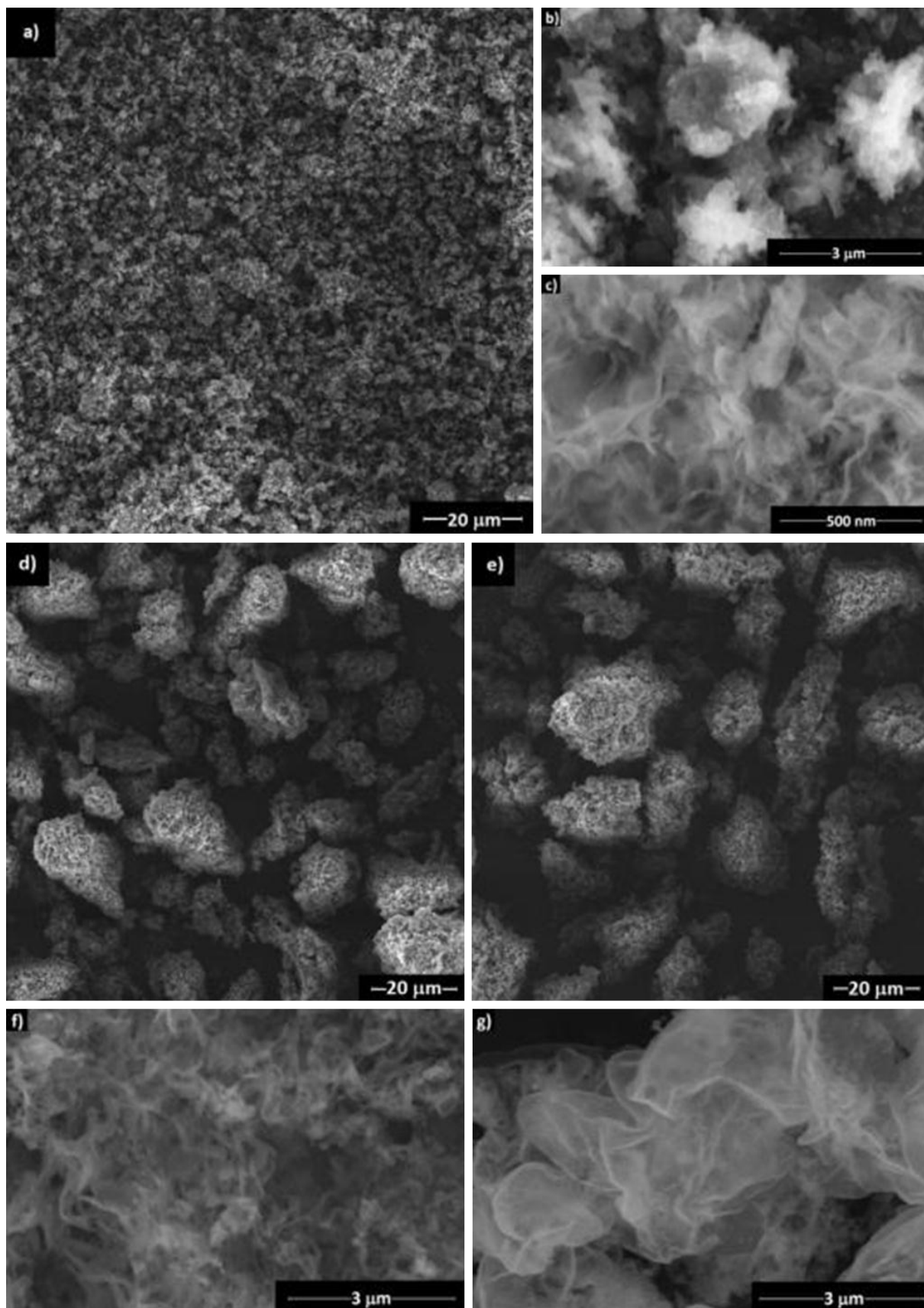
**PŘÍLOHA PI: SEM CHARAKTERISTIKA PROSTOROVÝCH  
ŠESTIHRANŮ OXIDU ZINEČNATÉHO**



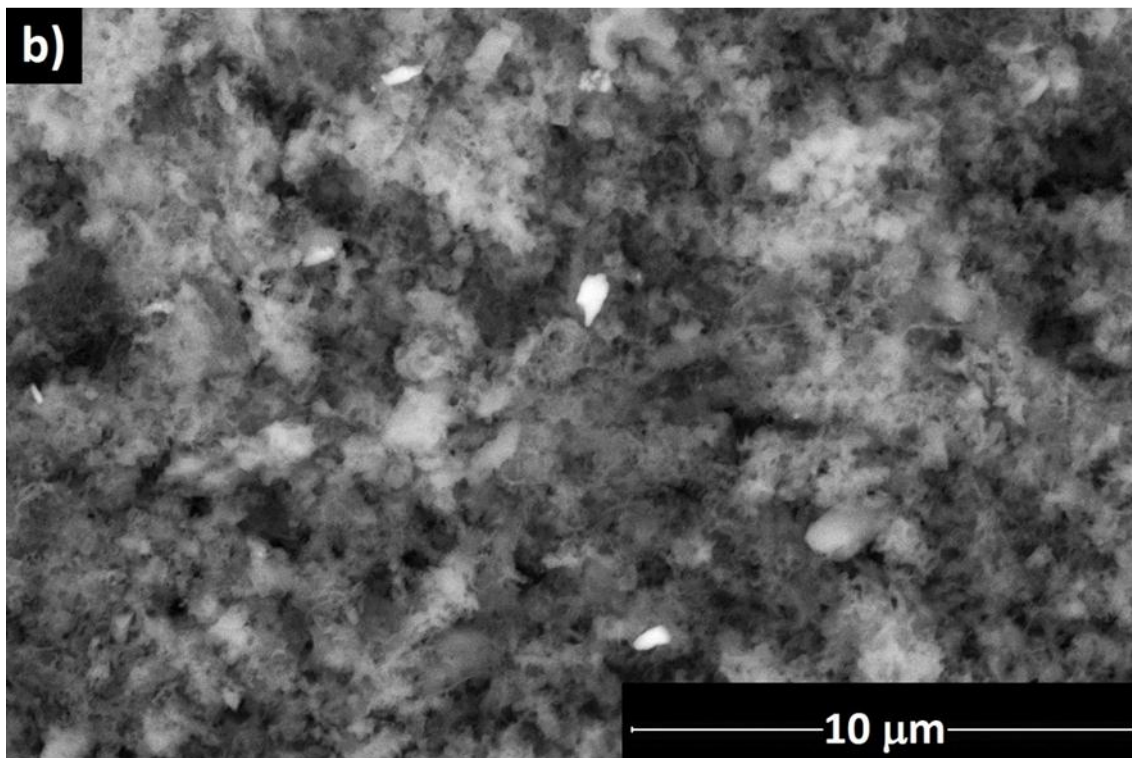
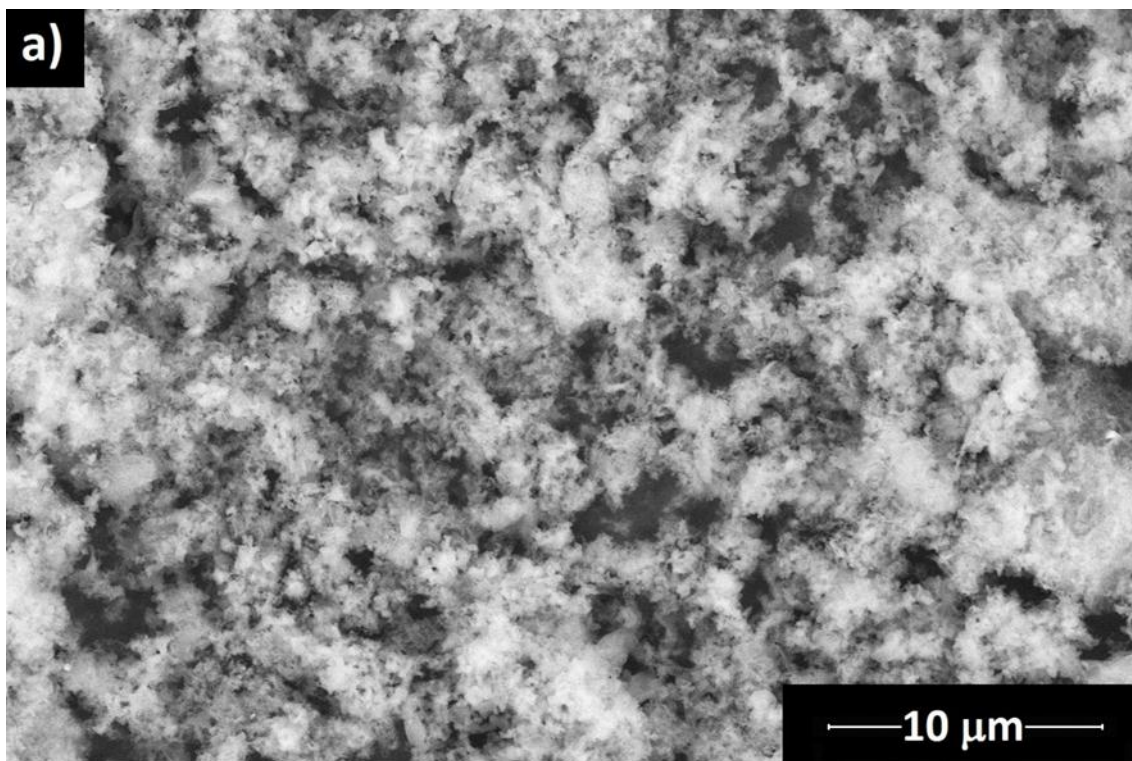
**PŘÍLOHA P II: SEM CHARAKTERISTIKA  
NANOSTRUKTUROVANÉHO OXIDU ZINEČNATÉHO**



### PŘÍLOHA PIII: SEM CHARAKTERISTIKA NITRIDU UHLÍKU



**PŘÍLOHA PIV: SEM CHARAKTERISTIKA NITRIDU UHLÍKU SE  
STŘÍBREM**



# PŘÍLOHA PV: POSTUP ZÍSKÁNÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY FOTOKATALYTICKÝCH REAKCÍ

