

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Zhodnocení možnosti využití polymerů při fotokatalytické výrobě vodíku

Bakalářská práce

2025

Vít Málek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Vít Málek**
Osobní číslo: **C22132**
Studijní program: **B0531A130017 Polymerní materiály a kompozity**
Téma práce: **Zhodnocení možnosti využití polymerů při fotokatalytické výrobě vodíku**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši o možnostech a potenciálu využití polymerních materiálů ve fotokatalytických aplikacích. Zaměřte se na typy studovaných polymerů s fotokatalytickými vlastnostmi a jejich aplikace v oblasti obnovitelných zdrojů energie, zejména při produkci vodíku.
2. V rámci experimentální části připravte fotokatalyzátor na bázi polymeru a proveďte fotokatalytické testy ve vsádkovém reaktoru za účelem výroby vodíku.
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu".

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Lada Dubnová, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **20. prosince 2024**

Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

Ing. Luboš Prokůpek, Dr.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Zhodnocení možnosti využití polymerů při fotokatalytické výrobě vodíku jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25.6.2025

Vít Málek v. r.

Tato práce by nevznikla bez podpory a pomoci mnoha lidí, kterým bych chtěl upřímně poděkovat.

Především děkuji svému vedoucímu práce, Ladě Dubnové, za její trpělivost, odborné vedení a cenné rady, které mi pomohly nejen při psaní této práce. Také bych chtěl poděkovat za její ochotnou pomoc s organizační stránkou bakalářské práce.

Velké poděkování patří mé rodině, která mě po celou dobu mého studia podporovala nejen morálně, ale také svou nekonečnou trpělivostí a pochopením.

Rád bych také poděkoval Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek za umožnění realizace této práce. Tato multioborová spolupráce mi otevřela dveře k novým zkušenostem a poznatkům, které významně obohatily můj výzkum. Díky vstřícnosti a podpoře tohoto ústavu jsem mohl pracovat v inspirativním prostředí a věnovat se tématu, které jsem si sám vybral.

Nakonec bych chtěl poděkovat všem kolegům, přátelům a spolupracovníkům, kteří mi během mého studia a psaní této práce poskytli podporu, rady a povzbuzení. Jejich přátelství a ochota pomoci byly pro mě velkým přínosem.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá zhodnocením možnosti využití polymerních materiálů ve fotokatalytické výrobě vodíku. Rešeršní část rozebírá nejprve principy fotokatalýzy, se zvláštním důrazem na mechanismus fotokatalytických procesů založených na polymerních materiálech. Následně jsou podrobně popsány obecné vlastnosti, výhody a limity polymerních anorganických, i biologických materiálů využívaných ve fotokatalýze a fotokatalytická výroba vodíku. Experimentální část práce je zaměřena na zástupce z každého hlavního typu polymerů (grafitický nitrid uhlíku, polyanilín, chitosan), a to na přípravu jednotlivých kompozitů s oxidem titaničitým a charakterizaci pomocí rentgenové difrakční analýzy, difusně reflexní spektroskopie, Ramanovy spektroskopie a skenovací elektronové mikroskopie. Důležitou částí je zhodnocení a testování vývoje vodíku z fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu pro všechny studované látky a jejich kompozity.

KLÍČOVÁ SLOVA

polymery ve fotokatalytických aplikacích, grafitický nitrid uhlíku, polyanilín, chitosan, fotokatalytická výroba vodíku

TITLE

The evaluation of the possibility of using polymers in the photocatalytic hydrogen production

ANNOTATION

This bachelor's thesis focuses on evaluating the potential of polymeric materials in photocatalytic hydrogen production.

The literature review first discusses the principles of photocatalysis, with a particular emphasis on the mechanisms of photocatalytic processes based on polymeric materials. It then provides a detailed description of the general properties, advantages, and limitations of polymeric materials used in photocatalysis — whether inorganic, organic, or biological — and of photocatalytic hydrogen production itself.

The experimental part of the thesis is dedicated to representatives of each main type of polymer (graphitic carbon nitride, polyaniline, chitosan), focusing on the preparation of individual composites with titanium dioxide and their characterization using X-ray diffraction analysis, diffuse reflectance spectroscopy, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy.

An important component is the evaluation and testing of hydrogen evolution from the photocatalytic decomposition of an aqueous methanol solution for all studied substances and their composites.

KEYWORDS

Polymers in photocatalytic applications, graphitic carbon nitride, polyaniline, chitosan, photocatalytic hydrogen production

Obsah

Úvod.....	11
1 Fotokatalýza a klíčové vlastnosti fotokatalyzátorů	12
1.1 Polymery ve fotokatalytických aplikacích	14
1.1.1 Anorganické polymery	15
1.1.2 Organické polymery	17
1.1.3 Biopolymery.....	19
1.2 Výroby vodíku.....	20
1.2.1 Fotokatalytická výroba vodíku z vodného roztoku	20
2 Experimentální část	22
2.1 Příprava fotokatalyzátorů	22
2.1.1 Použité chemikálie	22
2.1.2 Příprava kompozitu s anorganickým polymerem.....	22
2.1.3 Příprava kompozitu s organickým polymerem a biopolymerem	22
2.2 Charakterizace fotokatalyzátorů.....	23
2.3 Fotokatalytický rozklad vodíku.....	24
3 Výsledky a diskuze.....	25
3.1 Vlastnosti kompozitních fotokatalyzátorů	25
3.2 Fotokatalytická produkce vodíku	33
3.3 Zhodnocení polymerních materiálů v kompozitních fotokatalyzátorech pro výrobu vodíku.....	35
4 Závěr.....	38

Seznam obrázků

Obrázek 1:a) Reakční koordináta katalyzované a nekatalyzované reakce, b) Ilustrace energetické struktury polovodiče	12
Obrázek 2: Potenciál CB a VB pro konjugovaný organický polymer a pro redukci CO ₂ vs. NHE.....	13
Obrázek 3: Proces polymerace melaminu	16
Obrázek 4: Rozložení jednotlivých pásů (CB,VB) porovnané na základě potenciálu.....	21
Obrázek 5:Fotoreaktor pro výrobu vodíku	24
Obrázek 6: Difraktogramy a) kompozitních fotokatalyzátorů - C ₃ N ₄ , PANI, CHIT s TiO ₂ , b) čistých polymerů - C ₃ N ₄ , PANI, CHIT	26
Obrázek 7:Ramanova spektra kompozitních fotokatalyzátorů a čistého TiO ₂	27
Obrázek 8: Přiblížení nejintenzivnějšího anatasového pásu v Ramanově spektru pro kompozitní fotokatalyzátory a oxid titaničitý	28
Obrázek 9:Graf pro stanovení hodnoty energie zakázaného pásu dle Taucze a jeho hodnota pro všechny kompozitní fotokatalyzátory, C ₃ N ₄ a TiO ₂	29
Obrázek 10: Struktura fotokatalyzátorů (TiO ₂ , 5 % g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ , 10 % g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ , g-C ₃ N ₄) zobrazená pomocí elektronového mikroskopu.....	30
Obrázek 11: Struktura fotokatalyzátorů (TiO ₂ , 5 % PANI-TiO ₂ , 10 % PANI-TiO ₂ , PANI) zobrazená pomocí elektronového mikroskopu.....	31
Obrázek 12: Struktura fotokatalyzátorů (TiO ₂ , 5 % CHIT-TiO ₂ , 10 % CHIT-TiO ₂ , CHIT) zobrazená pomocí elektronového mikroskopu.....	32
Obrázek 13: Graf vývoje vodíku měřený v závislosti na čase pro kompozitní fotokatalyzátory a čisté TiO ₂ , C ₃ N ₄ , PANI, CHIT	34
Obrázek 14: Porovnání celkového množství vyprodukovaného vodíku po 5 hodinách reakce	34

Seznam tabulek

Tabulka 1: Použité chemikálie při syntéze fotokatalyzátorů.....	22
Tabulka 2: Velikost krystalitů a mřížkové parametry kompozitních fotokatalyzátorů z XRD ...	26
Tabulka 3: velikost zakázaného pásu jednotlivých fotokatalyzátorů	29

Seznam značek a zkratek

Å - ångström (10^{-10} m, jednotka délky vhodná pro vzdálenosti v krystalech)

BG - band gap (zakázaný pás)

CAS - Chemical Abstracts Service (číslo chemické látky)

CB - conduction band (vodivostní pás)

CHIT - chitosan

DRS – difusně-reflexní spektroskopie

eV - elektronvolt (jednotka energie, $1 \text{ eV} \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$)

HOMO - highest occupied molecular orbital (nevyšší zaplněný elektronový orbital)

LUMO - lowest unoccupied molecular orbital (nejnižší nezaplňný elektronový orbital)

NHE - normální vodíková elektroda

PAN - polyakrylonitril

PANI - polyanilín

ROS - reactive oxygen species (reaktivní formy kyslíku)

SEM - skenovací elektronová mikroskopie

UV-Vis - ultrafialová a viditelná spektroskopie

VB - valence band (valenční pás)

XRD - rentgenová difrakce

Úvod

Vodík je v současnosti považován za jeden z nejperspektivnějších nosičů energie, zejména díky své vysoké energetické hustotě a ekologické čistotě při jeho využití – při spalování vodíku vzniká pouze voda. Celosvětově roste poptávka po vodíku zejména v průmyslových odvětvích, jako je petrochemie, metalurgie nebo výroba čpavku. Přestože jsou tradiční metody výroby vodíku, jako je parní reformování zemního plynu nebo zplyňování uhlí, technicky zvládnuté a rozšířené, jsou zároveň zdrojem značných emisí skleníkových plynů. Vzhledem k naléhavým požadavkům na snižování emisí CO₂ se intenzivně hledají udržitelné alternativy výroby vodíku, tzv. „zelené technologie“, které využívají obnovitelné zdroje energie.

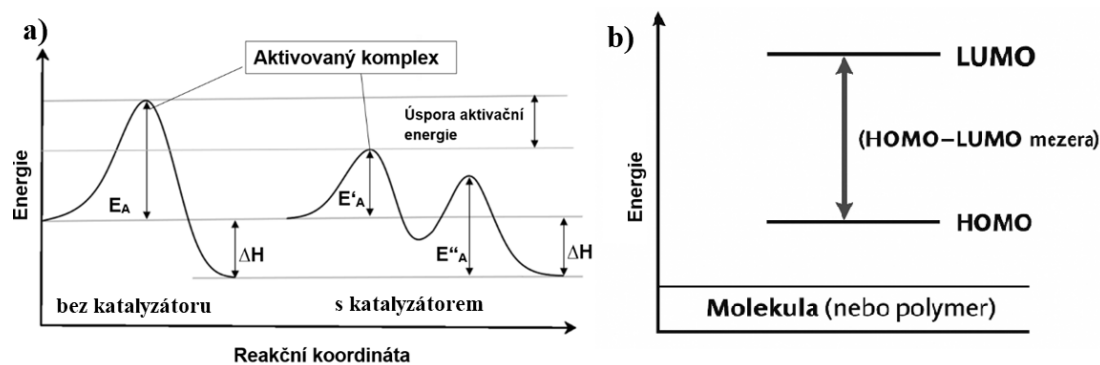
Jednou z těchto alternativ je fotokatalytická výroba vodíku, která napodobuje přírodní fotosyntézu a umožňuje štěpení vody nebo organických látek působením světelné energie za přítomnosti vhodného fotokatalyzátoru. Tato technologie je atraktivní zejména díky možnosti využití sluneční energie, která je dostupná a nevyčerpatelná. Klíčovou rolí v tomto procesu hraje výběr vhodného fotokatalyzátoru, který musí efektivně absorbovat světlo, generovat elektron-děrové páry a minimalizovat jejich rekombinaci.

Stále více pozornosti je věnováno polymerním materiálům ve fotokatalýze, které mohou být anorganického, biologického i organického původu. Všechny polymery nejsou samy o sobě fotokatalyticky aktivní, ale řada z nich může výrazně vylepšovat klíčové vlastnosti tradičních fotokatalyzátorů jako je oxid titaničitý, který se potýká s nevýhodami a limitacemi jako je vysoká rekombinace vznikajících nosičů náboje nebo omezená absorpce slunečního záření. Polymery mohou zlepšovat distribuci katalyticky aktivních částic, podporovat separaci nábojů, zvyšovat adsorpci reaktantů na povrchu nebo přispívat k mechanické stabilitě kompozitních systémů. Díky těmto vlastnostem se polymerní materiály uplatňují jako nosiče, modifikátory nebo samostatné fotokatalyzátory.

Bakalářská práce se zaměřuje na zhodnocení potenciálu jednotlivých typů polymerních materiálů pro fotokatalytické procesy, se zvláštním důrazem na výrobu vodíku. Z každé hlavní skupiny polymerů bude zhodnocen jeden zástupce: grafitický nitrid uhlíku jako anorganický polymer, polyakrylonitril jako syntetický organický polymer a chitosan jako přírodní biopolymer.

1 Fotokatalýza a klíčové vlastnosti fotokatalyzátorů

Fotokatalýza je katalytický proces využívající elektromagnetické záření. Katalyzátor se obecně používá ke zrychlení chemické reakce, během chemické reakce se nespotebovává a neovlivňuje její termodynamiku. Zrychlení reakce, příp. snížení potřebné aktivační energie je možné díky tomu, že reakce probíhá odlišným způsobem přes méně energeticky náročné meziprodukty (obrázek 1a), kde nekatalyzovaná reakce má vyšší energetickou bariéru a entalpie je pro oba případy stejná, protože závisí pouze na počátečním a konečném stavu soustavy. [1] Princip fotokatalýzy pak spočívá v excitování elektronů po absorpci elektromagnetického záření látkou. Elektrony excitací přejdou z nejvyššího obsazeného molekulového pásu (HOMO) do nejnižšího neobsazeného molekulového pásu (LUMO) (obrázek 1b). Excitace elektronu vede k tvorbě elektron-děrových párů, které následně mohou reagovat s molekulami výchozích látek a katalyzovat jejich chemickou přeměnu. Velikost energie, kterou je potřeba dodat k uskutečnění přechodu elektronu, je charakterizována tzv. HOMO-LUMO mezerou která je obdobou zakázaného pásu (BG) pro jednotlivé molekuly a organické materiály.



Obrázek 1:a) Reakční koordináta katalyzované a nekatalyzované reakce [2], b) Ilustrace energetické struktury polovodiče [3]

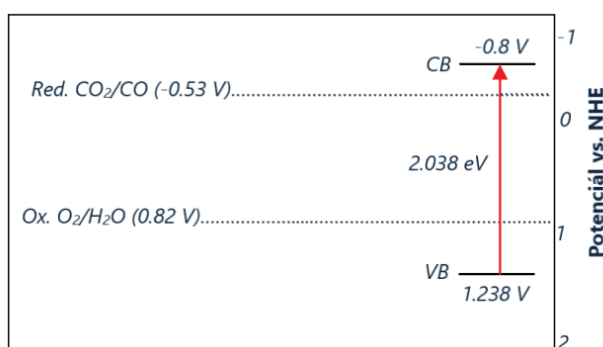
Jako fotokatalyzátory slouží látky s charakterem polovodiče, které jsou schopné absorpce nejčastěji viditelného a UV spektra. Velikost zakázaného pásma je důležitým kritériem pro hodnocení fotokatalyzátorů na bázi anorganické látky. [4] V případě využití organických látek, polymerů jako fotokatalyzátorů hraje namísto toho klíčovou roli energetická mezera mezi nejvyšším obsazeným molekulovým orbitalem (HOMO) a nejnižším neobsazeným molekulovým orbitalem (LUMO), která určuje schopnost polymeru absorbovat světlo. Čím je

tato mezera menší, tím delší vlnové délky (tedy i větší část viditelného spektra) je polymer schopen absorbovat, což je výhodné pro účinné využití slunečního záření [5].

Šířka energie zakázaného pásu/energetická mezera fotokatalyzátoru udává, jaké záření je nutné použít pro funkčnost ve fotokatalytických aplikacích. Materiály s menším zakázaným pásmem nebo menší energetickou mezerou (do 3,1 eV) mohou absorbovat světlo ve viditelné oblasti spektra (od 400 nm), což je výhodné pro využití slunečního záření, zatímco materiály s větším zakázaným (nad 3,1 eV) pásmem vyžadují UV záření (pod 400 nm), tedy více energie. [6]

Mimo zakázaného pásu/energetické mezery fotokatalyzátorů hraje v účinnosti fotokatalyzátoru roli morfologie, krystalická struktura, specifický povrch materiálu, přítomnost defektů, schopnost adsorpce reaktantů a samozřejmě redoxní vlastnosti vzniklého elektron-děrového páru. [7]

Pro redoxní vlastnosti hrají klíčovou roli polohy VB a CB/HOMO-LUMO fotokatalyzátorů vzhledem k potenciálu fotokatalytických reakcí (Obrázek 2). Pro efektivní fotokatalýzu musí být vodivostní pás (CB)/HOMO negativnější než potenciál pro redukční procesy a valenční pás (VB)/LUMO pozitivnější než potenciál oxidační reakce. Tyto hladiny jsou pro každou reakci specifické. Příliš úzký zakázaný pás snižuje redoxní potenciály excitovaných nosičů náboje, zatímco příliš široký pás omezuje absorpci viditelného světla a snižuje kvantovou účinnost. [8]



Obrázek 2: Potenciál CB a VB pro konjugovaný organický polymer a pro redukci CO₂ vs. NHE [9]

Účinnost fotokatalytických systémů silně závisí na schopnosti separace fotoindukovaných nábojových nosičů a potlačení jejich rekombinace. Přítomnost defektů v krystalové mřížce může také ovlivnit účinnost, neboť defekty mohou sloužit jako pasti pro elektrony nebo díry,

což prodlužuje životnost excitovaných stavů. Schopnost oddělit elektron-děrové páry je dalším klíčovým faktorem, protože efektivní separace nábojů minimalizuje rekombinaci. [8]

Za účelem optimalizace těchto a ostatních již zmíněných parametrů a klíčových vlastností se v posledních letech stále více využívají polymerní materiály, které díky své variabilní chemické struktuře umožňují cílené ovlivňování vlastností fotokatalyzátorů. Využívají se jak nekonjugované polymery (např. polyakrylonitril, chitosan), které zvyšují stabilitu, disperzi a adsorpční schopnosti, tak zejména konjugované polymery (polyanilín, poly(p-fenylen)), které umožňují efektivní transport a separaci nábojů.

Pro zlepšení účinnosti fotokatalyzátorů se využívají i další strategie, jako je dopování cizími atomy, vytváření heterostruktur (kombinace dvou polovodičů, případně i dalších příměsí) nebo úprava povrchu fotokatalyzátoru. Dopování může zúžit velikost zakázaného pásma a zvýšit absorpci světla, zatímco heterostrukтуры snižují rekombinaci tím, že usnadňují separaci fotogenerovaných nábojů. Úprava povrchu může zvýšit adsorpci reaktantů a tím účinnost fotokatalytických reakcí. [10]

1.1 Polymery ve fotokatalytických aplikacích

Polymery jako funkční složky fotokatalytických systémů přinášejí široké spektrum výhod, které přispívají ke zvýšení jejich účinnosti.

Konjugované polymery umožňují efektivní absorpci světla v oblasti viditelného spektra díky své delokalizované π -elektronové struktuře, čímž zvyšují kvantovou výtěžnost fotokatalytických procesů. Konjugované polymery, jako jsou polyanilín (PANI), poly(p-fenylen), polyfluoreny nebo triazinové polymery, často využívají donor-akceptorové struktury, které umožňují efektivní separaci nábojů po excitaci – elektron je excitován z donorové části (HOMO) do akceptorové (LUMO), čímž se zvyšuje fotokatalytická účinnost [11]. Energetickou mezeru lze dále cíleně ladit chemickou strukturou, například zavedením elektron-donorních nebo elektron-akceptorových skupin, případně substitucí těžšími atomy jako je jód, které posouvají absorpční maximum do delších vlnových délek [12].

Nekonjugované polymery, jako jsou polyakrylonitril (PAN) nebo chitosan (CHIT), zlepšují transport náboje díky své vláknité nebo hydrofilní matici a zároveň stabilizují aktivní fázi fotokatalyzátoru, čímž prodlužují jeho životnost a zvyšují opakovatelnost procesu.

Modifikované konjugované polymery, například s cyanamidovými nebo karbonylovými skupinami, umožňují kontrolované zavádění defektů, které slouží jako pasti pro náboje a prodlužují životnost excitovaných stavů. [13,14]

Porézní polymery, zejména kovalentní organické sítě a triazinové rámcové struktury, poskytují díky své vysoké specifické ploše více aktivních míst pro adsorpci reaktantů a zajišťují efektivní difuzi uvnitř struktury. Polymerní nosiče v kompozitních materiálech, včetně různých typů hydrogelů či vláknitých matric, dále usnadňují mechanickou stabilitu, opakovatelné použití a snadné oddělení fotokatalyzátoru z reakční směsi. Všechny tyto vlastnosti činí polymerní materiály mimořádně perspektivními komponenty pro vývoj pokročilých fotokatalytických systémů zaměřených na udržitelnou výrobu vodíku. [4,15,16]

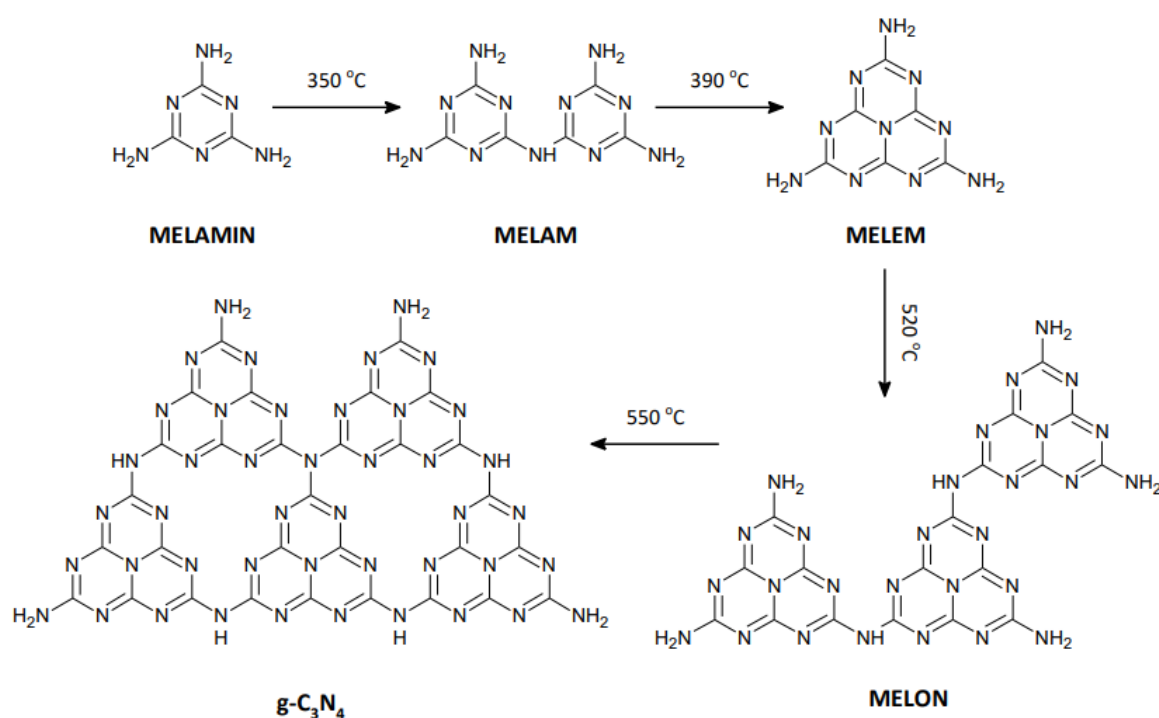
1.1.1 Anorganické polymery

Anorganické polymerní fotokatalyzátory tvoří specifickou skupinu materiálů, které spojují vlastnosti anorganických polovodičů s polymerní strukturou. Tyto materiály se vyznačují vysokou chemickou a tepelnou stabilitou, dlouhou životností a schopností účinně absorbovat světlo v oblasti UV nebo viditelného spektra. Díky své síťové nebo vrstevnaté struktuře často disponují velkým specifickým povrchem, což zvyšuje počet aktivních míst pro fotokatalytické reakce. Anorganické polymerní systémy rovněž umožňují relativně snadnou úpravu elektronových vlastností prostřednictvím dopování nebo tvorby kompozitů, čímž lze zlepšit separaci nábojových nosičů a potlačit jejich rekombinaci. Některé z těchto materiálů rovněž poskytují vnitřní porézní prostředí nebo vrstvy, které napomáhají difuzi reaktantů a zajišťují rovnoměrné rozložení aktivních center. [17]

Grafitický nitrid uhlíku ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) je polymerní materiál složený z atomů uhlíku a dusíku, vytváří sedm základních struktur: $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, kubický C_3N_4 , pseudokubický C_3N_4 , gh-triazin, go-triazin a gh-heptazin, jejichž zakázaná pásma nabývají hodnot 5,49, 4,85, 4,30, 4,13, 2,97, 0,93 a 2,88 eV. Pro účely fotokatalýzy je využívána jeho triazinová forma, která má trojúhelníkovou strukturu podobnou grafenu $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Šířka zakázaného pásu této modifikace nabývá hodnot okolo 2,7-2,8 eV, což mu umožňuje absorbovat energii viditelného světla (vlnové délky až do 460 nm). Pozice vodivostního pásu (CB) a valenčního pásu (VB) jsou přibližně -1,1 eV a cca. +1,6 eV oproti normální vodíkové elektrodě (NHE). To mu umožňuje být fotokatalyzátorem aktivním pro řadu reakcí. [18]

Fyzikálně-chemické vlastnosti a struktura $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se odvíjí zejména od způsobu jeho přípravy a použitého prekurzoru, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ lze připravit poměrně snadným tepelným zpracováním prekurzorů bohatých na dusík (močovina, melamin). Příprava grafitického nitridu uhlíku ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) je nejčastěji prováděna tepelnou kondenzací prekurzorů.

Příprava z melaminu se běžně provádí tepelnou přeměnou při teplotách v rozmezí 500–580 °C. Příprava tepelným rozkladem melaminu je výhodná z hlediska ceny vstupních surovin a jednoduchosti přípravy. Na obrázku 4 je postupný proces polymerace melaminu, který přechází na melan, melem, melon až na $g\text{-C}_3\text{N}_4$ při 550 °C. [19]



Obrázek 3: Proces polymerace melaminu [20]

Zahříváním při 500 °C vzniká materiál s nízkým specifickým povrchem (cca 8 m²/g) a BG 2,80 eV. Zvýšením teploty na 580 °C dochází k mírnému zmenšení zakázaného pásu na 2,75 eV, přičemž specifický povrch zůstává podobný. Melamin modifikovaný kyselinou sírovou zahříváný při 600 °C v atmosféře argonu poskytuje materiál se zvýšeným specifickým povrchem 16 m²/g a nižším BG (2,69 eV). Použitím směsi melaminu se sírou při 650 °C v atmosféře dusíku lze získat $g\text{-C}_3\text{N}_4$ s vyšším specifickým povrchem (cca 26 m²/g) a BG sníženým na 2,65 eV bez sírového dopingu. Solvotermální metoda, kdy melamin reaguje s

kyanurovým chloridem v acetonitrilu při 180 °C, vede ke vzniku nanorodových sítí s průměrem 50–60 nm, které vykazují zvýšenou fotokatalytickou aktivitu a rozšířenou absorpci světla až do 650 nm. Melamin hydrochlorid umožňuje přípravu porézního g-C₃N₄ s vysokým specifickým povrchem až 69 m²/g. [19]

Thiomočovina umožňuje přípravu g-C₃N₄ s lepší strukturální kvalitou a specifickým povrchem až 52 m²/g při optimální teplotě kolem 550–600 °C. Thiomočovinou připravený materiál vykazuje lepší elektronovou delokalizaci a nižší hodnoty BG (2,58 eV). Močovina je velmi efektivní prekurzor k získání g-C₃N₄ s vysokým specifickým povrchem až 288 m²/g při optimálních podmínkách (pyrolýza při 550 °C po dobu až 240 minut). Guanidinthiokyanát při tepelné úpravě na 700 °C poskytuje g-C₃N₄ s vysokou krystalinitou, minimálním množstvím defektů a specifickým povrchem okolo 42 m²/g. [19]

Volba prekurzoru a optimalizace reakčních parametrů jsou tedy klíčové pro přípravu materiálů g-C₃N₄ se specifickými vlastnostmi upravenými pro konkrétní fotokatalytické aplikace. [6]

Grafitický nitrid uhlíku má vysokou tepelnou odolnost (600 °C) i odolnost vůči organickým, kyselím i bazickým rozpouštědlům. Velkou výhodou je jeho netoxické složení, jelikož obsahuje pouze uhlík a dusík. Oba prvky jsou netoxické a hojně zastoupeny v přírodě, což je velkým benefitem z hlediska, jak péče o životní prostředí, tak i jejich levné dostupnosti. Navzdory těmto slibným vlastnostem je stále potřeba vyřešit některé nedostatky, které zatím brání jeho masivnějšímu použití. Hlavním problémem je vyřešení nedostatečné separace vzniklých elektron-děrových párů, které vlivem opětovné rekombinace zanikají.

1.1.2 Organické polymery

Konjugované organické polymery disponují rozsáhlým π -elektronovým systémem, který umožňuje efektivní absorpci viditelného světla a tvorbu donor-akceptorových struktur pro separaci nábojů. Typicky se jedná o struktury jako PANI, poly(p-fenylen), polyfluoreny nebo triazinové rámcové polymery. Tyto polymery umožňují ladění zakázaného pásma a zavádění defektů, které působí jako pasti pro náboje a prodlužují životnost excitovaných stavů. Výsledkem je zvýšení fotokatalytické účinnosti i v oblasti viditelného spektra bez nutnosti použití drahých kovů [12,15].

Polyanilin patří mezi vodivé polymery s unikátní kombinací elektrických, optických a fotokatalytických vlastností. Jeho molekulární struktura, založená na střídání benzenových a chinoidních jednotek, vytváří rozsáhlý π -konjugovaný systém, který je klíčový pro fotokatalytickou aktivitu. Tato struktura umožňuje nejen efektivní absorpci viditelného světla, ale také usnadňuje transport fotogenerovaných nábojů. [21]

Fotokatalytický výkon PANI výrazně závisí na jeho oxidačním stavu. Z tří hlavních forem (leukoemeraldinu, emeraldinu a pernigranilinu) vykazuje poloxidovaný emeraldin nejlepší fotokatalytické vlastnosti díky optimální rovnováze mezi absorpčními a vodivostními charakteristikami. Emeraldinská forma navíc vykazuje dobrou stabilitu a relativně vysokou vodivost. [21]

Při použití ve fotokatalytických aplikacích PANI funguje jako účinný fotosenzibilizátor, který rozšiřuje absorpci hybridních materiálů do viditelné oblasti spektra. Zároveň působí jako výkonný mediátor náboje, který významně snižuje rekombinaci fotogenerovaných elektron-děrových párů. Tyto vlastnosti činí PANI atraktivním jak pro binární kompozity (např. s TiO_2), tak pro složitější více komponentní systémy.

Mezi hlavní praktické výzvy patří zlepšení dlouhodobé stability PANI při fotokatalytických reakcích a zvýšení jeho dispergovatelnosti v polárních prostředích. Řešení těchto omezení se hledá v chemické modifikaci polymerního řetězce, optimalizaci morfologie (např. přípravou nanostrukturovaných forem) nebo vhodným výběrem partnerských komponent pro vytváření hybridních materiálů. Právě schopnost PANI vytvářet efektivní rozhraní s různými materiály otevírá široké možnosti pro design nových fotokatalytických systémů. [21,22,16]

Nekonjugované polymery, například polyakrylonitril (PAN) nebo polyolefiny, nejsou samy o sobě fotokatalyticky aktivní, ale působí jako nosné nebo stabilizační matrice. V kompozitech zajišťují rovnoměrnou distribuci aktivních složek, zlepšují transport nábojů a zvyšují mechanickou stabilitu. Strukturní formy jako vlákna, filmy nebo porézní sítě umožňují jejich využití v různých konfiguracích, včetně fotokatalytických membrán. [15]

Polyakrylonitril (PAN) je syntetický polymer složený z opakujících se jednotek akrylonitrilu ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$). PAN je známý svou vysokou mechanickou odolností, tepelnou stabilitou a odolností vůči chemikáliím, flexibilitu a snadnou modifikaci. PAN slouží jako nosná matrice,

kteřá zajiřtřuje mechanickou stabilitu a podporuje distribuci fotokatalytickřch lřtek. PAN rovnřž zlepřuje adsorpci znečiřtřujících lřtek na povrchu katalyzřtoru, čímřž zvyšuje řinnost fotokatalytickřch reakcř. Tyto vlastnosti z nřj činř vhodnř materiřl pro pouřitř v dalřich aplikacich jako textilnř prřmysl, filtrační membrřny a jako matrice pro kompozitnř materiřly [23]. PAN mřže přsobit jako elektronovř transportnř kanřl, coř sniřžuje rekombinaci elektronř a dřr a přispřvř k vyřřř řinnostu fotogenerovanřch nosiřř nřboje. PAN kompozity jsou schopnř odolřvat nřročnřm provoznřm podmřnkřm, coř je činř atraktivnřmi pro prřmyslově aplikace. Kromě toho je PAN mořžně zpracovat do rřznřch forem, jako jsou vlřkna, filmy nebo hydrogelově sřtě. PAN kompozity majř takě obvykle niřřř absorpci svřtla ve srovnřnř s čistřmi fotokatalyzřtory. Navzdory mnoha vřhodřm mř PAN takě nřkterě nevřhody. Přř hořenř uvolņuje toxickř kyanovodřk, coř vyřžaduje opatrnost přř jeho zpracovřnř a pouřitř.

1.1.3 Biopolymery

Biopolymery jako chitosan (CHIT), celulřza nebo alginřt jsou cenně pro svou biologickou rozlořitelnost a přřtomnost funkčních skupin ($-OH$, $-NH_2$), kterě zvyšujř adsorpční kapacitu a interakci s reaktanty. Biopolymery řasto takě slouřř jako gelovř nebo filmovř matrice, kterř stabilizuje fotokatalyzřtor, zabraņuje agregaci řastic a zlepřuje disperzi. Dřky netoxicitě a řetrnosti k řivotnřmu přřstředř jsou ideřlnř pro aplikace zaměřeně na ekologicky udrřitelně technologie. [14]

Chitosan je přřrodnř biopolymer odvozenř z chitinu, kterř se nachřzř v exoskeletech korřřř a hmyzu. Chitosan je tvořen opakujřcřmi se jednotkami D-glukosaminu a N-acetyl-D-glukosaminu. Je to přřrodnř materiřl, netoxickř s antibakteriřlnřmi vlastnostmi a schopnostř tvořit filmy a hydrogelově struktury. Tyto vlastnosti jej činř vhodnřm pro aplikace v oblasti medicřny, potravinřřstvř a environmentřlnřch technologiř. [14]

Chitosan sřm o sobě nenř fotokatalyticky aktivnř, ale stejně jako PAN dokřže vylepřit vlastnosti jinřch fotokatalyzřtorř. V těchto kompozitech chitosan slouřř jako nosnř matrice, kterř zlepřuje adsorpci znečiřtřujících lřtek na povrchu katalyzřtoru a zvyšuje řinnost fotokatalytickřch reakcř. Chitosan takě zlepřuje stabilitu fotokatalytickřch nanomateriřlř a zabraņuje jejich aglomeraci. Dřky přřtomnosti hydroxylovřch ($-OH$) a aminovřch ($-NH_2$) skupin mř takě vysokou schopnost adsorbovat znečiřtřujřcř lřtky. Vřechny tyto vřhody vedoucí z pouřitř chitosanu zvyšujř řinnost fotokatalyzřtorř ve fotokatalytickřch reakcř. [13]

1.2 Výroby vodíku

Vodík je považován za klíčový energetický nosič budoucnosti díky své vysoké energetické hustotě a ekologické čistotě při spalování. Existuje několik metod výroby vodíku, které lze rozdělit na konvenční a nízkoemisní metody. Konvenční metody jsou parní reformování zemního plynu, zplyňování uhlí, reformace kapalných uhlovodíků, koksárenský plyn. Ekologické nízkoemisní metody jsou elektrolýza vody z obnovitelných zdrojů, fotokatalytické štěpení vody nebo rozklad vodných roztoků, fotoelektrochemické štěpení vody, fotokatalytické reformování organických látek, biologická produkce vodíku.

Parní reforming zemního plynu je nejrozšířenější metodou výroby vodíku, při které dochází k reakci zemního plynu s vodní párou za vysoké teploty (700–1000 °C) za vzniku vodíku a oxidu uhličitého. Tato metoda je však spojena s vysokými emisemi CO₂. Přibližně 95 % celosvětové produkce vodíku pochází právě z fosilních paliv, přičemž účinnost procesu dosahuje 65–75 %.

Elektrolýza vody je metodou, při které se voda rozkládá na vodík a kyslík působením elektrického proudu. Pokud je elektřina získávána z obnovitelných zdrojů, jako je solární nebo větrná energie, lze hovořit o zeleném vodíku. Elektrolýza dosahuje účinnosti kolem 60–80 %, avšak její vysoké náklady na elektrickou energii zatím brání masivnějšímu rozšíření.

Další perspektivní technologií je biologická výroba, která využívá mikroorganismy k přeměně organických látek na vodík. Tento proces je zatím ve fázi výzkumu a dosahuje nízké účinnosti.

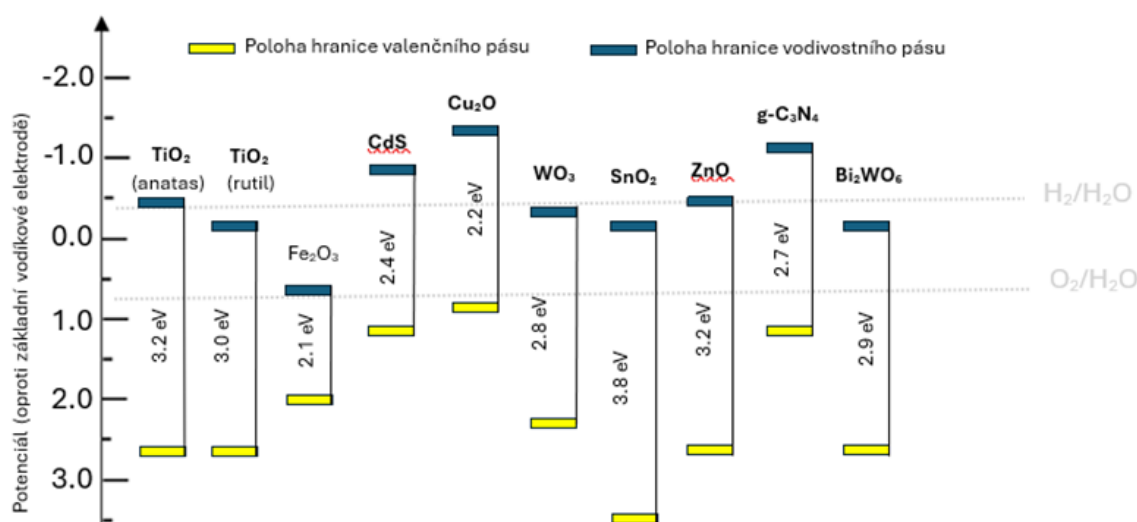
1.2.1 Fotokatalytická výroba vodíku z vodného roztoku

Fotokatalytická výroba vodíku využívá světelnou energii k získání vodíku za přítomnosti fotokatalyzátoru. Vodík je fotokatalyticky získáván z roztoků vody s obětním činidlem, ale i metanu nebo dalších uhlovodíků. Tento proces napodobuje přirozenou fotosyntézu a nabízí ekologicky šetrný způsob produkce vodíku. Nevýhodou je naopak prozatím nízká účinnost a nutnost optimalizace fotokatalyzátorů pro průmyslové využití. [10]

Během fotokatalytického procesu mohou excitované elektrony redukovat molekuly kyslíku (O₂) za vzniku superoxidových radikálů (O₂^{•-}), zatímco díry mohou oxidovat vodu (H₂O) nebo hydroxylové skupiny (OH⁻) za vzniku hydroxylových radikálů (OH[•]). Tyto reaktivní formy kyslíku (ROS) jsou silnými oxidačními činidly, která mohou rozkládat organické polutanty, ničit mikroorganismy nebo iniciovat syntézu chemických sloučenin.

Fotokatalytická účinnost silně závisí na přítomnosti obětovaného činidla. Obětovaná činidla, jako jsou alkoholy nebo organické kyseliny, mohou zvyšovat výtěžnost procesu tím, že eliminují rekombinaci nabitých nosičů. Příkladem obětovaného činidla je methanol sloužící jako elektronový donor, který podporuje výrobu vodíku. [24]

Při produkci vodíku prostřednictvím rozkladu vodného roztoku musí mít fotokatalyzátor CB negativnější než 0,0 eV vs. NHE pro redukci H^+ na H_2 a VB pozitivnější než +1,23 eV vs. NHE pro oxidaci vody na O_2 (Obrázek 5). TiO_2 s BG 3,2 eV splňuje tyto požadavky, ale absorbuje pouze UV záření. Naopak $g-C_3N_4$ s užším pásmem ($\sim 2,7$ eV) lépe využívá viditelné světlo, avšak jeho VB je méně pozitivní, což může omezit některé redukční procesy. Na obrázku 4 je vidět rozložení pásmů vzhledem k dané reakci pro některé fotokatalyzátory.



Obrázek 4: Rozložení jednotlivých pásmů (CB,VB) porovnané na základě potenciálu

Jedním z nejčastěji používaných fotokatalyzátorů díky své vysoké stabilitě, nízké ceně a široké dostupnosti je anatasová forma oxidu titaničitého, která je nejaktivnější formou TiO_2 , protože má vysokou povrchovou reaktivitu. TiO_2 má ale široký zakázaný pás (3,2 eV), což znamená, že absorbuje hlavně UV světlo (vlnové délky kratší než 387 nm). Spolu s rychlou rekombinací elektron-děrových párů snižuje celkovou účinnost fotokatalytického procesu. [25,19] Pro efektivní výrobu vodíku je nutné minimalizovat rekombinaci elektronů a optimalizovat strukturu katalyzátoru. Z těchto důvodů se často využívají strategie jako heterostrukturní inženýrství, dopování nebo tvorba kompozitních materiálů, které optimalizují elektronovou strukturu, zvyšují separaci náboje a zlepšují celkovou fotokatalytickou účinnost.

2 Experimentální část

2.1 Příprava fotokatalyzátorů

2.1.1 Použité chemikálie

Tabulka 1: Použité chemikálie při syntéze fotokatalyzátorů

Chemikálie	CAS	Čistota	Výrobce
Melamin	108-78-1	99%	Sigma-aldrich
Polyanilin	26233-30-1	98%	BLB Pharma
Chitosan	9012-76-4	≥90%	BLB Pharma
Ethanol	64-17-5	96%	PENTA s.r.o.
Hydroxid sodný	1310-73-2	98%	PENTA s.r.o.

TiO₂ ve formě práškového fotokatalyzátoru bylo připraveno z již připraveného solu [26]. Sol byl rozlit do Petriho misek, kde po 2 dnech zgelovatěl a gel byl kalcinován v muflové peci při teplotě 450 °C po dobu 4 hodin.

2.1.2 Příprava kompozitu s anorganickým polymerem

Grafitický nitrid uhlíku g-C₃N₄, dále označován C₃N₄, byl připraven postupným zahřátím melaminu v žilací misce v muflové peci na teplotu 550 °C, teplota rostla rychlostí deset stupňů za minutu a následně byla udržována po dobu 3 hodin.

S anorganickým polymerem byly připraveny tři kompozity X% C₃N₄-TiO₂, kde X jsou hmotnostní %, konkrétně směs TiO₂ s 1, 5 a 10 hmotnostními procenty g-C₃N₄. Kompozity byly připraveny impregnační metodou. g-C₃N₄ bylo smícháno s 30 ml 98% etanolem, vzniklá suspenze byla 10 minut v ultrazvukové lázni a následně bylo přidáno TiO₂, vzniklá směs byla míchána po dobu 2,5 hodiny při teplotě 60 °C. Vzniklý produkt byl zfiltrován a ponechán k vysušení do druhého dne opět při teplotě 60 °C. Následně byl kalcinován v žilací misce v muflové peci při teplotě 450 °C po dobu 4 hodin s postupným nárůstem teploty 10 °C za minutu. Pro potřeby fotokatalýzy byla vždy část vzorku pomocí lisu a síť zgranulována na velikost 160-250 nm.

2.1.3 Příprava kompozitu s organickým polymerem a biopolymerem

S organickým polymerem byly připraveny rovněž dva kompozity X% PANI-TiO₂, kde X odpovídá hmotnostním procentům polyanilínu, konkrétně 5 a 10 % PANI ve směsi s TiO₂. Kompozit byl připraven impregnační metodou, kdy směs PANI a TiO₂ v definovaném poměru byly míchány po dobu 2,5 hodiny ve 30 ml etanolu. Takto připravené kompozity byly následně zfiltrovány a poté sušeny přes noc při teplotě 60°C.

S biopolymerem byly připraveny dva kompozity X% CHIT-TiO₂, kde X jsou hmotnostní % chitosanu, konkrétně se jedná o směs TiO₂ s 5 a 10 hmotnostními procenty CHIT. Smíšený

prášek TiO_2 a chitosanu byl rozpuštěn ve 30 ml 2M kyseliny octové a míchán po dobu 1 hodiny, do rozpuštění chitosanu. Hodnota pH roztoku byla upravena roztokem NaOH na neutrální pH z důvodu vysrážení směsného prášku. Následně byl vysrážen prášek umístěn na jednu hodinu do ultrazvukové lázně z důvodu zmenšení velikosti nanokompozitů. Poté byl roztok odstředěn (10 000 ot./min. po dobu 15 min.), aby se oddělila a získala pevná fáze nanokompozitu. Poté byl nanokompozitní prášek odebrán a sušil se v baňkách po dobu 12 h při teplotě 60 °C.

Pro potřeby fotokatalýzy byla vždy část vzorku pomocí lisu a sít zgranulována na velikost 160-250 nm.

2.2 Charakterizace fotokatalyzátorů

Rentgenová difrakční analýza fotokatalyzátorů byla provedena pomocí stolního rentgenového difraktometru Rigaku MiniFlex600 vybaveného rentgenovou Cu-lampou. Vzorky byly měřeny pomocí automatického šestipozicového držáku se schopností otáčení vzorku. Detekce byla zajištěna polovodičovým 1D detektorem D/teX. Vyhodnocení difraktogramů bylo provedeno pomocí softwaru PDXL2 a databáze PDF2. Měření probíhalo v definovaném rozsahu goniometru 10 – 80 ° pro kompozitní materiály, 20 – 80 ° pro TiO_2 a 10 až 50 ° pro čisté polymery se stanoveným krokem 0,02°.

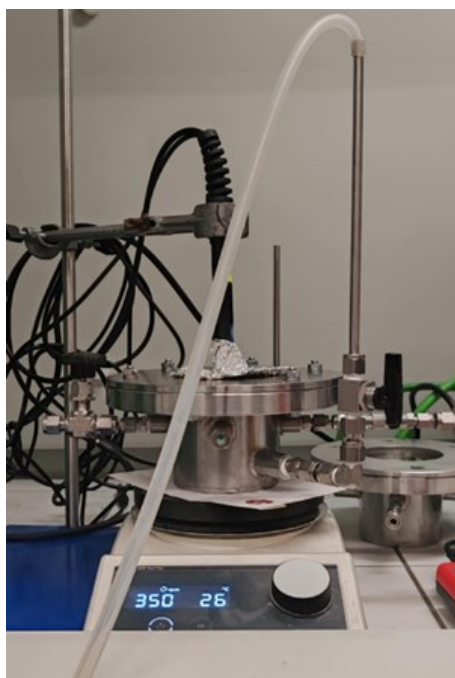
Ramanova spektroskopie byla realizována pomocí spektrometru Nicolet DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, USA), který využívá Nd:YAG excitační laser s vlnovou délkou 532 nm. Pro stolní skenovací mikroskopii byly vzorky pokoveny vrstvou zlata o tloušťce 10 nm pomocí zařízení DSR1 Low Vacuum Sputter Coater s volitelnou možností karbonového pokovení (DSCR). Charakterizace morfologie byla provedena pomocí stolního elektronového mikroskopu Hitachi TM 4000 II SEM vybaveného vysoce citlivým čtyřsegmentovým polovodičovým detektorem zpětně odražených elektronů (BSE). Během měření bylo využito automatického zaostření a nastavení kontrastu, včetně urychlovacího napětí 10 kV.

Difuzně reflexní spektroskopie (DRS) byla provedena na spektrometru GBS CINTRA 303 (GBC Scientific Equipment, Austrálie) s použitím integrační koule. Měření probíhalo v rozsahu vlnových délek 190–900 nm rychlostí 100 nm/min, s krokem 1 nm a šířkou štěrbin 2 nm. Výpočet šíře zakázaného pásu byl proveden pomocí Kubelka-Munk rovnice, přepočtu dle Taucovy metody pro daný typ elektronového přechodu polovodiče a následně graficky odečtena.

2.3 Fotokatalytický rozklad vodíku

Pro fotokatalytické testování všech kompozitních i čistých materiálů byl použit fotoreaktor z nerezové oceli s proskleným horním krytem z křemenného skla, vstupním a výstupním ventilem, tlakoměrem a membránovým vstupem pro odebrání vzorků (obrázek 5). K fotokatalýze byla dále využita UV LED lampa Solo P (Opsytec Dr. Gröbel) s vlnovou délkou 365 nm a magnetické míchadlo nastavené na 350 otáček/min. Náplň reaktoru bylo vždy 0,1 gramu vzorku katalyzátoru, 50 ml destilované vody a 50 ml methanolu.

Před měřením byl proveden proplach reaktoru argonem po dobu 15 minut, aby byl ze systému odstraněn kyslík. Následně byl v reaktoru vytvořen mírný přetlak okolo 145,0 kPa a reaktor byl uzavřen. Poté byla spuštěna UV lampa, a tím byl proces vývoje vodíku zahájen. Vodík byl vyvíjen po dobu 5 hodin s tím, že každou hodinu byl odebrán jeden mililitr plynné fáze a byl analyzován pomocí plynového chromatografu Agilent 7890 B s teplotně-vodivostním detektorem a argonem jako nosným plynem. [24]



Obrázek 5: Fotoreaktor pro výrobu vodíku

3 Výsledky a diskuze

V rámci experimentální části byly zástupci jednotlivých typů polymerů, anorganického grafitického nitridu uhlíku, organického polyanilínu a biologického chitosanu, studovány v kompozitu s oxidem titaničitým. Vlastnosti všech připravených kompozitních fotokatalyzátorů a jejich čistých forem byly studovány z hlediska strukturních a optických vlastností a morfologie. Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo zkoumáno krystalické složení a struktura připravených fotokatalyzátorů. Pomocí Ramanovy spektroskopie byla studována struktura a možná přítomnost defektů v krystalové mřížce oxidu titaničitého. Skenovací elektronová mikroskopie byla využita pro zjištění morfologie kompozitních materiálů a metoda difúzně reflexní spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti byla využita pro určení velikosti zakázaného pásu. Všechny kompozitní fotokatalyzátory pak byly zhodnoceny pro výrobu vodíku z fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu.

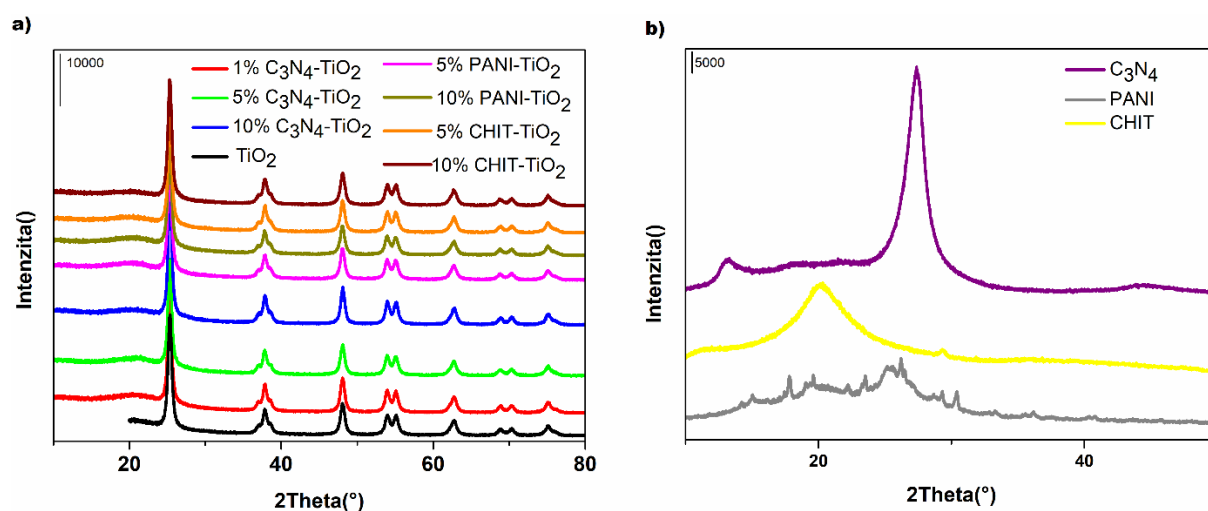
3.1 Vlastnosti kompozitních fotokatalyzátorů

Obrázek 6a ukazuje rentgenovou difrakční analýzu kompozitních materiálů (C_3N_4 , PANI, CHIT) a oxidu titaničitého a čistých forem jednotlivých polymerních materiálů grafitického nitridu uhlíku, polyanilínu a chitosanu. Obrázek 6b). V difraktogramech všech kompozitních materiálů a oxidu titaničitého jsou evidentní difrakční linie při $25,3^\circ$; $36,9^\circ$; $37,8^\circ$; $48,1^\circ$; $53,9^\circ$; $55,0^\circ$; $62,8^\circ$; $68,9^\circ$; $70,3^\circ$; $74,1^\circ$; $75,2^\circ$; které odpovídají anatasové formě oxidu titaničitého (databáze PDF2, 00-064-0863) a rovinám (1, 0, 1), (1, 0, 3), (0, 0, 4), (2, 0, 0), (1, 0, 5), (2, 1, 1), (2, 0, 4), (1, 1, 6), (2, 2, 0), (1, 0, 7), (2, 1, 5). Všechny přítomné obsahují pouze anatasovou formu oxidu titaničitého, a to vzhledem k tomu, že její struktura je vysoce krystalická a zůstává dominantní ve všech studovaných kompozitních fotokatalyzátorech. Pro srovnání jsou na obrázku 6b uvedeny rentgenové difraktogramy čistých polymerů – C_3N_4 , PANI, CHIT. Difrakční linie C_3N_4 při $13,0^\circ$; $27,4^\circ$; $44,8^\circ$; $49,3^\circ$; odpovídají rovinám (2, 1, 0), (0, 0, 2), (8, 1, 0), (4, 6, 0) grafitického nitridu uhlíku (databáze PDF2, 00-066-0813). Difrakční linie pro PANI při úhlu $17,8^\circ$; $23,5^\circ$; $25,2^\circ$; $26,2^\circ$ a $30,4^\circ$ odpovídají polyanilínu (databáze PDF2, 00-053-1717) a CHIT není dostatečně krystalický nebo je pod mezí detekce daného přístroje.

Tabulka 2 uvádí velikosti krystalitů (D) a mřížkové parametry (a, b, c) všech kompozitních studovaných fotokatalyzátorů ($X\% C_3N_4-TiO_2$, $X\% PANI-TiO_2$, $X\% CHIT-TiO_2$) a oxidu titaničitého. Čistý TiO_2 vykazuje velikost krystalitů 95 \AA . U všech kompozitů s C_3N_4 dochází ke zvýšení velikosti krystalitů, nejvýrazněji u vzorku $10\% C_3N_4-TiO_2$, který vykazuje největší velikost krystalitu ze studovaných kompozitních fotokatalyzátorů, a to 144 \AA . Tento trend může souviset s vyšší krystalizací TiO_2 v kompozitu v přítomnosti C_3N_4 vzhledem k opakované tepelné úpravě po přípravě kompozitu pro zlepšení interakcí mezi jednotlivými fázemi. U kompozitních fotokatalyzátorů s PANI není evidentní žádná výrazná změna velikosti krystalitů $X\% PANI-TiO_2$ oproti čistému TiO_2 , což koresponduje s přípravou materiálu, kdy byla použita impregnační metoda v ethanolu bez následné vyšší teplotní úpravy vzhledem k možné karbonizaci prekurzoru. U kompozitních fotokatalyzátorů s chitosanem $X\% CHIT-TiO_2$ se

projevuje nepatrné zmenšení krystalické velikosti u 5 % CHIT-TiO₂ (83 Å), zatímco při vyšším podílu chitosanu (10 %) se hodnota velikosti krystalitu nepatrně zvýšila oproti čistému TiO₂ (108 Å), což může být způsobeno přípravou kompozitu pomocí úpravy v kyselině octové a následném vysrážení za přítomnosti hydroxidu sodného.

Z tabulky 2 je rovněž evidentní podobná velikost krystalitů anatasové fáze všech kompozitních fotokatalyzátorů a čistého TiO₂, a to mřížkový parametr a a b je v rozmezí 3,7823 až 3,7872 Å a mřížkový parametr c je v rozmezí 9,4915 až 9,5233 Å. Velikost krystalitů a některé mřížkové parametry čistých polymerních látek nebylo možné stanovit vzhledem k jejich nízké krystaličnosti.

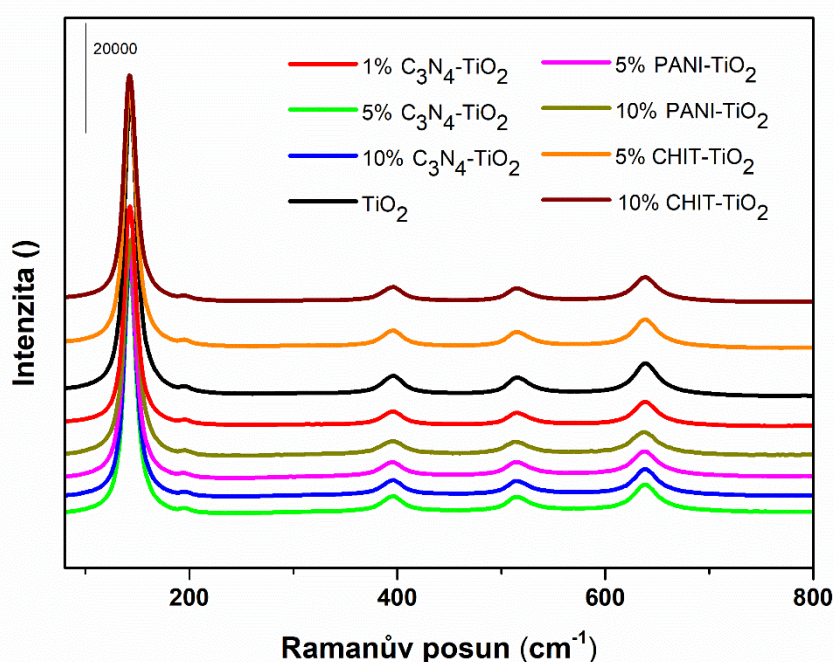


Obrázek 6: Difraktogramy a) kompozitních fotokatalyzátorů - C₃N₄, PANI, CHIT s TiO₂, b) čistých polymerů - C₃N₄, PANI, CHIT

Tabulka 2: Velikost krystalitů a mřížkové parametry kompozitních fotokatalyzátorů z XRD

Materiál	D (Å)	Mřížkové parametry (Å)		
		a	b	c
TiO ₂	95	3,7834	3,7834	9,5188
C ₃ N ₄	-	16,9031	12,4000	6,4461
1 % C ₃ N ₄ -TiO ₂	114	3,7858	3,7858	9,5073
5 % C ₃ N ₄ -TiO ₂	111	3,7839	3,7839	9,5174
10 % C ₃ N ₄ -TiO ₂	144	3,7823	3,7823	9,5014
5 % PANI-TiO ₂	101	3,7851	3,7851	9,5185
10 % PANI-TiO ₂	105	3,7872	3,7872	9,5233
5 % CHIT-TiO ₂	83	3,7833	3,7833	9,5080
10 % CHIT-TiO ₂	108	3,7845	3,7845	9,4915
CHIT	-	-	-	-
PANI	-	7,6394	5,8687	10,1538

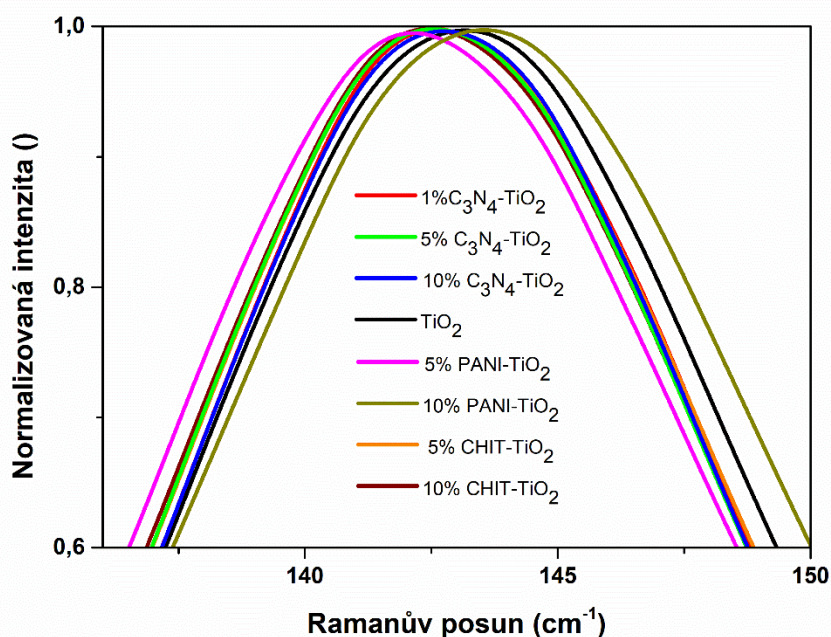
Obrázek 7 Ramanova spektra: 10 % CHIT-TiO₂, 5 % CHIT-TiO₂, 10 % PANI-TiO₂, 5 % PANI-TiO₂, 10 % C₃N₄-TiO₂, 5 % C₃N₄-TiO₂, 1 % C₃N₄-TiO₂, TiO₂. Ukazuje výrazné signály odpovídající vibracím anatasové fáze TiO₂ (okolo 144, 393, 517, 638 cm⁻¹)[27] u všech vzorků. Nejvýraznější a nejintenzivnější je pás okolo 144 cm⁻¹, který odpovídá vibračnímu módu Eg a je typickým znakem uspořádaného anatasu. [28] Tento mód představuje kolektivní symetrické ohyby vazeb Ti–O–Ti a jeho vysoká intenzita obvykle koreluje s dobrou krystalinitou. Tato interpretace koresponduje s výsledky XRD analýzy, která rovněž potvrdila přítomnost anatasové fáze ve všech vzorcích. Ramanova spektra samotných polymerů nebylo možné změřit vzhledem k vysoké fluorescenci v měřených spektrech nebo nevyhovující energii použitého záření během měření.



Obrázek 7: Ramanova spektra kompozitních fotokatalyzátorů a čistého TiO₂

Na obrázku 8 je detailní graf nejintenzivnějšího pásu s maximem okolo 144 cm⁻¹. Posun tohoto pásu naznačuje různé velikosti krystalitů oproti čistému TiO₂ nebo množství kyslíkových defektů. Konkrétně s rostoucí velikostí krystalitu dochází k posunu maxima k nižším vlnovým číslům a dochází k jeho zúžení. S rostoucím množstvím kyslíkových vakancí/defektů dochází k posunu maxima k vyšším vlnovým číslům. [29] Výsledky z tohoto důvodu hodnotíme v kontextu XRD analýzy a vyplývá z nich, že pás maxima se nachází na obdobné pozici u vzorků 5 % CHIT-TiO₂, 10 % CHIT-TiO₂, 1 % C₃N₄-TiO₂, 5 % C₃N₄-TiO₂, 10 % C₃N₄-TiO₂. U C₃N₄-TiO₂ materiálů lze pozorovat mírné zúžení pásu, což může souviset s mírně vyšší velikostí krystalitů. Všechny tyto materiály vykazují rovněž posun maxima směrem doleva vůči TiO₂, což může naznačovat buď vyšší velikost krystalitů, nebo nižší koncentraci kyslíkových vakancí. V daném případě to odpovídá spíše vyšší velikosti krystalitů (Tabulka 2), až na 5 % CHIT-TiO₂, který by

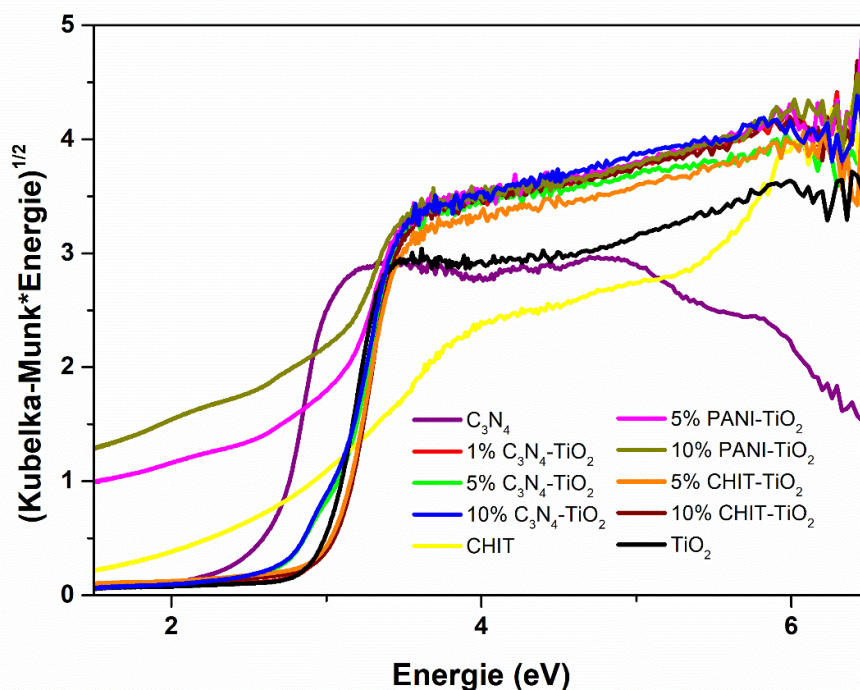
měl vlivem nižší velikosti krystalitu vykazovat posun doprava. V případě 5 % CHIT-TiO₂ lze tedy říct, že tento posun vlevo je spojen s nižším množstvím vakancí oproti zmíněným materiálům. Ovšem v případě všech zmíněných materiálů se nejedná o tak výrazné změny. Výraznější změny a posuny vůči TiO₂ byly zaznamenány u kompozitů s PANI. U materiálu 5 % PANI-TiO₂ je maximum zřetelně posunuto doleva vůči TiO₂, což při srovnatelné velikosti krystalitů poukazuje na nejmenší množství vakancí ze studovaných kompozitních fotokatalyzátorů. Naopak u vzorku 10 % PANI-TiO₂, který vykazuje posun opačným směrem vůči TiO₂, lze předpokládat vyšší koncentraci kyslíkových defektů. [29]



Obrázek 8: Přiblížení nejintenzivnějšího anatasového pásu v Ramanově spektru pro kompozitní fotokatalyzátory a oxid titaničitý

Obrázek 9 ukazuje $(F(R) \cdot E)^{1/2}$ neboli součin Kubelka-Munk funkce, která je funkční hodnotou reflektance $F(R)$, a energie záření (E) umocněnou na $1/2$ pro nepřímý elektronový přechod materiálu, a to v závislosti na energii fotonu pro jednotlivé materiály. Průsečíky extrapolace lineární části náběžové hrany spektra s osou x odpovídají energii zakázaného pásu (BG)/energetické mezeře nebo v případě zvýšeného pozadí spektra vlivem modifikace materiálů nebo jejich různou barevností je nutné průsečík s lineární částí daného pozadí místo osy x. [30] Energie zakázaného pásu čistého TiO₂ je 2,99 eV, což je v souladu s literaturou pro čistý antas. [24] Energie zakázaného pásu (Tabulka 3) kompozitů je přibližně shodná s hodnotou TiO₂, a to v rozmezí 3,01-3,05 eV. Ve všech případech kompozitů obsahuje fotokatalyzátor vždy polymer a TiO₂. V případě čistého C₃N₄ je energie zakázaného pásu stanovena na 2,67 eV, což rovněž koresponduje s literaturou [18]. U kompozitů C₃N₄-TiO₂ je zřetelná viditelnost náběžové hrany i pro C₃N₄ materiál, ovšem koncentrace není dostatečná na stanovení hodnot energií zakázaného pásu obou materiálů v příslušných kompozitech. U

chitosanu nebylo možné stanovit příslušnou hodnotu, jelikož zde rovněž není přítomná odpovídající lineární část pro možnost odečtu. PANI z důvodů černé barvy, kdy jsou materiály měřeny proti bílému referenčnímu pozadí, nebylo možné touto technikou charakterizovat. Pro čisté biologické a organické polymery by bylo nutné použití dalších technik jako je například cyklická voltmetrie pro stanovení energetické mezery.



Obrázek 9: Graf pro stanovení hodnoty energie zakázaného pásu dle Tauc a jeho hodnota pro všechny kompozitní fotokatalyzátory, C₃N₄ a TiO₂

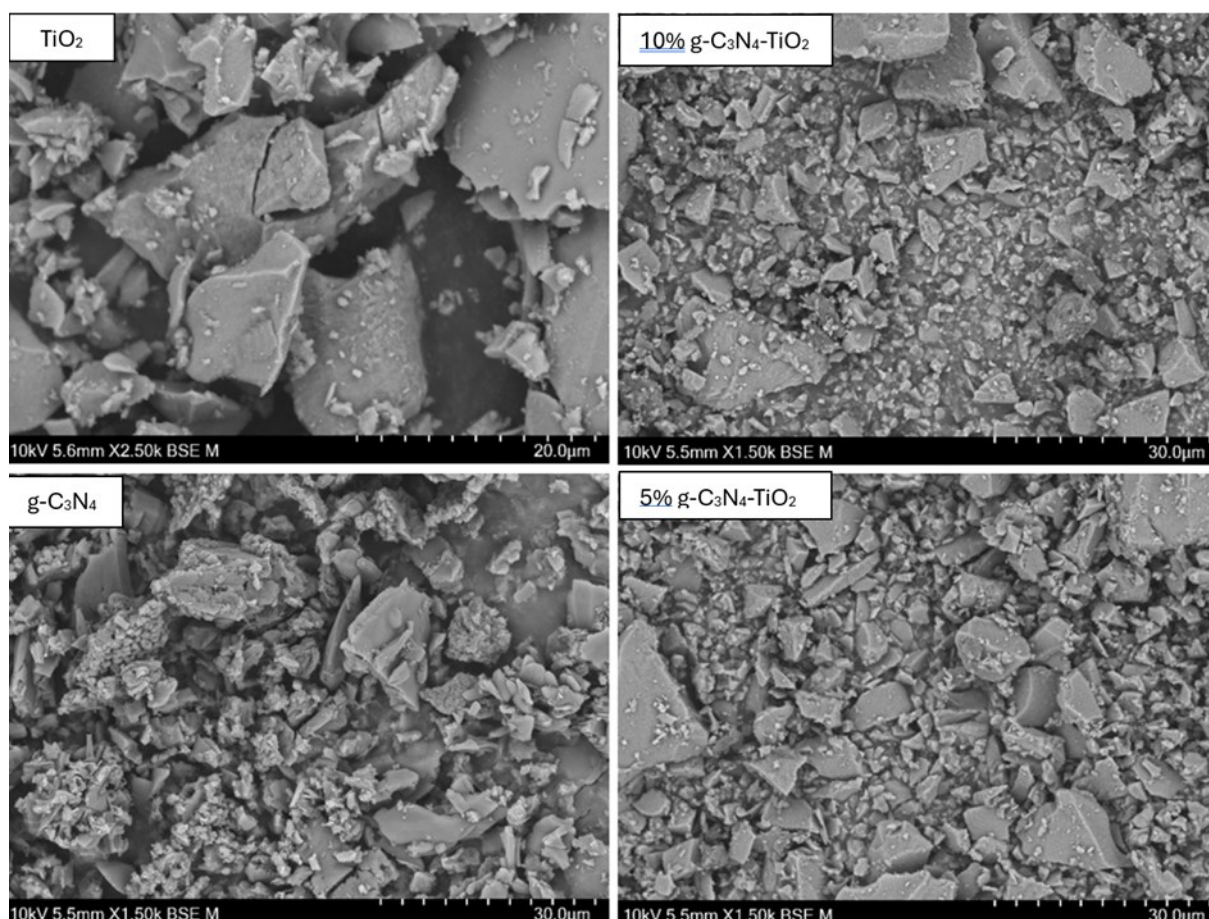
Tabulka 3: velikost zakázaného pásu jednotlivých fotokatalyzátorů

Materiál	BG (eV)
TiO ₂	2,99
C ₃ N ₄	2,67
1 % C ₃ N ₄ -TiO ₂	3,04
5 % C ₃ N ₄ -TiO ₂	3,01
10 % C ₃ N ₄ -TiO ₂	3,02
5 % PANI-TiO ₂	3,04
10 % PANI-TiO ₂	3,05
5 % CHIT-TiO ₂	3,03
10 % CHIT-TiO ₂	3,04

Na obrázcích 10-12 jsou detailní snímky z elektronového mikroskopu, znázorňující strukturu a morfologii jednotlivých kompozitů, porovnaných vždy s čistým oxidem titaničitým a čistým polymerem.

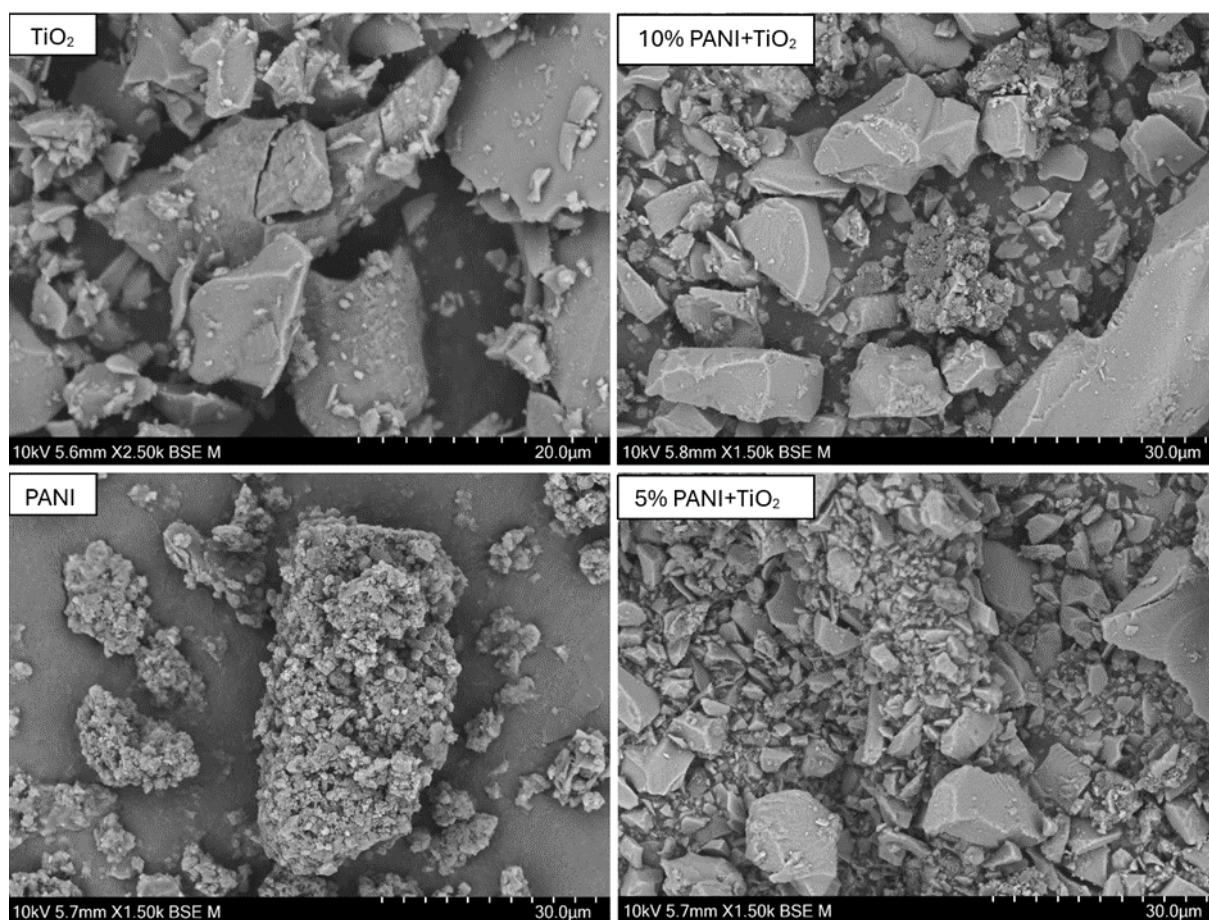
Na obrázku 10 z pohledu morfologické analýzy vykazuje TiO_2 kompaktní deskovité částice s ostrými hranami a relativně hladkým povrchem, na kterém se nachází jen omezené množství menších částic. Oproti tomu $\text{g-C}_3\text{N}_4$ má charakteristickou vločkovitou strukturu s menšími, vrstvenými částicemi, které připomínají uspořádání podobné grafitu.

U kompozitních vzorků dochází ke spojení těchto morfologických znaků. Při 10 % zastoupení $\text{g-C}_3\text{N}_4$ jsou menší vločky nanášeny na větší částice TiO_2 , což vytváří rozptýlenou a heterogenní strukturu. C_3N_4 částečně překrývá povrch TiO_2 , čímž vzniká dobře rozpoznatelný kompozit. Při nižší koncentraci $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (5 %) je pokrytí méně intenzivní – TiO_2 zůstává morfologicky dominantní, ale částice jsou lehce obaleny menším množstvím $\text{g-C}_3\text{N}_4$, přičemž distribuce je rovnoměrnější než u čistých materiálů. Obecně platí, že vyšší podíl $\text{g-C}_3\text{N}_4$ vede k výraznějšímu překrytí povrchu jemnými strukturami, což odráží rostoucí interakci mezi jednotlivými fázemi.



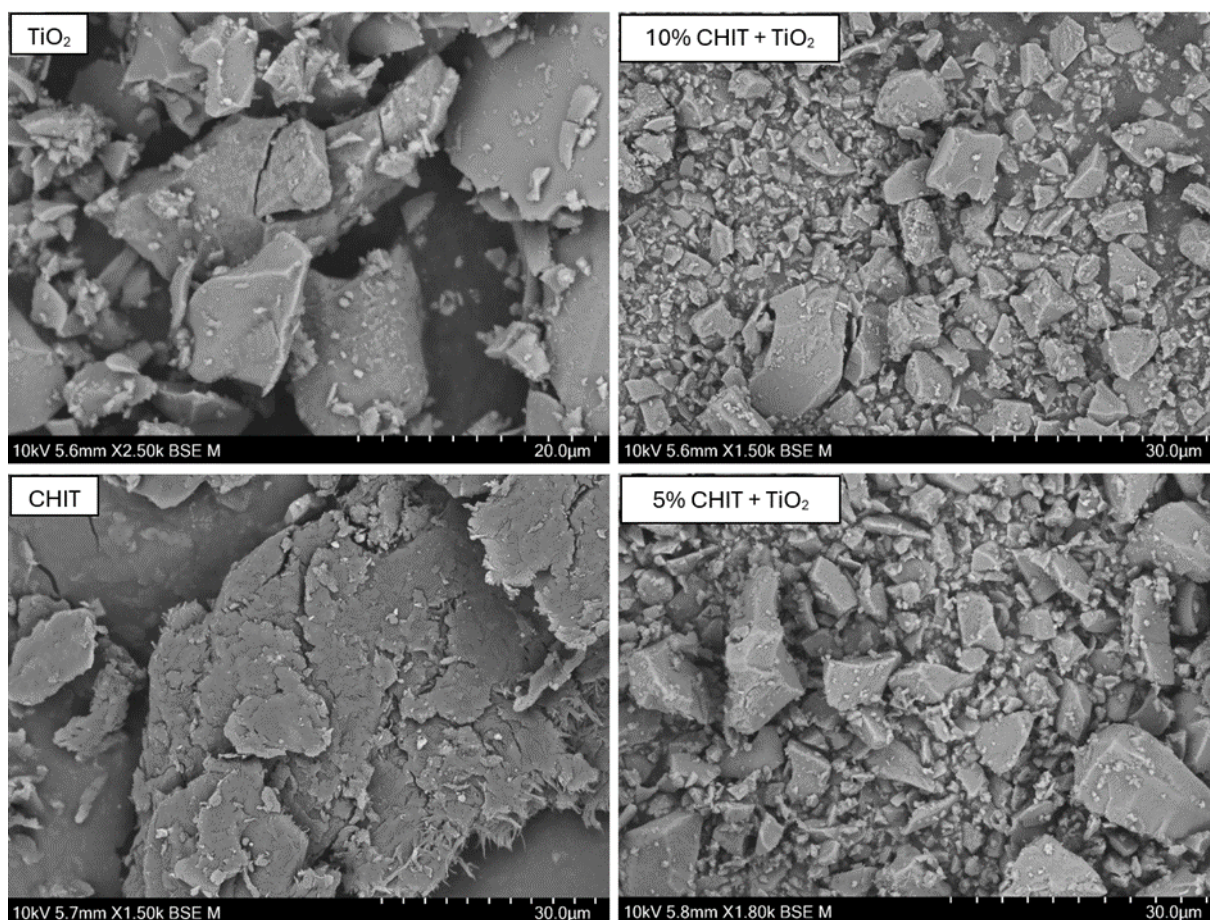
Obrázek 10: Struktura fotokatalyzátorů (TiO_2 , 5 % $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 , 10 % $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$) zobrazená pomocí elektronového mikroskopu.

Morfologická analýza čistého PANI ukazuje na přítomnost jemnozrnných částic, které mají tendenci vytvářet aglomeráty s homogenní a jemnou texturou. Typický je amorfní vzhled. V případě kompozitu 10 % PANI-TiO₂ jsou částice polymeru usazeny na povrchu větších částic TiO₂, čímž vzniká drsnější povrchová struktura. PANI zde tvoří jemný povlak nebo aglomeráty, které částečně pokrývají TiO₂ a propojují obě fáze. U 5 % PANI-TiO₂ je rozložení PANI rovnoměrnější, avšak s menším celkovým množstvím polymeru. Pokrytí povrchu TiO₂ je méně výrazné než u 10 % kompozitu – částice TiO₂ jsou mírně zdrsňeny, ale jejich povrch zůstává částečně odkrytý.



Obrázek 11: Struktura fotokatalyzátorů (TiO₂, 5 % PANI-TiO₂, 10 % PANI-TiO₂, PANI) zobrazená pomocí elektronového mikroskopu.

Z morfoloického hlediska vykazuje čistý chitosan nepravidelnou, hutnou a agregovanou strukturu s částečně vláknitou až vločkovitou texturou, bez výrazného krystalického uspořádání. Částice mají tendenci se slepovat do větších celků. U kompozitu 10 % CHIT-TiO₂ s 10 % obsahem chitosanu dochází k jemnější fragmentaci a chitosan tvoří tenkou vrstvu obklopující částice TiO₂, čímž vzniká heterogenní struktura s patrným zmenšením velikosti jednotlivých částic ve srovnání s čistým TiO₂. Materiál 5 % CHIT-TiO₂ s 5 % obsahem chitosanu je morfoloicky bližší čistému TiO₂, avšak s přítomností jemného povlaku nebo menších amorfních částic, které upravují povrchovou strukturu.



Obrázek 12: Struktura fotokatalyzátorů (TiO₂, 5 % CHIT-TiO₂, 10 % CHIT-TiO₂, CHIT) zobrazená pomocí elektronového mikroskopu.

3.2 Fotokatalytická produkce vodíku

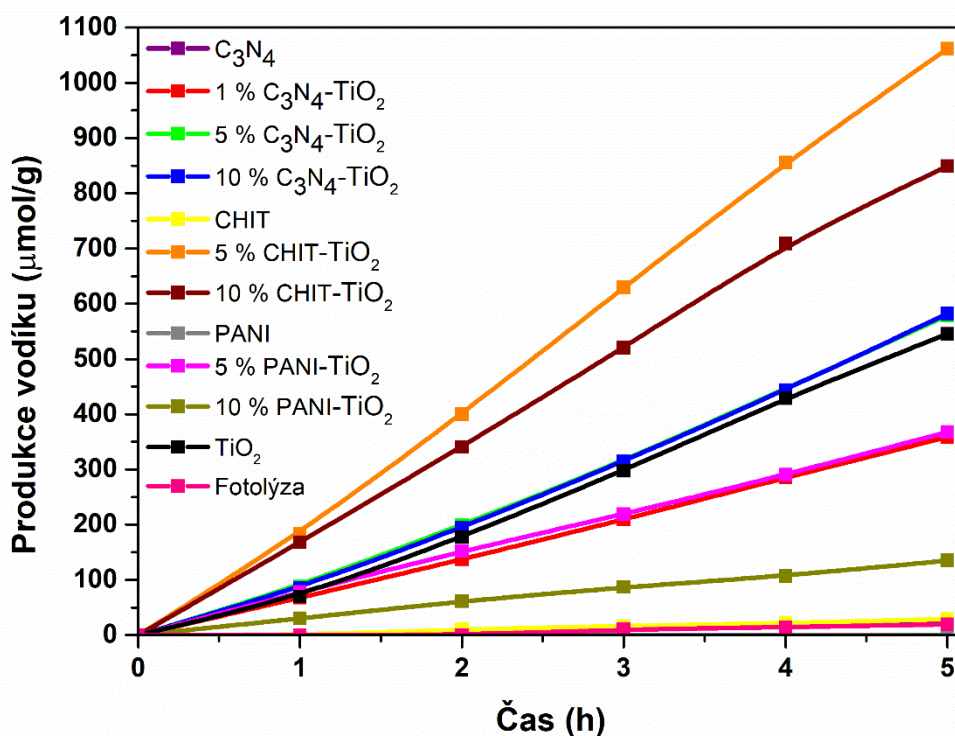
Graf na obrázku 13 znázorňuje produkci vodíku v závislosti na čase během fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu pomocí kompozitních fotokatalyzátorů, čistých polymerních látek a TiO_2 . Obrázek 14 znázorňuje srovnání množství vodíku (v $\mu\text{mol/g}$), které bylo vyprodukováno po 5 hodinách fotokatalytického testování jednotlivých kompozitních fotokatalyzátorů, čistých polymerních látek a TiO_2 . Byly porovnávány čisté látky (C_3N_4 , CHIT, PANI, TiO_2) a jejich kompozity s TiO_2 v různých hmotnostních poměrech (5 % $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$, 10 % $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$, 5 % CHIT- TiO_2 , 10 % CHIT- TiO_2). Obrázek rovněž ukazuje fotolýzu, tedy průběh reakce bez přítomnosti fotokatalyzátoru v reakční směsi.

Z obrázku 13 a 14 je evidentní, že všechny čisté polymerní materiály (C_3N_4 , CHIT, PANI) vykazují výrazně nižší aktivitu než jejich příslušné kompozitní fotokatalyzátory. Z polymerů má nejvyšší aktivitu čistý C_3N_4 a CHIT, které samy o sobě produkují vodík jen minimálně, srovnatelně s fotolýzou. Čistý PANI není fotokatalyticky aktivní a nedosahuje ani produkce vodíku fotolýzou.

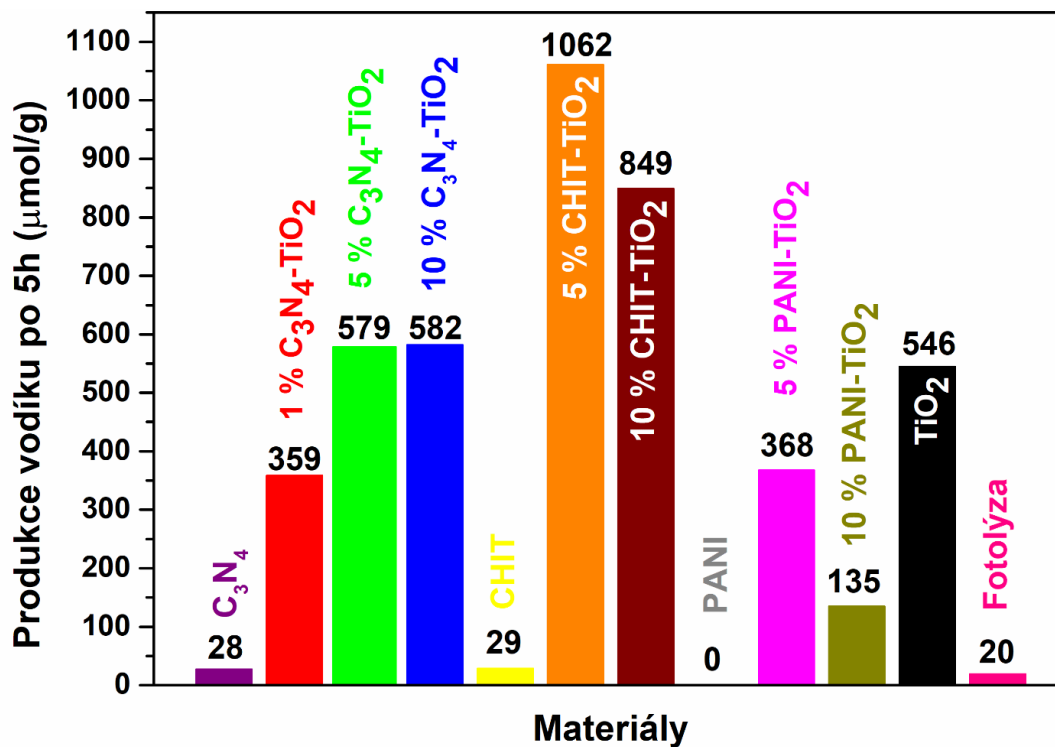
V případě využití kompozitů s anorganickým polymerem ve srovnání s TiO_2 (546 $\mu\text{mol/g}$) přinesla mírné zvýšení fotokatalytické produkce vodíku kombinace TiO_2 s g- C_3N_4 , kdy jak 5 % $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ tak 10 % $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ varianta vykazují hodnoty produkce vodíku okolo ~580 $\mu\text{mol/g}$. Naopak 1 % $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ vykazuje zhoršení fotokatalytické aktivity a snížení produkce vodíku na 359 $\mu\text{mol/g}$.

V případě využití organického polymeru v kompozitních fotokatalyzátorech ve srovnání s TiO_2 ani jedna z kombinací 5 % PANI- TiO_2 (368 $\mu\text{mol/g}$), 10 % PANI- TiO_2 (125 $\mu\text{mol/g}$) nevykazuje zlepšení vlastností oproti TiO_2 , ale zhoršení produkce vodíku. Snížení fotokatalytické aktivity v případě PANI může být pravděpodobně způsobeno schopností PANI nepropustit záření. [31]

Nejlepší výsledky vykazují kompozity s biopolymerem chitosanem – konkrétně 5 % CHIT- TiO_2 dosahuje nejvyšší produkce vodíku (1062 $\mu\text{mol/g}$) ze všech studovaných kompozitních fotokatalyzátorů, následovaný 10 % CHIT- TiO_2 s produkcí vodíku 849 $\mu\text{mol/g}$. Oba kompozitní fotokatalyzátory tedy vykazují výrazně vyšší produkci vodíku než všechny čisté polymery i TiO_2 . Konkrétně kombinace 5 % CHIT- TiO_2 dosahuje téměř dvojnásobného množství produkovaného vodíku oproti čistému TiO_2 .



Obrázek 13: Graf vývoje vodíku měřený v závislosti na čase pro kompozitní fotokatalyzátory a čisté TiO₂, C₃N₄, PANI, CHIT



Obrázek 14: Porovnání celkového množství vyprodukovaného vodíku po 5 hodinách reakce

3.3 Zhodnocení polymerních materiálů v kompozitních fotokatalyzátorech pro výrobu vodíku

Za účelem ekologické a ekonomicky dostupné výroby vodíku bylo vybráno několik polymerů s různým potenciálem pro modifikaci vlastností kompozitu. Experimentální část zahrnuje přípravu a charakterizaci těchto kompozitů, která probíhala pomocí XRD, Ramanovy spektroskopie, UV-Vis, SEM a samotné výroby vodíku ve fotoreaktoru.

Na základě XRD i Ramanovy spektroskopie byla potvrzena přítomnost anatasové fáze TiO_2 ve všech vzorcích a v případě XRD byly jemné změny ve velikosti krystalitu související s přípravou samotných kompozitních fotokatalyzátorů. Na základě Ramanovy spektroskopie bylo studováno množství kyslíkových defektů, ovšem mimo PANI- TiO_2 kompozitů nebyly znatelné výrazné rozdíly. 5 % PANI- TiO_2 pravděpodobně vykazoval nejnižší množství vakancí ze studovaných kompozitních fotokatalyzátorů a naopak 10 % PANI- TiO_2 vykazoval vyšší koncentraci kyslíkových defektů než TiO_2 a kompozitní fotokatalyzátory.

Zakázané pásy byly stanoveny pomocí DR UV-Vis spektroskopie, kdy čistý TiO_2 vykazoval hodnotu 2,99 eV a g- C_3N_4 2,67 eV. U všech kompozitních fotokatalyzátorů odpovídala hodnota energie zakázaného pásu dominantní přítomnosti oxidu titaničitého. U PANI a CHIT polymerů nebylo možné touto metodou charakterizovat a lze pro určení energetických hladin vyzkoušet metody – např. cyklickou voltometrii pro stanovení hladin HOMO/LUMO, nicméně protože tyto látky nejsou samy o sobě fotokatalyticky aktivní, není tato informace nezbytná.

SEM analýza odhalila výrazné rozdíly mezi morfologií čistých složek a jejich kompozitních forem. U vzorků obsahujících g- C_3N_4 bylo patrné pokrytí částic TiO_2 vločkovitým materiálem s vrstvenou strukturou, charakteristickou pro tento polymer, přičemž rozsah pokrytí rostl s koncentrací g- C_3N_4 . V případě PANI byly pozorovány shluky jemnozrnných a hrubších částic tvořících aglomeráty, které se usazovaly na povrchu TiO_2 kde vytvářely částečné povlaky – jejich množství opět narůstalo s koncentrací polymeru. Morfologie chitosanu odpovídala nepravidelné, hutné a agregované struktuře bez jasné krystalinity. U kompozitů s TiO_2 bylo možné pozorovat pokrytí povrchu jemnějšími vrstvami chitosanu, které vedly k celkově rovnoměrnějšímu rozložení částic a jemnější textuře kompozitu. Ze všech snímků je patrné, že došlo ke spojení materiálů na mikroskopické úrovni. Rovněž zvýšení obsahu polymeru vždy vede k vyšší heterogenitě materiálu.

V případě produkce vodíku u kompozitů s anorganickým polymerem C_3N_4 jeho použití vedlo pouze k mírnému zlepšení účinnosti 5 a 10 % C_3N_4 - TiO_2 (cca 580 $\mu\text{mol/g}$) oproti čistému TiO_2 (550 $\mu\text{mol/g}$), což naznačuje, že mohlo dojít k ne zcela ideálnímu spojení, přestože je C_3N_4 známý tvorbou heterostruktur s TiO_2 , které zvyšují separaci elektronů a děr [6]. Možným vysvětlením je nevhodná morfologie nebo nedostatečná struktura po jeho syntéze, kdy může mít velký vliv teplota a doba kalcinace melaminu na výslednou strukturu g- C_3N_4 a tím i jeho účinnost. Navíc C_3N_4 i přes užší hodnotu zakázaného pásu a možnost využití viditelného světla nevykazuje VB pás o dostatečně pozitivní hodnotě pro průběh všech redoxních procesů dané reakce, což bylo evidentní na nízké produkci vodíku u čistého g- C_3N_4 srovnatelné s fotolýzou. V budoucnu by bylo vhodné systematicky prozkoumat vliv těchto parametrů a optimalizovat množství polymeru v kompozitu v závislosti na typu reakce a způsobu ozáření.

V případě kompozitních fotokatalyzátorů s PANI nedošlo ke zvýšení produkce vodíku vlivem spojení příslušného polymeru s TiO_2 . Účinnost PANI se v kontextu fotokatalytické výroby vodíku ukazuje jako omezená, což může souviset s jeho elektrickou vodivostí, která sice zlepšuje přenos náboje, ale zároveň může vést ke zvýšené rekombinaci elektronů a děr, pokud není správně integrován do struktury TiO_2 . Pro efektivní fungování kompozitů s PANI je klíčové dosažení rovnoměrné a tenké vrstvy polymeru, která umožní efektivní separaci nosičů náboje a nezpůsobí stínění aktivního povrchu [31].

Samotné polymery PANI a CHIT nevykazovaly žádnou nebo téměř žádnou produkci vodíku, maximálně srovnatelnou s fotolýzou, což koresponduje s tím, že PANI a CHIT nejsou sami o sobě fotokatalyticky aktivní.

Nejvyšší produkce vodíku a tím téměř dvojnásobného zlepšení fotokatalytické aktivity oproti TiO_2 , bylo dosaženo pro kompozitní fotokatalyzátor 5 % CHIT- TiO_2 (1062 $\mu\text{mol/g}$), následovaného 10 % CHIT- TiO_2 (849 $\mu\text{mol/g}$) oproti čistému TiO_2 (550 $\mu\text{mol/g}$). Vysoká produkce vodíku u CHIT- TiO_2 kompozitů mohla být způsobena tím, že chitosan zlepšuje separaci částic katalyzátoru a povrchové vlastnosti. Navíc chitosan také zvyšuje stabilitu fotokatalytických nanomateriálů, zabraňuje jejich aglomeraci a přítomnost jeho hydroxylových skupin může rovněž ovlivnit fotokatalytickou aktivitu [13].

Jako logické pokračování této práce se jeví prozkoumání dalších kombinací katalyzátorů a polymerů, kdy by mohlo být dosaženo synergického účinku jak mezi polymerem a katalyzátorem, tak i mezi více polymery.

4 Závěr

Tato bakalářská práce se zaměřila na zhodnocení možností využití různých typů polymerů pro účely fotokatalytické výroby vodíku.

Teoretická část této práce se zaměřuje na principy fotokatalytických procesů, přičemž byl kladen důraz na roli zakázaného pásu/energetické hladiny HOMO a LUMO a mechanismus přenosu náboje mezi jednotlivými složkami materiálů. Podrobně byly zde popsány struktura a vlastnosti zástupců jednotlivých typů polymerů – anorganického grafitického nitridu uhlíku (g-C₃N₄), organického polyanilinu (PANI) a bioorganického chitosanu – a jejich potenciál pro tvorbu kompozitů s fotokatalytickými vlastnostmi. Dále byla věnována pozornost vlivu rozhraní mezi polymery a anorganickými komponenty na účinnost fotokatalýzy, zejména s ohledem na zlepšení separace náboje a prodloužení životnosti excitovaných stavů. Popsány byly i metody přípravy těchto materiálů a jejich morfologické vlastnosti. Teoretická část tak vytvořila základ pro návrh a hodnocení funkčních kompozitních systémů, které byly dále studovány v experimentální části práce.

V rámci experimentální části byly úspěšně připraveny a charakterizovány vlastnosti kompozitních fotokatalyzátorů na bázi anorganického polymeru (g-C₃N₄), přírodního biopolymeru (chitosan) a syntetického organického polymeru (polyanilin) s TiO₂.

Studium strukturních vlastností pomocí rentgenové difrakční analýzy odhalilo, že všechny kompozitní fotokatalyzátory (C₃N₄-TiO₂, PANI-TiO₂, CHIT-TiO₂) obsahují krystalicky dobře definovanou anatasovou formu TiO₂. Anatasová struktura TiO₂ byla potvrzena i Ramanovou spektroskopií, která byla navíc využita ke studiu množství kyslíkových vakancí z hlavního Ramanova pásu příslušející vibraci O-Ti-O. Studium množství kyslíkových vakancí odhalilo změnu pouze v případě PANI-TiO₂ kompozitních fotokatalyzátorů.

Stanovení pásu zakázaných energií nebo energetické mezery bylo hodnoceno pomocí difusně-reflexní spektroskopie. Všechny kompozitní fotokatalyzátory odpovídaly hodnotě energie zakázaného pásu přítomnosti oxidu titaničitého přibližně 3 eV, která zde byla dominantní.

Dále byl zhodnocen vliv polymerní složky na změnu povrchové struktury a morfologie kompozitních fotokatalyzátorů pomocí skenovací elektronové mikroskopie. U všech kompozitních fotokatalyzátorů vedlo spojení k celkově rovnoměrnějšímu rozložení částic a

jemnější textuře oproti čistým polymerům a TiO_2 . Ze všech snímků je patrné, že došlo ke spojení materiálů na mikroskopické úrovni. Rovněž zvýšení obsahu polymeru vždy vedlo k vyšší heterogenitě výsledného materiálu.

Nejvýraznější rozdíly ve vlastnostech kompozitních fotokatalyzátorů byly zaznamenány ve fotokatalytické aktivitě, produkci vodíku z fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu. Ke zvýšení produkce vodíku oproti všem čistým polymerům a TiO_2 došlo v případě kompozitů s anorganickým polymerem 5 % $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$, 10 % $\text{C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ a biopolymerem 5 % CHIT-TiO_2 , 10 % CHIT-TiO_2 . Kompozitní fotokatalyzátory s PANI vykazovaly spíše negativní efekt, pravděpodobně v důsledku absorpčního stínění a zhoršené dostupnosti TiO_2 .

Nejvyšší produkce vodíku byla dosažena u kompozitu 5 % CHIT-TiO_2 , který vyprodukoval 1062 $\mu\text{mol/g}$ vodíku během 5 hodin, čímž zlepšil výkon čistého TiO_2 téměř o dvojnásobek. Vyšší aktivita chitosanových kompozitů byla přisuzena schopnosti CHIT zlepšovat disperzi aktivních částic, stabilitu fotokatalyzátoru a napomáhat separaci nábojů.

V rámci bakalářské práce bylo úspěšnou přípravou kompozitních fotokatalyzátorů dokázáno, že vhodná volba a optimalizace polymerní složky může významně ovlivnit fotokatalytické vlastnosti kompozitních materiálů. Největší potenciál pro praktické využití ve fotokatalytické výrobě vodíku prokázaly kompozity s biopolymerem chitosanem, které nejen překonaly výkon běžně používaného TiO_2 , ale také jsou netoxické, ekologické, a jejich příprava je velice levná a jednoduchá.

Použitá literatura

- [1] SCHNEIDER, Jenny; BAHNEMANN, Detlef; YE, Jinhua; PUMA, Gianluca Li a DIONYSIOU, Dionysios D. (ed.). *Photocatalysis: fundamentals and perspectives*. RSC Energy and environment series. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2016. ISBN 978-1-78262-041-9.
- [2] RODUNER, Emil. Understanding catalysis. Online. *Chem. Soc. Rev.* 2014, roč. 43, č. 24, s. 8226-8239. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C4CS00210E>. [cit. 2025-06-23].
- [3] OSSILA. *Understanding HOMO and LUMO – Theory, Energy Levels and More* [online]. [cit. 2025-06-23]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/homo-lumo>
- [4] HAN, Changzhi; DONG, Peihua; TANG, Haoran; ZHENG, Peiyun; ZHANG, Chong et al. Realizing high hydrogen evolution activity under visible light using narrow band gap organic photocatalysts. Online. *Chemical Science*. 2021, roč. 12, č. 5, s. 1796-1802. ISSN 2041-6520. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0SC05866A>. [cit. 2025-06-23].
- [5] GOODENOUGH, John B. a PARK, Kyu-Sung. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. Online. *Journal of the American Chemical Society*. 2013, roč. 135, č. 4, s. 1167-1176. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja3091438>. [cit. 2025-06-23].
- [6] CAO, Shaowen; LOW, Jingxiang; YU, Jiaguo a JARONIEC, Mietek. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. Online. *Advanced Materials*. 2015, roč. 27, č. 13, s. 2150-2176. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>. [cit. 2025-06-23].
- [7] SCHLÖGL, Robert. Heterogeneous Catalysis. Online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015, roč. 54, č. 11, s. 3465-3520. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>. [cit. 2025-06-23].
- [8] BREDAS, Jean-Luc. Mind the gap!. Online. *Mater. Horiz.* 2014, roč. 1, č. 1, s. 17-19. ISSN 2051-6347. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C3MH00098B>. [cit. 2025-06-23].

- [9] LI, Jinyu; HOU, Yuxia; CUI, Cheng-Xing; ZHANG, Xiupeng; WANG, Ji-Chao et al. Porphyrin-based conjugated organic polymer with dual metal sites for highly active and selective visible-light-driven reduction of CO₂ to CO. Online. *Dalton Transactions*. 2022, roč. 51, č. 39, s. 15022-15030. ISSN 1477-9226. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D2DT02500K>. [cit. 2025-06-23].
- [10] YANG, Xiaogang a WANG, Dunwei. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. Online. *ACS Applied Energy Materials*. 2018, roč. 1, č. 12, s. 6657-6693. ISSN 2574-0962. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>. [cit. 2025-06-23].
- [11] GAO, Xiaomin; SHU, Chang; ZHANG, Chong; MA, Wenyan; REN, Shi-Bin et al. Substituent effect of conjugated microporous polymers on the photocatalytic hydrogen evolution activity. Online. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020, roč. 8, č. 5, s. 2404-2411. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C9TA13212K>. [cit. 2025-06-23].
- [12] BAI, Yang; WILBRAHAM, Liam; SLATER, Benjamin J.; ZWIJNENBURG, Martijn A.; SPRICK, Reiner Sebastian et al. Accelerated Discovery of Organic Polymer Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water through the Integration of Experiment and Theory. Online. *Journal of the American Chemical Society*. 2019, roč. 141, č. 22, s. 9063-9071. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03591>. [cit. 2025-06-23].
- [13] MOHD ADNAN, Mohd Azam; PHOON, Bao Lee a MUHD JULKAPLI, Nurhidayatullaili. Mitigation of pollutants by chitosan/metallic oxide photocatalyst: A review. Online. *Journal of Cleaner Production*. 2020, roč. 261. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121190>. [cit. 2025-06-23].
- [14] ZHAO, Chaocheng; YAN, Qingyun; WANG, Shuaijun; DONG, Pei a ZHANG, Liang. Regenerable g-C₃N₄–chitosan beads with enhanced photocatalytic activity and stability. Online. *RSC Advances*. 2018, roč. 8, č. 48, s. 27516-27524. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C8RA04293D>. [cit. 2025-06-23].
- [15] ZHANG, Guigang; LAN, Zhi-An a WANG, Xinchun. Conjugated Polymers: Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution. Online. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016,

roč. 55, č. 51, s. 15712-15727. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201607375>. [cit. 2025-06-23].

[16] MELINTE, Violeta; STROEA, Lenuta a CHIBAC-SCUTARU, Andreea L. Polymer Nanocomposites for Photocatalytic Applications. Online. *Catalysts*. 2019, roč. 9, č. 12. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal9120986>. [cit. 2025-06-23].

[17] ONG, Wee-Jun; TAN, Lling-Lling; NG, Yun Hau; YONG, Siek-Ting a CHAI, Siang-Piao. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? Online. *Chemical Reviews*. 2016, roč. 116, č. 12, s. 7159-7329. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>. [cit. 2025-06-23].

[18] CHANG, Fei; ZHANG, Jian; XIE, Yunchao; CHEN, Juan; LI, Chenlu et al. Fabrication, characterization, and photocatalytic performance of exfoliated g-C₃N₄-TiO₂ hybrids. Online. *Applied Surface Science*. 2014, roč. 311, s. 574-581. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.111>. [cit. 2025-06-23].

[19] CHOI, H a KANG, M. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂/TiO₂. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007, roč. 32, č. 16, s. 3841-3848. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.05.011>. [cit. 2025-06-23].

[20] BAURI, Jayanta a CHOUDHARY, Ram Bilash. FRET mechanism to enhance the quantum yield of the PCz/gC₃N₄ nanocomposite, an emissive material for OLED applications. Online. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023, roč. 25, č. 33, s. 22195-22210. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D3CP02637J>. [cit. 2025-06-23].

[21] YADAV, Ankita; KUMAR, Harish; SHARMA, Rahul a KUMARI, Rajni. Influence of polyaniline on the photocatalytic properties of metal nanocomposites: A review. Online. *Colloid and Interface Science Communications*. 2021, roč. 40. ISSN 22150382. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100339>. [cit. 2025-06-23].

[22] CUI, Zexin; YUAN, Rongfang; CHEN, Huilun; ZHOU, Beihai; ZHU, Boyun et al. Application of polyaniline-based photocatalyst in photocatalytic degradation of micropollutants

in water: A review. Online. *Journal of Water Process Engineering*. 2024, roč. 59. ISSN 22147144. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104900>. [cit. 2025-06-23].

[23] HE, Fang; CHEN, Gang; YU, Yaoguang; HAO, Sue; ZHOU, Yansong et al. Facile Approach to Synthesize g-PAN/g-C₃N₄ Composites with Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution Activity. Online. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014, roč. 6, č. 10, s. 7171-7179. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/am500198y>. [cit. 2025-06-23].

[24] DUBNOVÁ, Lada; ZVOLSKÁ, Magdalena; EDELMANNOVÁ, Miroslava; MATĚJOVÁ, Lenka; RELI, Martin et al. Photocatalytic decomposition of methanol-water solution over N-La/TiO₂ photocatalysts. Online. *Applied Surface Science*. 2019, roč. 469, s. 879-886. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.098>. [cit. 2025-06-23].

[25] FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N. a TRYK, Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. Online. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000, roč. 1, č. 1, s. 1-21. ISSN 13895567. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2). [cit. 2025-06-23].

[26] MEINHARDOVÁ, Vendula; DUBNOVÁ, Lada; DROBNÁ, Helena; MATĚJOVÁ, Lenka; KOČÍ, Kamila et al. Role of lamp type in conventional batch and micro-photoreactor for photocatalytic hydrogen production. Online. *Frontiers in Chemistry*. 2023, roč. 11. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1271410>. [cit. 2025-06-23].

[27] EL-DEEN, S. S.; HASHEM, A. M.; ABDEL GHANY, A. E.; INDRIS, S.; EHRENBERG, H. et al. Anatase TiO₂ nanoparticles for lithium-ion batteries. Online. *Ionics*. 2018, roč. 24, č. 10, s. 2925-2934. ISSN 0947-7047. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2425-y>. [cit. 2025-06-23].

[28] SAHOO, Satyaprakash; ARORA, A. K. a SRIDHARAN, V. Raman Line Shapes of Optical Phonons of Different Symmetries in Anatase TiO₂ Nanocrystals. Online. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, roč. 113, č. 39, s. 16927-16933. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp9046193>. [cit. 2025-06-23].

[29] Li Bassi, A., et al., *Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: the influence of size and stoichiometry*. *Journal of Applied Physics*, 2005. **98**(7): p. 074305.

[30] MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *The journal of physical chemistry letters*, 2018, 9.23: 6814-6817.

[31] FU, Yongqiang a JANCZAREK, Marcin. UV and Visible Light-Induced Photocatalytic Efficiency of Polyaniline/Titanium Dioxide Heterostructures. Online. *Molecules*. 2025, roč. 30, č. 1. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules30010023>. [cit. 2025-06-23].