

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**  
**FAKULTA STROJNÍ**

**Studijní program: N2301 Strojní inženýrství**

**Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Porézní částice jako plovoucí nosiče pro katalytické nanomateriály**

**Autor: Bc. Tomáš HERVERT**

**Vedoucí práce: Ing. Tomáš KOVÁŘÍK, Ph.D.**

**Akademický rok 2019/2020**

# ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš HERVERT**  
Osobní číslo: **S18N0046P**  
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**  
Téma práce: **Porézní částice jako nosiče pro katalytické nanomateriály.**  
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

### Zásady pro vypracování

1. Teoretická část
  - a) Porezní materiály
  - b) Katalytické nanomateriály
  - c) Porézní nosiče pro katalytické nanomateriály
2. Experimentální část
  - a) Vstupní suroviny a příprava materiálů
  - b) Charakterizace a interpretace dat
3. Zhodnocení výsledků
4. Závěr



Rozsah diplomové práce: **30-40 stran**  
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

Vladimír Hanykýř, Jaroslav Kutzendörfer: *Technologie keramiky*, 2008, ISBN: 978-80-86821-48-1

Tero Luukkonen et al. *Application of alkali-activated materials for waterand wastewater treatment: a review*. Rev Environ Sci Biotechnol (2019) 18:271-297

U.P.M. Ashik, Anchu Viswan, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi, *Chapter 3 – Nanomaterials as Catalysts, In Micro and Nano Technoligies, Applications of Nanomaterials*, Woodhead Publishing (2018) 45-82

Nilofar Asim et al. *Emerging sustainable solutions for depollution: Geopolymers*. Construction and Building Materials 199 (2019) 540-548

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Tomáš Kovařík, Ph.D.**  
NTC, Nové technologie – Výzkumné centrum


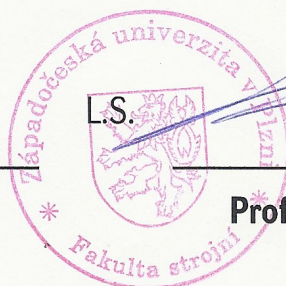
Konzultant diplomové práce: **Doc. Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.**  
Nové technologie – výzkumné centrum

Datum zadání diplomové práce: **5. října 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **24. května 2020**



**Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.**  
děkan



**Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE**  
vedoucí katedry

## **Prohlášení o autorství**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne: .....

.....  
podpis autora

## **Poděkování**

Za pomoc při vypracovávání této práce bych rád poděkoval jejímu vedoucímu panu Ing. Tomáši Kováříkovi, Ph.D., a konzultantovi panu doc. Ing. Tomáši Křenkovi, Ph.D. Paní Mgr. Jitce Štrofové, Ph.D., a katedře chemie FPE ZČU děkuji za provedení měření FTIR. Dále bych rád poděkoval pracovníkům oddělení CPB NTC za poskytnutí přístrojového zázemí a za pomoc při vyhodnocování jednotlivých analýz. V neposlední řadě patří velké poděkování mé rodině a blízkým za podporu během celého studia.

## ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	<b>Příjmení</b> Bc. Hervert	<b>Jméno</b> Tomáš		
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	3911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“			
<b>VEDOUCÍ PRÁCE</b>	<b>Příjmení (včetně titulů)</b> Ing. Kovářík, Ph.D.	<b>Jméno</b> Tomáš		
<b>PRACOVIŠTĚ</b>	ZČU - FST - KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	<b>Nehodící se škrtněte</b>	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Porézní částice jako plovoucí nosiče pro katalytické nanomateriály			

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2020
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	67	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	58	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b> <b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Cílem této práce je optimalizace podmínek přípravy plovoucích nosičů katalytických nanomateriálů pro degradaci organických sloučenin. Výsledné produkty jsou charakterizovány pomocí různých analytických metod. Po pokrytí porézních struktur fotokatalytickými nanočásticemi na bázi nanočástic uhlíku a sulfidu železnatého je pomocí UV spektrometrie měřena fotokatalytická aktivita a míra sorpce organických sloučenin na příkladu methylenové modři.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	Hlinitokřemičité materiály, porézní materiály, katalytické nanomateriály, fotokatalýza

## SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Bc. Hervert	Name Tomáš	
<b>FIELD OF STUDY</b>	3911T016 „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Kovářík, Ph.D.	Name Tomáš	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	Delete when not applicable
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Porous particles as floating supports for catalytic nanomaterials		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2020
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	67	<b>TEXT PART</b>	58	<b>GRAPHICAL PART</b>	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	The aim of this work is to optimize the conditions of the preparation of floating supports of catalytic nanomaterials for the degradation of organic compounds. The resulting products are characterized using various analytical methods. After coating the porous structures with photocatalytic nanoparticles based on carbon and iron sulfide nanoparticles, the photocatalytic activity and the sorption rate of organic compounds are measured by UV spectrometry on the example of methylene blue.
<b>KEY WORDS</b>	Aluminosilicate materials, porous materials, catalytic nanomaterials, photocatalysis

## Seznam použitých zkratek

ND - nanodiamant  
MM - methylenová modř  
DI voda - deionizovaná voda  
 $w$  - nejmenší rozměr póru [nm]  
PS - polystyren  
HPS - houževnatý polystyren  
ABS - akrylonitrilbutadienstyren  
PP - polypropylen  
PE - polyethylen  
PU - polyuretan  
PVC - polyvinylchlorid  
LDPE - nízkohustotní polyethylen  
HDPE - vysokohustotní polyethylen  
RPUF - pěna z pevného polyuretanu  
RIM - reaktivní vstřikování  
NMR - nukleární magnetická rezonance  
SEM - řádkovací elektronový mikroskop  
TEM - transmisní elektronový mikroskop  
HRTEM - transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením  
TCD - termokatalytický rozklad methanu  
SRM - parní reformování methanu  
XRF - rentgenová fluorescence  
TGA - termogravimetrická analýza  
FTIR - infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací  
 $\mu$ CT - mikropočítačová tomografie  
XRD - rentgenová difrakce  
DLS - dynamický rozptyl světla  
MK - metakaolin  
MK\_VS - metakaolin s podílem vysokopeční strusky  
KD - vodný roztok křemičitanu draselného (draselné vodní sklo)  
FS - hydrofilní amorfní pyrogenní oxid křemičitý  
LAL - laserová ablace v kapalném prostředí



## OBSAH

1. Úvod .....	1
2. Porézní materiály.....	2
2.1 Porozita .....	2
2.2 Rozdělení porézních materiálů .....	4
2.2.1 Porézní kovy .....	4
2.2.2 Polymerní pěny .....	7
2.2.3 Porézní keramika .....	10
2.2.4 Porézní hlinitokřemičité materiály.....	12
3. Katalytické nanomateriály.....	15
3.1 Kovové katalytické nanomateriály .....	16
3.2 Kvantové tečky.....	18
3.3 Uhlíkové katalytické nanomateriály.....	18
3.4 Aplikace katalytických nanomateriálů .....	21
3.4.1 Fotokatalýza .....	21
4. Porézní nosiče pro katalytické nanomateriály.....	23
4.1 Uhlíkové nosiče.....	23
4.2 Polymerní nosiče .....	24
4.3 Nosiče z oxidů kovů.....	25
4.4 Hlinitokřemičité materiály jako nosiče .....	26
5. Motivace experimentálního programu .....	28
6. Experimentální program.....	29
6.1 Materiály pro přípravu nosičů .....	29
6.2 Metody charakterizace nosičů.....	31
6.2.1 Měření viskozity hmot .....	31
6.2.2 Popis termických vlastností .....	33
6.2.3 Stanovení mechanických parametrů .....	34
6.2.4 Struktura a morfologie nosičů.....	37
6.3 Teplotní stabilizace nosičů .....	40
6.4 Strukturní analýza nosičů .....	41
6.5 Fotokatalytické nanočástice .....	43
6.5.1 Nanočástice sulfidu železnatého (FeS) .....	43
6.5.2 Nanodiamanty (ND).....	45
6.6 Měření degradace methylenové modři .....	47
6.7 Zhodnocení výsledků experimentálního programu.....	50
7. Závěr.....	52
8. Seznam použité literatury.....	53

## 1. Úvod

Klimatické změny a zhoršující se podmínky životního prostředí jsou v současné době globální témata ovlivňující kvalitu života lidí na celém světě. Environmentální problematika je úzce spojena s používanými technologiemi ve všech oblastech průmyslu. Zejména masivní využívání fosilních zdrojů energie a nízká recyklace materiálů, související se stále přibývajícím množstvím toxického odpadu, vedou k postupnému zhoršování kvality ovzduší i vodních zdrojů. Zhoršování kvality vody a její rostoucí nedostatek zvyšují význam vývoje nových efektivnějších metod čištění odpadních vod za účelem jejich opětovného využití.

Čištění vody pomocí porézních materiálů má velmi dlouhou tradici. Již v antickém Řecku jsou známy první pokusy vyčistit odpadní vodu přirozenými postupy, které se dnes opět dostávají do popředí, jako je například vsakování vody do porézních půd [1]. V dnešní době jsou porézní materiály běžnou součástí procesu používaného v čističkách odpadních vod. Nacházejí zde uplatnění v podobě biologických filtrů, na nichž se odstraňuje největší část organických látek. Biologické filtry jsou pokryty mikroorganismy, které na filtru vytvářejí slizovou vrstvu, na níž při dostatečném přístupu vzduchu probíhají rozkladné biochemické reakce [2]. Vývoj nových porézních materiálů navíc otevírá nové možnosti jejich použití v oblasti recyklace odpadních vod.

V posledních několika letech se zdá být pro potřeby čištění odpadních vod slibné nasazení fotokatalytických materiálů. Ukazuje se totiž, že fotokatalyzátory umožňují účinný rozklad nejrůznějších znečišťujících látek pouhým působením světelné energie. Rozvoj fotokatalýzy tedy může znamenat velmi důležitý milník v oblasti recyklace vody, neboť se jedná o levnou, účinnou, energeticky nenáročnou a ekologickou alternativu dnešním tradičním způsobům čištění vody.

Záměrem této diplomové práce je zkoumání možnosti přípravy porézních plovoucích struktur na bázi hlinitokřemičitých materiálů, které slouží jako nosiče fotokatalytických nanočástic. Experiment se skládá z přípravy několika typů nosičů, jejich analýzy pomocí nejrůznějších metod a výběru nejvhodnějších variant nosičů, u kterých následně proběhne jejich pokrytí fotokatalytickými nanočásticemi sulfidu železnatého (FeS) a nanodiamantu (ND). Závěrem experimentu je ověřování schopnosti čištění vody měřením degradace methylenové modři (MM) v roztoku deionizované vody. Cílem je vyhodnocení sorpčních vlastností nosičů a fotokatalytických vlastností nanočástic.

## 2. Porézní materiály

Porézní materiály jsou materiály obsahující ve své struktuře póry v podobě nejrůznějších důlků, kanálků a mezer. Ne však každý materiál obsahující strukturní defekty lze nazvat porézním materiálem, neboť u porézních materiálů je porozita obsažena záměrně za účelem dosažení požadovaných vlastností nebo jejich zlepšení [3]. Porézní materiály se hojně uplatňují v nejrůznějších aplikacích, jako jsou chromatografie, katalýza nebo separace, jsou využívány na výrobu senzorů, membrán atd. Široké uplatnění těchto materiálů je dáno jejich různorodými vlastnostmi, které jsou určeny především tvarem, velikostí, množstvím a také propojeností jednotlivých pórů [4].

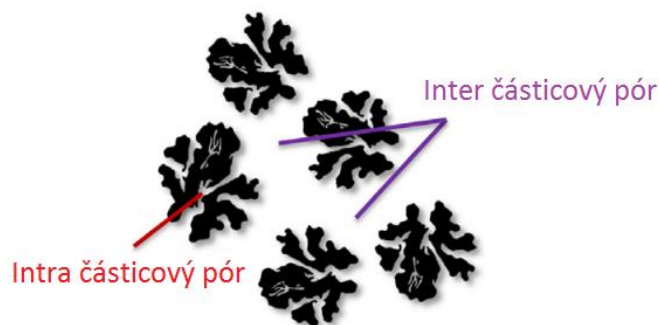
Porozita má základ v přírodních materiálech. Existuje celá řada přírodních porézních materiálů, ze kterých lze zmínit dřevo, houby, korály, pemzu nebo lávu. Vznikají činností živých organismů nebo jako důsledek geologických procesů. Jako důsledek geologických procesů vzniká například pemza, což je vlastně rychle ztuhlé sopečné magma, které v sobě po vyvření a rychlém utužení uzavře uvolněné bubliny vzduchu. Mnoho z přírodních porézních materiálů nachází využití v nejrůznějších průmyslových odvětvích, jako jsou stavebnictví, kosmetika, atd. [3].

### 2.1 Porozita

Již mnoho studií se v minulosti snažilo o klasifikaci jednotlivých druhů porozity. Jedno z možných rozdělení pórů z hlediska původu, struktury, velikosti a jejich propojení s okolím je podle Kaneka. Podle něho existují dvě základní kategorie pórů, a to inter- a intra- částicové, jak je schematicky popsáno na obrázku 1 [4].

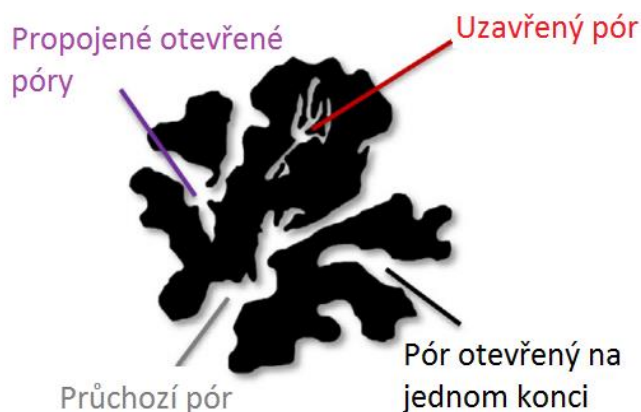
Intra-částicové póry lze navíc rozdělit na vnitřní a vnější póry, přičemž mezi typické porézní materiály obsahující vnitřní intra-částicové póry patří minerály zeolity. Zeolity jsou vodnaté křemičitany obsahující prostorovou vazbu ve struktuře a patří do oddělení tektosilikátů [5]. Jsou tvořeny Al-O a Si-O stavebními jednotkami ve tvaru čtyřstěnu, které svým vzájemným uspořádáním nevyplňují prostor dokonale a vznikají tak různě velké a vzájemně propojené dutinky. Tyto dutinky lze právě nazvat vnitřními intra-částicovými póry. Na druhé straně vnější intra-částicové póry vznikají při impregnaci matečného materiálu cizí látkou a jejím následným odstraněním nejrůznějšími způsoby (např. vylouhování). Tyto póry lze též vytvořit zavedením pěnicího činidla do materiálů (např. peroxidu vodíku) [6].

Inter-částicová porozita vzniká mezi jednotlivými částicemi jejich spojením agregací či aglomerací. V agregátech jsou částice volně a slabě vázány a lze je tudíž snadno oddělit. Naproti tomu aglomeráty jsou již soudržnější celky vzniklé stlačením, nebo zahříváním seskupení jednotlivých částic. Mezi těmito částicemi existují různé vazebné síly v podobě chemických vazeb, van der Waalsových sil, magnetických a elektrostatických sil a povrchového napětí. Díky tomu vznikají mezi částicemi při jejich spojování póry nejen o různé velikosti a tvaru, ale i o různé stabilitě, dané velikostí jednotlivých mezičásticových sil [6].



Obrázek 1: Schéma intra- a inter- částicové porozity [7]

Struktura pórů je ovlivněna především jejich původem. Otevřené póry vyúsťují na povrchu, čímž jsou přístupné molekulám a iontům z vnějšího prostředí. Pokud nedochází k dostatečnému vývoji plynů při tvorbě porézních materiálů, nebo nedochází k jejich dostatečnému zahřívání, dochází ke zhroucení některých částí pórů v povrchové vrstvě a vznikají tak uzavřené póry. Uzavřené póry nejsou propojeny s okolím a nemají tedy vliv na adsorpci, nebo propustnost molekul a iontů. Nicméně velmi významně ovlivňují mechanické vlastnosti a také hmotnost materiálu. Geometrická struktura jednotlivých pórů může nabývat nejrůznějších tvarů, a to například válcového (s jedním koncem uzavřeným, nebo s oběma konci otevřenými), kuželovitého, šterbinovitého, atd. Jednotlivé póry tvoří struktury vyšších řádů, které lze klasifikovat jako jedno-, dvou- a trojrozměrné póry [6]. Schéma struktury jednotlivých typů intra částicové porozity je uvedeno na obrázku 2.



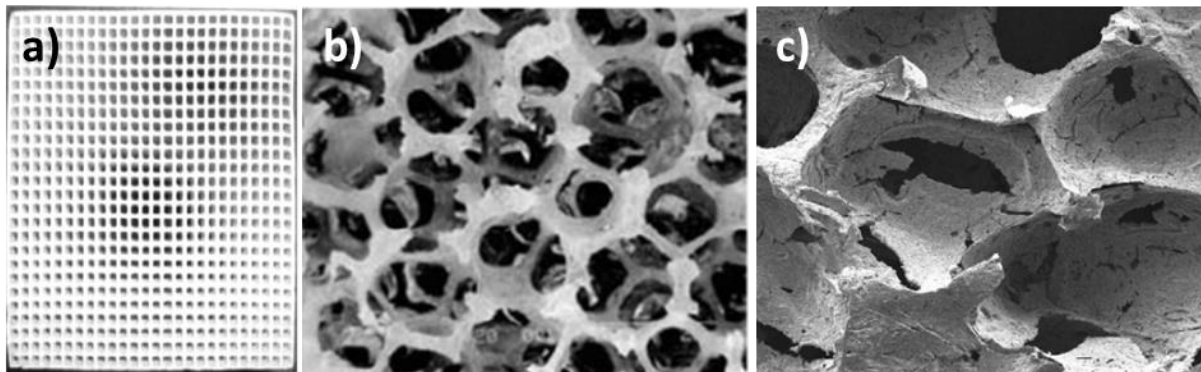
Obrázek 2: Schéma typů intra částicové porozity [7]

Z hlediska velikosti byly póry dříve rozděleny dle Russela na mikro- a makropóry [8]. IUPAC (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) následně stanovila rozdělení velikosti pórů dle jejich šířky (nejmenší rozměr póru -  $w$ ), neboť přesnější určení geometrie pórů je stále velmi složité a šířka pórů se zdá být dostačujícím parametrem pro určení jejich možné adsorpční schopnosti [6]. Póry jsou tedy rozděleny do tří kategorií a to na makropóry ( $w > 50$  nm), mezopóry ( $2$  nm  $< w < 50$  nm) a mikropóry ( $w < 2$  nm) [9]. Navíc, pokud se v materiálu nachází kombinace mikro- a mezoporozity, tak je souhrnně nazývána nanoporozitou, a pokud je materiál tvořen makro-, mezo- i mikropóry, jedná se o tzv. multiporézní materiál [10]. Toto rozdělení vychází ze schopnosti adsorpce  $N_2$  při teplotě 77 K pomocí různých mechanismů (např. vícevrstvá adsorpce a kapilární kondenzace) [6]. Pro analýzu malých pórů je vhodnější využití molekul He, díky jejich menší velikosti v porovnání s molekulami  $N_2$  [4].

## 2.2 Rozdělení porézních materiálů

Kromě velikosti obsažených pórů ve struktuře je dále možné porézní materiály rozdělit podle množství pórů ve struktuře. Dělí se tak na materiály s nízkou, střední a vysokou porozitou. Obecně lze říci, že materiály s nízkou a střední porozitou obsahují především uzavřené póry, které se chovají většinou jako nečistoty. U materiálů s vysokou porozitou lze rozlišit tři případy podle morfologie pórů a okolní pevné fáze, jejichž znázornění je na obrázku 3. V prvním případě (obrázek 3a) pevná fáze vytváří dvourozměrné polygonální pole, které odpovídajícím způsobem odděluje jednotlivé póry, přičemž na průřezu mají póry tvar trojúhelníku, čtyřúhelníku, nebo šestiúhelníku. Vzniká tak struktura přirovnatelná k plástvím medu (tzv. „honeycomb“ porozita). Ve druhém případě (obrázek 3b) pevná fáze vytváří trojrozměrné síťoví, čímž vzniká propojená otevřená porozita, a ve třetím případě (obrázek 3c) jsou pevnou fází odděleny póry ve tvaru koule, elipsoidu nebo mnohostěnu. Tato porozita se označuje jako bublinkovitá [3].

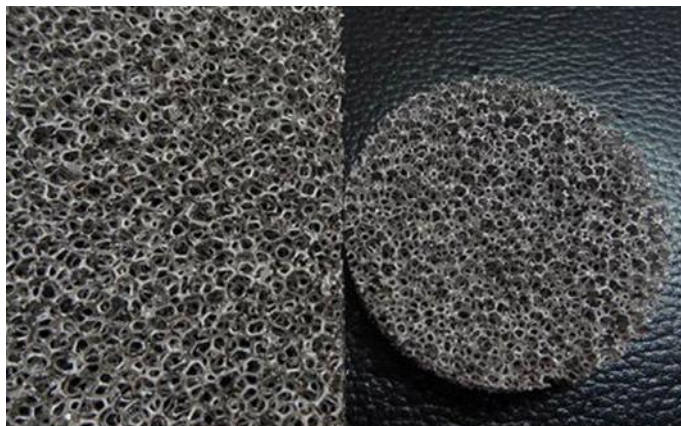
Dalším možným rozdělením porézních materiálů je dle materiálu matrice, kterou jsou tvořeny. Kromě přirozeně se vyskytujících porézních struktur existuje v dnešní době nepřehledné množství uměle připravovaných porézních materiálů. Patří mezi ně materiály kovové, polymerní, keramické atd. [3].



Obrázek 3: a) „honeycomb“ porozita [3], b) trojrozměrná síťovitá porozita [11],  
c) bublinkovitá porozita [3]

### 2.2.1 Porézní kovy

Porézní kovy jsou relativně novou skupinou materiálů, které spojují charakteristické vlastnosti kovů (svařitelnost, elektrická vodivost, tažnost atd.) spolu s dalšími užitečnými vlastnostmi typickými pro porézní materiály, jako jsou nízká objemová hustota, velký měrný povrch, dobrá propustnost a schopnost tlumení vibrací, pohlcování zvuku, elektromagnetického stínění atd. Díky tomu jsou porézní kovy stále více využívanými materiály. Ukázka porézního kovu v podobě niklové pěny je znázorněna na obrázku 4 [12].



Obrázek 4: Ukázka niklové pěny [13]

Existuje celá řada možných metod výroby porézních kovů, z nichž nejjednodušší je prášková metalurgie. První zmínky o této metodě se objevily začátkem 20. století a první patenty pro výrobu kovových filtrů tímto postupem sahají do 20. a 30. let 20. století. Jedná se o proces, při kterém dochází ke slinování prášku kovu za vysokých teplot. Jednotlivá zrna prášku se vzájemně spojují a prostory mezi nimi vytvářejí póry různého tvaru a velikosti v závislosti na tvaru jednotlivých zrn. Právě volbou zrnitosti prášků, tvaru zrn a výrobního postupu lze celý proces snadno korigovat za účelem dosažení požadovaných vlastností výsledného materiálu. Práškovou metalurgií tak lze dosáhnout porozity 1–98 %. Nejlépe kontrolovatelné je použití prášku s kulovitým tvarem zrn, proto při přípravě materiálu, u kterého je požadavek na obsah pórů o velkém poloměru a s velkou propustností, musí být zrna nepravidelných tvarů odstraněna. Nicméně prášky se zrny nepravidelných tvarů lze použít v kombinaci s porotvornými činidly, jako jsou  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  nebo methylcelulóza. Obdobou a zároveň vylepšením metody práškové metalurgie je slinování vláken. Vláknité porézní kovy mají totiž oproti práškovým vyšší propustnost a lepší mechanické vlastnosti, korozní odolnost a teplotní stabilitu [3,14].

Další hojně využívanou metodou výroby porézních kovů je lití. To probíhá obdobně jako u běžných odlitků, přičemž porozity se dosahuje různými způsoby. Jedním z nich je metoda lití na spalitelný model, kdy jsou póry ve spalitelné pění vyplněny žáruvzdorným materiálem, ze kterého se po spálení pěny vytvoří houbovitý model. Do tohoto modelu se následně odlévá kov a model se rozpustí v rozpouštědle. Metodou obdobnou spalitelnému modelu je použití granulátu ze žáruvzdorného materiálu, který se nasype do lící formy před odlitím, nebo přímo do taveniny. Granulát se po utužení kovu opět odstraní chemickým rozpouštědlem. Další možností výroby porézních kovů je přidání pěnícího činidla do taveniny. Jedná se o jednoduchý způsob dosažení porozity, nicméně proces je obtížně kontrolovatelný. Vzniká při něm nerovnoměrná porozita, často obsahující velké kulovité póry, a problémem mohou být také samotné plyny vznikající rozkladem pěnícího činidla, neboť mohou negativně ovlivnit výsledné mechanické vlastnosti materiálu. [15]

V dnešní době nachází stále větší uplatnění při přípravě porézních kovů metoda depozice. Depozice spočívá v nanášení atomárního kovu na polymerní pěnu obsahující otevřenou porozitu a následném odstranění pěny a slinování. Touto metodou vzniká vysoce porézní materiál obsahující otevřenou síťovitou porozitu. Oproti ostatním porézním kovům vyniká velmi nízkou hustotou, velkým měrným povrchem a propojeností jednotlivých pórů, což samozřejmě vede naopak k velmi nízké pevnosti tohoto materiálu [3].

Porézní kovy vykazují mimořádné fyzikální vlastnosti, díky nimž nabízejí široké možnosti uplatnění. Mohou třeba sloužit jako lehké konstrukční materiály s dobrou tržnou délkou,



tuhostí, tažností a zpracovatelností a díky tomu jsou hojně využívány v automobilovém průmyslu, leteckém průmyslu atd. Například u automobilů se jako výplně ke snížení hmotnosti používají Al pěny. U letadel se používají rovněž Al pěny jako podpora vnější skořepiny křídel. V konstrukcích letadel a raket mohou porézní kovy též sloužit jako lehké a podpůrné díly pro přenos tepla. Jako materiály pro výrobu nosných konstrukcí se používají jak kovy s uzavřenou porozitou, tak kovy s porozitou otevřenou, které mohou navíc plnit i další funkce [3].

Porézní kovy jsou rovněž dobrými zvukovými izolátory a oproti jiným používaným zvukovým izolátorům mají navíc i další důležité vlastnosti. Například oproti skelné vatě, která při navlhnutí ztrácí izolační vlastnosti, nebo porézní keramice, při jejímž použití se musí počítat s nízkou rázovou pevností, jsou porézní kovy stabilní při změnách vnějšího prostředí a vykazují i vhodné mechanické vlastnosti. Proto se jich hojně využívá jako zvukových izolátorů v letadlech, automobilech, nebo také v budovách, kde kromě izolace mohou navíc sloužit k dekorativním účelům [16].

Jednou z dalších možných aplikací kovů s otevřenou porozitou je filtrace a separace. Různé typy filtrů jsou znázorněny na obrázku 5. Zachycováním pevných částic v porézní struktuře kovů totiž může probíhat čištění kapalných a plyných médií. Tvary kovových filtrů mohou být různé, běžně se může jednat o trubice, panely, plechy atd. Průmyslové využití kovových filtrů je velmi široké, lze zmínit například filtraci roztaveného Na v hydrometalurgických procesech výroby Ta pomocí Ni pěny, dále použití Ti pěny pro filtraci roztoků  $Zn_2SO_4$  při výrobě Zn, nebo pěny z nerezové oceli využívané k čištění pecí v ocelárnách. Z hlediska filtrace plynů je velmi významné využití porézních kovů jako filtrů výfukových plynů v automobilech, tedy v tzv. filtrech pevných částic. Zde se porézní kovy uplatňují především v podobě slitiny Ni-Cr-Al. Hlavní výhodou použití slitiny Ni-Cr-Al ve filtrech pevných částic je její výrazně vyšší tepelná vodivost oproti běžně používané keramice, díky níž dochází k lepšímu odvodu tepla, a tak nižšímu tepelnému namáhání zbylých částí filtru a výfuku [3].



Obrázek 5: Ukázka porézních kovových filtrů [17]

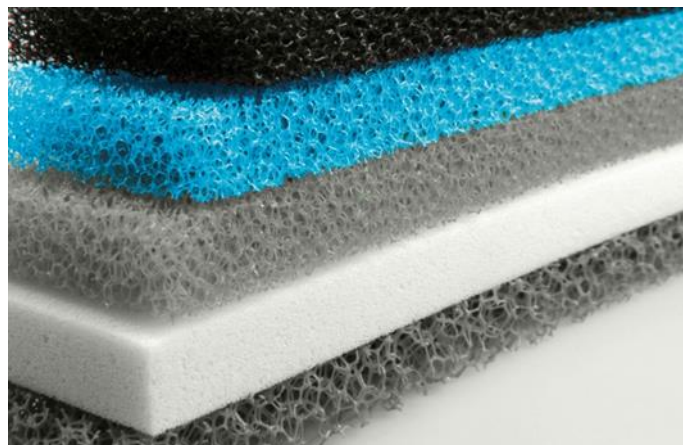
Díky velmi dobré tepelné vodivosti mohou kovové pěny sloužit také jako tepelné výměníky. Pro tento účel se nejvíce používají Al a Cu pěny, neboť vykazují vynikající vlastnosti jako ohřivače proudícího vzduchu, nebo jako odporové ohřivače vody. Na obrázku 6 je znázorněn tepelný výměník z Al pěny. Kovové pěny s otevřenou porozitou se mohou použít v nízkoteplotních tepelných výměnících, v tepelných štítech letadel, chladičích motorů, atd. [3].



Obrázek 6: Ukázka tepelného výměníku z hliníkové pěny [18]

### 2.2.2 Polymerní pěny

Polymerní pěny jsou porézní materiály, které lze vyrobit takřka ze všech druhů plastů. Ukázka několika druhů polymerních pěn je na obrázku 7. Mezi jejich základní charakteristiky patří nízká tepelná vodivost, dobré tlumivé vlastnosti, výborná schopnost zvukové izolace a velká tržná délka. Tržná délka udává poměr pevnosti materiálu a jeho hustoty. Zatímco polymerní pěny mají v porovnání s kovovými a keramickými porézními materiály nízkou pevnost, tržnou délku mají při dané porozitě několikanásobně vyšší. Díky tomu mohou například pryskyřičné pěny sloužit jako výplň trupů lodí a ponorek zatěžovaných vysokým tlakem vodního sloupce. Dále polymerní pěny vynikají velmi nízkou hustotou, která je dána nízkou hustotou samotných polymerů, z nichž jsou pěny tvořeny, což ve spojení s porozitou dělá z polymerních pěn materiál s nejmenší hustotou ze všech porézních materiálů vůbec [3].



Obrázek 7: Ukázka polymerních pěn [19]

Výroba polymerních pěn sestává z dvou hlavních kroků, a to z míchání a lití. Porozita je vytvářena při procesu lití, které může být provedeno vytlačováním, vstřikováním, reaktivním vstřikováním, rotačním napěňováním nebo vyfukováním. Zařízení používaná pro jejich výrobu jsou obdobná těm využívaným pro výrobu běžných plastů a obecně se jedná o relativně jednoduché způsoby v porovnání s přípravou porézní keramiky nebo kovů [3].

Napěňování může probíhat několika způsoby, a to fyzikálním, chemickým nebo mechanickým. Vznik a růst pórů jsou dány uvolňováním plynů z polymerního roztoku

a mohou být regulovány přidáním dalších plynů nebo porotvorného činidla do polymerní směsi. Dále je může ovlivňovat měnící se teplota a tlak v průběhu procesu. Tuhnutí termoplastů je čistě fyzikální proces, kdy postupným tuhnutím taveniny dochází ke zvyšování její viskozity. Rychlost tuhnutí je dána použitým chladícím médiem (vzduch, voda atd.), množstvím rozpuštěného plynu v tavenině a obsahem a typem porotvorného činidla. Z porotvorných činidel (nadouval) používaných pro výrobu polymerních pěn lze zmínit například freony či pentan pro způsob fyzikálního napěňování a azidy či  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  pro způsob chemického napěňování. U napěňování pěn z reaktoplastů dochází současně k tvorbě pěny a polykondenzační reakci. S postupující polykondenzací dochází k zesíťování polymerního řetězce a během toho se zvyšuje viskozita taveniny až do úplného utuhnutí a ukončení polymerizace. Zvýšením teploty ohřevu a přidáním katalyzátorů lze zvýšit stupeň zesíťování polymerní struktury a tím i rychlost tuhnutí pěny [20].

Výroba polymerních pěn vytlačováním je jednou z hlavních metod jejich přípravy a její velkou výhodou je, že se může jednat o kontinuální proces. Používá se jí pro výrobu deskových, trubkových a tyčových izolací, membrán, kabelových izolací atd. Hlavním zařízením je vytlačovací stroj a proces výroby zahrnuje míchání, vlastní vytlačování a formování za studena. Během procesu plast a porotvorné činidlo procházejí postupy plastifikace a míchání a dochází buď k rozkladu činidla (chemické napěňování), zplynování činidla (fyzikální napěňování), nebo k tlakovému vstřikování s inertním plynem (mechanické napěňování). Mechanická hlava stroje přitom vyvíjí dostatečný tlak, aby se zabránilo pění v blízkosti otvoru pro vytlačování. Po vytlačení do formy dojde k napěnění polymerní pěny a formování výsledných produktů probíhá zastudena [20].

Vstřikování je vysoce produktivní způsob výroby pěn z PS (obrázek 8), ABS, PP, PE atd. Tato metoda je vhodná pro přípravu výrobků složitých tvarů a výrobků s vysokým požadavkem na rozměrovou přesnost. Používá se jí zejména na výrobu tepelných a zvukových izolantů. Zařízením pro výrobu vstřikováním je vstřikovací lis a vstřikování může probíhat za nízkého nebo vysokého tlaku. Faktory ovlivňující průběh procesu jsou vlastnosti výchozího materiálu, konstrukce vstřikovacího zařízení a požadavky na výsledný produkt. V procesu dochází nejprve k plnění zásobníku stroje výchozím materiálem a jeho následnému ohřátí a roztavení. Po promíchání směsi probíhá její vstřikování do formy velkou rychlostí za vysokého tlaku. Náhlým poklesem tlaku dochází v tavenině k vývoji velkého množství plynových bublin a jejich expanzi. Po ochlazení a ztuhnutí tak vzniká plastová pěna [20].



Obrázek 8: Ukázka polystyrenové pěny [21]

Reaktivní vstřikování (RIM) je relativně nový způsob výroby strukturálních, nejčastěji PU pěn. Při tomto procesu dochází k mísení vysoce reaktivních tekutých plastů za vysokého tlaku a následnému vstříknutí této směsi do formy, kde probíhá její polymerace a napěnění

s postupným utužením. RIM má široké uplatnění díky své jednoduchosti, nízké ceně a nízké časové náročnosti a používá se pro výrobu automobilových součástí, zvukových zařízení, skříní počítačů atd. RIM je kombinací chemických procesů a vstřikování, přičemž oproti samotnému vstřikování je RIM méně energeticky náročné a používá se při něm nižších tlaků [20].

Rotační napěňování je velmi levný a jednoduchý způsob výroby jednovrstevných polymerních pěn, avšak také poměrně časově náročný. Nejprve je ve formě upevněn výchozí materiál a poté se forma umístí do pece, kde je rotačně zahřívána. Roztavený polymer proudí ke stěnám formy a současným rozkladem porotvorného činidla dochází k napěňování polymeru. Nakonec dojde k utužení finálního produktu a odstranění formy. Nejčastěji se rotační napěňování používá pro výrobu PE pěn [3].

Metoda vyfukování je vhodná pro přípravu produktů, pro které je typický perleťový lesk, vysoká bělost, oddělené bubliny ve struktuře a dobré izolační a tlumicí vlastnosti. Proces je obdobný jako při přípravě běžných plastů a zahrnuje předběžné tvarování vytlačováním nebo vstřikováním, zahřívání a napěňování ve formě za současného vyfukování stlačeným vzduchem s následným ochlazením a odstraněním formy. Z výchozích materiálů se používá nejčastěji PVC, LDPE, HDPE, PS atd. a pěnicí činidla používaná při vyfukování jsou endotermického typu s nukleačním účinkem [3].

Nízká hmotnost, velká tržná délka, dobré izolační vlastnosti, jak zvukové, tak tepelné, a výborné schopnosti absorpce nárazové energie jsou hlavní přednosti polymerních pěn z hlediska jejich aplikací. Jedním z hlavních využití polymerních pěn s uzavřenou porozitou je tepelná izolace. Nízký podíl pevné fáze a uzavřená porozita obsahující malé póry jsou faktory, které zajišťují velmi nízký tepelný tok. V podmínkách vakua mají polymerní pěny s uzavřenou porozitou dokonce vůbec nejnižší tepelnou vodivost ze všech tradičních izolantů. Využívá se jich tedy hojně ve stavebnictví pro izolaci budov, kde se uplatňují převážně PU a PS pěny. Dále polymerní pěny slouží jako izolanty v nejrůznějších chladicích zařízeních a potrubních topných sítích, kde se jedná například o pěny z pevného polyuretanu (RPUF) [3].

Další významnou oblastí je použití polymerních pěn jako ochranného obalového materiálu, což je důležité především při přepravě přesných nástrojů, křehkých materiálů a uměleckých předmětů. Takovéto obaly musejí mít především schopnost absorbovat energii při nárazu a dále chránit zabalené předměty před účinky okolního prostředí (teplota, vlhkost atd.). K těmto účelům se používají zejména PE pěnové folie, PU pěny (obrázek 9) a PS pěny [22].



Obrázek 9: Polyuretanová pěna [23]

PU pěny vykazují rovněž také dobré adsorpční, separační a filtrační schopnosti. Proto je lze využít jako filtry v analytické chemii, nebo filtry k zachytávání organických znečišťujících látek (např. pesticidy, polychlorované bifenyly a bifenolické polymery) ze vzduchu a vody [24].



### 2.2.3 Porézní keramika

Historie výroby porézní keramiky započala v 70. letech 20. století. Jedná se o struktury složené z pevné fáze tvořené keramickým žáruvzdorným materiálem a mnoha vzduchových pórů, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí několika angstromů až po několik milimetrů [3]. Pro výrobu porézní keramiky se využívají křemičitany, hlinitokřemičitany, křemelina, karbon, karbid křemíku, korund a cordierit [25]. Porézní keramika (obrázek 10) se obecně vyznačuje nízkou objemovou hustotou a tepelnou vodivostí a různou schopností propouštění tekutin, která se odvíjí od podílu otevřené porozity ve struktuře. Jedná se o materiál s velmi dobrou korozní odolností a mechanickými vlastnostmi. Porozita u těchto materiálů tvoří 20–95 % struktury a jejich teplotní stabilita dosahuje až 1600 °C [26].

Porézní keramiku lze rozdělit na dvě hlavní kategorie, a to na keramiku obsahující „honeycomb“ porozitu a na keramickou pěnu. Keramická pěna může obsahovat dvě možné struktury porozity, otevřenou a uzavřenou. Pěna s otevřenou porozitou je tvořena vzájemně propojenými póry a pevná fáze zde tvoří v podstatě pouze vzpěry porézního síťoví. U typu s uzavřenou porozitou jsou naopak jednotlivé póry odděleny stěnami pevné fáze. U některých keramických pěn se mohou v určitých podílech vyskytovat oba typy porozity [26].



Obrázek 10: Ukázka porézní keramiky [27]

Porézní keramika „honeycomb“ se vyrábí zejména metodou vytlačování. Keramická pěna se naproti tomu připravuje slinováním, napěňováním pomocí porotvorných činidel, nebo sol-gel procesem. V poslední době se navíc vyvíjejí nové metody přípravy keramický pěn, jako jsou například lyofilizace nebo samorozvíjející se vysokoteplotní syntéza [26].

Princip výroby porézní keramiky slinováním je obdobný výrobě porézních kovů touto metodou. Jedná se o metodu využívající slinování keramických práškových agregátů za vysokých teplot, přičemž využití prášku o obdobné velikosti zrn je výhodnější. Při slinování mohou být ke keramickým práškům přidávána rovněž různá aditiva reagující s práškem v pevném stavu, mající podobnou hodnotu koeficientu teplotní roztažnosti a schopná reagovat s práškem v kapalně fázi za vyšších teplot [28]. Například porézní hlinitá keramika se může připravit rozemletím hrubých částic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s jemnějším práškem  $\text{SiO}_2$  a jejich následným slinováním za vzniku mullitu. Obecně lze říci, že slinováním prášků o velké velikosti zrn se získá porozita obsahující velké póry, zatímco slinováním jemnějších prášků vznikne naopak porézní struktura o vyšší distribuci jednotlivých pórů. Tato metoda je

vhodná pro vytvoření porozity o velikosti pórů větší než 50 nm a lze pomocí ní dosáhnout porozity v rozmezí 20–30 % celkového objemu [3].

Další možností přípravy porézních pěn je použití porotvorných činidel. Těkavá nebo hořlavá porotvorná činidla se přidávají do keramického prášku, nebo suspenze. Přidáním těchto činidel dochází jejich hořením, popřípadě těkáním za zvýšené teploty k vývoji plynů ( $N_2$ ,  $CO_2$  atd.), které způsobují vznik bublin v keramickém prášku, nebo suspenzi. Po slinutí keramického prášku nebo utuhnutí keramické suspenze tyto bubliny vytvoří póry. Takto lze připravit výrobky složitých tvarů a o různé struktuře pórů. Tento proces je obdobný přípravě tradiční keramiky, přičemž rozhodující roli při vzniku porézní pěny hraje druh a množství porotvorného činidla, kterým může být například škrob, sloužící zároveň jako pojivo [3].

Přidáním porotvorného činidla do keramické suspenze lze připravit třeba porézní mullit, kdy se smíchá prášek mullitu a Fe s činidlem v podobě ethylsilikátu a následně proběhne slinování této směsi v oxidační atmosféře. Ethylsilikátové pojivo začne za vyšších teplot uvolňovat  $C_2H_5OH$  a  $H_2O$ , jejichž následným vypařováním dochází k tvorbě pórů. Obsah takto vzniklých pórů ve struktuře může dosáhnout 35–40 % celkového objemu [3]. Dalším obdobným procesem je příprava pěn za použití  $CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  a  $H_2O_2$  jako porotvorných činidel. Při žhání směsi keramických prášků a zmíněných činidel při teplotě 900–1100 °C v oxidační atmosféře a za zvýšeného tlaku dochází ke spojování jednotlivých zrn prášku a uvolňující se plyn z porotvorných činidel vytváří při chladnutí ve struktuře póry. Keramické pěny mohou také vznikat současným napěňováním hydrofilních polyurethanových plastů a keramické suspenze [3].

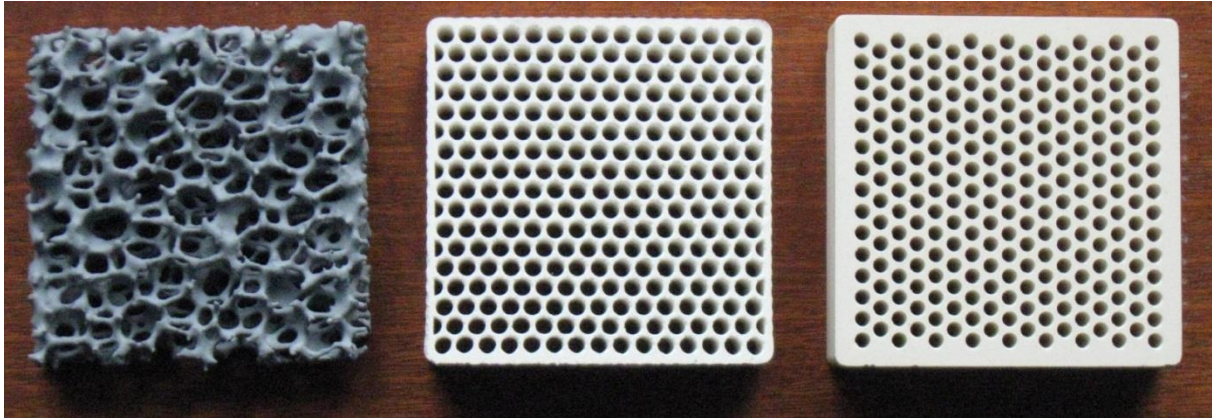
Hojně využívanou metodou výroby porézní keramiky je též sol-gel proces, kterým se nejčastěji připravují mezoporézní skla a mikroporézní keramické membrány s obsahem pórů o velikosti v řádu nanometrů. Touto metodou vzniká porézní struktura o vysoké uspořádanosti. Základní postup metody sol-gel sestává z několika kroků. Nejprve se hydrolýzou alkoxidů (tj. alkoholů, u kterých je atom vodíku ve skupině nahrazen atomem kovu – Si, Al, Zr atd.) získají oxidy kovů (tzv. sol) a dále se polykondenzací nanočástic kovových oxidů vytvoří amorfní gel (tzv. gel). Následným sušením gelu za vysokých teplot dochází k rozkladu obsažených organických látek, čímž dochází k uvolňování plynů, které zapříčiní vznik pórů ve vznikajícím keramickém materiálu. Metodou sol-gel se připravuje řada keramických systémů zahrnujících koloidní  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , nebo  $ZrO_2$  [29].

Při výrobě porézní keramiky se často používají i nejrůznější aditiva. Z nich lze zmínit například živec, který slouží ke zvýšení pevnosti výsledné struktury, vodní sklo, které rovněž po vysušení zvýší pevnost a zároveň může být pojivem, nebo NaF, který kromě zvýšení pevnosti je navíc schopen redukovat objemové změny při syntéze [3].

Vysoká teplotní stabilita, chemická stabilita a vysoká pevnost a tvrdost umožňují porézní keramice využití v mnoha odvětvích, jako jsou chemický průmysl, metalurgie, elektroprůmysl atd. Dále nachází uplatnění například v medicíně, kde se jí využívá pro výrobu kostních a zubních implantátů [3].

Jednotlivé možnosti použití porézní keramiky se odvíjejí od jejího složení a struktury. Například keramické pěny s otevřenou porozitou jsou díky svým adsorpčním schopnostem hojně využívány jako filtry. Příklady keramických filtrů jsou znázorněny na obrázku 11. Filtrační jednotky vyrobené z desek nebo trubek porézní keramiky jsou charakteristické velkou filtrační plochou a účinností. Používají se jako vodní filtry, k separaci a filtraci olejů a dalších organických roztoků, koksárenského plynu, výfukových plynů atd. Vzhledem k vysoké teplotní odolnosti i odolnosti proti opotřebení a korozi je navíc porézní keramika vhodná pro separaci a filtraci i kapalin o vysoké teplotě, roztavených kovů a žiravin [30].





Obrázek 11: Ukázka keramických filtrů [31]

Porézní keramika může dále sloužit jako nosič kovových částic, které jsou všeobecně využívány jako vícefázové katalyzátory. Hlavním použitím těchto katalyzátorů je díky jejich velké měrné ploše, vysoké tepelné stabilitě, odolnosti proti opotřebení, nízké hustotě a netoxicitě čištění výfukových plynů u automobilů. Velikost otevřených pórů keramiky je v tomto případě požadována v rozmezí 6 nm – 500  $\mu\text{m}$  a z keramických materiálů používaných pro tyto účely lze zmínit například  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{SiO}_2$ . Keramické pěny mohou být rovněž nosiče fotokatalytických materiálů (např. nanočástice  $\text{TiO}_2$ ) [3].

Další velmi významnou aplikací porézní keramiky je její použití jako tepelného izolantu. Předběžné testy například ukázaly, že zirkonová pěna má při 550  $^\circ\text{C}$  podobné izolační schopnosti jako materiál využívaný NASA pro tepelný plášť raketoplánů. Je to dáno především zmíněnou tepelnou stabilitou porézní keramiky a její nízkou tepelnou vodivostí. Keramické pěny jsou navíc schopné sálání tepla při vysokých teplotách, a mohou tedy být použity i k přenosu tepla. Toho se může využít například v hutnictví, kdy jsou keramické pěny instalovány na přívod komínů do ohřívacích pecí. Horké plyny vzniklé v peci procházejí pěnou a zahřívají ji na teplotu blízkou teplotě v peci a pěna poté sálá teplo zpět do pece, čímž kompenzuje ztráty tepla unikajícího komínem. Uvádí se, že v Japonsku zavedením této metody došlo k úspoře tepla až 10 % [3].

#### 2.2.4 Porézní hlinitokřemičité materiály

Hlinitokřemičité materiály jsou amorfni materiály, jejichž strukturu významně ovlivňuje obsah Ca. Ty s vysokým obsahem Ca sestávají ze zesíťovaných a nezesíťovaných struktur připomínajících strukturu minerálu tobermorit. Materiály s nízkým obsahem Ca jsou naopak tvořeny trojrozměrnou vysoce propojenou hlinitokřemičitou strukturou a označují se jako geopolymery [32].

Geopolymer byl poprvé připraven v 70. letech francouzským vědcem Josephem Davidovitem. Jedná se o materiál podobný umělému zeolitu, se kterým má geopolymer obdobnou polymerní strukturu ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ ). Na rozdíl od zeolitu je však jeho struktura amorfni až semikrystalická. Geopolymery se obecně získávají rozpuštěním hlinitokřemičitanů (např. metakaolin, struska, popílek) v alkalickém roztoku a následnou polymerizací při relativně nízkých teplotách ( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) [33]. Podle Davidovite jsou geopolymery pouze produkty polykondenzace alkalicky rozpuštěného čistého metakaolinu, který má ve struktuře atom Al v koordinaci 4, což dokazuje přítomnost píku  $^{27}\text{Al}$  při 55 ppm ve spektru nukleární magnetické rezonance. Širší definice zahrnuje mezi geopolymery i produkty polykondenzace hlinitokřemičitanů a produkty reakce  $\text{H}_3\text{PO}_4$  s oxidy (např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ), nebo hlinitokřemičitanem [34].

Geopolymery vykazují řadu velmi zajímavých vlastností, mezi které patří vynikající tepelná stabilita, mechanická pevnost, odolnost kyselinám, malé smrštění a nízká tepelná vodivost. Velkou výhodou jsou též nízké výrobní náklady a snadná úprava jejich vlastností. Fyzikální vlastnosti geopolymery z nich činí slibnou alternativu konvenčních pojiv a jejich syntéza při relativně nízkých teplotách je z průmyslového hlediska rovněž velkou předností [35]. Ukázka geopolymerních bloků je na obrázku 12.

V posledních několika letech se velká pozornost věnuje porézním geopolymerním (obrázek 13) díky jejich vlastnostem spojeným s jedinečnou tepelnou a chemickou odolností. Jejich struktura, podobná struktuře keramické, zajišťuje těmto materiálům vysokou teplotu tání a jednoduchou možnost kontroly jejich kinetiky tuhnutí [35]. Porézní geopolymery, u nichž porozita přesahuje 70 % objemu, se nazývají geopolymerní pěny [34].



Obrázek 12: Geopolymerní bloky [36]

Výroba porézních hlinitokřemičitých materiálů, zahrnující především výrobu geopolymerních pěn, může probíhat několika metodami. Mezi tyto metody patří například přímé napěňování, metoda obětované šablony a replikační technika.

Při výrobě geopolymerních pěn přímým napěňováním dochází k inkorporaci vzduchu nebo plyných produktů do kapalné geopolymerní směsi, která následně tuhne za zvýšené teploty (40–80 °C). Plyné produkty se obvykle získávají rozkladem porotvorných činidel (např. hliníkový a křemičitý prášek, nebo  $H_2O_2$ ) v alkalickém prostředí geopolymery. Pěnicí činidla vytvářejí porozitu prostřednictvím plynových bublin nejčastěji  $O_2$  a  $H_2$  za nestabilních podmínek vysokého povrchového napětí nebo koalescence, což má za následek vznik různě velkých pórů o různé distribuci ve struktuře. Proto se do směsi přidává navíc i řada stabilizačních činidel, jako jsou například povrchově aktivní látky (např.  $NaC_{12}H_{25}SO_4$ ). Díky velkému množství vstupních surovin, porotvorných činidel, povrchově aktivních látek a možnosti úpravy podmínek tuhnutí lze pomocí této metody dosáhnout nejrůznějších druhů porozity od plně uzavřené až po otevřenou porozitu obsahující množství propojených pórů. Obecně lze říci, že se metodou přímého napěňování dosahuje celkové objemové porozity 30–85 % a pórů o velikosti 5–3000  $\mu m$  [35].

Další metodou přípravy geopolymerních pěn je metoda obětované šablony. Jedná se o metodu, kdy je geopolymerní směs smíchávána s určitým množstvím materiálu, který bude následně „obětován“ za vzniku porozity. Vznikne tak porézní geopolymer, který je v podstatě jakýmsi negativem originálu obětované šablony. Porozita je vytvářena pomocí extrakce obětované šablony ze směsi jejím tepelným rozkladem, táním, rozpouštěním či sublimací. Mechanismus extrakce závisí především na typu použité obětované šablony [35]. Touto metodou byla například provedena úspěšná syntéza makroporézního geopolymerního na bázi hlinitokřemičitanu draselného. V tomto experimentu byla nejprve vytvořena směs geopolymerního a vody, která se následně odlila do zmražených forem. Vznikla tak geopolymerní struktura s obsahem porozity 53–83 % objemu a o velikosti mezopórů 4–100 nm a makropórů 1–100  $\mu\text{m}$  [37].

Replikační technika neboli polymerní houbová metoda byla poprvé použita v roce 1963 na výrobu buněčné struktury. Princip metody spočívá v opakované impregnaci polymerní houbovitě šablony geopolymerní pryskyřicí, následném vytvrzení takto vzniklé struktury a jejím slinutí při teplotě 1100–1300 °C po dobu několika hodin, čímž dojde k vypálení organické šablony. Výsledná struktura geopolymerní pěny je dána tvarem, porozitou a objemovou hustotou použité šablony. Během zpracování při vysokých teplotách dochází k fázovým změnám a krystalizaci geopolymerního, takže produkt již spadá do oblasti keramiky [34]. Replikační technika byla například úspěšně použita pro přípravu keramické pěny na bázi leucitu z prekursoru v podobě geopolymerního na bázi hlinitokřemičitanu draselného. Ve srovnání s tradiční keramikou se celý proces výroby výrazně zkrátil zrychlením kinetiky tuhnutí geopolymerní směsi. Tohoto zrychlení bylo dosaženo tepelným zpracováním při teplotě 60 °C po dobu 30 minut v uzavřené atmosféře. Po slinování při teplotě 1300 °C se dosáhlo struktury s pevností v tlaku cca 0,85 MPa a s obsahem otevřené porozity cca 79 % objemu. Strukturální mřížka je tvořena propojenou sítí s velikostí pórů v rozmezí 1–2 mm [38].



Obrázek 13: Porézní geopolymer [39]

Nízká tepelná vodivost, vysoká tepelná odolnost, nehořlavost a mechanická pevnost umožňují využití geopolymerních pěn ve stavebnictví jako izolačního materiálu. Příkladem geopolymerních izolačních desek mohou být pěny napěňované pomocí  $\text{H}_2\text{O}_2$  pod komerčním názvem Trolit. Při objemové hustotě 200–800  $\text{kg/m}^3$  poskytovaly pevnost v tlaku 0,5–3,0 MPa a v ohybu cca 250 MPa, tepelnou vodivost minimálně  $0,037 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (závislost na hustotě), tepelnou odolnost do 1000 °C a nehořlavost třídy A1 (dle DIN 4102). V porovnání s běžně užívaným izolačním materiálem polystyrenem by při vodivosti  $0,0675 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  měla tato geopolymerní deska tloušťku 10 cm a polystyrenová 8 cm, nicméně tepelná odolnost PS je pouze 80 °C [34].

Další možnost aplikace geopolymerních pěn je absorpce zvuku. Principem absorpce je odpor, který materiál klade proudění vzduchu, což souvisí se třením v materiálu daným jeho porozitou. Čím větší má materiál porozitu, tím větší má schopnosti absorpce zvuku, při čemž žádoucí je propojená porozita vytvářející klikaté kanálky ve struktuře. Absorpce zvuku je účinná ve dvou oblastech frekvencí (nízké a vysoké), jejichž rozsah je závislý na složení daného geopolymerního materiálu. Jako nejlepší absorbent zvuku se jeví pěna připravená z pryskyřice obsahující směs páleného  $\text{SiO}_2$ , metakaolinu a  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , která pro nízké frekvence vykazovala absorpční koeficient přes 0,9 a pro vysoké 0,8 [34].

Velmi významná a v dnešní době hojně zkoumaná je možnost nasazení hlinitokřemičitých struktur k úpravě a čištění odpadních vod. Zde mohou sloužit jako adsorbenty a stabilizátory nečistot, měniče iontů, membrány a filtry. Dále se mohou uplatnit jako katalyzátory (fotokatalyzátory) rozkladných reakcí toxických látek, popřípadě jako nosiče katalytických nanomateriálů. Navíc mohou být použity též jako antibakteriální materiál pro inkorporaci Cu, nebo Ag iontů pomocí iontové výměny, nebo přidáním nanočástic (např.  $\text{Ag-SiO}_2$ ) do hlinitokřemičité matrice. Hlinitokřemičité porézní materiály mohou díky obsahu volně rozpustných zásaditých látek v pórech sloužit také jako regulátory pH v odpadních vodách, v nichž může docházet metabolismem bakterií k tvorbě kyselin, a tedy snižování pH [32].

### 3. Katalytické nanomateriály

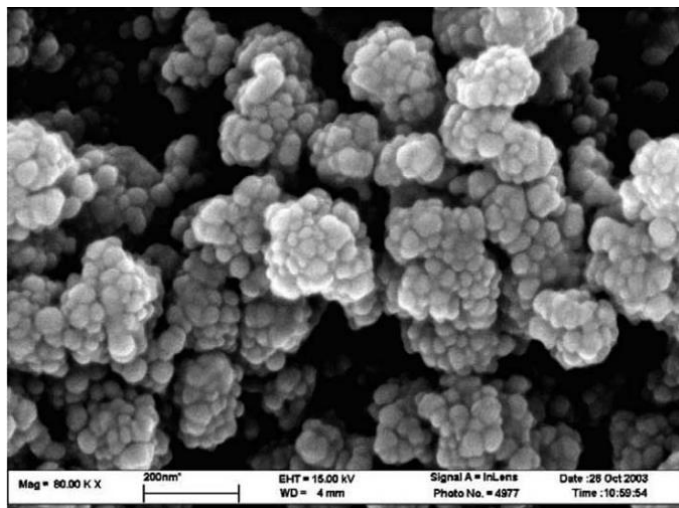
Nanotechnologie se během posledních několika desetiletí staly ve světě vědy velmi významnou oblastí výzkumu. Hlavní předností nanočástic je kromě jejich malých rozměrů (zpravidla 1–100 nm) také související velký a vysoce reaktivní měrný povrch. Dále také mají výborné elektrické, optické, magnetické a mechanické vlastnosti, což otevírá nanočásticím široké možnosti použití. Uplatňují se kromě jiného v elektrotechnice, biomedicině, farmacii a slouží také jako katalytické materiály [40].

Z hlediska nasazení nanočástic jako katalyzátorů hraje velkou roli jejich velký měrný povrch a tím velká reakční plocha katalýzy. Katalytické reakce totiž probíhají tak, že nejprve dochází k adsorpci reakčních molekul na povrchově aktivní fázi katalyzátoru, kde dochází k samotné reakci, po které následuje desorpce produktu nebo rozklad na rozpustné látky. K urychlení reakce v přítomnosti katalyzátoru dochází kinetickými prostředky (snížení aktivační energie, vzájemné přiblížení reaktantů, při tvorbě více produktů navýšení tvorby jednoho produktu), které přímo nemění termodynamiku chemického systému [40]. Kromě urychlení může navíc katalyzátor umožnit průběh reakce za nižších teplot a s nižšími energetickými náklady nebo může zamezit průběhu doprovodných reakcí. Katalytické nanomateriály se hojně používají například v biologii, v procesech chemického inženýrství, napomáhají efektivnímu zpracování biomasy atd. [41].



### 3.1 Kovové katalytické nanomateriály

V posledních několika desetiletích probíhá intenzivní výzkum možnosti využití kovových nanočástic jako katalyzátorů. Snímek kovových katalytických nanočástic v podobě nanočástic Ni je znázorněn na obrázku 14. Uvádí se, že chemické složení, způsob přípravy a přítomnost porézního nosiče významně ovlivňují aktivitu katalyzátoru. Obecně mají kovové částice tendenci tvořit krystaly o nejnižší energii. Růst nanočástic však může být systematicky kontrolován regulací experimentálních podmínek za vzniku krychlových, trojúhelníkových, deskovitých, nebo tyčinkovitých struktur [42]. Různá struktura nanočástic má následně vliv na parametry katalýzy, jako jsou aktivita, selektivita a stabilita.



Obrázek 14: Snímek Ni katalytických nanočástic (SEM) [43]

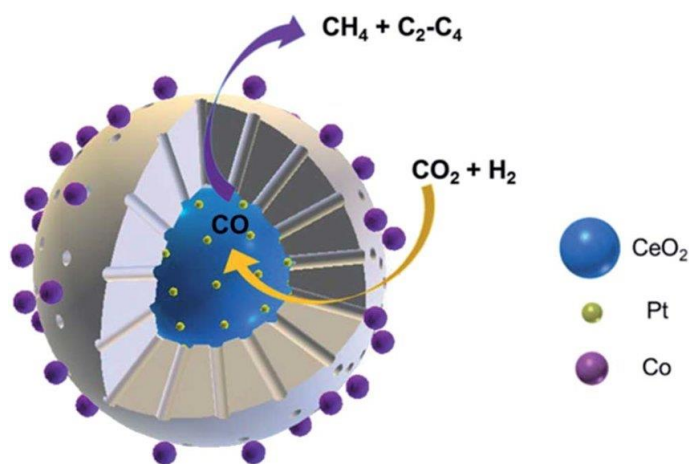
Nanokatalyzátory lze použít jako částice bez nosičů, dále s využitím nosičů v podobě například kovových, uhlíkových, nebo polymerních porézních materiálů, a také jako součást tzv. nanoreaktorů. Nanoreaktory mohou být tzv. „core-shell“ struktury, neboli částice skládající se z jádra (katalytické nanočástice) a porézního obalu, který jádro těsně obklopuje, stabilizuje a tvoří jakousi ochranu před vnějším prostředím. Jiný případ nanoreaktoru jsou tzv. „yolk-shell“ struktury, což jsou částice mající opět porézní obal, který však tvoří okolo jádra dutou skořepinu, v níž se může jádro volně pohybovat [44]. Obecně lze říci, že použití kovových nanočástic bez nosičů je pro katalýzu méně účinné než jejich nasazení v součinnosti se stabilizátory či nosnými systémy. Je to dáno zejména tím, že volné částice, vzhledem ke své velké povrchové energii, mají tendenci se v kapalině shlukovat, čímž se zmenšuje celkový aktivní povrch a dochází tak k poklesu katalytické aktivity [43].

V podstatě již u všech přechodných kovů byla zjišťována jejich katalytická schopnost, která se liší v závislosti na dané aplikaci. Například v případě rozkladu  $\text{CH}_4$  je katalytická aktivita jednotlivých kovů v tomto pořadí: Ni, Co, Ru, Rh > Pt, Re, Ir > Pd, Cu, W, Fe, Mo. Pro částice Ni byla pak zkoumána možnost jejich nasazení jako katalyzátoru redukce 4-nitrofenolu, při čemž dle očekávání docházelo k agregaci Ni nanočástic a tím ke snížení katalytické aktivity. Navíc částečné slinování částic může dále snižovat aktivitu katalyzátoru, neboť slinováním dochází k další agregaci částic, a dokonce může vést až k jejich spojování do větších celků. Kromě redukční reakce byly Ni nanočástice použity též ke katalýze hydrogenační reakce 4-nitrofenolu, kde katalytickou aktivitu nejvíce ovlivňovalo pH výchozího roztoku [43, 44].

Možností, jak stabilizovat kovové nanočástice, je použití systému dvou a více kovů. Tzv. bimetalické a multimetalické nanomateriály nabízejí ve srovnání s monometalickými

větší možnosti modifikace díky svým rozmanitým strukturám a možným kombinacím vlastností jednotlivých kovů v systému. Z bimetalických nanomateriálů vykazují vysokou katalytickou aktivitu například systémy Ni-Zn, Fe-Pd, Fe-Mo nebo Fe-Ni. Bimetalické komplexy se úspěšně využívají při katalýze mnoha procesů, jako jsou oxidace alkoholů, syntéza monomeru vinylacetátu, nebo syntéza  $H_2O_2$ . Například použití inertních částic Au výrazně zlepšilo katalytickou účinnost částic Pd při acetoxylyaci  $C_2H_4$  na vinylacetát. Podobně bylo pozorováno velké zvýšení katalytické aktivity částic Ni a Fe při procesu rozkladu  $CH_4$  interakcí s částicemi Cu [44].

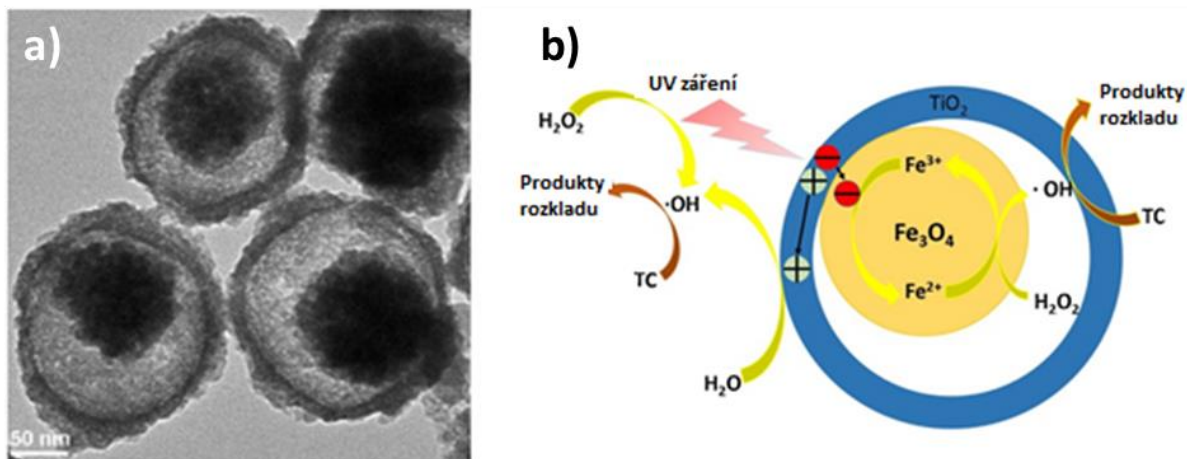
Kromě využití kovových nanočástic v součinnosti s nosiči v podobě porézních materiálů je lze dále použít v podobě nanoreaktorů, tedy core-shell a yolk-shell struktur. Core-shell struktury (obrázek 15) nabízejí jedinečné strukturální, fyzikální a chemické vlastnosti, které lze přičíst těsnému kontaktu a interakci různých komponent. Core-shell katalyzátory jsou obvykle multikatalytické nanokatalyzátory obsahující vnitřní jádro a vnější obal, u kterých má velký dopad na jejich vlastnosti distribuce kovových nanočástic ve struktuře [45]. Core-shell vzniká inkorporací aktivního kovového nanomateriálu do jiného kovu, oxidu kovu nebo jiného porézního materiálu. Kombinací různých materiálů lze vytvořit různé core-shell struktury o různých vlastnostech. Obvykle jsou core-shell efektivně chráněné vnějším obalem, což zabraňuje migraci a koalescenci nanočástic během katalytické reakce. Existuje celá řada možných metod přípravy a kombinací materiálů pro výrobu funkčních core-shell katalyzátorů. Jako příklad lze zmínit katalyticky velmi účinnou nanostrukturu, kde je Fe jádro obaleno  $SiO_2$ , jehož porozita je řízena pomocí činidla C18TMS (oktadecyltrimethoxysilan). Tato struktura je navíc modifikována pomocí částic Cs prostřednictvím predepozice. Dalšími příklady core-shell struktur jsou  $Au-TiO_2$ ,  $Au-ZrO_2$ ,  $Ag-TiO_2$ , a  $Ag-ZrO_2$  [44].



Obrázek 15: Schéma katalýzy hydrogenace  $CO_2$  na uhlovodíky pomocí core-shell struktury [46]

Nanostruktury yolk-shell (obrázek 16) se od struktur core-shell liší tím, že jádro nezaplnuje celý prostor uvnitř obalu. Tato struktura tak uspořádáním připomíná vejce. Yolk-shell nanostruktury jsou svou povahou heterogenní, při čemž si zachovávají homogenní vnitřní okolí jádra. Navíc tyto struktury rovněž efektivně zabraňují aglomeraci katalytických nanočástic a vykazují vysokou aktivitu při katalýze reakcí v plynné fázi i v kapalných roztocích [44]. Podobně jako u core-shell existuje mnoho možných variací yolk-shell struktur. Například byla připravena yolk-shell struktura složená z Ni jádra uvnitř dutých skořepin z  $SiO_2$  pomocí přímého potahování  $SiO_2$  a následného selektivního leptání kovových jader. Tato nanostruktura byla poté použita jako katalyzátor parního reformování  $CH_4$  a vykazovala stabilitu až do  $700\text{ }^\circ\text{C}$  [47].





Obrázek 16: a) yolk-shell struktura (HRTEM), b) schéma možné katalytické reakce pomocí yolk-shell struktury [48]

### 3.2 Kvantové tečky

Kvantové tečky jsou polovodivé nanokrystaly, jejichž velikost se pohybuje v řádu několika nanometrů. Vyskytují se buď samostatně, nebo v klastrech [49]. Nabízejí široké pole uplatnění včetně katalýzy, kde zvyšují aktivitu fotokatalytických materiálů v důsledku vícenásobného generování excitonů a účinné prostorové separace fotogenerovaného náboje, což zabraňuje rekombinaci elektronových děr [44].

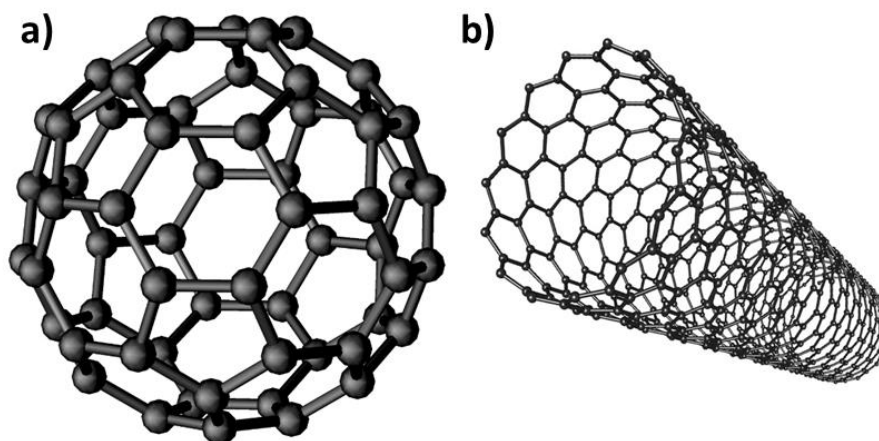
Byla provedena modifikace TiO<sub>2</sub> nanotrubic kvantovými tečkami PbS o velikosti 4–5 nm za pomoci bifunkčního linkeru kyseliny thiomléčné. U komplexu TiO<sub>2</sub>/PbS byla pozorována vyšší fotokatalytická aktivita a stabilita při katalýze rozkladu organického barviva. Kvantové tečky navíc rozšířily využitelnou část světelného spektra pro fotokatalýzu [50].

Další modifikací nanotrubic TiO<sub>2</sub> bylo pomocí CuS kvantových teček o velikosti 3–4 nm za pomoci cysteinových linkerů. Fotokatalýza rozkladu malachitové zeleně a fenolu pomocí TiO<sub>2</sub>/CuS se jevila podstatně vyšší než při použití nemodifikovaných TiO<sub>2</sub> nanotrubic [50].

Mnoho dalších katalytických komplexů nanomateriálů a kvantových teček, jako například TiO<sub>2</sub>/CdS, TiO<sub>2</sub>/C kvantové tečky a SiO<sub>2</sub>/C kvantové tečky, rovněž zaznamenalo vyšší katalytickou aktivitu v porovnání s nemodifikovanými nanokatalyzátory. Z výsledků výzkumu je tedy patrné, že využití kvantových teček jako katalyzátorů se zdá být do budoucna velmi nadějně [44].

### 3.3 Uhlíkové katalytické nanomateriály

Kromě kovových nanočástic se jako katalyzátory mohou uplatnit též uhlíkové nanočástice. Například fullereny C<sub>60</sub> (obrázek 17a), stejně jako jedностěnné či víceštěnné uhlíkové nanotrubic (obrázek 17b), jsou z katalytického hlediska velmi úspěšnými materiály, neboť nabízejí možnosti průběhu katalytických reakcí i na svém vnitřním povrchu [44].



Obrázek 17: a) schéma fullerenu  $C_{60}$  [51], b) schéma uhlíkové nanotrubic [52]

Bylo potvrzeno, že uhlíkové nanostruktury, jako jsou fullereny, nanotrubic a grafen, vykazují katalytickou aktivitu při hydrogenaci a dehydrogenaci alanátu sodného ( $NaAlH_4$ ). Nejlepším uhlíkovým nanokatalyzátorem se potom jevil vysoce dispergovaný fullerén  $C_{60}$ . Další možné aplikace nanouhlíkových katalyzátorů zahrnují rozklad  $CH_4$ , oxidační dehydrogenaci ethylbenzenu na styren, oxidaci para toluidinu a přeměnu anilinu na azobenzen [53]. Právě k oxidační dehydrogenaci ethylbenzenu byly úspěšně použity uhlíkové nanotrubic s modifikovaným povrchem pomocí oxidů. Navíc se prokázalo, že takto povrchově modifikované uhlíkové nanotrubic vykazují nejvyšší specifickou katalytickou aktivitu na jednotku plochy v porovnání s dalšími uhlíkovými nanomateriály a rovněž nejvyšší stabilitu [54]. Použitím uhlíkových nanočástic pro katalýzu oxidační dehydrogenace ethylbenzenu na styren se zabývala rovněž další studie, kde bylo provedeno srovnání katalytického výkonu  $sp^2$  hybridizovaných uhlíkových nanotrubic a uhlíkových cibulí se sazemi a grafitickými katalyzátory. Nejvyšší výtěžek reakce (62 %) byl dosažen při aplikaci uhlíkových cibulí, při aplikaci uhlíkových nanotrubic pak 54 % a grafitu 44 %. Nejvyšší katalytickou aktivitu uhlíkových cibulí lze přisoudit absenci vnitřní porozity u tohoto nanomateriálu, která u ostatních materiálů omezuje přeměnu ethylbenzenu a umožňuje jeho neselektivní reakce [55].

Zkoumána byla též možnost modifikace uhlíkových vláken oxidy fosforu za účelem zabránění spálení uhlíkových nanovláken při vysokoteplotních aplikacích. Bylo tak dosaženo 39,63% selektivity propenu při 42,07% přeměně propanu za teploty 500 °C, přičemž nedošlo ke spálení uhlíkových nanovláken. Uhlíkové nanokatalyzátory se tak mohou použít i při krakování uhlovodíků, kde je jejich nasazení výhodné i díky jejich vysoké stabilitě, nízkým výrobním nákladům a jejich odolnosti proti sloučeninám S a dalším agresivním látkám [56].

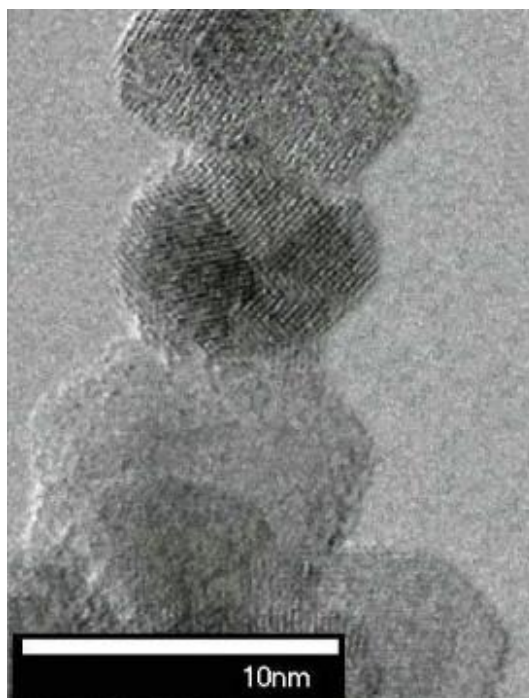
V poslední době se z hlediska katalýzy ukazuje jako velmi efektivní možnost modifikace uhlíkových nanokatalyzátorů atomy kovů. Atomy kovů totiž zvýší amorfni povahu nanouhlíku, čímž dojde k větší aktivizaci míst s vysokou energií pro katalytické reakce. Bylo tak úspěšně testováno nasazení sazí dopovaných částicemi Co a Ni pro katalýzu rozkladu  $CH_4$  [44].

Nevýhodou některých uhlíkových nanočástic, zejména pak uhlíkových nanotrubic a grafenu, je jejich toxicita, která tak výrazně omezuje možnosti jejich použití. To však neplatí v případě nanočástic diamantu. Detonační nanodiamanty (obrázek 18), skládající se z jádra, tvořeného  $sp^3$  uhlíkem s obsahem atomů N, a obalu, tvořeného  $sp^2$  a amorfním uhlíkem, se hojně využívají jako lubrikanty, nanosenzory, nosiče pro cílený transport léčiv a nanopřívna.

Biokompatibilita jim navíc otevírá možnost uplatnění i jako ekologicky a zdravotně nezávadného nanokatalyzátoru [57].

Nanodiamanty byly zkoumány v součinnosti s hydrogenperoxosíranem draselným (PMS). PMS je velmi rozšířené netoxické oxidační činidlo, jehož aplikaci lze snadno řídit i ve vodném prostředí. U běžně používaných katalytických materiálů pro aktivaci PMS na bázi kovů (např. Fe, Co, Mn) však dochází k uvolňování nebezpečných kovových iontů a stabilita nekovových katalyzátorů je obvykle nízká. Zatímco u nemodifikovaných nanodiamantů byla aktivace PMS rovněž nízká, u nanodiamantů modifikovaných N byla již aktivace PMS výrazně vyšší a docházelo k uvolňování velkého množství sulfátových a hydroxylových radikálů, což úzce souvisí s účinností katalýzy [57].

Z hlediska využití nanodiamantů za účelem čištění odpadních vod je důležitá jejich katalytická aktivita v rozkladných reakcích organických nečistot, jako je například rozklad fenolu. Zatímco při použití samotného PMS dochází pouze k cca 4,8% degradaci fenolu, při použití katalyzátoru v podobě žíhaného a dusíkem modifikovaného nanodiamantu došlo po 45 minutách ke 100% degradaci fenolu. To je lepší výsledek než u běžně používaného katalyzátoru  $\text{MnO}_2$ , jehož použití vede k úplné degradaci až po 120 minutách. Dusíkem modifikované nanodiamanty vykázaly rovněž vysokou katalytickou aktivitu při oxidaci methylenové modře (MM) a 2,4-dichlorfenolu. Kromě výborné katalytické aktivity oxidačních reakcí jsou povrchově modifikované nanodiamanty účinnými katalyzátory též v elektrokatalytických a fotokatalytických aplikacích [57].



Obrázek 18: Snímek detonačních nanodiamantů (HRTEM) [58]

### 3.4 Aplikace katalytických nanomateriálů

Nanomateriály je možné díky jejich jedinečným fyzikálně-chemickým vlastnostem použít téměř ve všech známých katalytických procesech. Jedním z těchto procesů je například katalýza rozkladu  $\text{CH}_4$  na  $\text{H}_2$ , který se provádí zejména termokatalytickým způsobem (TCD) nebo parním reformováním (SRM). Pro katalýzu rozkladu  $\text{CH}_4$  metodou TCD lze využít nanočástic Ni, Co, Fe, Pd a Mo, které vykazují lepší katalytickou aktivitu při použití porézního nosiče. Pro metodu SRM je nejlepším nanokatalyzátorem NiO na  $\text{SiO}_2$  nosiči [44].

Dalším procesem, při kterém se používají katalytické nanočástice, je krakování  $\text{NH}_3$ . Zde se jedná zejména o částice Co, Fe, Ni, Ru, Ir, Rh, Pt a Pd. Při katalýze krakování  $\text{NH}_3$  se uplatňují také uhlíkové nanomateriály, a to zejména jako nosiče kovových částic. Jedná se zejména o uhlíkové nanotrubičky, které byly pro tyto účely použity jako nosiče částic Fe a Ru [44].

V palivových článcích, jejichž hlavní funkcí je přeměna chemické energie v energii elektrickou reakcí paliva a okysličovačla, se jako katalyzátor používá zejména Pt. Avšak díky její vysoké ceně a vzácnosti se i v této oblasti začínají uplatňovat nanokatalyzátory. Jedná se zejména o nanomateriály na bázi Pt, například Pt-Mn, Pt-Fe, Pt-Ir, Pt-Co, Pt-Ru nebo Pt-Cu [44].

Některé nanočástice byly zkoumány pro možnosti napodobování přírodních enzymů a nazývají se tak nanozymy. Nanozymy lze definovat jako nanomateriály s vlastní enzymatickou aktivitou, které katalyzují přeměnu substrátů sledováním stejné kinetiky a mechanismů jako přírodní enzymy za fyziologických podmínek. Příkladem mohou být nanočástice  $\text{V}_2\text{O}_5$ , které vykazují obdobnou katalytickou aktivitu jako přirozeně se vyskytující vanadová haloperoxidáza v reakci vzniku HOBr a  $\text{O}_2$  v prostředí mořské vody, čímž zabraňují vzniku bakteriálních biofilmů. Dalším biokatalyzátorem jsou grafenové kvantové tečky, které katalyzují rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$  za vzniku -OH skupin, které mají opět antibakteriální účinek a lze je tak použít například v desinfekcích [44].

Velmi významnou oblastí katalýzy, která je v dnešní době hojně zkoumána a kde se rovněž ve velké míře uplatňují katalytické nanomateriály, je fotokatalýza.

#### 3.4.1 Fotokatalýza

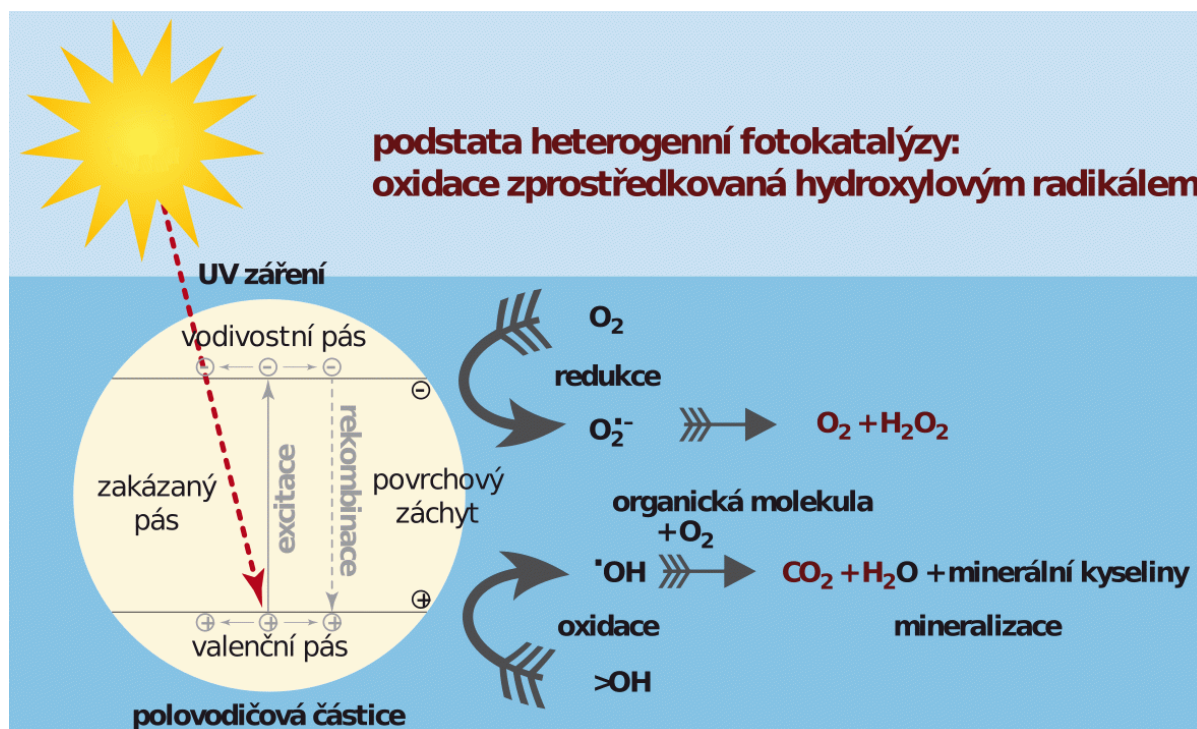
Fotokatalýza je proces, při kterém dochází za působení světla (viditelné světlo, UV- záření) na materiál katalyzátoru (fotokatalyzátoru) ke katalýze chemických reakcí. Od obecného pojmu světelné fotokatalýzy lze odlišit fotokatalýzu solární, kde je zdrojem světla Slunce a u níž jsou tak náklady na zdroj světla nulové. Právě solární fotokatalýza, jejíž průběh je schematicky popsán na obrázku 19, bude použita v experimentu této diplomové práce. Obecně lze proces fotokatalýzy popsat čtyřmi základními kroky: 1) absorpce světla katalyzátorem, excitace elektronu a vytvoření párů elektron-díra, 2) rozdělení náboje (díra – kladný náboj, elektron – záporný náboj), 3) prostoupení páru elektron-díra k povrchu, 4) využití kladného náboje (díra) pro oxidační reakce a záporného náboje (elektrony) pro redukční reakce [59]. Fotokatalýza je velmi významným procesem, neboť nabízí jednoduché, ekologické a energeticky nenáročné možnosti degradace vysoce toxických látek na látky méně toxické až netoxické [44].

Vysokou fotokatalytickou aktivitu vykazují nanočástice  $\text{TiO}_2$ , které se uplatňují při katalýze rozkladu toxických látek ve vodě. Nicméně díky tomu, že  $\text{TiO}_2$  využívá poměrně malého pásma slunečního záření, se výzkum zaměřuje na vývoj nových fotokatalyzátorů, buď modifikací  $\text{TiO}_2$  (např. ionty, depozicí ušlechtilých kovů, atd.), nebo různou kombinací fotokatalytických nanomateriálů. To mohou být například polovodičové fotokatalyzátory

integrované s uhlíkovými nanomateriály, Si nanočástice a kvantové tečky se zakončením –H, materiály na bázi grafenu, nebo materiály na bázi Bi [44].

Nanočástice FeS mohou být rovněž alternativou  $\text{TiO}_2$ . Byl testován rozdíl ve fotokatalytické aktivitě při rozkladu methylenové modři (MM) mezi komerčně dostupným  $\text{TiO}_2$  a připravenými nanočásticemi FeS. Zatímco  $\text{TiO}_2$  vykazoval 18% degradaci MM, FeS vykazoval degradaci MM až 99,35%. Navíc při opětovném použití FeS nevykazoval žádné známky zhoršení katalytické aktivity [60]. FeS byl rovněž testován jako fotokatalyzátor rozkladu fenolu. Po 120 minutách došlo pomocí tenkého FeS filmu a při působení světla k cca 60% rozkladu fenolu [61]. Další studie se zabývala přípravou core-shell struktur s železným jádrem a obalem z FeS. Nanočástice železa potažené FeS se připravily reakcí mezi komerčními nanočásticemi Fe a sírným práškem za vysokých teplot v uzavřené křemenné trubce. U těchto core-shell struktur byla následně měřena fotokatalytická aktivita rozkladu MM pod Xe výbojkou, přičemž se dosáhlo 35% degradace metylenové modři. Velkou výhodou těchto core-shell struktur je navíc to, že díky železnému jádru jsou magnetické, což umožňuje nasazení permanentních magnetů pro jejich snadné vychytávání a opětovné použití [62].

V poslední době se zdají být nadějnými fotokatalyzátory též uhlíkové nanočástice. Například částice nanodiamantů o průměrné velikosti 5 nm, byly úspěšně nasazeny jako fotokatalyzátory výroby  $\text{H}_2$  redukcí vody. Jako světelného zdroje bylo použito ozařování laserovým impulsem Nd:YAG 532 nm, doprovázené procesem multiprotonové absorpce [63].



Obrázek 19: Schéma solární fotokatalýzy [64]

## 4. Porézní nosiče pro katalytické nanomateriály

Katalytické nanomateriály obsahují ve struktuře vysoce aktivní centra, která jsou však malá a nejsou termodynamicky stabilní. Nanočástice samy o sobě jsou dosti nestabilní kvůli svému velkému povrchu, díky kterému mají i velkou povrchovou energii. Dalším problémem je udržení katalytické aktivity a možnost opětovného použití katalyzátoru, neboť může docházet k agregaci nanočástic a jejich poškození v reakčních podmínkách, což může mít za následek ztrátu katalytických schopností. Existuje řada metod s cílem zabránit agregaci nanočástic a zajistit jejich vysokou aktivitu rovnoměrnou distribucí rozmístění a velikosti. Jednou z nejučinnějších metod je použití nosičů těchto nanočástic zejména v podobě porézních materiálu, které mohou být pouze inertními nosiči, nebo se mohou dokonce na katalýze samy podílet [65].

Jako nosičů katalytických nanomateriálů se používá celé řady porézních materiálu a dalších podpůrných struktur. Díky specifickým vlastnostem materiálu nosičů má nasazení každého z nich své výhody a nevýhody, které se musejí zohlednit při výběru pro dané aplikace. Lze například zmínit vysoce teplotně odolné nosiče z uhlíkových materiálu, které jsou vhodné pro katalytické procesy probíhající za vysoké teploty a tlaku (např. hydrogenace). Hlavními skupinami nosičů katalytických nanočástic jsou tedy uhlíkové materiály, dále polymery a oxidy kovů [65].

### 4.1 Uhlíkové nosiče

Uhlíkové materiály vykazují řadu vhodných vlastností jako nosiče katalytických nanomateriálů. Je to jednak díky nedávným pokrokům v oblasti výzkumu uhlíkových materiálu, které umožnily přípravu uhlíkových nanostruktur s dobře definovanou porozitou a velkým funkčním povrchem, dále pak díky možnosti poměrně snadné modifikace uhlíkových materiálu různými metodami (např. ozonolýza, inkorporace heteroatomů atd.) za účelem stabilizace interakcí katalyzátor–nosič [66].

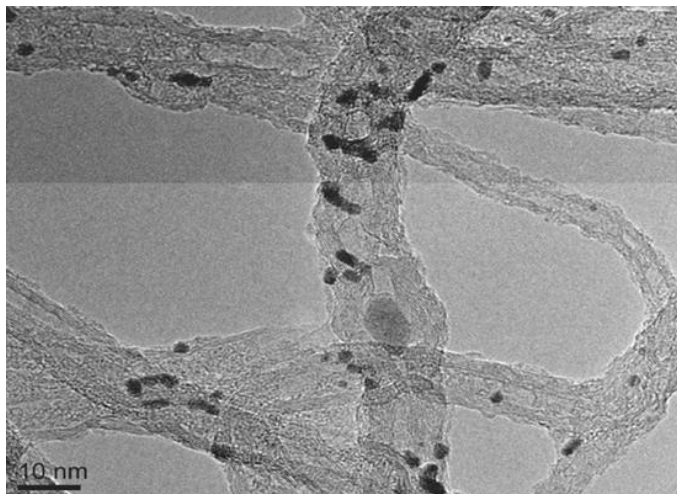
Vedle konvenčně používaných mikroporézních uhlíkových materiálu se tak začínají v poslední době prosazovat i uhlíkové nanomateriály jako efektivní nosiče katalytických nanomateriálů. Například byla popsána příprava Pt katalyzátoru o velikosti částic  $< 3$  nm v kombinaci s nosičem z uhlíkových vláken, kdy se Pt nanočástice nacházely rovnoměrně rozmístěné uvnitř i vně uhlíkového vlákna. Kromě Pt mohou být uhlíková vlákna nosiči dalších kovových nanočástic jako například Pd, Ru, Fe, Ni, Co atd. Srovnávací studie katalytické aktivity Pt, Ru a Pt-Ru nanočástic na nosiči z uhlíkových vláken ukázaly, že mezoporézní struktura uhlíkových nanovláken vede k lepšímu přenosu hmoty a tím i k lepší katalytické aktivitě, což se prokázalo při redukcí cinnamaldehydu na odpovídající nenasycený alkohol [44].

Dalším možným nosičem nanokatalyzátorů jsou uhlíkové nanotrubičky (obrázek 20). Stejně jako jiné nanomateriály nabízejí i uhlíkové nanotrubičky velký funkční povrch, který je u nich rozšířen i o vnitřní povrch vícestěnné duté trubice. Kromě toho i výborné fyzikální vlastnosti a elektrická vodivost z nich dělají velmi vhodný materiál pro výrobu katalytických nosičů [66]. Lze zmínit například výjimečnou stabilitu a katalytickou aktivitu komplexu uhlíkových nanotrubic a nanočástic  $\text{NiS}_2$  při odsiřování i při nízké teplotě. Vysokou katalytickou aktivitu je možné zdůvodnit obrovskou změnou parciálního tlaku reaktantu způsobeného jeho „uvězněním“ uvnitř trubice [67]. Podobně vysokou aktivitu v případě hydrogenace vazeb  $\text{C}=\text{C}$  cinnamaldehydu vykazoval komplex uhlíkových nanotrubic s částicemi Pd. Řízená impregnace Pd soli zajistila rovnoměrné rozmístění nanočástic Pd na vnitřním povrchu nanotrubičky, zatímco vnější povrch zůstal „čistý“.



Interakce kov–podpora a absence mikropórů a oxidačních skupin na povrchu uhlíkových nanotrubic hrály zásadní roli v jejich vyšší katalytické aktivitě [68].

Příkladem uhlíkového materiálu pro výrobu nosiče katalytických kovových nanočástic mohou být též grafen nebo grafenový oxid. Ve srovnání s dalšími uhlíkovými materiály, jako jsou třeba nanotrubičky, je grafen levnější a navíc nabízí ještě větší aktivní povrch. Grafenový oxid lze také přímo využít k vázání velkého počtu kovových nanočástic díky jeho velkému povrchu a mnoha kotevním místům v podobě strukturních defektů nebo kyslíkových funkčních skupin. Grafenový oxid lze použít jako nosič například Au, Pt nebo Zn nanočástic. Kompozitní struktura Ag, grafenového oxidu a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  byla pak úspěšně nasazena ke katalýze 4-nitrofenolu [43].



Obrázek 20: Snímek nanočástic Pt na nosiči z uhlíkové nanotrubičky (TEM) [69]

## 4.2 Polymerní nosiče

Porézní polymery jsou další hojně využívanou skupinou nosičů katalytických nanočástic. Je to dáno zejména jejich snadnou dostupností, stabilizačními schopnostmi nanočástic a odolností proti jejich slinování a shlukování. Porézní polymerní nosiče jsou nekystalické struktury často s velmi těžko definovatelnou porozitou, díky čemuž je často obtížné definovat jejich chování v katalytických reakcích a je rovněž obtížné pomocí nich katalýzu ovládat. V poslední době se jako nosiče katalyzátorů stále více prosazují nové upravené polymery, jako jsou polyorganofosfazený s anorganickou kostrou, polyvinylpyridin atd. [65,70].

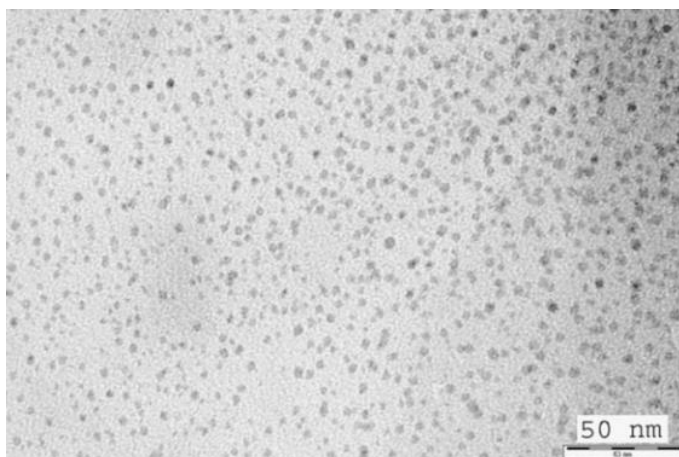
Z katalytických procesů, při kterých se používají porézní polymerní nosiče, lze zmínit například redukci difenylacetyleny pomocí Pd částic na nosičích z poly(thienylenu-aryleny) (CMPTA). Dalšími reakcemi mohou být oxidace glycerolu, při které se uplatňují částice Pt zapouzdřené v polytriazinu, nebo oxidace L-sarboxy pomocí opět Pt částic na polystyrenovém (HPS) nosiči [70].

Další velmi významnou skupinou polymerních nosičů kovových nanočástic se zdají být polymerní hydrogely díky své vláknité struktuře a možnosti funkcionalizace. Například gelové kuličky alginátu vápenatého lze použít ke stabilizaci Ag a Au nanočástic, které se uplatňují při přeměně 4-nitrofenolu na 4-aminofenol, přičemž k lepší stabilizaci dochází u nanočástic Ag, takže se dá u tohoto komplexu předpokládat i lepší katalytická účinnost. Polymery lze jako nosiče použít rovněž v podobě tzv. dendrimerů, tedy makromolekul o větvené struktuře. Lze zmínit například polyamidoaminové nebo polypropyleniminové dendrimery, které mohou sloužit jako nosiče Au, Pt nebo Pd nanočástic [43].

Ke stabilizaci Ag nanočástic byla dále použita matrice z polyakrylonitrilu, přičemž Ag nanočástice byly inkorporovány uvnitř polyakrylonitrilu. To se však ukázalo jako nevhodné pro katalytické účely, neboť Ag nanočástice byly blokovány uvnitř polymerní struktury, čímž ztrácely katalytickou účinnost. Proto se ukázalo jako vhodnější pokrytí polyakrylonitrilových vláken Ag nanočásticemi. Před samotným pokrytím Ag nanočásticemi byla polyakrylonitrilová vlákna nejprve modifikována hydroxylamin hydrochloridem za účelem vytvoření vazebných míst na povrchu v podobě  $-CN$  skupin [43].

Submikroskopické kulovité částice kompozitu polyallylamin hydrochlorid – polyglycidyl methakrylát byly použity jako nosiče Au katalytických nanočástic. Ukázalo se, že epoxidové skupiny a kladný náboj tohoto nosného systému by mohly být výhodou při katalytických reakcích. Epoxidové skupiny by totiž mohly sloužit jako akceptor elektronů, což by mohlo vést k vytvoření oblasti obohacené o elektrony na rozhraní kompozitového nosiče a Au nanočástic. Tato oblast by pak mohla sloužit jako jakýsi zásobník elektronů a tím usnadnit přenos elektronu do reaktantu 4-nitrofenolu během katalýzy jeho redukce, zatímco anionty 4-nitrofenolu by mohly být elektrostatickými silami snadno adsorbovány na pozitivně nabitý povrch kulovitého nosiče [43].

Zajímavou skupinou polymerních nosičů jsou biopolymery. Nabízejí totiž řadu výhod oproti běžným polymerním nosičům, jako jsou snadná dostupnost, nízké výrobní náklady a také nízká toxicita související s vysokou biokompatibilitou. Příkladem takového biopolymeru je škrob, který je jako nosič Pd katalytických nanočástic uveden na obrázku 21 [65].



Obrázek 21: Snímek Pd nanočástic na škrobovém nosiči (TEM) [65]

### 4.3 Nosiče z oxidů kovů

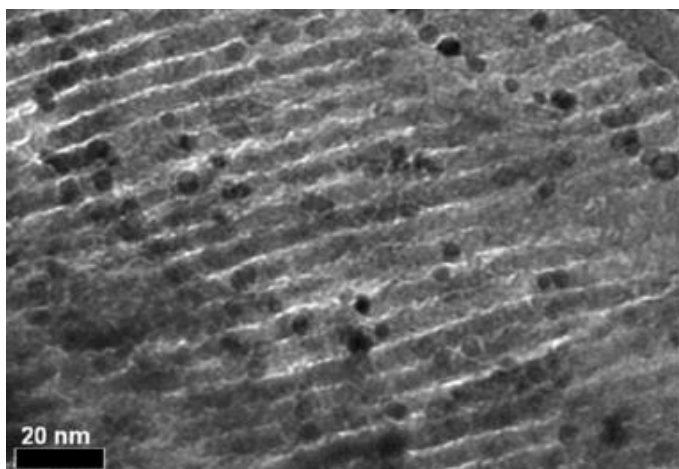
Oxidy kovů obecně vykazují vysokou tepelnou a chemickou stabilitu v kombinaci s dobře vyvinutou porézní strukturou a velkým povrchem, čímž splňují požadavky na širokou oblast možných aplikací. Další předností oxidů kovů je jejich poměrně snadná příprava a možnost modifikace. V závislosti na chemické reaktivitě je lze rozdělit na inertní (např.  $SiO_2$ ) a reaktivní (např.  $CeO_2$ ). Nejpoužívanějšími kovovými oxidy pro přípravu nosičů jsou právě  $SiO_2$ ,  $CeO_2$  a dále  $Al_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$  nebo také  $Co_3O_4$  uvedený jako nosič Pt nanočástic na obrázku 22 [65].

Nanotrubice  $SiO_2$  aktivované ionty Sn byly například použity jako nosiče nanočástic Au při redukci 4-nitrofenolu [71]. Dále nasazení porézních nanovláken  $SiO_2$ , tentokrát jako nosičů nanočástic Ag, se uplatnilo při katalýze redukce methylenové modři (MM) [72]. Kompozit mezoporézního  $SiO_2$  a nanočástic Cu sloužil jako katalyzátor rozkladu mnoha aromatických sloučenin (4-nitrofenol, MM atd.). Bylo pozorováno, že zatímco některé nanočástice Cu se

nacházely v kanálcích pórů, jiné byly adsorbovány na povrchu nosiče. Duté částice  $\text{SiO}_2$  byly využity pro stabilizaci nanočástic Ag, nicméně lokalizací většiny stříbrných částic uvnitř nosiče došlo k velkému snížení katalytické schopnosti tohoto komplexu [43].

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  je dalším často používaným materiálem pro výrobu kompozitních nanokatalyzátorů na bázi kovů hlavně pro jeho magnetické vlastnosti, díky kterým může být snadno zachytáván pomocí magnetu [43].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  spolu s  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  byl například použit jako jádro při vytvoření core-shell struktury s obalem z porézního  $\text{SiO}_2$ , ve kterém byly inkorporovány katalytické částice Pd [73].

Mezi další nosiče patří například nanokrystalický MgO, který byl použit pro stabilizaci nanočástic Pd. Tento kompozit byl připraven reakcí mezi  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  a MgO a lze jej využít při katalytických reakcích celé řady dusíkatých sloučenin. Částice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se uplatnily jako nosiče nanočástic Ni. Ukázalo se, že velkou roli z hlediska katalytické aktivity hraje velikost částic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , přičemž vyšší katalytická aktivita byla zjištěna u menších částic [43].



Obrázek 22: Snímek Pt nanočástic na nosiči z mezoporézního  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (TEM) [74]

#### 4.4 Hlinitokřemičité materiály jako nosiče

Mezoporézní hlinitokřemičité struktury, konkrétně geopolymery, byly důkladně zkoumány pro své adsorpční schopnosti iontů těžkých kovů z roztoků. Z hlediska vzniku adhezních sil je klíčová porozita, která zajišťuje velký aktivní povrch. Adsorpce probíhá mechanismy chemisorpce a fyzikální adsorpce, přičemž pro lepší následnou regeneraci adsorbentu je výhodnější adsorpce fyzikální pomocí slabých van der Waalsových sil. Z těchto důvodů se jeví mezoporézní a mikroporézní geopolymery jako vhodné adsorbenty. Byla u nich například testována adsorpční kapacita iontů  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ . Geopolymer vykázal cca 90% odstranění iontů všech čtyř kovů, což lze přisoudit jeho mezoporéznímu povrchu vytvořenému sítí Al-Si-O [75].

Většina organických molekul vykazuje odolnost vůči mineralizaci. Proto se jeví v porovnání s adsorpcí jako účinnější způsob odstranění organických sloučenin katalýza jejich degradace. Pro tyto účely lze opět využít porézních geopolymérů jako fotokatalyzátorů, respektive jako nosičů fotokatalytických nanočástic. Je to dáno tím, že v průběhu geopolymeryzace, kdy dochází k vytváření sítě Al-Si-O, vznikají ve struktuře rovněž oxidy kovů ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  a MgO), které vykazují fotokatalytické vlastnosti [75].

Porézní struktura geopolymérů byla rovněž využita k inkorporaci částic  $\text{TiO}_2$ , čímž byl vytvořen kompozit geopolymer- $\text{TiO}_2$ . Geopolymerní matrice vykazovala vysokou katalytickou aktivitu MM nejen na povrchu, ale i uvnitř porézního systému. Kromě matrice

docházelo k fotokatalýze i na povlaku  $\text{TiO}_2$  [76]. Kromě  $\text{TiO}_2$  lze použít například i  $\text{Cu}_2\text{O}$ , přičemž oba oxidy přispívají ke zvýšení hustoty kationtů v systému a tím vytvářejí aktivní centra fotokatalýzy. Snímek geopolymerního nosiče s nanočásticemi obou oxidů je znázorněn na obrázku 23 [75].

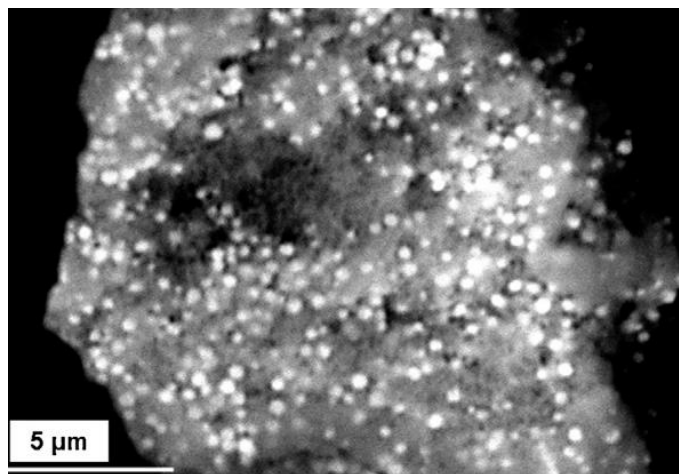
Další možnou modifikací geopolymery je modifikace pomocí grafenu. Grafen byl použit u geopolymery na bázi popílků, u kterého sloužil jako akceptor elektronů a tím výrazně zlepšil vodivost tohoto geopolymery. Tím grafen významně podpořil fotodegradaci indigokarmínu pomocí fotogenerovaného hydroxylového radikálu. Dále systém grafen–geopolymer vykazoval dobrou schopnost regenerace se zachováním cca 90% aktivity při opakovaném použití (5krát) [77].

K modifikaci geopolymery na bázi vysokopecní strusky byly použity částice  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tento komplex se úspěšně uplatnil při fotokatalytické degradaci konžské červeně, kdy pomocí tohoto komplexu došlo ke znemožnění rekombinace fotogenerovaného páru elektron–díra. Zde je důležité poznamenat, že geopolymer na bázi vysokopecní strusky umožňuje substituci iontů  $\text{Fe}^{3+}$  (z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ionty  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Ca}^{2+}$ , což fotoaktivitu komplexu podstatně zvyšuje [75].

Mechanismus iontové výměny byl použit za účelem integrace iontů  $\text{Ni}^{2+}$  do struktury geopolymery na bázi vysokopecní strusky, kde ionty  $\text{Ni}^{2+}$  nahradily ve struktuře ionty  $\text{Na}^+$ . Výměna iontů vedla k redukcí elektrického odporu geopolymery kvůli interakci mezi ionty  $\text{Ni}^{2+}$  a negativně nabitými ionty  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ , které se vyskytují ve struktuře geopolymery. Tyto interakce jsou příčinou vzniku van der Waalových sil, které eventuálně způsobí rychlou excitaci elektronu do vodivostního pásma při fotokatalýze [78].

Pro katalýzu výroby vodíku a přímou degradaci nebeské modře 5B byl použit geopolymer modifikovaný agregáty iontů  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CuO}$  a grafenu. Díky jejich rovnoměrnému rozmístění ve struktuře geopolymery je systém schopen úspěšné katalýzy výroby vodíku, což tomuto geopolymernímu komplexu umožňuje nasazení při procesu výroby elektrické energie. Podobně úspěšný byl tento komplex při přímé fotokatalytické degradaci nebeské modře pomocí viditelného světla, kde vykazoval degradaci až 100 % [75].

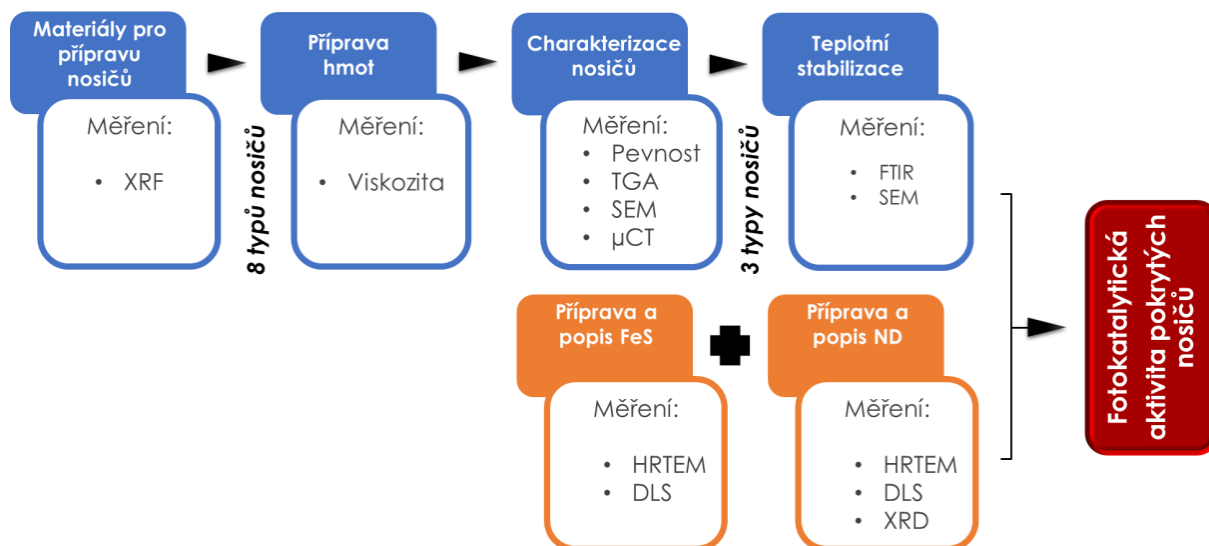
Porézní hlinitokřemičitany ze skupin SBA a M41S jsou rovněž považovány za vhodné nosiče katalytických nanočástic. Jedná se například o komplex Pt nanočástic na mezoporézní hlinitokřemičité struktuře MCM-48,20. Bylo zjištěno, že nanočástice Pt jsou velmi dobře rozptýlené na nosiči s velmi malým rozptylem ve velikosti částic, která se pohybovala v rozmezí 4–5 nm. Ukázalo se, že tyto materiály s nízkým obsahem Pt (cca 0,5 %) jsou vysoce aktivní při hydroizomeraci *n*-oktanu [43].



Obrázek 23: Snímek  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{TiO}_2$  částic na geopolymerním nosiči (SEM) [79]

## 5. Motivace experimentálního programu

Cílem experimentálního programu diplomové práce bude ověření možnosti přípravy plovoucích nosičů fotokatalytických nanočástic na bázi hlinitokřemičitých hmot. Samotný průběh experimentu je znázorněn schématem na obrázku 24. Nejprve proběhne stanovení parametrů přípravy, kdy pomocí rentgenové fluorescence (XRF) bude měřeno chemické složení vstupních surovin, a dále bude zkoumán vliv viskozity hmot pro přípravu nosičů na výsledné vlastnosti nosičů. U vyrobených nosičů proběhne charakterizace jejich termických vlastností pomocí termogravimetrické analýzy (TGA), stanovení pevnostních charakteristik a stability zkouškou odolnosti proti drcení a dále popis strukturních vlastností pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) a mikropočítačové tomografie ( $\mu$ CT). U vybraných nosičů bude na základě výsledků TGA provedena teplotní stabilizace a pomocí SEM a infračervené spektrometrie (FTIR) proběhne porovnání struktury nosičů ve výchozím stavu a nosičů po tepelném zpracování. Souběžně s přípravou nosičů bude probíhat příprava koloidních roztoků fotokatalytických nanočástic diamantu (ND) a sulfidu železnatého (FeS) v deionizované (DI) vodě. Pro nanočástice je z hlediska jejich použití důležitá struktura, tvar a také velikost jednotlivých nanočástic, popřípadě jejich aglomerátů. Struktura fotokatalytických nanočástic bude zkoumána pomocí transmisního elektronového mikroskopu o vysokém rozlišení (HRTEM) a distribuce velikosti částic v koloidním roztoku bude měřena pomocí dynamického rozptylu světla (DLS). U nanočástic dále proběhne měření fázového složení, a to u nanočástic FeS pomocí HRTEM a u ND pomocí rentgenové difrakce (XRD). Závěrem experimentu bude pokrytí vybraných nosičů fotokatalytickými nanočásticemi s následným měřením sorpčních vlastností a fotokatalytické aktivity nepokrytých nosičů a nosičů pokrytých fotokatalytickými nanočásticemi. To bude reprezentováno jejich schopností degradace methylenové modři (MM) z vodného roztoku DI vody.



Obrázek 24: Schéma průběhu experimentálního programu

## 6. Experimentální program

### 6.1 Materiály pro přípravu nosičů

Vstupní surovinou pro přípravu hmoty na výrobu hlinitokřemičitých nosičů katalytických nanočástic byl metakaolin (MK) od firmy ČLUZ, a. s., který sloužil jako zdroj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  a tvořil pevnou složku hmoty. Další surovinou byl vodný roztok  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (KD) neboli draselné vodní sklo, od firmy Sigma Aldrich s křemičtým modulem 1,6 (65 hm%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vodný roztok křemičitanu draselného tvořil kapalnou složku směsi. Jako modifikační činidlo sloužil hydrofilní amorfní pyrogenní oxid křemičitý (FS – z anglického „fumed silica“). U některých hmot byl čistý metakaolin (MK) nahrazen metakaolinem s podílem vysokopecní strusky (MK\_VS) v poměru 10:1, což se projevilo zejména vyšším obsahem CaO a MgO. Metakaolin (MK) i metakaolin s podílem vysokopecní strusky (MK\_VS) byly dodány firmou ČLUZ, a. s.

Podrobné chemické složení jednotlivých surovin bylo zjištěno pomocí rentgenové fluorescence (XRF) a je uvedeno v tabulce 1. XRF je nedestruktivní analytická technika používaná ke stanovení elementárního složení materiálů. XRF využívá měření sekundárního (fluorescenčního) rentgenového záření emitovaného ve vzorku při jeho ozařování primárním rentgenovým zářením ze zdroje. Každý z prvků přítomných ve vzorku vytváří sadu charakteristických fluorescenčních rentgenových paprsků, které jsou pro tento specifický prvek jedinečné. Na základě toho je možné určit kvalitativní i kvantitativní složení daného materiálu [80].

Měření XRF proběhlo na přístroji RIGAKU SUPERMINI 200 (obrázek 25). Jedná se o univerzální spektrometr sloužící k elementárním analýzám pevných látek, kapalin, prášků, slitin a tenkých vrstev v atmosféře vzduchu či He, nebo ve vakuu. Přístroj používá 50kV rentgenovou trubici, 200W palladiovou anodu, zirkoniový filtr a měnič krystalů o třech pozicích [81].



Obrázek 25: Přístroj RIGAKU SUPERMINI 200 [81]

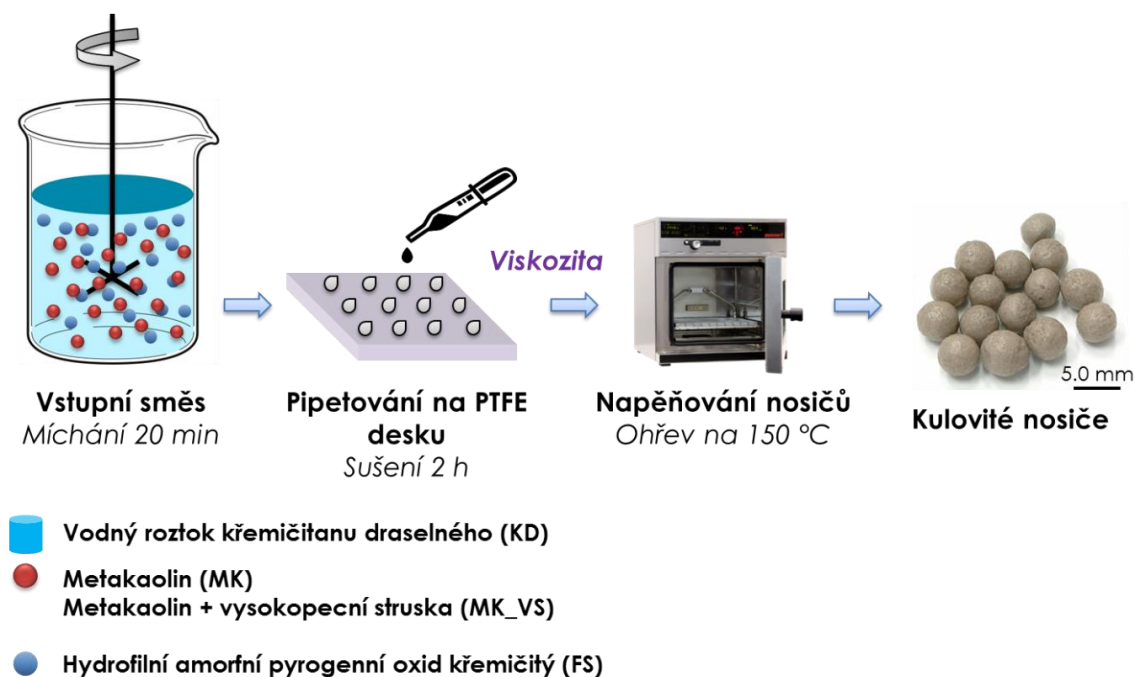


Surovina	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO
<b>Metakaolin (MK)</b>	52,14	41,88	0,42	0,38	1,30	1,35	1,10	0,80	0,63
<b>Metakaolin (MK_VS)</b>	43,95	34,19	13,51	4,40	1,86	0,95	0,64	0,29	0,21
<b>FS*</b>	≥ 99,8	≤ 0,05			≤ 0,03	≤ 0,003			

\* Technický list dodavatele

Tabulka 1: Chemické složení použitých surovin v hm%

Proces přípravy nosičů je znázorněn schématem na obrázku 26. Nejprve došlo k vytvoření tekuté směsi zmíněných vstupních surovin, jejichž vzájemný poměr se lišil dle jednotlivých typů nosičů. Tato hmota byla za účelem homogenizace míchána laboratorní míchačkou po dobu 20 min a následně pipetována do podoby kulovitých kapek na teflonové desky. Teflon díky své nesmáčivosti zajistil tvarovou stabilizaci kapek až do jejich utuhnutí ve formě polokulovitých částic (po cca 2 hodinách od pipetování směsi). Tuhnutí hmoty probíhalo na vzduchu za pokojové teploty a bylo způsobeno vysycháním hlinitokřemičitého gelu. Částice byly následně napěňovány zahřevem na teplotu 150 °C v laboratorní sušárně do formy kulovitých porézních nosičů. Proces napěňování, který byl patrný již při teplotách nad cca 130 °C, lze vysvětlit rychlým vypařováním volné vody a vývojem plynného vodíku, který vzniká jako produkt redoxní reakce metalického křemíku ( $4\text{H}_2\text{O} + \text{Si} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Si}(\text{OH})_4$ ). Z tohoto důvodu bylo důležité dodržet určité časové rozpětí tuhnutí částic na teflonových deskách. Při krátké výdrži (cca pod zmíněné 2 hodiny) dochází v sušárně ke zhroucení struktur. Naopak při několikadenní výdrži dochází postupně ke ztvrdnutí částic a jejich vyschnutí a tyto struktury již pak nejsou schopny napěnění.



Obrázek 26: Schéma přípravy nosičů

Za účelem zkoumání vlivu obsahu jednotlivých vstupních surovin na výsledný vzhled a vlastnosti nosičů bylo připraveno 8 typů hmot (nosičů), které se vzájemně lišily obsahem jednotlivých surovin ve vstupní směsi, popřípadě typem použitého metakaolinu. V tabulce 2 je uveden přehled jednotlivých hmot (nosičů) a jejich chemické složení, které je vyjádřeno molárními poměry obsahů hlavních oxidů.

Hmota/nosiče	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /CaO
<b>MK1*</b>	9,43	3,57	0,37	20,07	-
<b>MK2</b>	7,83	3,36	0,43	19,93	-
<b>MK3</b>	6,29	2,93	0,47	19,33	-
<b>MK4</b>	4,29	5,45	1,27	19,27	-
<b>MK5</b>	5,44	3,50	0,64	19,07	-
<b>MK6</b>	6,75	4,15	0,62	19,54	-
<b>MK_VS1**</b>	10,20	3,64	0,36	19,21	12,75
<b>MK_VS2</b>	8,40	2,80	0,33	19,33	10,50

\* MK1 – MK6: hmoty na bázi čistého metakaolinu

\*\* MK\_VS1 – MK\_VS2: hmoty na bázi metakaolinu s podílem vysokopecní strusky

Tabulka 2: Přehled chemického složení jednotlivých hmot (nosičů)

## 6.2. Metody charakterizace nosičů

Uvedené metody byly použity za účelem charakterizace nosičů vyrobených z různých typů experimentálních hmot. Cílem byl popis struktury, vlastností a chování jednotlivých nosičů s následným výběrem nejvhodnějších variant z hlediska jejich použití jako nosičů fotokatalytických nanočástic.

### 6.2.1 Měření viskozity hmot

Viskozita je fyzikální veličina udávající poměr tečného napětí a změny rychlosti v závislosti na vzdálenosti sousedních vrstev proudící kapaliny. Tato veličina tak charakterizuje vnitřní tření kapaliny a je závislá zejména na přitažlivých silách mezi částicemi [82]. Bylo prokázáno, že viskozita hmot hraje významnou roli s ohledem na výsledné strukturní a povrchové vlastnosti nosičů a také zásadně ovlivňuje fázi jejich napěňování.

Stanovení viskozity vstupních hmot bylo provedeno na přístroji ARES-G2 od firmy TA Instruments, znázorněném na obrázku 27. Jedná se o rotační reometr obsahující ovladač pro regulaci deformace a ovladač pro nezávislé měření smykového napětí a normálového napětí [83]. V tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty viskozity (v Pa·s) pro jednotlivé hmoty. Viskozita byla změřena při smykové rychlosti 140 s<sup>-1</sup>.



Obrázek 27: Přístroj ARES-G2 [83]

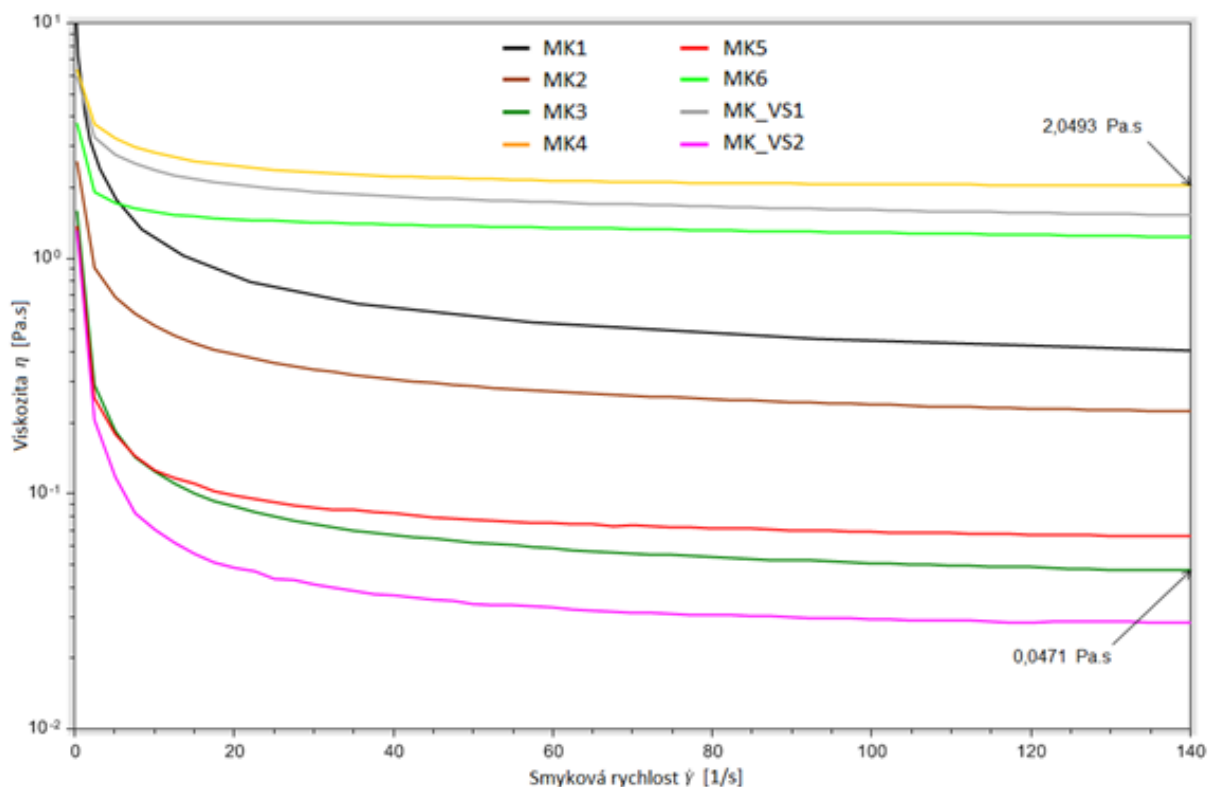
	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6	MK_VS1	MK_VS2
Viskozita [Pa·s]	0,4040	0,2262	0,0471	2,0493	0,0661	1,2291	1,5313	0,0282

Tabulka 3: Hodnoty viskozity experimentálních hmot

Graf viskozity hmot na obrázku 28 je pro lepší přehlednost křivek uveden v logaritmickém měřítku. Z výsledků měření viskozity hmot je patrné, že hlavním faktorem, který ovlivňuje viskozitu směsi, je obsah hydrofilního amorfního pyrogenního oxidu křemičitého (FS). Tento jev lze pozorovat na porovnání viskozit hmot MK2 a MK3, kdy snížení obsahu FS z 10 g na 5 g při zachování poměru zbylých složek znamenalo pokles viskozity o 0,1791 Pa·s. Snížení obsahu FS z 15 g na 5 g mezi hmotami MK\_VS1 a MK\_VS2 znamenalo snížení viskozity dokonce o 1,5031 Pa·s.

Významným faktorem ovlivňujícím viskozitu hmot je rovněž podíl vodného roztoku křemičitanu draselného (KD). To lze pozorovat při porovnání viskozit hmot MK3 (100 g KD), MK5 (70 g KD) a MK4 (35 g KD). Mezi MK3 a MK5 došlo ke zvýšení viskozity o 0,0190 Pa·s a následně mezi MK5 a MK4 je patrné další zvýšení viskozity o 1,9832 Pa·s.

Při porovnání chování nosičů během procesu výroby s viskozitou jejich vstupních hmot se rovněž podařilo stanovit hraniční stavy viskozity, u kterých již nedochází k napěňování nosičů, po případě kdy tyto nosiče ztrácejí schopnost vznosu ve vodě. Těmito hranicemi je hmota MK3, jako příliš „řidká“ směs, a hmota MK4, jako příliš „hustá“ směs. Hodnoty jejich viskozity při smykové rychlosti  $140 \text{ s}^{-1}$  jsou 0,0471 Pa·s, respektive 2,0493 Pa·s.



Obrázek 28: Graf viskozity hmot

### 6.2.2 Popis termických vlastností

Pro posouzení termických vlastností vzorků byla použita metoda termogravimetrické analýzy (TGA). TGA je metoda termické analýzy, během které je u vzorku při jeho zahřívání sledována změna jeho hmotnosti. Z té lze vysledovat například kinetiku degradace materiálu, podíl vlhkosti, podíl organických a anorganických složek atd. Měření je možné provádět v inertním prostředí ( $N_2$ , Ar), nebo v oxidativním prostředí (vzduch).

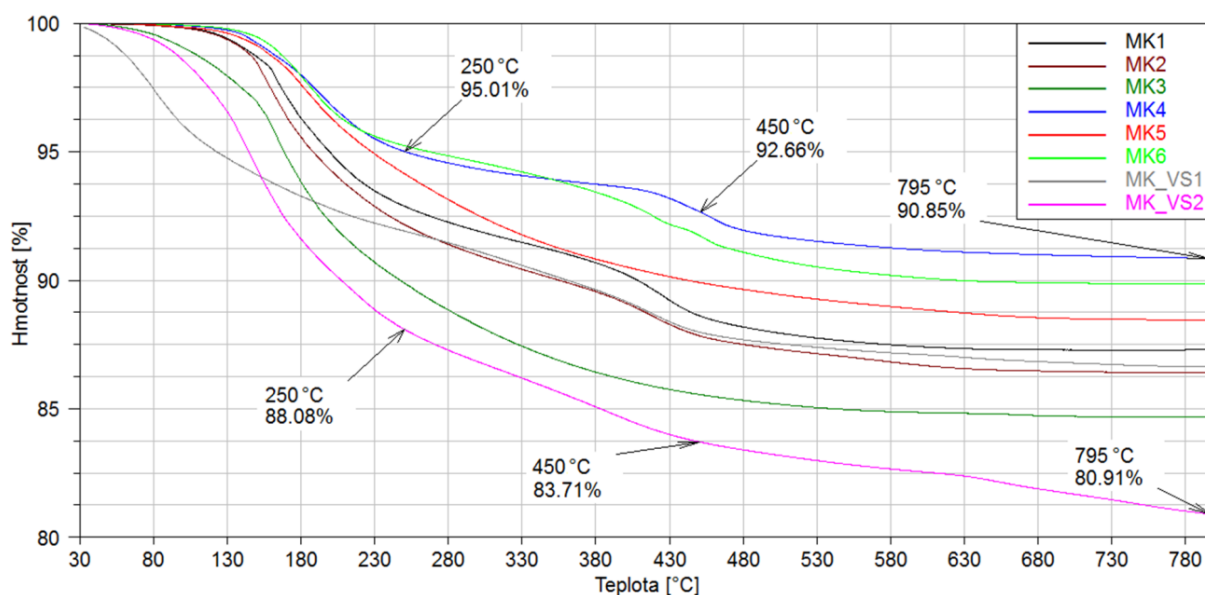
Měření TGA proběhlo na přístroji TA Instruments Q500 (obrázek 29). Rozsah měřicích teplot tohoto přístroje je od pokojové teploty až po  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Z hlediska hmotnosti je přístroj schopen měřit vzorky o maximální hmotnosti 1 g, přičemž standardní provozní hmotnost je 5–10 mg [84].



Obrázek 29: Přístroj TA Instruments Q500 [85]

Termická gravimetrie byla provedena u všech 8 typů nosičů. Nosiče byly při TGA zahřívány na vzduchu z pokojové teploty rychlostí 10 °C/min na teplotu 800 °C. Průběh TGA, znázorněný v grafu na obrázku 30, lze interpretovat spolu s výsledky měření viskozity. Nosič z hmoty o nejvyšší viskozitě (MK4) vykazoval během TGA nejmenší procentuální úbytek hmotnosti (cca 10 %), a naopak u nosiče z hmoty o nejnižší viskozitě (MK\_VS2) byl během TGA patrný nejvyšší hmotnostní úbytek (cca 20 %). U ostatních nosičů již nelze v jejich vzájemném vztahu pozorovat obdobný trend jako u měření viskozity jejich vstupních hmot, což lze vysvětlit rozdílnou morfologií (zejména pórovitostí) jednotlivých nosičů související s různým obsahem vlhkosti.

Z grafu je největší hmotnostní úbytek u většiny nosičů patrný v rozmezí cca 130–250 °C, což je dáno vypařováním vody obsažené v pórech. U některých typů nosičů (MK3, MK\_VS1 a MK\_VS2) nastával hmotnostní úbytek již při nižších teplotách, což může být vysvětleno jejich morfologií, respektive vyšším obsahem otevřené porozity na povrchu, čímž dochází k snazšímu vypaření obsažené vody. Při vyšších teplotách docházelo k vypařování vody vázané v KD, což je dále reprezentováno mírnějším úbytkem hmotnosti. Tento proces končí při teplotě cca 600 °C, nad kterou již k výraznějšímu úbytku hmotnosti nedochází.



Obrázek 30: Termogravimetrické křivky jednotlivých nosičů

### 6.2.3 Stanovení mechanických parametrů

Připravené kulovité nosiče byly dále testovány pro určení své mechanické pevnosti. Za tímto účelem byla použita zkouška odolnosti proti drcení, která byla provedena dle modifikované normy ČSN EN 13055-1. Modifikace této normy spočívala v použití menšího objemu zkušebního válce, čímž bylo možné snížení nutného množství vyrobených nosičů pro tuto zkoušku.

Pro dosažení vyšší přesnosti měření byly pro tuto zkoušku vybrány pouze kulovité nosiče o průměru 4–5 mm. U každého typu nosičů proběhla 3 měření, což je dle normy minimální možný počet pro stanovení reprezentativní hodnoty odolnosti proti drcení. U nosičů MK3, MK4 a MK\_VS2 měření provedeno nebylo, neboť z těchto hmot nebylo možné připravit geometricky podobné vzorky a výsledky by byly zatíženy vysokou chybou.

Průběh zkoušky je znázorněn na obrázcích 31a, 31b a 31c. Nejprve bylo provedeno naplnění zkušebního válce a upěchování vzorků dle normy. Poté se válec spolu s pístem umístil



do univerzálního zkušebního stroje pro tlakovou zkoušku a v něm proběhlo stlačení pístu o vzdálenost předepsanou normou (30 mm). Z maximální síly vyvozené pístem během stlačování vzorků se dle vzorce (1) vypočítala odolnost proti drcení jednotlivých typů nosičů. Hodnoty naměřených maximálních tlakových sil z jednotlivých měření, plocha pístu, síla vyvozená pístem a vypočtené hodnoty odolnosti proti drcení jsou uvedeny v tabulce 4.

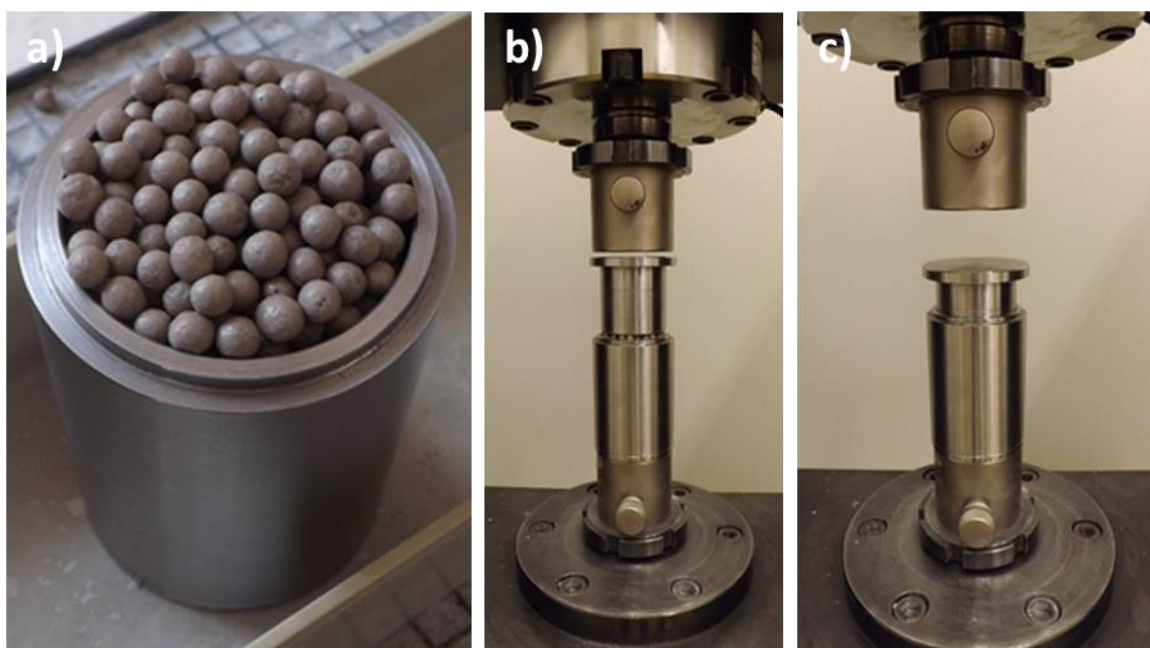
$$C = \frac{L+F}{A} \text{ [N/mm}^2\text{]} \quad (1)$$

$C$  – odolnost proti drcení

$L$  – síla vyvozená hmotností pístu

$F$  – tlaková síla při stlačení

$A$  – plocha pístu



Obrázek 31: a) naplněný zkušební válec před zkouškou odolnosti proti drcení, b) naplněný válec s pístem umístěný ve zkušebním stroji, c) stlačený píst ve válci po zkoušce

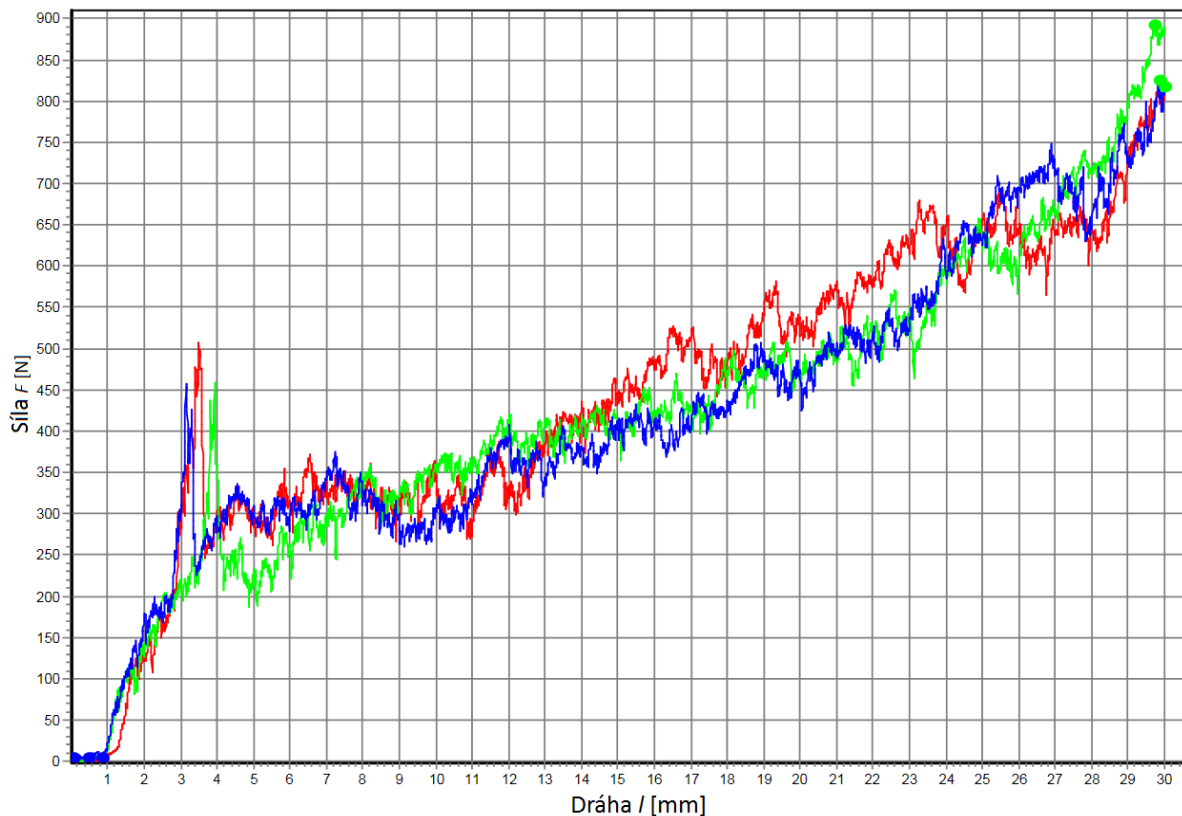
Nosiče	$L$ [N]	$A$ [mm <sup>2</sup> ]	$F_{max1}$ [N]	$F_{max2}$ [N]	$F_{max3}$ [N]	$F_{max - prům}$ [N]	$C_{prům}$ [N/mm <sup>2</sup> ]
<b>MK1</b>	7,1	1590,43	817,9	892,0	825,8	845,23	<b>0,5359</b>
<b>MK2</b>			1061,4	886,2	687,8	878,47	<b>0,5568</b>
<b>MK5</b>			1125,8	1214,8	1072,7	1137,77	<b>0,7198</b>
<b>MK6</b>			1857,5	2151,9	2448,4	2152,60	<b>1,3579</b>
<b>MK_VS1</b>			2989,6	3079,7	3361,5	3143,60	<b>1,9810</b>

Tabulka 4: Naměřené a vypočtené hodnoty zkoušky odolnosti proti drcení

Z výsledků měření jsou patrné velké rozdíly odolnosti proti drcení mezi jednotlivými typy nosičů. Nejvyšší hodnota 1,981 N/mm<sup>2</sup> byla zjištěna u nosičů MK\_VS1 a naopak nejnižší hodnota 0,5359 N/mm<sup>2</sup> u nosičů MK1. Výsledky měření pevnosti jsou v souladu s výsledky viskozity, kdy nosiče vyrobené z hmot o vyšší hodnotě viskozity vykazují vyšší hodnotu odolnosti proti drcení. Výjimkou je hmota MK5, jejíž viskozita je nižší v porovnání s MK1 a MK2, ale odolnost proti drcení nosičů MK5 je naopak vyšší v porovnání s nosiči MK1 a MK2. To lze vysvětlit nižším podílem vodného KD ve hmotě MK5 vůči metakaolinu jako pevné složky, která dodává výsledné struktuře pevnost. Dalším důvodem je nižší obsah FS

ve hmotě MK5, díky čemuž dochází k méně výraznému napěňování v procesu výroby nosičů oproti hmotám MK1 a MK2 a tím k vytvoření menších struktur s tlustšími stěnami. Nízký obsah FS je též hlavním důvodem nižší viskozity hmoty MK5 v porovnání s MK1 a MK2.

V grafu na obrázku 32 je znázorněn průběh tří měření zkoušky odolnosti proti drcení na příkladu nosičů MK1. U ostatních typů nosičů byl průběh křivek obdobný. Na počátku měření (při stlačení 3–4 mm) je patrný vysoký nárůst tlakové síly až na hodnoty v rozmezí cca 450–500 N a následně její rychlý pokles na hodnoty v rozmezí cca 200–350 N. To lze vysvětlit nutností vynaložení vysoké síly na prvotní rozdrcení horních vrstev vzorků. Po jejich rozdrcení dochází k poklesu tlakové síly, který je dán náhlým snížením odporu povrchových vrstev. Následně při dalším stlačování dochází k postupnému nárůstu tlakové síly až do maxima v rozmezí 818–892 N, které se nachází na konci dráhy vtlačování pístu (v hloubce 30 mm). Křivky nemají hladký průběh, což je dáno zvyšováním tlakové síly při stlačování jednotlivých vrstev vzorků, jejím náhlým poklesem při jejich rozdrcení a opětovným nárůstem při stlačování hlubších vrstev. Výsledkem je křivka složená z mnoha lokálních extrémů.



Obrázek 32: Průběh zkoušky odolnosti proti drcení nosičů MK1

#### 6.2.4 Struktura a morfologie nosičů

Struktura jednotlivých typů nosičů byla zkoumána pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM). Pozorování se zaměřilo především na vzhled povrchu nosičů a na strukturu jejich řezu. Zejména vzhled povrchu je klíčový z hlediska funkce vzorků jako nosičů fotokatalytických nanočástic. Žádoucí je velký funkční měrný povrch, kterého může být dosaženo zvrásněním povrchu nebo jeho pórovitostí, respektive vyústěním sítě otevřených pórů na povrchu. Pozorováním řezu vzorků může být zkoumána tato otevřená síť pórů do hloubky. Dále se tak odhalí struktura stěny nosičů, vnitřní uzavřené porozity a také struktura vnitřní trámčiny.

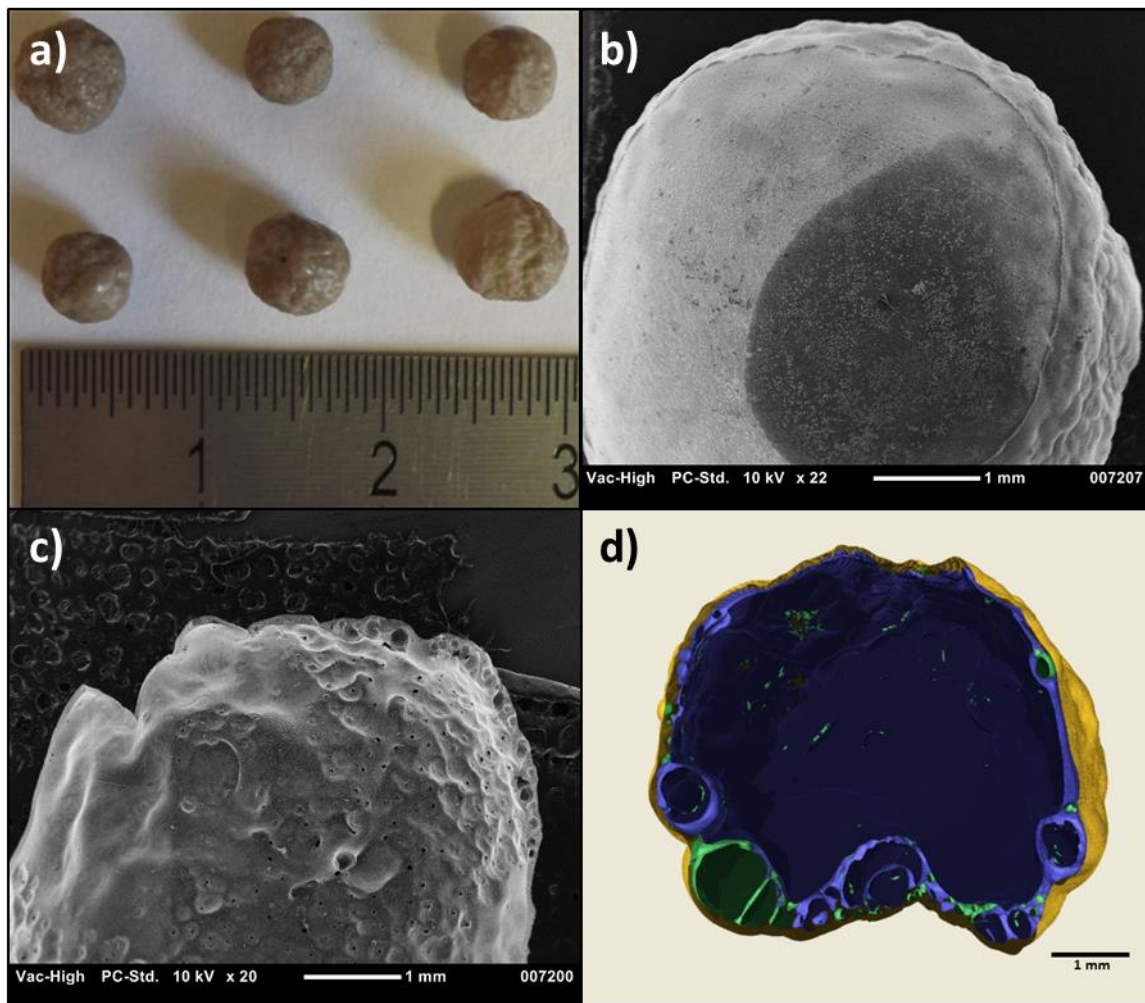
K sestavení souhrnného modelu a analýze typu porozity byly nosiče podrobeny též pozorování pomocí  $\mu$ CT na přístroji Xradia MicroXCT-400 (obrázek 33). Jedná se o 3D rentgenový systém s vysokým rozlišením, který lze využít pro analýzu vzorků o maximálním průměru 200 mm a hmotnosti 15 kg [86].



Obrázek 33: Přístroj Xradia MicroXCT-400 [86]

Na základě výsledků předchozích měření a zkoumání morfologie jednotlivých nosičů byly pro další analýzy vybrány nosiče MK2, MK5 a MK\_VS1. MK2 a MK5 byly vybrány pro další srovnání jako dva zástupci nosičů odlišných vlastností a morfologie. MK\_VS1 pak jako zástupce nosičů obsahující metakaolin s přísádkem vysokopeční strusky, které navíc vykazovaly vůbec nejvyšší odolnost proti drcení.

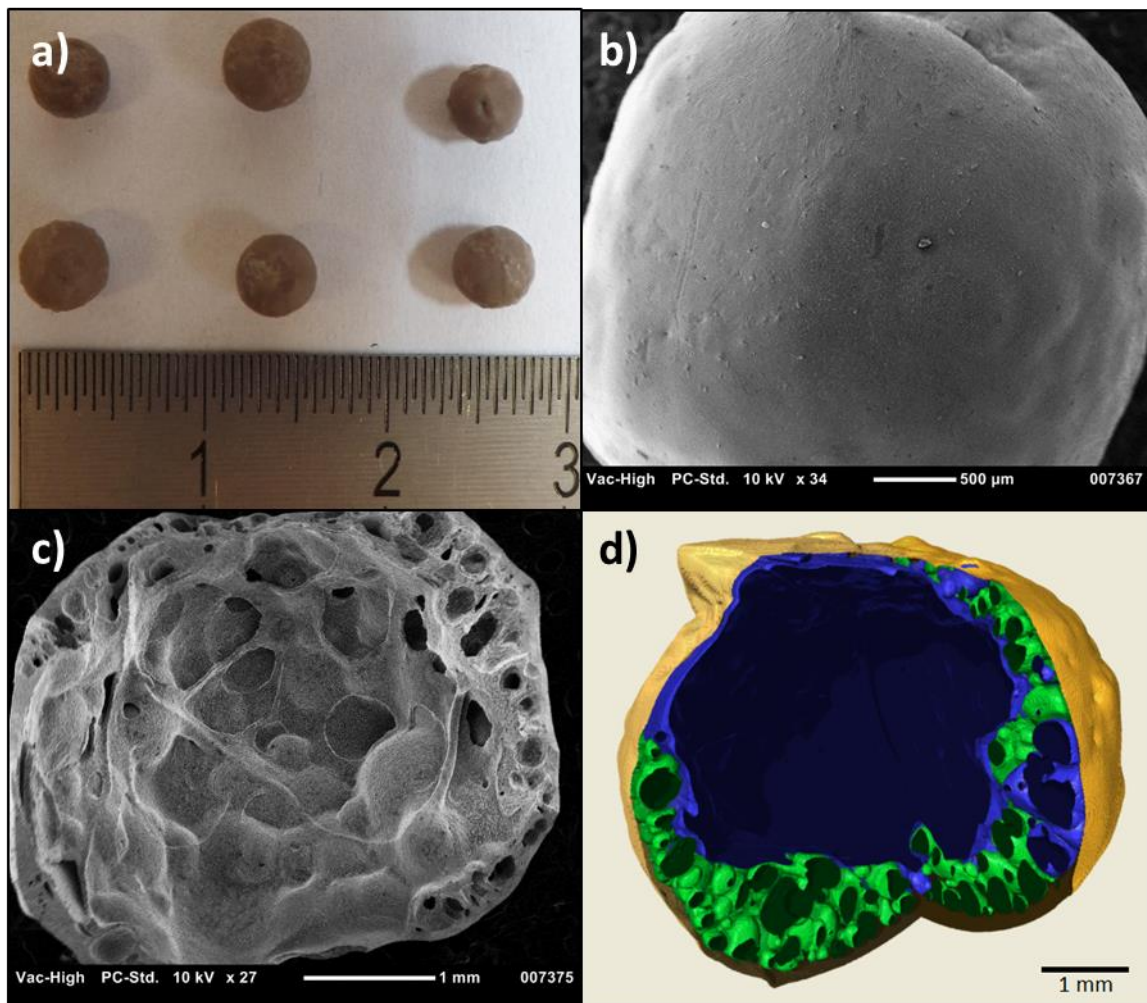
Nosiče MK2 znázorněné na obrázku 34 vykazují vysoce zvrásněnou strukturu povrchu. Na snímku povrchu nosiče MK2 (obrázek 34b) je kromě zvrásnění viditelná i oblast s hladkým povrchem. Jedná se o oblast, kterou byl nosič v kontaktu s podložkou při svém napěňování v sušárně. Tento jev lze předpokládat u všech typů nosičů. Na snímku řezu (obrázek 34c) je patrná velmi tenká stěna (desítky až stovky  $\mu$ m) nosiče MK2, která obsahuje uzavřené i otevřené póry. V oblastech, kde je stěna nejtenčí, není v její struktuře patrná žádná porozita. Nosiče MK2 byly duté, bez výskytu vnitřní zpevňující trámčiny, což je spolu s tenkou stěnou příčinou jejich nízké odolnosti proti drcení. Na obrázku 34d je zachycen snímek řezu nosiče MK2 pomocí  $\mu$ CT, přičemž zelenou barvou je znázorněna uzavřená porozita a fialovou porozita otevřená.



Obrázek 34: Morfologie MK2 : a) Makroskopický snímek vzorků MK2 s měřítkem; b) Struktura povrchu vzorku MK2 (SEM); c) Struktura řezu vzorku MK2 (SEM); d) Struktura porozity vzorku MK2 ( $\mu$ CT)

Nosiče MK5 vykazovaly oproti MK2 výrazně hladší povrch, což lze pozorovat na makroskopickém snímku nosiče MK5 (obrázek 35a) a na jeho snímku z elektronového mikroskopu (obrázek 35b). Ze snímku řezu nosiče MK5 (obrázek 35c) je dále patrná poměrně tlustá porézní stěna, která na některých místech dosahuje tloušťky až cca 1 mm. V dalších oblastech je však stěna výrazně tenčí s obdobnou tloušťkou jako u nosiče MK2 (desítky až stovky  $\mu$ m). Nehomogenita v tloušťce stěny může být dána umístěním tohoto konkrétního nosiče v sušárně v průběhu jeho napěňování. Uvnitř nosiče je ze snímku řezu patrná opěrná trámčina, která je spolu s tlustší stěnou příčinou vyšší odolnosti vůči tlakovému zatížení nosičů MK5 v porovnání s nosiči MK2. Na snímku  $\mu$ CT (obrázek 35d) je patrný velký podíl uzavřené porozity (zelená barva) oproti otevřené (fialová barva) ve stěně vzorku, což rovněž přispívá ke zlepšení mechanických vlastností nosičů.

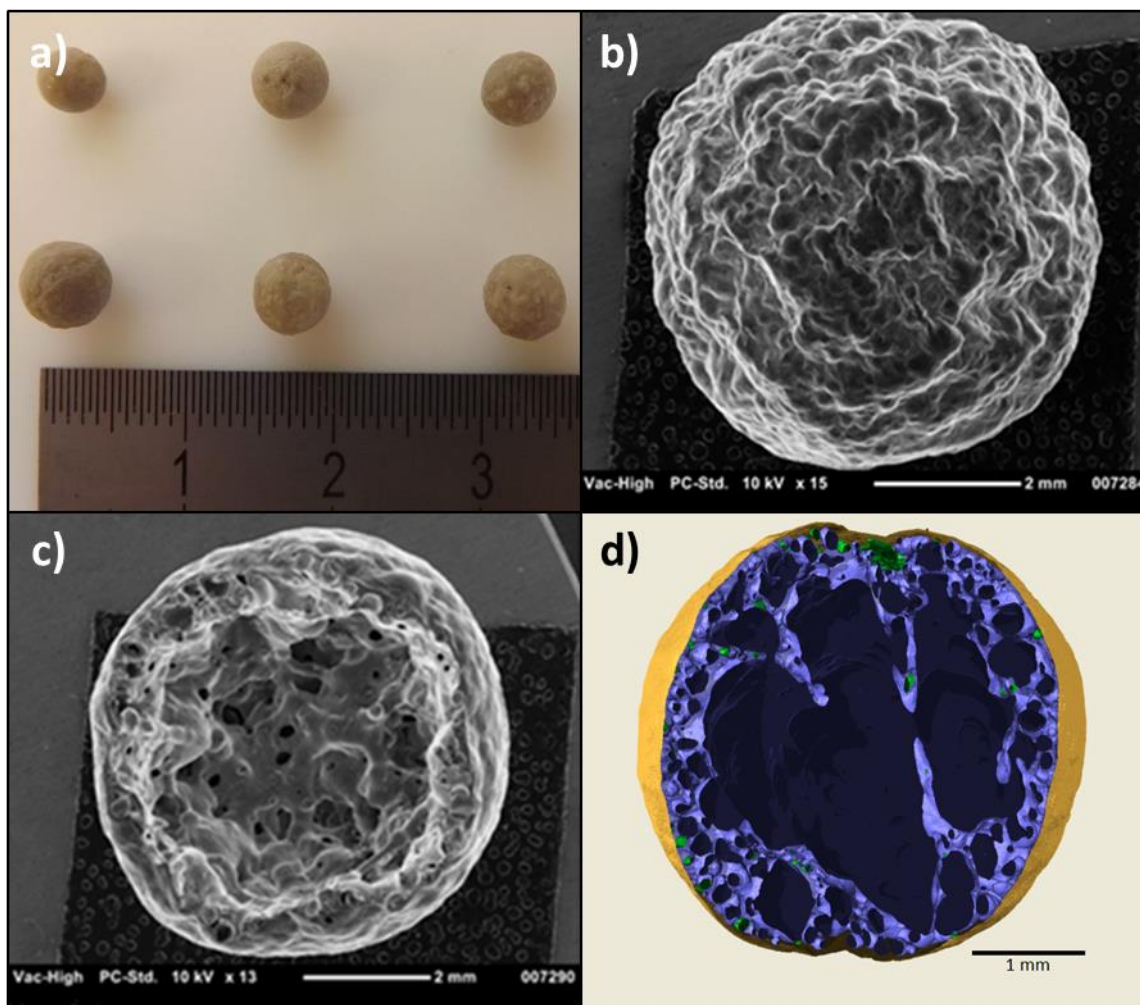




Obrázek 35: Morfologie MK5: a) Makroskopický snímek vzorků MK5 s měřítkem; b) Struktura povrchu vzorku MK5 (SEM); c) Struktura řezu vzorku MK5 (SEM); d) Struktura porozity vzorku MK5 ( $\mu$ CT)

Povrch nosiče MK\_VS1 je zejména při jeho porovnání s nosičem MK5 velmi členitý, což je patrné z obrázků 36a a 36b. Ze snímku řezu (obrázek 36c) je u nosiče MK\_VS1 viditelná poměrně tlustá stěna (cca 1 mm), která je na rozdíl od nosiče MK5 pozorovatelná po celém obvodu vzorku. Stěna obsahuje zejména otevřenou porozitu, což je potvrzené pozorováním vzorku pomocí  $\mu$ CT znázorněného na obrázku 36d. Zde je otevřená porozita označena fialovou barvou. Tlustá stěna spolu s rozvinutou vnitřní strukturou je důvodem vysoké odolnosti proti drcení vzorků MK\_VS1, která byla vůbec nejvyšší ze všech měřených vzorků.



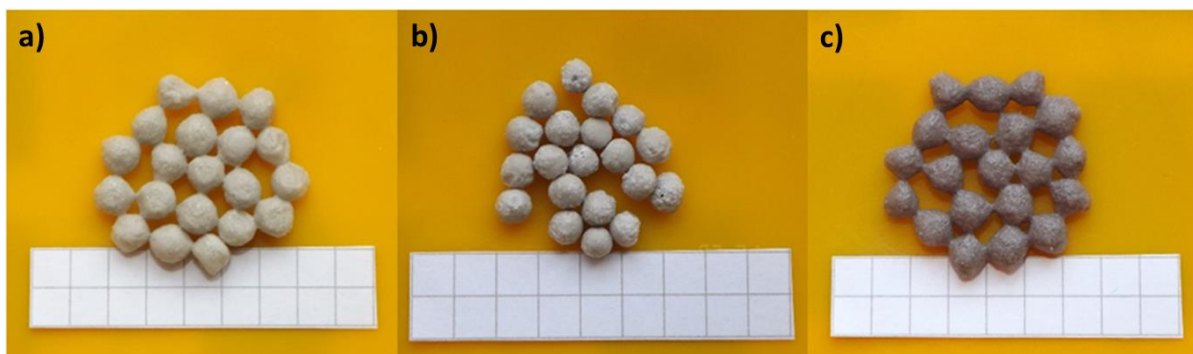


Obrázek 36: Morfologie MK\_VS1: a) Makroskopický snímek vzorků MK\_VS1 s měřítkem; b) Struktura povrchu vzorku MK\_VS1 (SEM); c) Struktura řezu vzorku MK\_VS1 (SEM); d) Struktura porozity vzorku MK\_VS1 ( $\mu$ CT)

### 6.3 Teplotní stabilizace nosičů

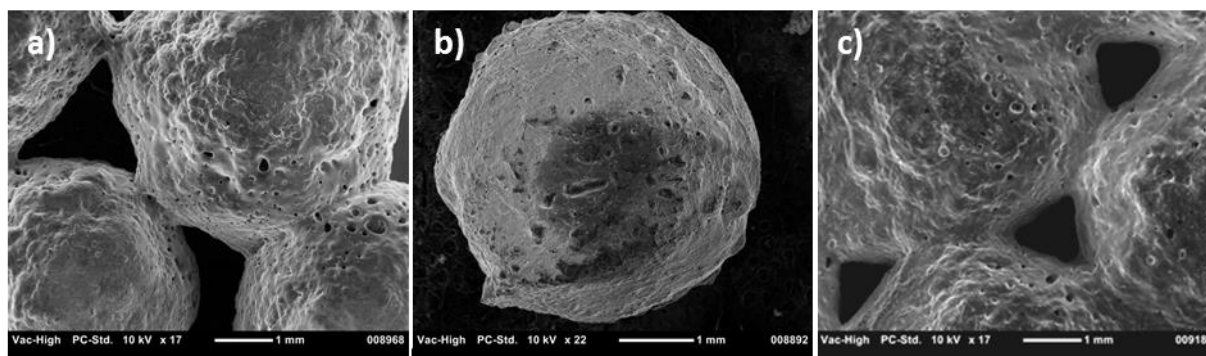
Z hlediska fotokatalytického čištění vody je zásadní stabilita nosičů a jejich permanentní vznos ve vodním prostředí. Vzhledem k nízké stabilitě byly vybrané typy nosičů (MK2, MK5, MK\_VS1) žihány (náběh do 800 °C rychlostí 10 °C/min) za účelem zlepšení jejich integrity ve vodním prostředí. Režim žihání byl zvolen na základě měření TGA.

Nosiče MK2, MK5 a MK\_VS1 byly páleny ve formě ze Sibralu po 20 ks. Po tepelné expozici došlo k jejich natavení a vytvoření spojitých útvarů kromě vzorků MK5, které zůstaly oddělené (obrázky 37a, 37b a 37c). U takto připravených nosičů byla poté měřena jejich schopnost adsorpce nečistot ve vodním prostředí a fotokatalytická aktivita systému po pokrytí nosičů fotokatalytickými nanočásticemi.



Obrázek 37: 20 ks nosičů po tepelné expozici: a) MK2, b) MK5, c) MK\_VS1

Povrch nosičů po výpalu byl pozorován v SEM (obrázek 38). Natavením nosičů a vznikem skelné fáze došlo zejména u nosičů MK2 a MK\_VS1 k vytvoření kompaktního povrchu a snížení obsahu otevřené porozity. Kvůli procesu natavení došlo u MK2 a MK\_VS1 ke spojení sousedních nosičů, což mělo za následek i snížení jejich měrného povrchu. U nosičů MK5 nebyl proces natavování při vysokých teplotách výpalu příliš patrný a nosiče MK5 si tak zachovaly podobnou strukturu jako před výpalem.



Obrázek 38: Snímky nosičů po výpalu (SEM): a) MK2, b) MK5, c) MK\_VS1)

## 6.4 Strukturní analýza nosičů

Analýza struktury nosičů proběhla pomocí infračervené spektroskopie (FTIR). FTIR je analytickou metodu, která slouží zejména k identifikaci a charakterizaci struktury organických i anorganických látek. Princip metody spočívá v absorpci infračerveného záření, která nastává při průchodu záření zkoumaným vzorkem. Při absorpci infračerveného záření dochází ke změně rotačně-vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změně jejího dipólového momentu. Výstupem analýzy je infračervené spektrum, což je grafické zobrazení závislosti transmitance (poměr intenzity záření prošlého vzorkem a intenzity záření zdroje), nebo absorbance (záporný dekadický logaritmus transmitance) na vlnové délce. FTIR spektrometr pracuje na principu interference spektra, díky čemuž FTIR umožňuje i analýzu vzorků silně absorbujících záření. Pro získání klasického spektrálního záznamu používají FTIR přístroje matematickou metodu Fourierovy transformace [87].

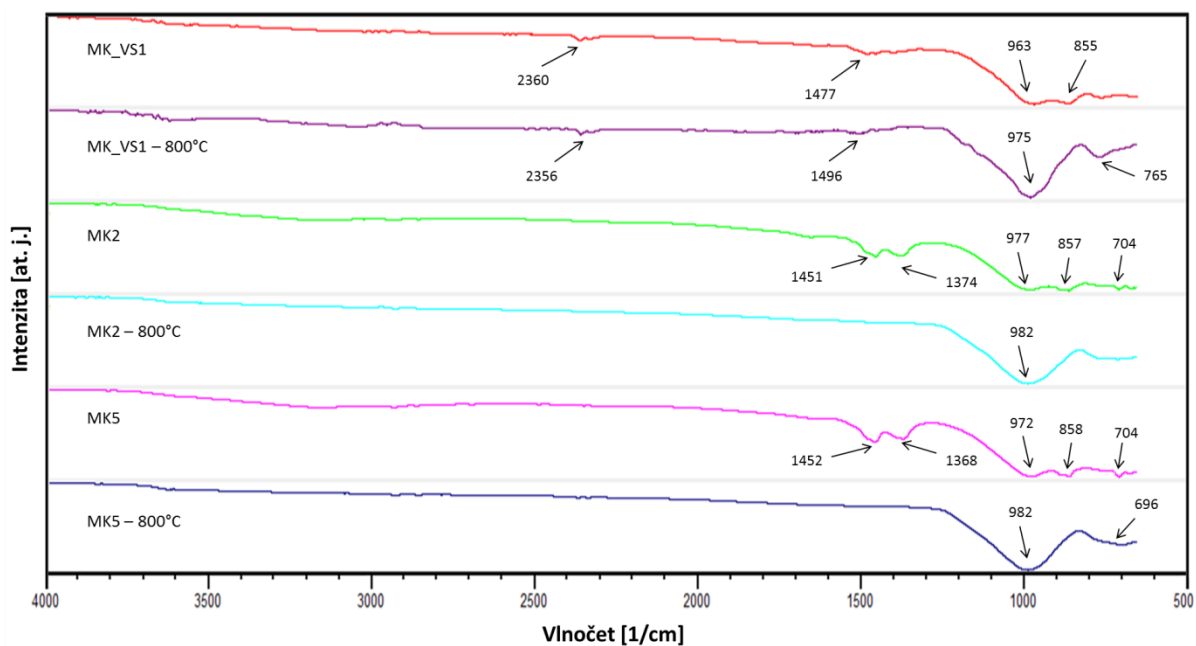
Analýza nosičů pomocí FTIR probíhala na přístroji NICOLET iS5 (obrázek 39). Jedná se o malý a snadno obsluhovatelný spektrometr vybavený velkým vzorkovým polem s otevřenou architekturou. Pro analýzu různých typů vzorků má k dispozici transmisní a ATR nástavce, včetně plynových květ s optickou drahou 5 cm – 5 m. Spektrometr je ovládán programem OMNIC [88].



Obrázek 39: Spektrometr NICOLET iS5 [89]

Měření pomocí FTIR bylo podrobena 6 vzorků. Jednalo se o nosiče MK2, MK5 a MK\_VS1 před žíháním a po žíhání na 800 °C (MK2 – 800 °C, MK5 – 800°C a MK\_VS1 – 800 °C). Nosiče byly analyzovány po namletí do podoby jemného prášku. Parametry měření byly následující: počet skenování vzorků – 32, rozlišení – 4000 cm<sup>-1</sup>, optická rychlost – 0,4747 cm/s a apertura – 100. Interpretace výsledků byla provedena na základě rešeršní činnosti [90 - 92].

Z výsledků FTIR uvedených v grafu na obrázku 40 je u žíhaných nosičů patrný široký absorpční pás v rozmezí cca 800–1200 cm<sup>-1</sup>, což odpovídá přítomnosti velkého množství vazeb Si-O-Si a Si-O-Al ve struktuře nosičů. U nosičů, u kterých nebylo provedeno tepelné zpracování, není tento pás tak intenzivní a je u nich navíc na rozdíl od tepelně zpracovaných zřetelná oblast o vlnočtu cca 650–850 cm<sup>-1</sup>, která dokazuje přítomnost krystalického SiO<sub>2</sub>. To potvrzuje domněnku, že při tepelném zpracování dochází k vyššímu stupni zesíťování struktury. Tento fakt má za následek mimo jiné i stabilizaci struktur ve vodním prostředí. Dále jsou především u nosičů MK2 a MK5 patrné dva absorpční pásy v rozmezí cca 1360–1550 cm<sup>-1</sup>, které po tepelném zpracování zanikají. Tento vlnočtet odpovídá přítomnosti iontů CO<sub>3</sub><sup>2+</sup>, vznikajících ve struktuře reakcí vzdušného CO<sub>2</sub> s přítomnými ionty Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup> za vzniku příslušných uhličitánů, které při tepelném zpracování oxidují. Uhličitany byly rovněž pozorovatelné v SEM ve formě bílých „výkvětů“ na povrchu nosičů. Oblast kolem 2360 cm<sup>-1</sup>, vyskytující se ve spektrech nosičů MK\_VS1 a MK\_VS1 – 800°C, ukazuje na přítomnost vazeb S–H, a tedy iontů síry. Ionty síry jsou obsaženy ve vysokopecní strusce, která byla použita jako součást vstupních surovin při přípravě hmoty MK\_VS1.



Obrázek 40: Graf výsledků FTIR

## 6.5 Fotokatalytické nanočástice

### 6.5.1 Nanočástice sulfidu železnatého (FeS)

Nanočástice sulfidu železnatého byly připraveny metodou laserové ablace v kapalném prostředí (LAL). Jedná se o metodu vyvinutou pro přípravu kovových, polovodičových a polymerních koloidních disperzí nanočástic. Od ostatních ablačních technik, pracujících ve vakuu nebo plynném prostředí, se metoda LAL poněkud liší, protože kapalném médium nejen že poskytuje některé účinné řídicí parametry výroby, ale také výrazně ovlivňuje morfologii a mikrostrukturu produktů [93].

Pro výrobu nanočástic sulfidu železnatého laserovou ablací byl použit laser Nd:YAG se základní vlnovou délkou 1064 nm (model Q SMART 850), s třetím harmonickým modulem s vlnovou délkou 355 nm, energií pulsu  $180 \pm 5$  mJ, délkou pulsu 10 ns a opakovací frekvencí 10 Hz. Přístroj je znázorněn na obrázku 41. Laser byl zaostřen čočkou ( $f = 15$  cm) na bodovou plochu FeS terčíku o velikosti  $0,02$  cm<sup>2</sup>. Dalším potřebným zařízením byl jednoduchý tubulární reaktor Pyrex (objem 70 ml) vybavený borosilikátovým skleněným okénkem a naplněný deionizovanou vodou. FeS terčík v podobě pelety o průměru 8 mm a výšce 5 mm byl umístěn vertikálně ve středu reaktoru. Tato peleta byla vyrobena stlačením komerčně dostupného práškového FeS (FeS, 99 % Fe, Aldrich) na hydraulickém lisu při tlaku 100 atm. Ozařování FeS terčíku laserem probíhalo v 50 ml deionizované vody po dobu 2 hodin [93].

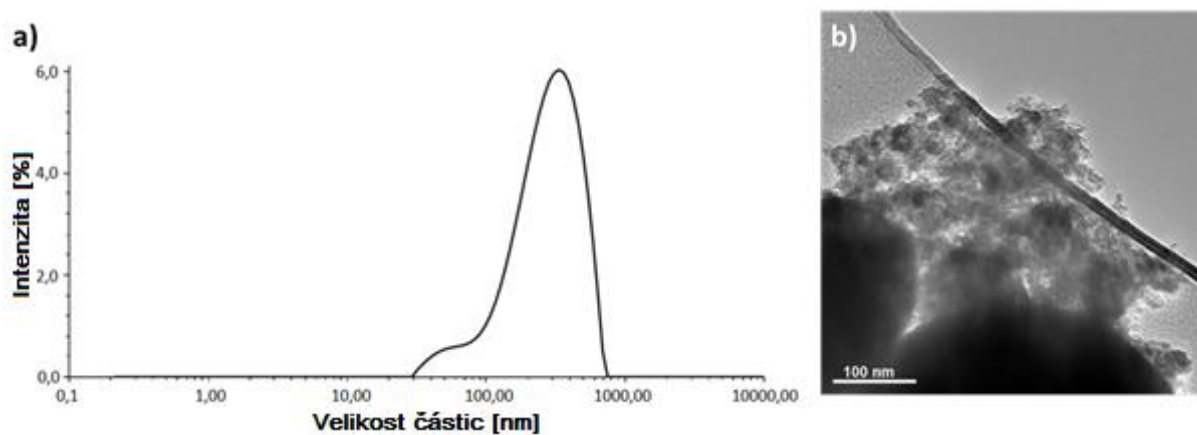




Obrázek 41: Laser Nd:YAG Q SMART 850 [94]

Fokusované pulzní ozařování FeS terčiku ve vodě vede k tvorbě koloidu obsahujícího aglomeráty FeS nanočástic. Velikost těchto aglomerátů byla změřena pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) na přístroji LITESIZER 500 od firmy ANTON PAAR. Výsledky jsou znázorněny na obrázku 42a. Četnost velikosti jednotlivých aglomerátů je vyčíslena intenzitně a je následující:  $D_{10} = 109,98$  nm,  $D_{50} = 271,2$  nm,  $D_{90} = 484,3$  nm.

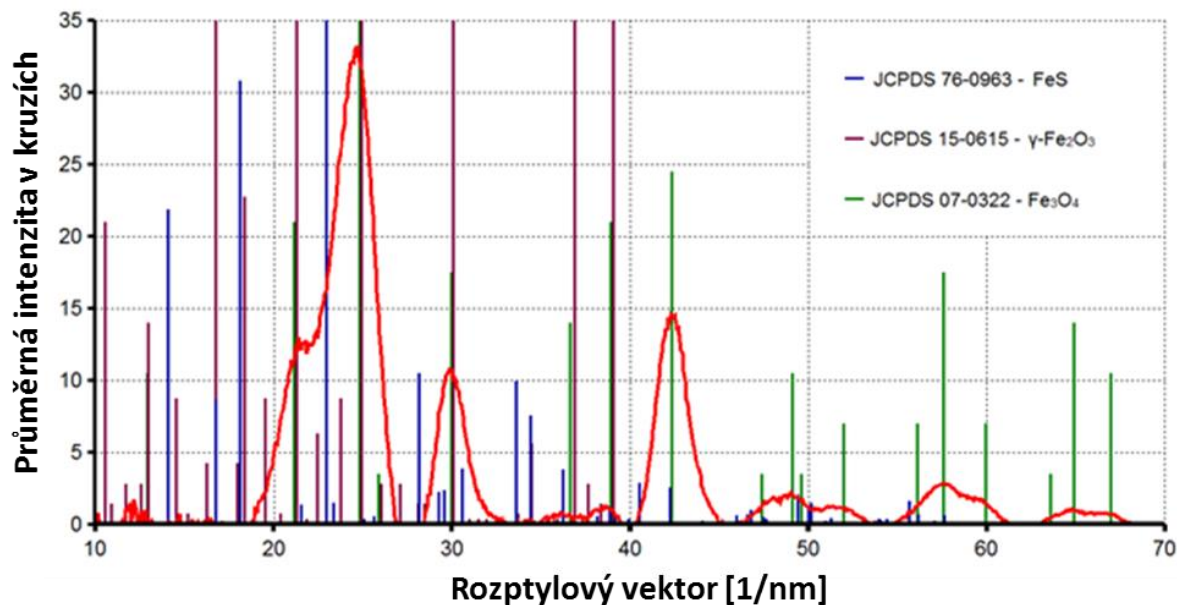
Poté byly aglomeráty pozorovány v HRTEM (obrázek 42b). Částice měly kulovitý tvar a jehlicovitou (listovou) morfologii. Podrobnější pozorování prokázalo přítomnost menších sférických částic, jejichž velikost se pohybovala kolem desítek nm.



Obrázek 42: a) Distribuční křivka velikosti částic FeS (DLS), b) Snímek částic FeS (HRTEM)

Pomocí elektronové difrakční analýzy bylo zkoumáno fázové složení částic FeS (obrázek 43). Aglomeráty v koloidním roztoku vody vykazovaly kromě obsahu FeS také obsah oxidů  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



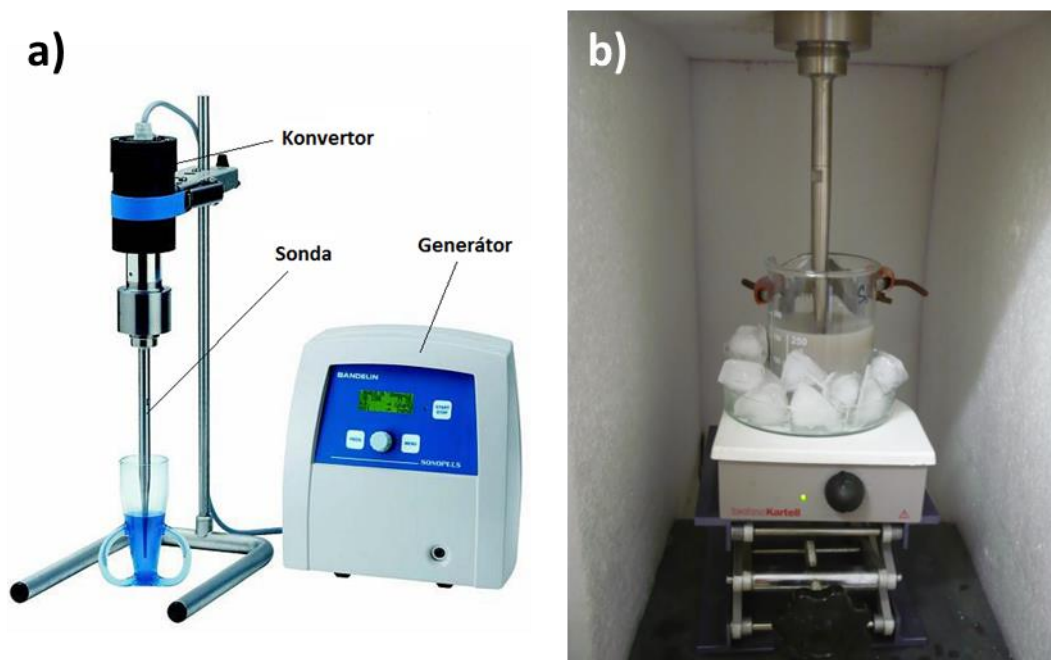


Obrázek 43: Fázové složení FeS (HRTEM)

### 6.5.2 Nanodiamanty (ND)

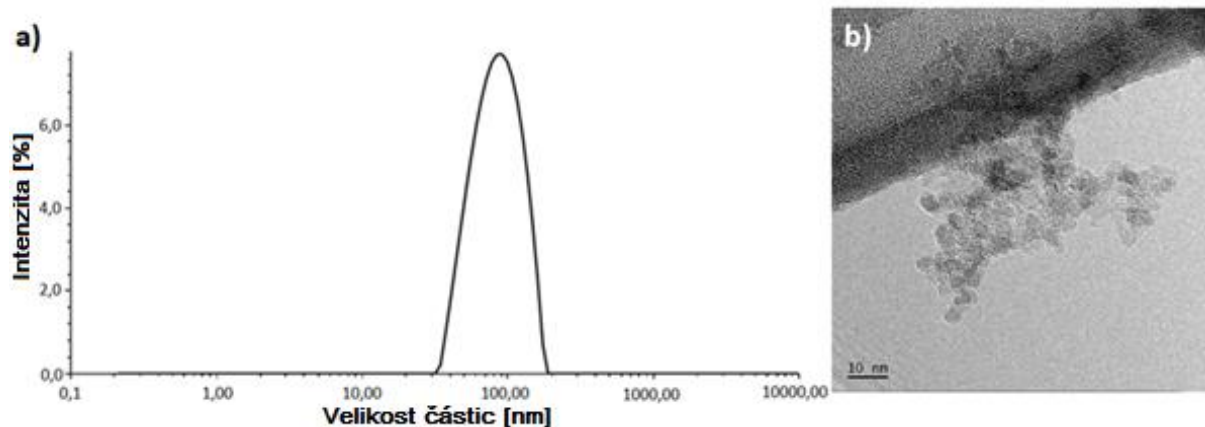
Pro přípravu diamantových nanočástic byl použit práškový prekurzor nanodiamantu třídy G01 vyrobený detonační syntézou firmou PlasmaChem GmbH. Tento prášek měl od výrobce garantované fyzikální vlastnosti: objemová hustota 0,69 g/cm<sup>3</sup>, pyknetrická hustota 3,18 g/cm<sup>3</sup> a měrný povrch min. 350 m<sup>2</sup>/g. Jako dispergační médium byla použita deionizovaná voda (DI) s měrným odporem 14,3 MΩcm a o teplotě 25 °C [95].

První úpravou práškového prekurzoru bylo oxidační žíhání při teplotě 450 °C po dobu 3 hodin. Tímto zpracováním došlo k odstranění amorfního uhlíku a dalších nediamantových struktur z povrchu diamantových nanočástic a tím k dosažení záporně nabitého povrchu. Žíhaný prášek nanodiamantů byl následně dispergován v DI vodě. Pro vytvoření homogenní disperze byl roztok podroben ultrasonifikaci v přístroji BANDELIN SONOPULS HD 3200 (obrázek 44a) [95]. Maximální výkon tohoto sonikátoru je 200 W, amplituda 10–100 % a jeho použitelnost je pro objemy vzorků 20–900 ml. Sonda sonikátoru HD 3200 má titanový plochý hrot o průměru 13 mm [96]. Sonifikace probíhala za stálého míchání a chlazení (obrázek 44b) po dobu 3 hodin, s frekvencí 20 kHz a s vloženou energií 400 kJ. Následně proběhlo trojnásobné odstředění vzorků při 4000 ot/min po dobu 1 hodiny a slití nanodisperze bez usazeného kalu po každé etapě odstředění [95].



Obrázek 44: a) Sonikátor HD 3200 [96], b) Sonifikovaný roztok v ledové lázni

Velikost agregátů nanodiamantů ve výsledném koloidním roztoku s 0,6 hm% ND byla měřena pomocí DLS. Výsledky jsou uvedeny na obrázku 45a. Četnost velikosti aglomerátů je opět vyčíslena intenzitně a je následující:  $D_{10} = 48,33$  nm,  $D_{50} = 80,69$  nm,  $D_{90} = 84,80$  nm. Na obrázku 45b je snímek ND částic (HRTEM). Je patrné, že ND aglomeráty o rozměrech několika desítek nanometrů jsou složeny z menších kulovitých částic o rozměrech v řádu jednotek nanometrů.

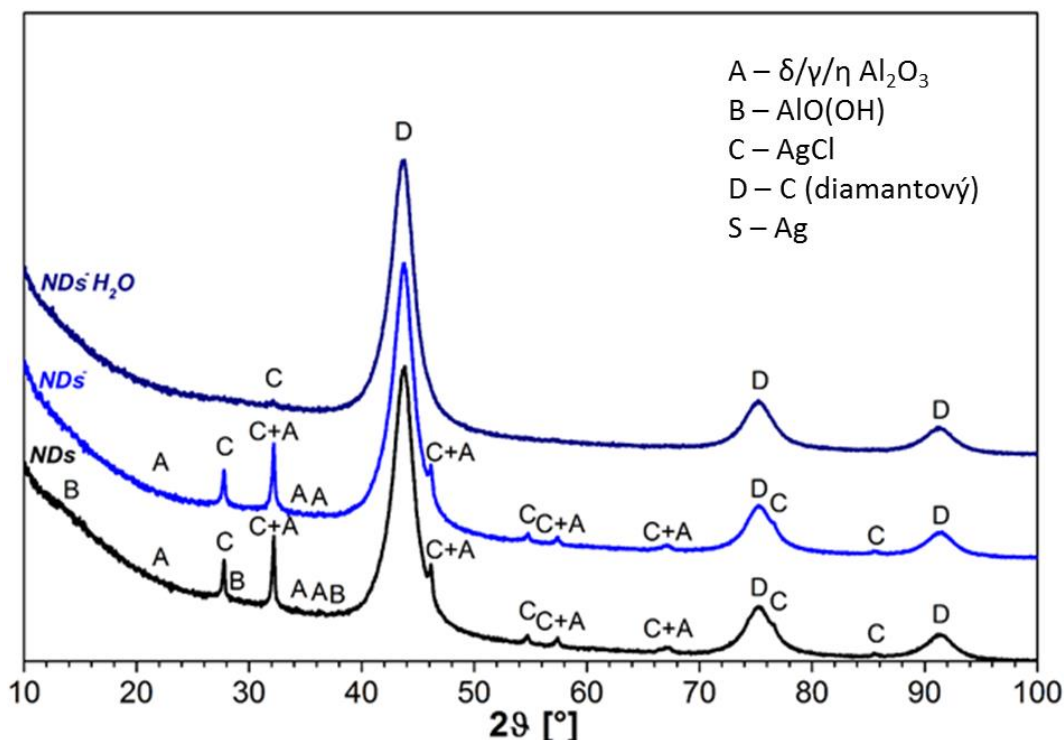


Obrázek 45: a) Distribuční křivka velikosti částic ND (DLS), b) Snímek částic ND (HRTEM)

Složení nanodiamantového prášku ve výchozím stavu (NDs), ve stavu po žihání ( $\text{NDs}^-$ ) a složení po jeho disperzi v deionizované vodě ( $\text{NDs}^- \text{H}_2\text{O}$ ) po sonifikaci a odstředění bylo zanalyzováno pomocí rentgenové difrakce (XRD) (obrázek 46).

Z křivky XRD u prášku ve výchozím stavu (černá křivka) je patrný obsah malého množství nečistot. Z těchto nečistot je nejvýznamněji zastoupen AgCl ve formě chlorargyritu. Ve stopovém množství byly rovněž detekovány sloučeniny Al. Zjištěný Al lze interpretovat jako metastabilní fáze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , konkrétně  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\eta$ - a  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a boehmit, což je hydroxid hlinitý ve formě  $\gamma$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ .

Po sonifikaci, odstředění a usušení nanodiamantového prášku dispergovaného v DI vodě (tmavě modrá křivka) bylo detekováno pouze stopové množství chlorargyritu. Tento jev lze vysvětlit mechanismem rozpouštění a rekrystalizace chlorargyritu ve vodném médiu. Lze však očekávat, že zvýšením teploty roztoku během sonifikace dochází ke zvýšení jeho rozpustnosti (může být rozpuštěno více než 20 hm%), která se navíc zvyšuje spolu se zvyšováním tlaku vody.



Obrázek 46: Graf XRD ND

## 6.6 Měření degradace methylenové modři (MM)

Schopnost degradace methylenové modři (MM) z vodného roztoku DI vody byla měřena u nepokrytých žíhaných nosičů MK2, MK5, MK\_VS1 a u stejných nosičů pokrytých fotokatalytickými nanočásticemi FeS (MK2 – FeS, MK5 – FeS, MK\_VS1 – FeS) a ND (MK2 – ND, MK5 – ND, MK\_VS1 – ND). Pro orientační shodu měrného povrchu byl pro měření použit shodný počet 20 ks nosičů (obrázek 37).

Adsorpce fotokatalytických nanočástic na povrch nosičů probíhala ponořením nosičů do koloidních roztoků nanočástic FeS a ND po dobu 24 hodin. Po expozici byly nosiče ponechány k volnému osušení po dobu cca 30 min (při vyšších teplotách by došlo zejména u částic FeS k oxidaci).

Měření míry sorpce a fotodegradačních účinků sorbovaných nanočástic bylo provedeno dle následujícího postupu. V 50ml kádince byl připraven roztok 10 ml 0,05 mM (milimolárního) roztoku MM s 10 ml DI vody. Měření absorbance roztoků MM bylo prováděno na UV/Vis spektrometru BECKMAN COULTER DU 730 (obrázek 47). Jedná se o spektrometr pracující v rozsahu vlnových délek 190–1100 nm, s přesností ± 1 nm (200–900 nm) a schopností automatické kalibrace vlnových délek. Rychlost skenování je u tohoto přístroje v rozsahu 100–4500 nm/min. Měření je možné provádět při teplotách 10–40 °C a relativní vlhkosti max. 90 % [97].



Obrázek 47: Spektrometr BECKMAN COULTER DU 730 [97]

Měření započalo stanovením přesné koncentrace MM v jednotlivých kádinkách. Následně došlo k ponoření nosičů do roztoků a tyto pak byly ponechány na denním světle po dobu 300 min, přičemž první hodinu experimentu byly vystaveny intenzitě osvětlení max. 2000 lx a zbytek experimentu byl proveden při průměrné hodnotě osvětlení 80 000 lx. Měření obsahu MM v roztocích probíhalo po dobu 300 min v intervalech po 30 min. Na obrázku 48 jsou znázorněny nosiče při ponoření v koloidním roztoku ND.



Obrázek 48: Nosiče při expozici v roztoku ND (zleva MK2, MK5 a MK\_VS1)

Výsledky měření adsorpce MM a jejího fotokatalytického rozkladu nosiči a nosiči pokrytými fotokatalytickými nanočásticemi jsou znázorněny v grafu na obrázku 49. Výsledný graf je závislostí relativní koncentrace MM na čase, kde je relativní koncentrace určena jako podíl okamžité koncentrace MM v daný čas a její počáteční koncentrace (vyjádřena v procentech). Ve výsledném grafu není zanesena degradace MM na světle jako křivka, nýbrž je přičtena v datové sekci ke křivkám náležícím jednotlivým vzorkům. Výsledné křivky tedy přímo popisují vliv sorpce/degradace MM nosiči.

Pomocí nepokrytých nosičů MK\_VS1 a MK2 proběhla po 300 minutách sorpce (degradace) cca 25 %, respektive 40 % MM. Naproti tomu u nepokrytých nosičů MK5 proběhla její sorpce (degradace) po stejné době na úrovni cca 78 %, což je srovnatelné s pokrytými nosiči fotokatalytickými nanočásticemi. Vysokou adsorpční schopnost nosičů MK5 lze vysvětlit jejich vyšší odolností vysokým teplotám (viz výsledky TGA) během tepelného zpracování, kdy u nich nedochází k tak velkým strukturním změnám jako u nosičů MK2 a MK\_VS1 reprezentovaných zejména vznikem skelné fáze a spojováním nosičů dohromady. Nosiče MK5 tak po tepelném zpracování vykazují ve výsledku vhodnější strukturu (více otevřeně porozity a více zvrásněný povrch) než ostatní nosiče.

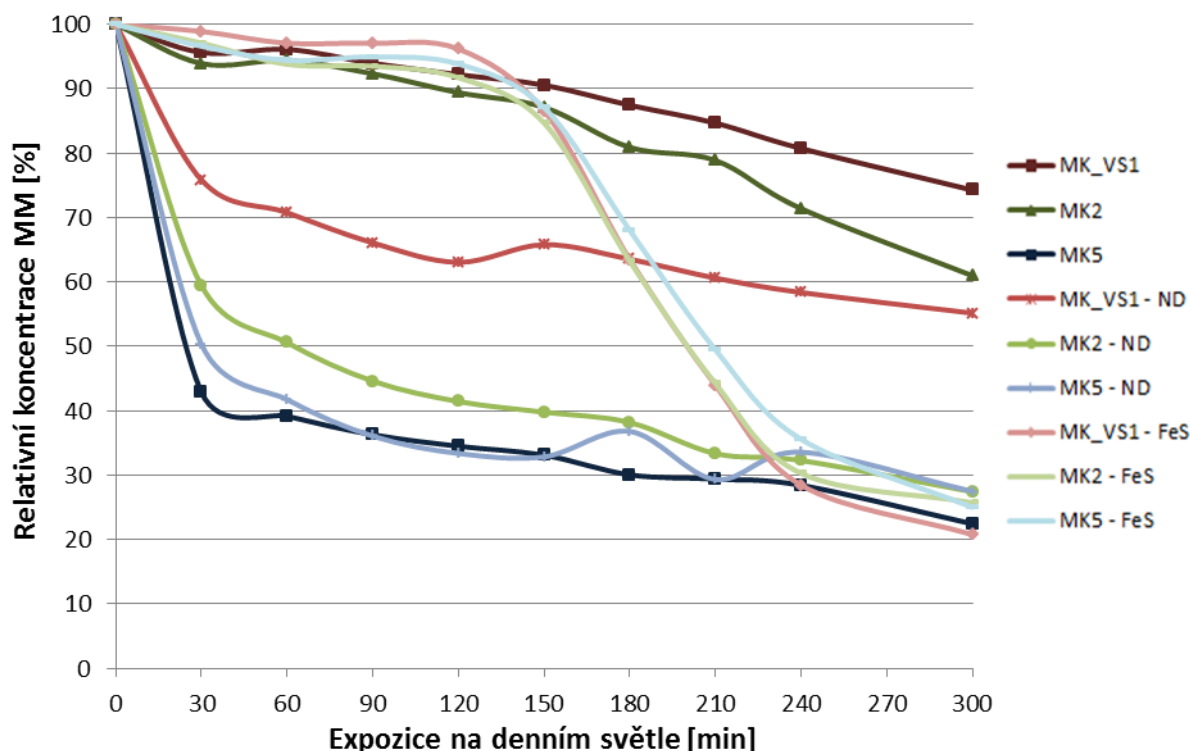
U všech pokrytých nosičů fotokatalytickými nanočásticemi (kromě MK\_VS1 – ND) došlo po 300 min k odstranění 70–80 % MM z roztoku. Při porovnání těchto výsledků s výsledky dosaženými u nepokrytých nosičů je zřejmá vysoká účinnost fotokatalytického jevu doprovázená vyšší mírou adsorpce MM na povrch pokrytý částicemi ND nebo FeS. Nanočástice totiž výrazně zvětšují aktivní povrch nosičů. Z průběhu křivek rozkladu MM u nosičů pokrytých FeS a ND je patrná časová prodleva u nosičů pokrytých FeS. U těchto nosičů je nejprve obdobný trend křivek jako u nosičů nepokrytých a dochází tak pouze k adsorpci MM. Efekt fotokatalýzy se však o to rychleji spouští po cca 120 min jejich ponoření v roztoku. V čase cca 240 min tak dochází k vyrovnání koncentrace MM v roztoku ve srovnání s nosiči pokrytými ND a rozklad se opět zpomaluje. U nosičů pokrytých ND je efekt fotokatalýzy a sorpce nejvíce patrný v prvních 50 minutách po jejich ponoření v roztoku MM. Poté nastává útlum sorpce a fotokatalytické aktivity. Tento jev je možné vysvětlit vyšší reaktivitou částic ND oproti FeS, dané vysokým obsahem –OH skupin na povrchu ND. To má za následek rychlejší nástup fotokatalytického a sorpčního efektu u částic ND oproti nanočásticím FeS.

Proces zpoždění sorpce MM je patrný rovněž u nosičů MK5 pokrytých nanočásticemi FeS (MK5 – FeS) při jejich porovnání s nepokrytými nosiči MK5, u kterých probíhá sorpce od začátku rychleji, podobně jako u nosičů pokrytých nanočásticemi ND. To lze vysvětlit tím, že u nosičů MK5, které mají samy o sobě vysoké sorpční vlastnosti, dojde jejich pokrytím nanočásticemi FeS k jistému „zakrytí“ sorpčních ploch těchto nosičů. Na povrch nosičů MK5 pokrytý FeS se tak MM adsorbuje pomaleji než na povrch nepokrytý. Toto vysvětlení by mohly potvrdit experimenty ve tmě, které by jednoznačně odlišily adsorpci od solárního rozkladu.

Dalším jevem, který je z grafu patrný, je nízká sorpční a fotokatalytická schopnost nosičů MK\_VS1 pokrytých částicemi ND (MK\_VS1 – ND) v porovnání s ostatními nosiči pokrytými částicemi ND a FeS. To je pravděpodobně způsobeno nízkou adsorpcí částic ND na povrch těchto nosičů, která může být způsobena rozdílným chemickým složením nosičů MK\_VS1 oproti ostatním (jedná se o nosiče vyrobené z metakaolinu s obsahem vysokopecní strusky).

Kolísání koncentrace MM v roztoku patrné zejména u nosičů MK5 – FeS v časech expozice 180 a 240 min dokazuje, že kromě adsorpce a fotokatalytického rozkladu MM dochází rovněž i k její částečné desorpci v průběhu experimentu. Fluktuace mohou být rovněž způsobené odchylkami v měření.





Obrázek 49: Graf míry degradace MM pomocí nosičů

## 6.7 Zhodnocení výsledků experimentálního programu

Prvním krokem experimentu bylo určení složení vstupních surovin pro výrobu hlinitokřemičitých poréznych nosičů fotokatalytických nanočástic na základě dat od výrobců a pomocí XRF analýzy. Dále proběhla příprava šesti typů směsných hmot na bázi čistého metakaolinu a dvou typů nosičů na bázi metakaolinu s obsahem vysokopecní strusky. Z těchto hmot byly poté připraveny samotné nosiče.

Měření viskozity hmot stanovilo kromě viskozity jednotlivých hmot také hraniční hodnoty viskozity pro úspěšnou výrobu nosičů. Těmito hranicemi, u kterých již nedochází k napěňování nosičů, po případě kdy tyto nosiče ztrácejí schopnost vznosu ve vodě, jsou viskozity hmot MK3 a MK4. Hmota MK3 s hodnotou viskozity **0,0471 Pa s** tvoří spodní hranici viskozity a hmota MK4 s hodnotou viskozity **2,0493 Pa s** tvoří horní hranici viskozity. Vůbec nejnižší hodnotu viskozity 0,0282 Pa.s vykazovala hmota MK\_VS2. Při porovnání výsledků viskozity s vlastnostmi a morfologií výsledných nosičů je zřejmé, že na základě viskozity hmoty je rovněž možné odhadnout chování a vzhled nosičů z ní připravených.

Vyrobené nosiče byly nejprve podrobeny měření TGA. Výsledky TGA jsou v souladu s výsledky měření viskozity hmot, kdy nosiče připravené z hmot o vyšší viskozitě vykazují nižší hmotnostní úbytek a naopak. Konkrétně nosiče připravené z hmoty o nejvyšší viskozitě (MK4) vykazovaly během TGA nejmenší procentuální úbytek hmotnosti **cca 10 %** a naopak nosiče z hmoty o nejnižší viskozitě (MK\_VS2) vykazovaly během TGA nejvyšší hmotnostní úbytek **cca 20 %**. Průběh TGA lze popsat tak, že při nižších teplotách (130–250 °C) docházelo k vypařování vody obsažené v pórech a při vyšších teplotách (do cca 600 °C) vody obsažené v KD.

Pro stanovení mechanických parametrů nosičů byla využita zkouška odolnosti proti drcení na základě modifikované normy ČSN EN 13055-1. Měření proběhlo pouze u nosičů MK1, MK2, MK5, MK6 a MK\_VS1, neboť z hmot MK3, MK4 a MK\_VS2 nebylo možné připravit

geometricky podobné vzorky a výsledky by byly zatíženy vysokou chybou. Nejvyšší hodnota odolnosti proti drcení **1,9810 N/mm<sup>2</sup>** byla naměřena u nosičů MK\_VS1 a nejnižší hodnota **0,5359 N/mm<sup>2</sup>** u nosičů MK1.

Na základě výsledků předchozích měření a zkoumání morfologie nosičů pomocí SEM a  $\mu$ CT byly pro další průběh experimentu vybrány nosiče MK2, MK5 a MK\_VS1. MK2 a MK5 představovaly srovnání dvou typů nosičů odlišných vlastností a morfologie. Nosiče MK\_VS1 byly vybrány jako zástupci obsahující metakaolin s přídavkem vysokopecní strusky, a navíc vykazovaly vůbec nejvyšší odolnost proti drcení. Za účelem jejich stabilizace ve vodním prostředí bylo provedeno tepelné zpracování vybraných nosičů. Tepelné zpracování proběhlo v sibalových formách po 20 ks nosičů náběhem do 800 °C. Stejný počet nosičů v jedné dávce pro tepelné zpracování byl volen z důvodu zachování srovnatelného měrného povrchu pro následné měření degradace methylenové modři (MM) z roztoku. U nosičů MK2 a MK\_VS1 došlo při tepelné expozici k natavení nosičů a k jejich spojení. U nosičů MK5 naproti tomu nebyla tvorba skelné fáze tak znatelná a nosiče zůstaly oddělené.

U nosičů MK2, MK5 a MK\_VS1 a u stejných nosičů po tepelném zpracování (MK2 – 800°C, MK5 – 800°C, MK\_VS1 – 800°C) byla následně analyzována jejich struktura pomocí FTIR. Výsledky poukazují na přítomnost velkého množství vazeb Si–O–Si a Si–O–Al ve všech nosičích. Nosiče, u kterých nebylo provedeno tepelné zpracování, obsahují ve své struktuře také krystalický SiO<sub>2</sub>. Zejména u nosičů MK2 a MK5 byl dále zaznamenán obsah CO<sub>3</sub><sup>2+</sup> vznikajících ve struktuře reakcí vzdušného CO<sub>2</sub> s přítomnými ionty Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup> za vzniku příslušných uhličitánů, které při tepelném zpracování oxidují, a tak zanikají. U vzorků MK\_VS1 se navíc vyskytovaly vazby S–H. Ty dokazují přítomnost iontů síry obsažených ve vysokopecní strusce, která byla součástí použitého metakaolinu.

Po přípravě, charakterizaci a výběru optimálních variant nosičů byla provedena příprava roztoků fotokatalytických nanočástic FeS a ND v DI vodě. Nanočástice FeS byly připraveny laserovou ablací a pomocí DLS se změřila velikost výsledných částic. Pomocí elektronové difrakční analýzy bylo určeno fázové složení aglomerátů FeS. Příprava nanočástic ND proběhla nejprve žiháním ND prášku a poté ultrasonifikací jeho roztoku s DI vodou. Velikost výsledných částic byla rovněž měřena pomocí DLS. Pomocí XRD bylo zjištěno složení vzorků výchozího ND prášku, ND prášku po žihání a výsledného roztoku.

Měření degradace MM z roztoku DI vody předcházelo pokrytí tepelně zpracovaných nosičů MK2, MK5 a MK\_VS1 (v útvarech po 20 ks nosičů) fotokatalytickými nanočásticemi FeS a ND. Schopnost degradace MM byla následně zkoumána u nepokrytých nosičů MK2, MK5 a MK\_VS1 po tepelném zpracování a u stejných nosičů pokrytých fotokatalytickými nanočásticemi FeS a ND (rovněž v útvarech po 20 ks nosičů). U nepokrytých nosičů probíhá degradace MM pouze pomocí její adsorpce nosiči. V tomto případě se jako velmi účinné ukázaly zejména nosiče MK5, které vykazovaly obdobnou degradaci MM (**70–80 %**) jako nosiče pokryté nanočásticemi FeS a ND. To lze vysvětlit tím, že nosiče MK5 nevykazovaly po tepelném zpracování tak vysoký podíl skelné fáze v porovnání s ostatními nosiči, což je způsobeno jejich vyšší tepelnou stabilitou danou chemickým složením. Nosiče MK5 si tak zachovávají větší podíl otevřené porozity a tím i vyšší schopnost adsorpce MM. Nepokryté nosiče MK2 a MK\_VS1 vykazovaly schopnost degradace MM pouze kolem **40 %**, respektive kolem **25 %**. Z výsledků je rovněž patrná prodleva účinnosti degradace MM u nosičů pokrytých FeS, u kterých je nejprve možné pozorovat průběh obdobný jako u nepokrytých nosičů. Efekt zvýšené degradace MM pomocí adsorpce a fotokatalýzy částicemi FeS nastává až po 120 min, kdy došlo ke skokovému zrychlení degradace MM. Po cca 240 min od začátku experimentu nastalo opět zpomalení. U nosičů pokrytých nanočásticemi ND je naproti tomu zvýšený efekt degradace MM patrný na počátku experimentu. Ke zpomalení degradace MM došlo u těchto nosičů již po cca 50 min od začátku experimentu. Nicméně po ukončení

experimentu (po 300 min) lze pozorovat obdobnou schopnost degradace MM u nosičů pokrytých FeS a ND spolu s nepokrytými nosiči MK5 ve zmíněném rozsahu 70–80 %.

Souhrnné srovnání efektivity nepokrytých nosičů a nosičů pokrytých fotokatalytickými nanočásticemi vyjádřené konečnou koncentrací MM v roztoku je uvedeno v tabulce 5.

Nosiče (nepokryté/pokryté nanočásticemi)	Relativní koncentrace MM [%]
MK2	60,98
MK5	22,46
MK_VS1	74,27
MK2 – FeS	25,75
MK5 – FeS	25,04
MK_VS1 – FeS	20,80
MK2 – ND	27,45
MK5 – ND	27,50
MK_VS1 – ND	55,17

Tabulka 5: Konečná koncentrace MM v roztoku po experimentu s jednotlivými typy nosičů nepokrytými a pokrytými fotokatalytickými nanočásticemi

## 7. Závěr

Hlavním cílem této diplomové práce byla příprava a optimalizace plovoucích porézních nosičů pro fotokatalytické nanočástice. V rámci řešení diplomové práce bylo připraveno a testováno 8 původních receptur na bázi hlinitokřemičitých hmot a 2 typy fotokatalytických nanočástic na bázi nanouhlíku a sulfidu železnatého.

V diplomové práci byla využita rozsáhlá skupina analytických nástrojů (XRF, XRD, FTIR, SEM,  $\mu$ CT, HRTEM, DLS a TGA). Řešením experimentálního programu diplomové práce se podařilo vyvinout a popsat 3 typy efektivních nosičů a jejich účinnost prokázat formou degradace methylenové modři ve vodném prostředí.

Hlavní závěry experimentálního programu diplomové práce jsou:

- Bylo úspěšně připraveno několik typů nosičů fotokatalytických nanočástic na bázi hlinitokřemičitých materiálů a byla provedena jejich charakterizace pomocí různých analytických metod.
- Pro vstupní hmoty na výrobu nosičů se stanovil rozsah a mezní hodnoty viskozity pro úspěšnou výrobu nosičů požadovaných vlastností.
- U 3 typů nosičů pokrytých fotokatalytickými nanočásticemi FeS a ND a u nepokrytých nosičů byla změřena jejich schopnost degradace methylenové modři ve vodném prostředí a provedeno srovnání účinnosti jednotlivých systémů.

## 8. Seznam použité literatury

- [1] HELLSTEIN SPOL. S.R.O. *Historie kanalizace sahá až do starověku*, tzbinfo, (2019), [online], [cit. 2019-12-9], Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/likvidace-odpadnich-vod/19134-historie-kanalizace-saha-az-do-staroveku>
- [2] CÍSAŘ, V. a kol. *Člověk a životní prostředí*, Státní pedagogické nakladatelství, (1987), ISBN: 14-191-87.
- [3] LIU, P. a G. F. CHEN. *Porous Materials, Processing and Application*, Butterworth-Heinemann, (2014), ISBN: 978-0-12-407788-1
- [4] ZDRAVKOV, B. D. a kol. *Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective*, Central European Journal of Chemistry, (2007), doi:10.2478/s11532-007-0017-9, [online], [cit. 2019-11-5], Dostupné z: <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/chem.2007.5.issue-2/s11532-007-0017-9/s11532-007-0017-9.pdf>
- [5] BRYCH, P. *Zeolity*, (2019), [online], [cit. 2019-11-5], Dostupné z: <http://www.zeolity.brych.cz/zeolity.php>
- [6] KANEKO, K. *Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalyst*, Journal of Membrane Science, (1994), doi:10.1016/0376-7388(94)00126-x, [online], [cit. 2019-11-5], Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037673889400126X>
- [7] PORADA, S. a kol. *Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization*, Progress in Materials Science, (2013), doi:10.1016/j.pmatsci.2013.03.005, [online], [cit. 2019-11-5], Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642513000340>
- [8] BROEKHOFF, J. C. P. a kol. *Physical and Chemical Aspects of adsorbents and Catalysts*, Academic Press, (1970), ISBN: 0124511503
- [9] IUPAC. *MANUAL OF SYMBOLS AND TERMINOLOGY FOR PHYSICO-CHEMICAL QUANTITIES AND UNITS Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part I*, Chairman, Commission on Colloid and Surface Chemistry, (1971), [online], [cit. 2019-11-12], Dostupné z: <http://publications.iupac.org/pac/pdf/1972/pdf/3104x0577.pdf>
- [10] DASGUPTA, D. a A. K. NANDI, *Multiporous Polymeric Materials from Thermoreversible Poly(vinylidene fluoride) Gels*, Macromolecules, (2005), doi:10.1021/ma050601g, [online], [cit. 2019-11-12], Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma050601g>
- [11] PARK, Y. - S. a kol. *Feasibility of three-dimensional macroporous scaffold using calcium phosphate glass and polyurethane sponge*, Journal of Materials Science, (2006), [online], [cit. 2019-11-12], Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/SEM-photographs-of-polyurethane-ester-sponge-foams-infiltrated-by-the-calcium-phosphate\\_fig2\\_225230846](https://www.researchgate.net/figure/SEM-photographs-of-polyurethane-ester-sponge-foams-infiltrated-by-the-calcium-phosphate_fig2_225230846)
- [12] BANHART, J., M. F. ASHBY a N. FLECK. *Metal foams and porous metal structures*, Verlag MIT Publishing, (1999), ISBN: 3-9805748-7-3, [online], [cit. 2019-11-15], Dostupné z: <http://www.metalfoam.net/metfoam1999-articles/einzelartikel/metfoam1999-frontmatter-TOC.pdf>
- [13] INDIAMART. *Nickel Foam*, [online], [cit. 2019-11-15], Dostupné z: <https://5.imimg.com/data5/DQ/YS/MY-8639599/nickel-foam-500x500.jpg>
- [14] RYAN, G., A. PANDIT a D. P. APATSIDIS. *Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications*, Biomaterials 27, (2006), doi:10.1016/j.biomaterials.2005.12.002, [online], [cit. 2019-11-15], Dostupné z: <https://mech.pg.edu.pl/documents/14057592/14057638/1611.pdf>
- [15] SHAPOVALOV, V. *Porous Metals*, MRS Bulletin, (1994), doi:10.1557/s0883769400039476, [online], [cit. 2019-11-15], Dostupné z: <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/porous-metals/73D635FA3E171C82E5FA1EF657BD4178>

- [16] LU, T. J., A. HESS a M. F. ASHBY. *Sound absorption in metallic foams*, (1999), Journal of Applied Physics, [online], [cit. 2019-11-18], Dostupné z: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.370550>
- [17] FILTERNORTH. *Sintered Powder Metal Filter*, [online], [cit. 2019-11-15], Dostupné z: <http://www.filternorth.com/sintered-porous-metal-filter-p00010p1.html>
- [18] EXXENTIS. *Porous aluminium for heat exchange*, [online], [cit. 2019-11-18], Dostupné z: <http://www.porous-aluminum.com/aluminium-heat-exchangers.html>
- [19] 3SIZOLASYON. *Polyurethane Foam*, [online], [cit. 2019-11-18], Dostupné z: <http://www.3sizolasyon.com/en/project/polyurethane-foam>
- [20] WU, X. Y., J. Y. XU. *Polymer foam molding. 2nd ed*, Beijing: Chemical Industry Press, (1999)
- [21] RADIOPACHONE. *Pěnoplast nebo polystyrenová pěna - která je vhodnější pro izolaci?*, [online], [cit. 2019-11-18], Dostupné z: <https://cs.radiopachone.org/penoplast-nebo-polystyrenova-pena-ktera-je-vhodnejsi-pro-izolaci-1556>
- [22] LIU, T. *Preparation of polyurethane foam for packaging*, Polyurethane Industry, (1999)
- [23] RIMOTO. *Polyuretanová pěna pod kryt motoru*, [online], [cit. 2019-11-20], Dostupné z: <http://rimoto.cz/pena-pod-motor/196656-polyuretanova-pena-pod-kryt-motoru-33-x-20-x-4-cm-rtech-cerna.html>
- [24] FENG, S. C. a kol. *Applications of polymer foams in separation and enrichment*, Phys Test Chem, (2000)
- [25] COLOMBO, P. *Ceramic foams: fabrication, properties, and applications*, Key Engineering Materials, (2002)
- [26] SCHEFFLER, M. a P. COLOMBO. *Cellular ceramics*, Weinheim: Wiley, (2005), ISBN-13: 978-3-527-31320-4
- [27] MADE-IN-CHINA. *Alumina Foam Porous Ceramic Filter for Aluminium Foundry*, [online], [cit. 2019-11-22], Dostupné z: <https://image.made-in-china.com/202f0j00UKrTLuOyhpa/Alumina-Foam-Porous-Ceramic-Filter-for-Aluminium-Foundry.webp>
- [28] ZHANG, Z. a N. LI. *Manufacturing process of porous ceramic materials*, Materials Review, (2003)
- [29] ZHU, C. X. a Q. H. LU. *Progress in the preparation of 3d-ordered porous material from the viewpoint of "science" and "nature" articles*, New Chemical Materials, (2001)
- [30] ZHU X. L. a X. J. SU. *Porous ceramics materials*, China Ceramics, (2000)
- [31] PROFOUND S. R. O. *Keramické filtry*, [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <http://www.profound.cz/files/upload/image/Filtry%20PKF%2C%20EF%2C%20LF.JPG>
- [32] LUUKKONEN, T. a kol. *Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 18, (2019), doi:10.1007/s11157-019-09494-0
- [33] NOVAIS, R. M. a kol. *Innovative application for bauxite residue: Red mud-based inorganic polymer spheres as pH regulators*, Journal of Hazardous Materials 358, (2018), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.047>
- [34] DIBLÍKOVÁ, L. a Z. Mašek. *Porézní geopolymery jako progresivní ekologické materiály*, Chemické listy 113, 505-510, (2019)
- [35] KOVÁŘÍK, T. a J. HÁJEK. *Porous geopolymers: processing routes and properties*, Materials Science and Engineering 613, (2019), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/613/1/012048/pdf>

- [36] INDIAMART. *Geopolymer lightweight Block*, [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://5.imimg.com/data5/EY/EJ/UU/SELLER-2910246/geopolymer-lightweight-block-500x500.jpg>
- [37] PAPA, E. a kol. *Synthesis of porous hierarchical geopolymer monoliths by ice-templating*, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 215, (2015), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.043>
- [38] KOVÁŘÍK, T. a kol. *Synthesis of open-cell ceramic foam derived from geopolymer precursor via replica technique*, *Materials Letters*, Volume 209, (2017), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.081>
- [39] SARMIN, S. N. *Lightweight Building Materials of Geopolymer Reinforced Wood Particles Aggregate – A Review*, *Applied Mechanics and Materials*, Volume 802, (2015), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Siti\\_Noorbaini\\_Sarmin/publication/283669130/figure/fig1/AS:296722166239249@1447755486002/Lightweight-or-foamed-concrete-14.png](https://www.researchgate.net/profile/Siti_Noorbaini_Sarmin/publication/283669130/figure/fig1/AS:296722166239249@1447755486002/Lightweight-or-foamed-concrete-14.png)
- [40] CHATURVEDI, S., P. N. DAVE a N. K. SHAH. *Applications of nano-catalyst in new era*, *Journal of Saudi Chemical Society*, Volume 16, (2012), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.015>
- [41] SHARMA, N. a kol. *Preparation and catalytic applications of nanomaterials: a review*, *RSC Advances* 5, (2015), doi:10.1039/C5RA06778B
- [42] TAO, A. R., S. HABAS a P. YANG. *Shape control of colloidal metal nanocrystals*, *Small* 4, (2008), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/smll.200701295>
- [43] HU, H. a kol. *Synthesis and stabilization of metal nanocatalysts for reduction reactions – a review*, *Journal of Materials Chemistry A*, doi:10.1039/c5ta00753d
- [44] ASHIK, U. P. M. a kol. *Applications of Nanomaterials: Chapter 3 -Nanomaterials as Catalysts*, 45 -82, Elsevier Ltd., (2018), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101971-9.00003-X>
- [45] LIU, X., D. WANG a Y. LI, *Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures*, *Nano Today*, Volume 7, (2012), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.003>
- [46] LI, W. a kol. *A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous, catalysts*, *RSC Advances*, (2018), doi:10.1039/c7ra13546g
- [47] PARK, J. C. a kol. *Ni@SiO<sub>2</sub> yolk-shell nanoreactor catalysts: high temperature stability and recyclability*, *Journal of Materials Chemistry* 20, (2010), doi:10.1039/B918446E
- [48] DU, D. a kol. *Yolk-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@void@TiO<sub>2</sub> as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline*, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 200, (2017), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.043>
- [49] HLAVÁČEK, A. a P. SKLÁDAL. *Kvantové tečky: příprava, konjugace a využití v bioanalytické chemii a biologii*, *Chemické listy* 105, (2011), [online], [cit. 2019-11-30], Dostupné z: [http://chemicke-listy.cz/docs/full/2011\\_08\\_611-615.pdf](http://chemicke-listy.cz/docs/full/2011_08_611-615.pdf)
- [50] RATANATAWANATE, CH., Y. TAO a K. J. BALKUS, *Photocatalytic activity of PbS quantum Dot/TiO<sub>2</sub> nanotube composites*, *Journal of Phys. Chem. C* 113, (2009), [online], [cit. 2019-12-4], Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp903050h>
- [51] NOVARIALS CORP. *Fullerene C<sub>60</sub>*, [online], [cit. 2019-12-4], Dostupné z: [https://cdn.shopify.com/s/files/1/1069/6008/products/c60\\_1024x1024.png?v=1465616660](https://cdn.shopify.com/s/files/1/1069/6008/products/c60_1024x1024.png?v=1465616660)
- [52] YIRKA, B. *Research team finds a way to accurately measure permeability of carbon nanotubes*, *Phys.org*, (2016), [online], [cit. 2019-12-4], Dostupné z: <https://phys.org/news/2016-09-team-accurately-permeability-carbon-nanotubes.html>



- [53] BERSETH, P. A. a kol. *Carbon nanomaterials as catalysts for hydrogen uptake and release in NaAlH<sub>4</sub>*, Nano Lett. 9, (2009), [online], [cit. 2019-12-4],  
Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/nl803498e>
- [54] PEREIRA, M. F. R. a kol. *Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*, Carbon, Volume 42, (2004), [online], [cit. 2019-12-4],  
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.025>
- [55] SU, D. S. a kol. *Nanocarbons in selective oxidative dehydrogenation reaction*, Catalysis Today, Volume 102–103, (2005), [online], [cit. 2019-12-4], Dostupné z:  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.012>
- [56] ASHIK, U. P. M., W. M. A. WAN DAUD a H. F. ABBAS, *Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane—a review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 44, (2015), [online], [cit. 2019-12-4],  
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025>
- [57] DUAN, X. a kol. *Surface-tailored nanodiamonds as excellent metal-free catalysts for organic oxidation*, Carbon 103, (2016), doi:10.1016/j.carbon.2016.03.034
- [58] LAKOUBOVSKII K., K. MITSUISHI a K. FURUYA. *High-resolution electron microscopy of detonation nanodiamond*, IOP Publishing Ltd, (2008), [online], [cit. 2019-12-7],  
Dostupné z: <http://cdn.iopscience.com/>
- [59] ZHU, S. a D. WANG. *Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities*, Advanced Energy Materials, (2017), [online], [cit. 2019-12-8],  
Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>
- [60] MAJI, S. K. a kol. *Synthesis and characterization of FeS nanoparticles obtained from a dithiocarboxylate precursor complex and their photocatalytic, electrocatalytic and biomimic peroxidase behavior*, Applied Catalysis A: General, 419-420, (2012),  
doi:10.1016/j.apcata.2012.01.025
- [61] SHOW, B., N. MUKHERJEE a A. MONDAL. *Reusable iron sulfide nanospheres towards promoted photocatalytic and electrocatalytic activities*, New Journal of Chemistry, (2017),  
doi:10.1039/c7nj02018j
- [62] FENG, H. a kol. *Large scale synthesis of FeS coated Fe nanoparticles as reusable magnetic photocatalysts*, Frontiers of Materials, (2013), doi:10.1007/s11706-013-0213-9
- [63] JANG, D. M. a kol. *Nanodiamonds as photocatalysts for reduction of water and graphene oxide*, Chemical Communication 48, (2012), doi:10.1039/c1cc16210a
- [64] JIRKOVSKÝ, J. *Výzkum a praktické využití heterogenní fotokatalýzy*, Vesmír 96, (2017), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2017/cislo-5/vyzkum-prakticke-vyuziti-heterogenni-fotokatalyzy.html>
- [65] WHITE, R. J. a kol. *Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications*, Chemical Society Reviews, (2009), doi:10.1039/b802654h
- [66] TESIS, D. a kol. *Chemistry of carbon nanotubes*, Chem. Rev., Volume 106, (2006),  
doi:10.1021/cr050569o
- [67] NHUT, J.-M. a kol. *Carbon nanotubes as nanosized reactor for the selective oxidation of H<sub>2</sub>S into elemental sulfur*, Catalysis Today, Volumes 91–92, (2004), [online], [cit. 2019-12-8],  
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.015>
- [68] TESSONNIER, J.-P. a kol. *Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde*, Applied Catalyst A: General, Volume 288, (2005), [online], [cit. 2019-12-8],  
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.034>

- [69] PAWLYTA, M. a D. LUKOWIEC. *Characterisation of carbon nanotubes decorated with platinum nanoparticles*, (2012), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/258422470\\_Characterisation\\_of\\_carbon\\_nanotubes\\_decorated\\_with\\_platinum\\_nanoparticles](https://www.researchgate.net/publication/258422470_Characterisation_of_carbon_nanotubes_decorated_with_platinum_nanoparticles)
- [70] KAUR, P., J. T. HUPP a S. T. NGUYEN. *Porous Organic Polymers in Catalysis: Opportunities and Challenges*, ACS Catalyst, (2001), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: <http://chemgroups.northwestern.edu/hupp/Publications/ACSCatal-2011-1-819.pdf>
- [71] ZHANG, Z. a kol. *In situ assembly of well-dispersed gold nanoparticles on electrospun silicananotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol*, Chemical Communition, (2011), doi:10.1039/C0CC05693F
- [72] PATEL, A. C. a kol. *Electrospinning of Porous Silica Nanofibers Containing Silver Nanoparticles for Catalytic Applications*, Chem. Mater. 19, (2007), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm061331z>
- [73] YAO, T. a kol. *Preparation of yolk-shell  $Fe_xO_y/Pd@mesoporous SiO_2$  composites with high stability and their application in catalytic reduction of 4-nitrophenol*, Nanoscale 5, (2013), doi:10.1039/C3NR01470C
- [74] KWANGJIN, A. a G. A. SOMORJAI. *ChemInform Abstract: Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies*, Catalysis Letters 145, (2014), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Kwangjin\\_An/publication/272923981/figure/fig3/AS:640211100921857@1529649629403/Preparation-of-Pt-nanoparticle-catalysts-supported-on-mesoporous-Co-3-O-4-The-schematic.png](https://www.researchgate.net/profile/Kwangjin_An/publication/272923981/figure/fig3/AS:640211100921857@1529649629403/Preparation-of-Pt-nanoparticle-catalysts-supported-on-mesoporous-Co-3-O-4-The-schematic.png)
- [75] RASAKI, S. A. a kol. *Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review*, Journal of Cleaner Production, Volume 213, (2019), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.145>
- [76] ANCORA, R., M. BORSA a L. CASSAR. *Titanium Dioxide Based Photocatalytic Composites and Derived Products on a Metakaolin Support*, Google Patents, (2012), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/21/16/ad/bf8db8657b5f71/US8092586.pdf>
- [77] ZHANG, Y. J. a kol. *A novel electroconductive graphene/fly ash-based geopolymer composite and its photocatalytic performance*, Chemical Engineering Journal, Volume 334, (2018), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.171>
- [78] ZHANG, Y. J. a kol. *A new alkali-activated steel slag-based cementitious material for photocatalytic degradation of organic pollutant from waste water*, Journal of Hazardous Materials, Volume 209-210, (2012), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.001>
- [79] FALAH, M. a kol. *New composites of nanoparticle Cu (I) oxide and titania in a novel inorganic polymer (geopolymer) matrix for destruction of dyes and hazardous organic pollutants*, Journal of Hazardous Materials, Volume 318, (2016), [online], [cit. 2019-12-8], Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.016>
- [80] THERMO FISHER SCIENTIFIC. *XRF Technology*, [online], [cit. 2020-4-13], Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/>
- [81] RIGAKU. *Supermini 200*, [online], [cit. 2020-4-13], Dostupné z: <https://www.rigaku.com/products/wdxf/supermini200?index=0>
- [82] Labicom s. r. o. *Viskozita*, [online], [cit. 2020-3-3], Dostupné z: <https://www.labicom.cz/cogwpspogd/uploads/2016/07/Viskozita-definice.pdf>
- [83] TA Instruments. *ARES-G2*, [online], [cit. 2020-3-3], Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/ares-g2/>

- [84] Western Washington University. *TA Instruments Q500*, [online], [cit. 2020-3-3], Dostupné z: <https://cse.wwu.edu/amsec/ta-instruments-q500-tga>
- [85] TA Instruments, *Thermal Analysis*, [online], [cit. 2020-4-13], Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/pdf/TGA%20Brochure.pdf>
- [86] ITG (IMAGING TECHNOLOGY GROUP). *Xradia Bio MicroCT (Micro XCT-400)*, [online], [cit. 2020-3-13], Dostupné z: [http://www.itg.uiuc.edu/microscopy\\_suite/equipment/bio\\_micro\\_ct/](http://www.itg.uiuc.edu/microscopy_suite/equipment/bio_micro_ct/)
- [87] VSCHT. *Infračervená spektroskopie*, [online], [cit. 2020-4-6], Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [88] NICOLET CZ. *Nicolet iS5*, [online], [cit. 2020-4-14], Dostupné z: <https://nicoletcz.cz/produkt/nicolet-is5/>
- [89] Thermo Fisher Scientific. *Nicolet™ iS™ 5 FTIR Spectrometer*, [online], [cit. 2020-4-14], Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAGFAHDMAZA#/IQLAADGAA GFAHDMAZA>
- [90] YANG, T. a kol. *Mechanical property and structure of alkali-activated fly ash and slag blends*, *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, (2012), doi: 10.1080/21650373.2012.752621
- [91] CHENG-YONG, H. a kol. *Thermal Resistance Variations of Fly Ash Geopolymers: Foaming Responses*, *Scientific Reports*, (2017), doi: 10.1038/srep45355
- [92] GRACIA REYES, A. a kol. *Growth of Er<sup>3+</sup>-doped PbS nanocrystals by chemical bath*, *Optik* 156, Elsevier, (2018), doi: 10.1016/j.ijleo.2017.11.042
- [93] VÁLA, L. a kol. *Formation of iron sulfide photocatalytic colloidal dispersion via pulsed laser ablation in liquids*, [online], [cit. 2020-3-17], Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/613/1/012034/pdf>
- [94] PHOTONIC SOLUTIONS. *Quantel Q-smart 850 Pulsed Nd:YAG Laser*, [online], [cit. 2020-3-17], Dostupné z: <https://www.photonicsolutions.co.uk/product-detail.php?prod=6348>
- [95] KOVÁŘÍK, T. a kol. *Particle size analysis and characterization of nanodiamond dispersions in water and dimethylformamide by various scattering and diffraction methods*, doi:10.1007/s11051-020-4755-3
- [96] VERKON. *Homogenizátor ultrazvukový Bandelin Sonopuls*, (2018), [online], [cit. 2020-3-21], Dostupné z: <https://www.verkon.cz/homogenizator-ultrazvukovy-bandelin-sonopuls/>
- [97] AMERICAN LABORATORY TRADING. *Beckman Coulter DU 730 UV/Vis Spectrophotometer*, [online], [cit. 2020-5-7], Dostupné z: [https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/beckman-coulter-du-730-uvvis-spectrophotometer\\_15811](https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/beckman-coulter-du-730-uvvis-spectrophotometer_15811)