



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## UHLÍKATÉ NANOČÁSTICE Z LIGNITU

CARBON NANOPARTICLES FROM LIGNITE

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Eliška Kohoutková

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0931/2015** Akademický rok: **2015/2016**  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student(ka): **Eliška Kohoutková**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)  
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)  
Vedoucí práce **prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.**  
Konzultanti:

### Název bakalářské práce:

Uhlíkaté nanočástice z lignitu

### Zadání bakalářské práce:

Provést rešerši na téma možnosti získávání uhlíkových nanočástic z uhelných matic a posoudit jejich využitelnost pro jihomoravský lignit

### Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Eliška Kohoutková  
Student(ka)

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zaměřuje na lignit jako na potenciální surovinu pro extrakci uhlíkových kvantových teček. Na základě literární rešerše byl pro lignit navržen mechanochemický postup izolace těchto nanočástic, kdy byl lignit mechanicky namáhán a následně oxidován v peroxidu vodíku. Z výsledků vyplývá, že navržený postup bude třeba dále upravit, ale lignit by mohl být použitelný jako výchozí surovina pro výrobu uhlíkových kvantových teček.

## **ABSTRACT**

These bachelor thesis focuses on lignite as a potential raw material for the carbon quantum dots extraction. There was proposed mechanochemical process of isolation these nanoparticles from lignite based on literature search. Lignite was mechanically stressed and subsequently oxidized to hydrogen peroxide. The results show that proposed method will have to be modified but lignite could be used as a feedstock for the carbon quantum dots extraction.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Uhlíkové nanočástice, nanotechnologie, uhlíkové kvantové tečky, lignit.

## **KEYWORDS**

Carbon nanoparticles, nanotechnology, carbon quantum dots, lignite

KOHOUTKOVÁ, E. *Uhlíkaté nanočástice z lignitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 52 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studentky

## PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu prof. Ing. Miloslavu Pekařovi, CSc., za jeho odborné vedení a ochotu. Dále bych chtěla poděkovat všem vyučujícím, kteří mi s touto prací pomohli, Ing. Janě Burdíkove za analýzu DLS, Ing. Jakubovi Tkaczovi, Ph.D., za analýzu vzorků pomocí elektronové mikroskopie a Ing. Filipovi Mravcovi, Ph.D., za pomoc při fluorescenční analýze. Nejvíce chci poděkovat svojí rodině a zejména mamce Jolaně Kohoutkové, za její podporu nejen ve studiu chemie, ale vždy ve všem, co jsem chtěla dělat. Velké poděkování patří také mému příteli, který vždy omluvil dlouhé týdny, kdy jsem zpracovávala tuto práci a nemluvila s ním. Děkuji také mým nejbližším kamarádům Beátě a Martinovi za to, že mě dokázali během celého studia a zejména během posledního semestru držet v relativním klidu.

# OBSAH

Abstrakt .....	3
Abstract .....	3
Klíčová slova.....	3
Keywords .....	3
Prohlášení.....	4
Poděkování .....	4
Obsah.....	5
Cíl práce .....	8
Úvod.....	9
1 Teoretická část.....	10
1.1 Koloidní soustavy.....	10
1.1.1 Koloidní disperze .....	10
1.2 Nanotechnologie a nanomateriály .....	11
1.2.1 Historie .....	11
1.2.2 Nanotechnologie.....	11
1.2.3 Nanostruktury a nanočástice.....	12
1.3 Metody přípravy nanočástic .....	13
1.3.1 Top–Down.....	13
1.3.2 Bottom–Up.....	13
1.4 Luminiscence.....	13
1.4.1 Excitace elektronů .....	14
1.4.2 Přechody při excitaci .....	14
1.4.3 Jablonského diagram .....	15
1.4.4 Franck – Condonův princip .....	16
1.4.5 Stokesův posun.....	16
1.5 Uhlíkaté nanočástice.....	16
1.5.1 Grafen.....	17
1.5.2 Uhlíkové nanotrubičky .....	17
1.5.3 Fullereny.....	17
1.6 Kvantové tečky.....	18
1.6.1 Struktura kvantových teček .....	18
1.6.2 Optické vlastnosti kvantových teček.....	18
1.6.3 Využití kvantových teček.....	19
1.7 Uhlíkové kvantové tečky.....	19
1.8 Jihomoravský lignit .....	20

1.8.1	Kvalitativní a kvantitativní charakteristika lignitu .....	20
2	Současný stav řešené problematiky .....	22
2.1	Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí .....	22
2.2	Extrakce oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivního uhlí .....	22
2.3	Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček .....	22
2.4	Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly z uhlí	22
3	Experimentální část .....	23
3.1	Chemikálie .....	23
3.2	Lignit .....	23
3.3	Přístroje .....	23
3.4	Postup 1 – Oxidace peroxidem vodíku bez předchozího mechanického namáhání .....	23
3.5	Postup 2 – Mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax Tube Drive, IKA, bez následné oxidace peroxidem vodíku .....	23
3.6	Postup 3 – Mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax Tube Drive, IKA, s následnou oxidací peroxidem vodíku .....	24
3.7	Postup 4 – Mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte 6, bez následné oxidace peroxidem vodíku .....	24
3.8	Postup 5 – Mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte 6 s následnou oxidací peroxidem vodíku .....	24
4	Výsledky a diskuze .....	25
4.1	Vzhled výsledných roztoků .....	25
4.2	Analýza velikosti částic .....	27
4.3	Skenovací elektronová mikroskopie .....	28
4.3.1	Vysušený supernatant získaný postupem 1 (Oxidace peroxidem vodíku bez předchozího mechanického namáhání) .....	28
4.3.2	Vysušený supernatant získaný postupem 2 (mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax bez následné oxidace peroxidem vodíku) .....	29
4.3.3	Vysušený supernatant získaný postupem 3 (mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax s následnou oxidací peroxidem vodíku) .....	30
4.3.4	Vysušený supernatant získaný postupem 4 (mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte, bez následné oxidace peroxidem vodíku) .....	31
4.3.5	Vysušený supernatant získaný postupem 5 (mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte s následnou oxidací peroxidem vodíku) .....	32
4.4	UV–VIS spektrofotometrie .....	33
4.5	Fluorescenční analýza .....	36
5	Závěr .....	39
6	Seznam použitých zkratk .....	41
7	Bibliografie .....	42

8	Přílohy .....	45
8.1	Příloha 1 – Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí.....	45
8.1.1	Pracovní postup, verze 1: .....	45
8.1.2	Pracovní postup, verze 2: .....	45
8.1.3	Pracovní postup, verze 3: .....	45
8.1.4	Pracovní postup, verze 4: .....	45
8.2	Příloha 2 – Extrakce oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivního uhlí.....	46
8.2.1	Chemikálie a pomůcky .....	46
8.2.2	Postup přípravy.....	46
8.2.3	Výsledky postupu .....	46
8.3	Příloha 3 – Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček .....	48
8.3.1	Chemikálie a pomůcky .....	48
8.3.2	Postup přípravy.....	48
8.3.3	Výsledky postupu.....	48
8.4	Příloha 4 – Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly z uhlí .....	50
8.4.1	Chemikálie a pomůcky .....	50
8.4.2	Postup přípravy.....	50
8.4.3	Výsledky postupu.....	50

## **CÍL PRÁCE**

Cílem této bakalářské práce bylo provést literární rešerši na téma možnosti získávání uhlíkových nanočástic z uhelných matric a posoudit jejich využitelnost pro jihomoravský lignit. Posouzení využitelnosti bylo provedeno formou experimentu.

## ÚVOD

Lignit je slabě prouhelněné hnědé uhlí a dříve byl využíván jako energetická surovina. Toto využití je z ekologického hlediska zcela nevhodné, proto je třeba hledat nová neenergetická využití této suroviny. Příkladem možnosti neenergetického využití je použití lignitu jako sorbentu, vzhledem k jeho vláknité a destičkovité struktuře. Tato práce se zabývá lignitem jakožto potenciálním přírodním zdrojem pro výrobu uhlíkových kvantových teček.

Uhlíkové kvantové tečky jsou nanočástice s velikostí pod 20 nm. Jejich strukturu tvoří vnitřní uhlíkové jádro s obalem tvořeným karboxylovými nebo jinými funkčními skupinami. Tyto nanočástice jsou velmi dobrými fluorofory. V porovnání se známými organickými fluorofory mají uhlíkové kvantové tečky vysoké kvantové výtěžky fluorescence a odolnost vůči fotodegradaci. Jejich další výhodou je rozpustnost ve vodě a biokompatibilita.

V první části práce je představen teoretický úvod k problematice nanotechnologií a uhlíkových kvantových teček. Práce se zabývá souvislostmi mezi koloidní chemií a nanotechnologiemi, problematikou luminiscence a uhlíkovými nanočásticemi, zejména pak tedy uhlíkovými kvantovými tečkami. V další části je zpracována literární rešerše na téma získávání uhlíkových nanočástic z uhelných matric. Na základě této rešerše byl navržen postup izolace uhlíkových kvantových teček z lignitu, který byl ověřen v experimentální části práce.

Pro lignit byla navržena jednoduchá mechanochemická cesta izolace, kdy byl lignit nejdříve různými způsoby mechanicky namáhán a poté oxidován v peroxidu vodíku. V experimentální části jsem se zabývala tím, zda je možné tímto způsobem vyrobit z lignitu částice o velikosti nanometrů. U výsledných extrahovaných částic byla poté ještě analyzována schopnost fluorescence.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část je rozdělena na všeobecnou teorii o nanotechnologiích a uhlíkových kvantových tečkách a na současný stav řešené problematiky, kde se zabývám literární rešerší na téma možnosti získávání uhlíkových nanočástic z uhelných matric.

## 1.1 Koloidní soustavy

Koloidní soustava je disperzní systém, který se skládá ze dvou částí, první z nich je disperzní prostředí, které tvoří spojitou část, a druhá z nich je disperzní fáze, která je rovnoměrně rozptýlena do disperzního prostředí. Koloidní soustavy lze klasifikovat dle různých kritérií, první možností je klasifikace na homogenní (stejnorodé) a heterogenní (nestejnorodé) soustavy, podle přítomnosti fázového rozhraní. Fázové rozhraní je místo, kde se skokově mění vlastnosti soustavy. V případě heterogenní soustavy lze mezi prostředím a dispergovanou fází pozorovat fázové rozhraní, příkladem může být např. olej ve vodě. V případě homogenní soustavy je dispergovaná fáze v tak malých rozměrech (např. atomy nebo ionty), že nelze mezi fázemi pozorovat žádné fázové rozhraní. Další možností klasifikace koloidních soustav je podle velikosti dispergovaných částic.

Tabulka 1. Klasifikace koloidních soustav podle velikosti dispergovaných částic [1]

$d < 10^{-9}$ m	$10^{-9}$ m $< d < 10^{-6}$ m	$d > 10^{-6}$ m
Homogenní soustavy	Mikroheterogenní soustavy	Makroheterogenní soustavy
Analytické disperze	Koloidní disperze	Hrubé disperze

V případě analytických disperzí mluvíme o pravých roztocích nízkomolekulárních látek, kde jednotlivé fáze od sebe nelze oddělit filtrací. U koloidních disperzí mluvíme o pravých roztocích vysokomolekulárních látek a mikrodisperzích či nanodisperzích dalších látek, kde jednotlivé fáze od sebe lze oddělit pomocí ultrafiltrace nebo nanofiltrace. V případě hrubých disperzí mluvíme o makroheterogenních soustavách, kde lze oddělit jednotlivé fáze pomocí filtračního papíru [1].

### 1.1.1 Koloidní disperze

Koloidní disperze se vyznačují unikátními fyzikálně chemickými vlastnostmi, jako je např. absorpce světelného záření v závislosti na velikosti částic. Toto specifické chování souvisí právě s velikostí částic dispergované fáze. Při klesající velikosti částic se oproti počtu molekul uvnitř dispergovaných částic zvětšuje podíl povrchových molekul, které se stýkají s disperzním prostředím. Částice, která má velikost přibližně 1 nm má přibližně 30 % povrchových molekul. U takto malých částic tedy narůstá celková plocha fázového rozhraní. Dochází zde k odlišnému uspořádání energetických hladin elektronů. Toto odlišné uspořádání se projevuje zejména při interakci koloidních disperzí s elektromagnetickým zářením. Koloidní soustavy lze klasifikovat podle skupenského stavu, ve kterém se nachází disperzní fáze a disperzní prostředí. Obecně se označují jako soly, podle předpony pak lze odlišovat soly s plynným disperzním prostředím (aerosoly) a soly s kapalným disperzním prostředím (lyosoly).

Tabulka 2. Klasifikace koloidních disperzí, převzato z [1]

disperzní prostředí	disperzní fáze	označení
Plynné	plynná	netvoří koloidní disperzi
	kapalná	aerosol
	pevná	aerosol
Kapalné	plynná	pěna
	kapalná	emulze
	pevná	lyosol
Pevné	plynná	tuhá pěna
	kapalná	tuhá emulze
	pevná	tuhý sol

Koloidní soustavy se poté ještě klasifikují podle fázového rozhraní. Pokud je v soustavě fázové rozhraní ostře vymezeno, označuje se soustava jako lyofobní, pokud je v soustavě fázové rozhraní doširoka rozprostřeno, označuje se soustava jako lyofilní [1].

## 1.2 Nanotechnologie a nanomateriály

### 1.2.1 Historie

Vlastnosti nanostruktur nevědomky využívali už římsí sklenskáři ve 4. století po Kristu. Z této doby pochází tzv. Lycurgův pohár, znázorňující smrt thráckého krále Lycurguse, který je vytvořen ze skla s příměsí stříbrných a zlatých nanočástic. Po umístění zdroje světla světla dovnitř poháru měnil svoji barvu ze zelené na sytě červenou. [2]. Technologie, kterou římsí sklenskáři používali, však dodnes zůstává neznámá [3].



Obrázek 1. Lycurgův pohár, převzato z [4]

Dalším příkladem historického využití vlastností nanočástic je keramika z Umbrie v Itálii, která byla velmi ceněna v 15.–16. století, díky svým krásným barvám. Glazury na této renesanční keramice obsahují částice mědi a stříbra s průměrnou velikostí 5–100 nm. Díky těmto částicím se odražené světlo nerozptyluje a keramika tak má vzhledový metalizovaný efekt [3]. Počátek moderní historie nanotechnologií je uváděn na polovinu 20. Století. Americký fyzik Richard Phillips Feynman v roce 1959 přednesl na zasedání American Physical Society svoji přednášku s názvem There's Plenty of Room at the Bottom, ve které předložil osobní myšlenku o možnosti vytvářet materiály na úrovni atomů [5]. Dva roky po Feynmanově smrti v roce 1988 se týmu vědců z IBM podařilo napsat 35 atomů xenonu na niklovou podložku logo firmy a potvrdit tak jeho vizi o možnosti řízeně vytvářet struktury na atomární úrovni [3].

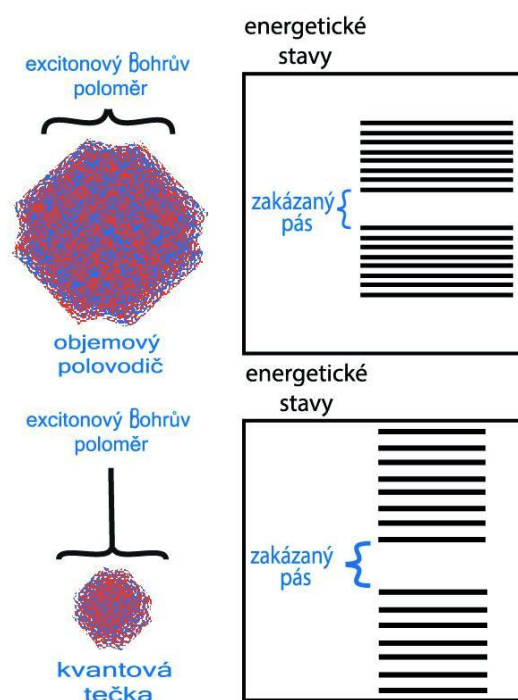
### 1.2.2 Nanotechnologie

Nanotechnologie je vědní obor, který se zabývá studiem hmoty na atomární a molekulární úrovni. Zkoumá struktury o velikosti 100 nm a méně, alespoň v jednom směru [5]. Předpona „nano“ pochází

z řetěziny a v překladu znamená trpaslík. Rozměrově představuje jednu miliardtinu jednotky, tedy  $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 0,000\,000\,001 \text{ m}$ . Do 1 nm se vejdou 3–4 atomy. Nanotechnologie má za cíl přesně ovládat atomy a molekuly a formovat je do nějakých objektů a struktur s novými vlastnostmi (např. elektrickými nebo optickými). Nanotechnologii lze rozdělit do tří skupin. První skupinou je mokrá nanotechnologie, která se zabývá studiem biologických systémů (membrány, enzymy, buněčné složky atd.). Druhou skupinou je suchá nanotechnologie, která se zabývá výzkumem nanostruktur anorganických materiálů, např. uhlíku nebo křemíku. Třetí skupinou je výpočetní nanotechnologie, která se zabývá predikcí a výpočty. V současné době je na rozvoj nanotechnologií zaměřena velká pozornost a očekává se, že se nanotechnologie stanou v budoucnosti jedním z hlavních vědních oborů [3].

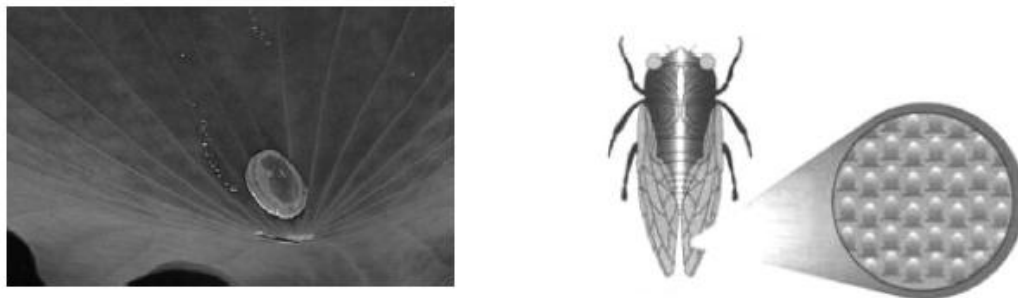
### 1.2.3 Nanostruktury a nanočástice

Nanostruktury jsou materiály, které alespoň v jednom směru vykazují nanometrické rozměry. Tyto materiály potom vykazují určité unikátní vlastnosti, které se v makroskopickém měřítku u daného materiálu nevyskytují. Pokud se zmenší rozměr materiálu na nanometrické měřítko, zmenší se tak i prostor, ve kterém dochází k volnému pohybu elektronů, případně fotonů. Tento jev se nazývá kvantové omezení. Pokud je velikost nanostruktury menší než vlnová délka elektronu, potom je elektron donucen zkrátit svoji vlnovou délku a přizpůsobit ji tak rozměru částice. Na základě zkrácení vlnové délky elektron zvýší svoji energii a vytvoří se vyšší energetická hladina. Kvůli kvantovému omezení se změní fyzikální, fyzikálně chemické a optické vlastnosti látek, a to zejména světelná absorpce, barva, rozpustnost, fluorescence, elektrochemické vlastnosti apod.[2] .



Obrázek 2. Vliv velikosti nanočástic na energetické hladiny [2]

Množství nanomateriálů se speciálními vlastnostmi se nachází také v přírodě, např. nanometrické řasy existující na povrchu lotosových květů. Přítomnost těchto řas omezuje adhezi okvětních lístků k vodě a způsobují také jejich samočistící efekt, díky kterému se lotos nedá znečistit nečistotami v tekuté formě, protože se na něm kvůli těmto řasám neudrží. Tento samočistící mechanismus, který funguje také např. u hmyzích křídel, se nazývá lotosový efekt [6].



Obrázek 3. Okvětní lístek lotosu (projev lotosového efektu) a struktura hmyzích křídel. Převzato z [6].

### 1.3 Metody přípravy nanočástic

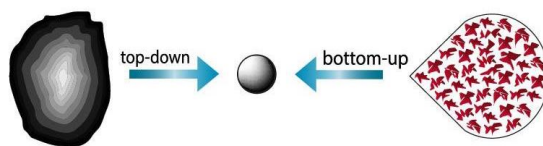
Metody přípravy nanočástic z hlediska přístupu rozdělujeme do dvou kategorií, první kategorie zahrnuje metody označované jako Top–Down a druhá kategorie metody Bottom–Up. Oba tyto postupy se snaží kontrolovaně vytvářet nanočástice a nanostruktury, které mají stejný tvar a stejnou velikost.

#### 1.3.1 Top–Down

Postup Top–Down je označován jako postup shora dolů. Někdy se též označuje jako postup fyzikální nebo postup rozkladný. Při tomto postupu vycházíme z objektů makrosvěta, se kterými se dobře manipuluje. Cíleně se snaží tyto objekty zmenšit až do objektů o velikosti v řádu nanometrů. Proces miniaturizace se skládá z jednotlivých kroků, kdy při každém následném kroku se vytváří objekt menší, než objekt vytvořený při předešlém kroku. Tato operace se opakuje tak dlouho, dokud nevznikne struktura (nanočástice) o požadované velikosti. Současné Top–Down technologie jsou schopné se dostat na hranici rozměrů 10–100 nm [7] a zahrnují různé postupy, jako např. chemické rozpouštění, působení ultrazvukem, mechanické drcení, mletí atp. [2]

#### 1.3.2 Bottom–Up

Tento postup jako také označován jako postup zdola nahoru. Označuje jako chemický, někdy bývá označován jako postup syntetický. Využívá se kontrolovaných chemických reakcí, proto jsou tyto metody levnější než metody Top–Down. Využívají se také při výrobě uhlíkových nanotrubiček a kvantových teček. Při tomto postupu se funkční nanostrukturní celek začíná skládat z nejmenších částic hmoty – atomů. Z malých celků se poté skládají součásti dalších složek komplikovanějších systémů. Velikost částic připravených metodami Bottom–Up se pohybuje v řádu asi 2–10 nm [7].



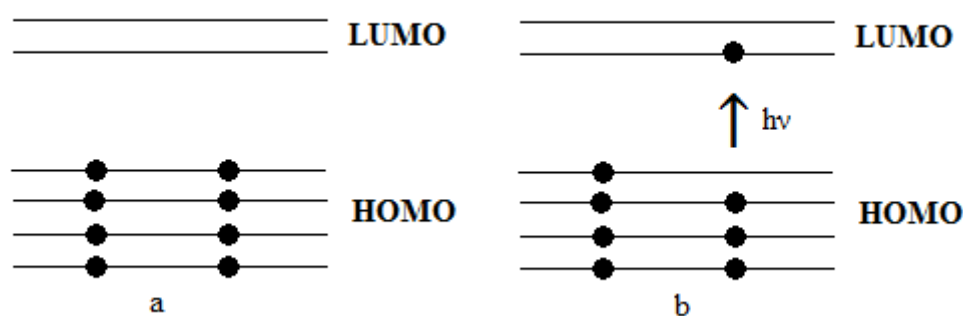
Obrázek 4. Top–down a Bottom–up postup přípravy nanočástic

### 1.4 Luminiscence

Při interakci světelného paprsku (elektromagnetického záření) s hmotou může nastat absorpce části elektromagnetického záření molekulami látek. Absorpce elektromagnetického záření je spojena s excitací elektronů. Elektrony v molekule se před absorpcí záření nachází v základním stavu (stav o nejnižší energii). Po absorpci záření získá některý z elektronů excitační energii a molekula přejde do energeticky vyššího – excitovaného stavu [8]. Při deexcitaci poté elektron část absorbovaného záření vyžáří a pozorujeme zářivý jev – luminiscenci. Luminiscenci podle povahy přechodu elektronu z excitovaného do neexcitovaného stavu dělíme na fluorescenci a fosforescenci.

### 1.4.1 Excitace elektronů

Excitace elektronů probíhá z nevyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO – z angl. the highest occupied molecular orbital) do nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO – z angl. the lowest unoccupied molecular orbital). Tyto dva orbitály se nazývají hraniční orbitály molekuly a jsou zodpovědné za spektroskopické vlastnosti molekuly [9]. Dle Pauliho vylučovacího principu lze do každého umístit maximálně dva elektrony s opačným spinem, v základním energetickém stavu jsou tedy elektrony umístěny na energeticky nejnižších orbitálech. Po absorpci světelného záření přechází elektron do excitovaného stavu do energeticky nejbližších ležících o neobsazeného orbitalu (viz. Obrázek 5. Přejchod elektronu HOMO →LUMO). Molekulové orbitály se nadále kombinují ještě s dalšími energetickými hladinami, které souvisí s pohybem celých atomů v molekule, konkrétně s jejich vibrací a rotací. Vzniká tak hustý systém energetických hladin. Mezi HOMO a LUMO orbitalem se nachází oblast zakázaných energií, která se jmenuje zakázaný pás. Šířka zakázaného pásu odpovídá energetické vzdálenosti HOMO →LUMO [8].

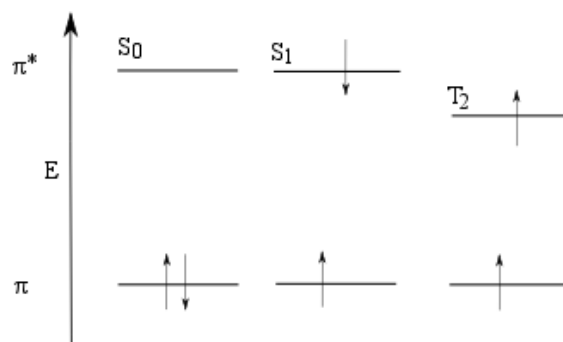


Obrázek 5. Přejchod elektronu HOMO →LUMO

Energetická vzdálenost HOMO a LUMO orbitalu udává barvu látky při osvětlení přirozeným bílým světlem. Pokud je tato vzdálenost relativně malá, elektron absorbuje záření o nízké energii, např. fotony s energií 1,5–2 eV. Tato energie odpovídá vlnovým délkám cca 600–800 nm, což odpovídá červenému světlu, a objekt se tak navenek jeví modře či modrozeleně [8].

### 1.4.2 Přejchody při excitaci

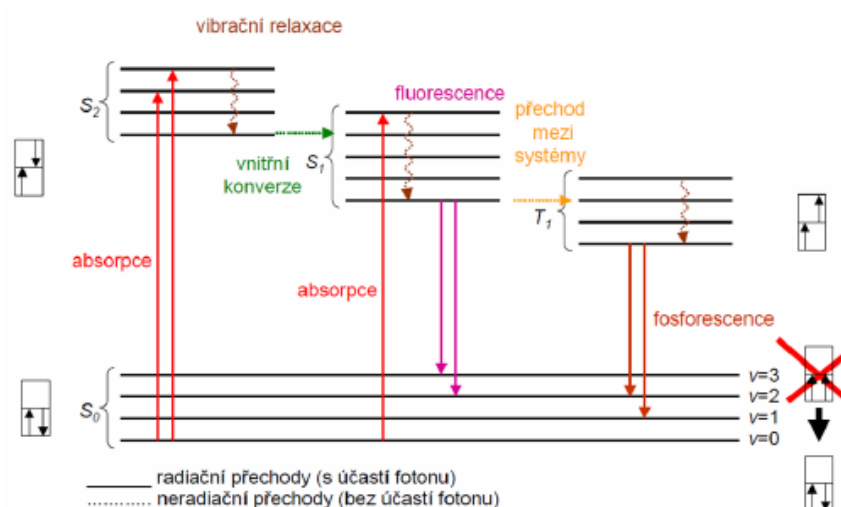
Reálnost přechodu elektronu při excitaci určují výběrová pravidla. Podle prvního pravidla se při absorpci může excitovat pouze jeden elektron. Druhé pravidlo se vztahuje k multiplicitě. V základním elektronovém uspořádání se v HOMO orbitalu nachází právě 2 elektrony s opačným spinem. Tento stav se nazývá singletový a označujeme jej jako  $S_0$ . Spinové číslo je rovno nule (elektrony mají opačný spin) a multiplicita stavu  $S_0$  je rovna 1 ( $M = 2S + 1 = 0 + 1 = 1$ ). Při přechodu z  $S_0$  do prvního excitovaného stavu  $S_1$  zůstává zachován spin elektronu a tento přechod je spinově dovolený a zároveň pravděpodobnější. Intenzita tohoto přechodu je větší. Spinově zakázaný přechod je ze stavu  $S_0$  do tripletového stavu  $T_1$ . Spiny obou elektronů ve stavu  $T_1$  jsou stejné, multiplicita je rovna 3 [10].



Obrázek 6. Elektronové přechody v molekule

### 1.4.3 Jablonského diagram

Při pokojové teplotě se molekula nachází v základním singletovém stavu  $S_0$ . Elektron po absorpci fotonu přejde do energeticky vyššího excitovaného stavu  $S_2$  na jednu z vibračních hladin. Poté obvykle dochází k vibrační relaxaci, kdy elektron sérií nezářivých přechodů přejde na nejnižší vibrační hladinu excitovaného stavu  $S_2$ . Proces vibrační relaxace je provázen vyzařováním tepelné energie molekulou. Nejnižší vibrační hladina excitovaného stavu  $S_2$  leží na stejné úrovni, jako nejvyšší vibrační hladina druhého excitovaného stavu  $S_1$ , elektron tedy přejde nezářivým přechodem vnitřní konverzí na tuto nejvyšší vibrační hladinu stavu  $S_1$  a vibrační relaxací přejde na nejnižší vibrační hladinu druhého excitovaného stavu. Z této hladiny může elektron deexcitovat na základní energetickou hladinu  $S_0$ . Tento proces už je spojen se zářivým přechodem a jev, který pozorujeme, se nazývá **fluorescence**. Fluorescence odeznívá velmi rychle po excitaci (od  $10^{-6}$  s do  $10^{-9}$  s), má tedy krátký dosvit. Elektron může také z hladiny  $S_1$  přejít mezisystémovým přechodem do energeticky nižšího tripletového stavu  $T_1$ , kde se obrátí jeho spin. Procesem vibrační relaxace se dostane na nejnižší vibrační hladinu stavu  $T_1$ , ze které následně deexcituje na základní energetickou hladinu  $S_0$ . Proces deexcitace je spojen se zářivým přechodem a pozorovaný jev se nazývá **fosforescence**. Fluorescence je méně častým jevem a má dlouhý dosvit, doba života excitovaného stavu  $T_1$  je  $10^{-4}$  s až  $10^2$  s [11]. Vlivem termální excitace může nastat reverzní mezisystémový přechod elektronu z  $T_1$  stavu zpět do  $S_1$  stavu, ze kterého pak dojde k deexcitaci na hladinu  $S_0$  a pozorujeme pak **zpožděnou fluorescence**. Mezisystémový přechod  $T_1 \rightarrow S_1$  způsobuje zdržení. Doba dosvitu zpožděné fluorescence je mnohem delší, než u běžné fluorescence [11].

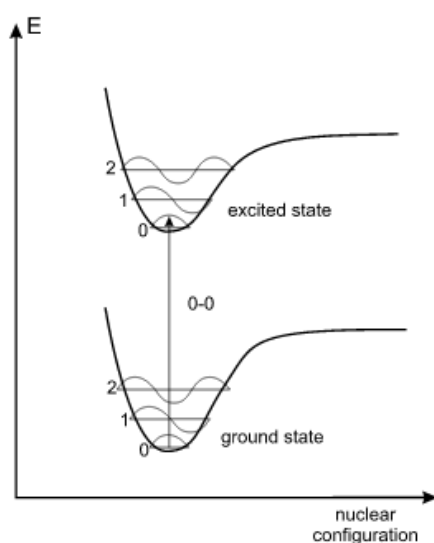


Obrázek 7. Jablonského diagram

#### 1.4.4 Franck – Condonův princip

Hmotnosti jader atomů a hmotnosti elektronů se výrazně liší, jádra mají mnohem větší hmotnost. Elektronové přechody v molekule probíhají daleko rychleji, než jsou na ně jádra schopná zareagovat. Při přechodu elektronu do excitovaného stavu se v molekule vytvoří elektronová hustota na takových místech, kde se dříve nenacházela. Z jiných oblastí tato elektronová hustota na základě elektronového přechodu zase vymizí. Na jádra atomů, která byla původně stacionární tak začne působit nové silové pole a jádra tak začnou vibrovat kolem svých původních poloh – nastává molekulární relaxace. Molekula tedy bezprostředně po absorpci fotonu není v rovnovážném stavu a začne přeskupovat svoje prostorové uspořádání, aby tohoto stavu dosáhla. K emisi záření může dojít teprve potom, co molekula zaujme rovnovážné uspořádání [9].

Během elektronového přechodu zůstává zachována vlnová funkce. Při excitaci jsou preferovány co nejmenší prostorové změny molekuly. Elektron přechází na takovou excitovanou vibrační hladinu, pro kterou platí, že intenzita přechodů je úměrná čtverci integrálů vlnových funkcí obou energetických stavů [9].



Obrázek 8. Franck–Condonův princip, přechod elektronu na excitovanou vibrační hladinu, převzato z [12]

#### 1.4.5 Stokesův posun

V excitovaném stavu elektron kvůli sérii vibračních relaxací ztratí část své energie. Při následné deexcitaci tak emituje záření o nižší energii, tedy o vyšší vlnové délce, než původní absorbované záření. Maximum vlnové délky emitovaného záření je od maxima vlnové délky absorbovaného záření o určitý kus posuto. Vzdálenost těchto dvou maxim se nazývá Stokesův posun [12].

### 1.5 Uhlíkaté nanočástice

Podle geometrického uspořádání a velikosti je možné uhlíkaté nanočástice rozdělit do čtyř základních kategorií.

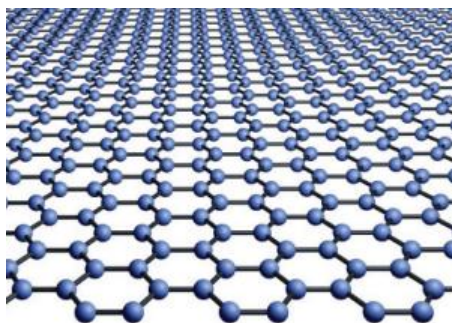
Tabulka 3. Rozdělení nanočástic podle geometrického uspořádání

0D	Všechny rozměry v oblasti jednotek nm (kvantové tečky)
1D	Jeden rozměr větší než 100 nm (nanotrubičky)
2D	Dva rozměry větší než 100 nm (grafen)
3D	Všechny rozměry v oblasti 100 nm (nanokrystaly)

Tyto částice mají charakteristické elektrické, mechanické, chemické, optické a další vlastnosti. Díky těmto vlastnostem mohou mít široké využití v elektronice (paměťová média), stavebnictví (nanokompozitní materiály), zdravotnictví (cílená doprava léčiv), v chemickém průmyslu nebo v sensorice [13].

### 1.5.1 Grafen

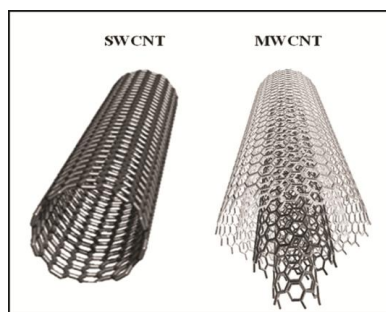
Grafen je dvojrozměrná síť, ve které jsou atomy uhlíku vázány v šestičlenných kruzích. Uhlík se nachází v hybridním stavu  $sp^2$ . Je to stabilní, flexibilní a pevný materiál [6]. Grafen je svou strukturou 2D atomový krystal. Má velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivost [14].



Obrázek 9. Struktura grafenu. Převzato z [14]

### 1.5.2 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNT – Carbon nanotubes) jsou uhlíková vlákna, která vypadají jako koaxiální válce grafenových listů zakončených poloviční fullerénovou molekulou. Mají v průměru několik nanometrů a jsou 10 000 krát tenčí než lidský vlas. Existují dva druhy CNT, prvním druhem jsou jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (SWNTs, z angl. single – walled carbon nanotubes). Dalším druhem jsou mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWNTs, z angl. multi – walled carbon nanotubes). SWNTs jsou tvořeny jedním srolovaným grafenovým listem a mají průměr okolo 1,4 nm. MWNTs jsou uzavřené srolované grafenové listy s průměrem obvykle 2–25 nm. Vzdálenost mezi jednotlivými listy je kolem 0,34 nm [15].



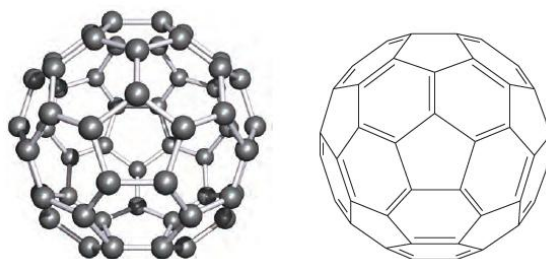
Obrázek 10. Jednostěnná a mnohostěnná uhlíková trubice. Převzato z [16].

### 1.5.3 Fullereny

Fullereny jsou mnohostěnné klastrové molekuly, které se skládají z pětičlenných a šestičlenných uhlíkových kruhů. Tyto částice svým tvarem připomínající fotbalový míč jsou pojmenovány po architektovi Buskminsteru Fullerovi, který se proslavil svými geodetickými stavbami. Strukturu fullerenů lze popsat jako sekvenci mnohostěnných útvarů  $C_n$ , kde každá struktura má 12 pětičlenných

kruhů a  $\frac{1}{2}n - 10$  šestičlenných kruhů. Nejznámější fullereny jsou struktury  $C_{60}$  a  $C_{70}$ . Fullereny

podléhají mnoha chemickým reakcím (např. hydrogenaci, oxidaci nebo také adičním reakcím, kdy je možné na povrch fullerenů zavádět různé funkční skupiny, ovlivňující jejich další vlastnosti) [17].



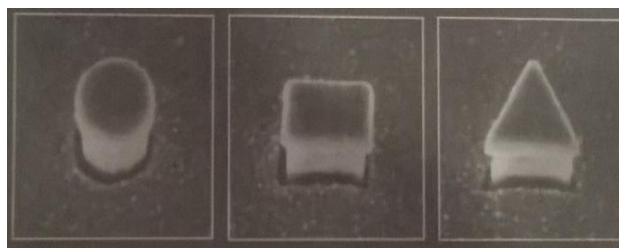
Obrázek 11. Fulleren  $C_{60}$ . Převzato z [18]

## 1.6 Kvantové tečky

Kvantové tečky (QDs, z anglického Quantum Dots) jsou krystalické nanočástice, které mají velikost několik nanometrů [5]. QDs se vyskytují jako volné částice, nebo mohou zaujímat klastrové uspořádání [19]. Velikost těchto klastrů se pohybuje od 2 do 10 nm [2]. Kvantové tečky se někdy nazývají umělé atomy, protože mají stejně jako atom diskrétní rozdělení energetických hladin. Energetické hladiny lze kontrolovat změnou velikosti a tvaru kvantové tečky. Tečky fungují jako elektronové pasti a mají určitou kapacitu, to znamená, že mají omezené množství elektronů, které mohou přijmout. Toto množství elektronů je ovlivněno právě tvarem a velikostí teček [20].

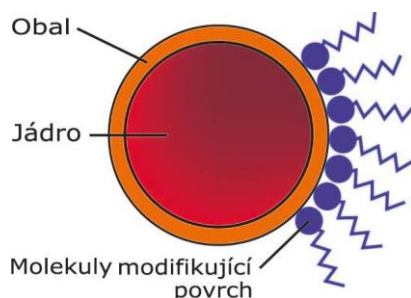
### 1.6.1 Struktura kvantových teček

QDs mají různé tvary a velikosti. Energie uvnitř QDs je kvantována a nabývá pouze určitých diskrétních hodnot [5].



Obrázek 12. Tvary kvantových teček. Převzato z [5].

Nejčastější uspořádání kvantových teček je v tzv. core/shell strukturách, kdy jeden druh atomů vytváří jádro (core) a další druh atomů vytváří obal kolem tohoto jádra (shell). Obal kolem jádra ovlivňuje chemické a fyzikální vlastnosti QDs. V případě hydrofobních teček může být obal modifikován hydrofilními molekulami, které QDs umožní jejich solvaci nebo může mít navázaný další specifické funkční skupiny umožňující např. konjugační reakce [19].

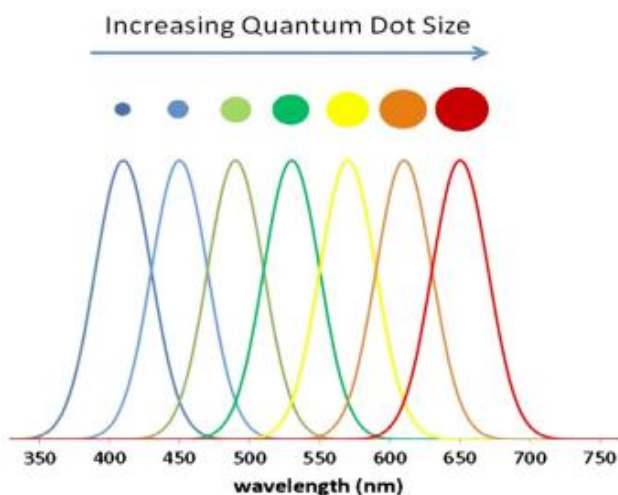


Obrázek 13. Core/shell struktura kvantové tečky

### 1.6.2 Optické vlastnosti kvantových teček

Kvantové tečky jsou fluorofory, tedy látky schopné absorbovat fotony světelného záření a poté emitovat záření jiných vlnových délek [2]. Excitační a emisní spektra QDs nejsou na rozdíl od organických fluoroforů určována jen chemickými vlastnostmi, ale kvůli kvantovému omezení i jednotlivými rozměry. QDs mají výraznou absorpční vlnovou délku v UV oblasti světla. Rozdíl mezi excitační

a emisní vlnovou délkou u QDs může být v řádu až stovek nm. Tečky mají vysoké molární absorpční koeficienty (řádově  $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Na základě těchto vysokých molárních absorpčních koeficientů mají QDs vyšší jasnost (jasnost je součin molárního absorpčního koeficientu a kvantového výtěžku) než organické fluorofory. Další významnou vlastností je dobrá fotostabilita, která je ovšem ovlivněna způsobem stabilizace QDs a složením okolního prostředí [19].



Obrázek 14. Emisní spektra QDs se zvětšující se velikostí. Převzato z [21].

### 1.6.3 Využití kvantových teček

Malá velikost QDs společně s jejich unikátními optickými vlastnostmi umožňuje jejich využití v biologických aplikacích, jako fluorofory pro zobrazování *in vivo* (z latiny, překládáno jako v živém, pozorování v přirozených podmínkách, např. v orgánech, buňkách nebo rostlinných pletivech) a *in vitro* (z latiny, překládáno jako ve skle, laboratorní pozorování v uměle vytvořených podmínkách). Výhoda těchto nanočástic oproti klasickým organickým fluoroforům (jako je např. fluorescein) spočívá v tom, že mají dlouhodobou fotostabilitu. Díky možnosti modifikace povrchu lze zajistit jejich rozpustnost ve vodě, nebo lze jejich povrch modifikovat funkčními skupinami, které zajistí připojení QDs ke specifickým molekulám. QDs s povrchem modifikovaným např. proteiny, oligonukleotidy atp. se označují jako biokonjugáty. Tyto biokonjugáty se poté používají pro přímou vazbu s přesně definovaným vazebným místem (targetem) [2].

## 1.7 Uhlíkové kvantové tečky

Uhlíkové kvantové tečky (C-Dots, z angl. Carbon Dots) je označení pro fluorescentní materiály s vnitřním uhlíkovým jádrem a obalem tvořeným karboxylovými nebo jinými funkčními skupinami. Rozlišujeme dva druhy C-Dots, grafenové kvantové tečky (GQDs, z angl. Graphene Quantum Dots) a uhlíkové tečky (CQDs) [22]. C-Dots byly poprvé získány v roce 2004, během purifikace jednovláknových uhlíkových nanotrubic. Oproti tradičním polovodičovým kvantovým tečkám a organickým barvivům, mají C-Dots dobrou rozpustnost ve vodě, velkou chemickou odolnost, jejich povrch lze snadno modifikovat a jsou odolné vůči fotodegradaci. Tyto tečky lze využívat jako biosenzory, protože jsou na rozdíl od klasických teček obsahujících kovy (např. Cd) netoxické a biokompatibilní [23].

CQDs jsou sférické částice s typickým rozměrem menším než 10 nm. Jsou dobře rozpustné ve vodě, mají velkou chemickou odolnost a jejich povrch lze snadno modifikovat. Vyznačují se silnou luminiscenční schopností, díky které jsou někdy nazývány jako uhlíková nanosvětla. CQDs jsou netoxické a biokompatibilní, jedna z potenciálních aplikací je tedy jejich užití v biosenzorice a biozobrazování. [23]. Bottom-up metody pro výrobu uhlíkových kvantových teček jsou např.

chemická ablace, elektrochemická karbonizace, laserová ablace, mikrovlnné ozařování nebo hydrotermální karbonizace.

GQDs jsou fragmenty grafenu – jednoatomové vrstvy grafitu. Jejich rozměrová velikost je obvykle pod 20 nm [24].

## 1.8 Jihomoravský lignit

Jihomoravský lignitový revír (dále jen JLR) je největší oblast v České republice s výskytem lignitu. Jsou zde vyvinuty dvě hlavní lignitové sloje. První je kyjovská sloj, která se nachází na větší hovoransko–kyjovské dílčí oblasti a menší kelčansko–domanínské dílčí oblasti. V této sloji došlo k úplnému útlumu těžby. Druhá je dubňanská sloj, která se nachází v ústřední moravské prohlubni a v dílčí rohatecko–bzenecko–strážnické části. V této druhé sloji se nachází Důl Mír v Mikulčicích, dnes jediný těžební důl na Jižní Moravě. Obě tyto sloje jsou součástí tzv. Vídeňské pánve, která prodělala složitý geologický vývoj. Vznikalo zde mnoho bažinatých oblastí, které poskytly dobré podmínky pro hromadění rostlinné organické hmoty a postupem času tak umožnily vznik lignitových slojí. I přes dlouhodobou těžbu v JLR je většinová část lignitu stále nevytěžena. Lignit byl používán jako energetická surovina, hlavně jako palivo pro hodonínskou elektrárnu [25].

### 1.8.1 Kvalitativní a kvantitativní charakteristika lignitu

Kyjovská i dubňanská sloj je tvořena slabě prouhelněným humitovým hnědým uhlím, které se označuje jako lignit. Toto uhlí má hnědou barvu v různých odstínech, od žluté barvy, která přechází v hnědou, až po hnědočernou barvu [25].



Obrázek 15. Lignit, převzato z [26]

Lignit je makromolekulární komplex, který se skládá z polyelektrolytů, jako jsou např. huminové kyseliny, polysacharidy, polyaromáty, obsahuje uhlíkaté řetězce modifikované o dusíkaté skupiny a sírné skupiny [27]. Základním kvalitativním parametrem je obsah popela v bezvodém stavu  $A^d$  [%].  $A^d$  je vyjádření obsahu popelovin (anorganické složky) v uhelné hmotě. Minimální hodnoty u lignitu se obvykle pohybují mezi 8–10 %  $A^d$ . Lignit dále obsahuje velké množství vody. Stanovení obsahu veškeré vody v původním stavu  $W_t^r$  [%] je však problematické, protože se voda po odběru vzorku začne ihned odpařovat. Skutečný obsah  $W_t^r$  [%] má tedy lignit pouze těsně po odběru, poté se obsah snižuje. Analýza  $W_t^r$  je ovlivněna uplynulým časem od odběru vzorku, teplotou, ale také velikostí vzorku. Obsah  $W_t^r$  do 15 %  $A^d$  je 40–50 %, může však přesahovat i hodnoty 60 %. Obecně se s rostoucím  $A^d$  snižuje obsah  $W_t^r$ . Množství prchavé hořlaviny  $V^{daf}$  se pohybuje v rozmezí 56–64 %. Tato prchavá hořlavina obsahuje uhlík, vodík, dusík, kyslík a síru ( $C^{daf}$ ,  $H^{daf}$ ,  $N^{daf}$ ,  $O^{daf}$ ,  $S^{daf}$ ). Obsah uhlíku se obecně zvyšuje s rostoucím prouhelněním, proto je hodnota  $C^{daf}$  využívána k vyjádření stupně prouhelnění [25].

Tabulka 4. Elementární analýza  $V^{daf}$  jihomoravského lignitu [25]

	[%]
$C^{daf}$	64–68
$H^{daf}$	5–6
$N^{daf}$	0,1–1,5
$O^{daf}$	22–29
$S^{daf}$	0,5–3,5

Lignit má vláknitou a destičkovou strukturu. Ve struktuře se nachází složky o různé symetrii a různém stupni prouhelnění, kapiláry, mikrotrhlíny a vakuoly [27].

## 2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Literární rešerše na možnost získávání uhlíkových nanočástic (kvantových teček) z uhelných matric.

### 2.1 Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí

Shengliang Hu, Qing Chang, Zhijia Wei a Jinlong Yang působící na North China University of Technology vyvinuli a patentovali mechanochemický způsob izolace uhlíkových kvantových teček z uhlí. Jako výchozí materiál použili antracit, který byl mechanicky namáhán pomocí planetárního kulového mlýna. Tento způsob přípravy je patentován pod číslem CN 104946252 (A). Pro tento případ je uvedeno několik postupů, viz Příloha 1 – Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí.

Principem této metody je mechanické namáhání antracitu s následnou oxidací pomocí peroxidu vodíku. Výsledkem po centrifugaci a lyofilizaci je fosforeskující práše k uhlíkových kvantových teček s výtěžkem 40–60% [28].

### 2.2 Extrakce oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivního uhlí

Dong Yonqiang, Zou Nana, Lin Xiaomei, Lin Jianpeng, Chi Yuwu a Chen Guonan, kteří působí na Fuzhou University v Číně, objevili způsob extrakce uhlíkových kvantových teček z aktivního uhlí chemickou oxidací. Podrobnosti pro tento způsob extrakce, viz Příloha 2 – Extrakce oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivního uhlí.

Principem této metody je oxidace aktivního uhlí v  $\text{HNO}_3$ . Výsledná suspenze byla přečištěna centrifugací a supernatant dále dialyzován přes dialyzační membrány různé velikosti. Výsledkem tohoto postupu byly uhlíkové kvantové tečky o různých velikostech [29].

### 2.3 Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček

Ye Ruquan, Xiang Changsheng, Zhiwei Peng, Huang Kewei, Zheng Yan, Nathan P. Cook, Errol L. G. Samuel, Chih-Chau Hwang, Gedeng Ruan, Gabriel Ceriotti, Abdul-Rahman O. Raji, Angel A. Martí a James M. Tour působící na Rice University – Department of chemistry, Texas, ve spolupráci se Smalley Institute for Nanoscale Science and Technology na téže univerzitě a Jian Lin, který působí na Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Rice University izolovali grafenové kvantové tečky ze tří uhelných zdrojů – z antracitu, černého uhlí a koksu a poté také z grafitu. Podrobnosti pro tento způsob extrakce, viz Příloha 3 – Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček.

Principem této metody je sonikace jednotlivých uhelných matric ve směsi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HNO}_3$ . Výsledná směs byla zneutralizována a odfiltrována pomocí PTFE membrány a poté dialyzována přes dialyzační membránu. Roztok byl poté odpařen pomocí rotační vakuové odparky [30].

### 2.4 Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly z uhlí

Yongqiang Dong, Jianpeng Lin, Yingmei Chen, Fengfu Fu, Yuwu Chi a Guonan Chen působící na Fuzhou University v Číně použili pro přípravu jednovrstevných grafenových kvantových teček 6 různých druhů uhlí.

Po chemické oxidaci a sérii centrifugačních separací rozdělili každý druh uhlí na dvě frakce  $\text{Coal}_A$  a  $\text{Coal}_B$ . Frakce  $\text{Coal}_A$  obsahovala převážně grafenové kvantové tečky, frakce  $\text{Coal}_B$  obsahovala jiné uhlíkaté nanomateriály (aglomeráty GQDs, grafen oxid, CQDs a aglomeráty uhlíkových nanokrystalů). Podrobnosti pro tento způsob extrakce, viz Příloha 4 – Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly z uhlí [31].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro posouzení využitelnosti jihomoravského lignitu k získávání uhlíkových nanočástic byla zvolena mechanochemická cesta izolace, kdy byl lignit nejdříve různými způsoby mechanicky namáhán a poté byl v některých případech oxidován 20% peroxidem vodíku. Tato metoda vychází z čínského patentu (viz 2.1), na základě kterého bylo navrženo celkem 5 postupů.

#### 3.1 Chemikálie

Destilovaná voda

Peroxid vodíku 30% P.A, Lach–Ner, s.r.o

#### 3.2 Lignit

Pro experimentální část této bakalářské práce byl použit předem namletý lignit z dolu Mír, který se nachází v Mikulčicích na Jižní Moravě. Použitý lignit byl v přírodním stavu, bez chemických úprav.

#### 3.3 Přístroje

Centrifuga Hettich Rotina 46 R

Centrifuga Boeco U–32 R

Elektromagnetická míchačka Lavat

Dispergátor Ultra–Turrax Tube Drive, IKA

Kulový plantární mlýn Fritsch Pulverisitte 6

Laboratorní teploměr Gryf 310

Plotýnkový vaříč ETA

Spektrofluorimetr Aminco–Bowman Series 2

Spektrofotometr Varian Cary 50

Elektronový mikroskop JEOL JSM–7600 F

Fotonový analyzátor velikosti částic Sympatex Nanophox

#### 3.4 Postup 1 – Oxidace peroxidem vodíku bez předchozího mechanického namáhání

V prvním postupu byl pro porovnání vynechán krok mechanického namáhání. 5 g lignitu bylo suspendováno do 150 ml 20% peroxidu vodíku a umístěno na elektromagnetickou míchačku. Suspenze byla míchána 4 hodiny při teplotě 45°C. Poté byla suspenze centrifugována 20 min při 4 000 otáčkách za minutu, aby byl odstraněn nezreagovaný lignit. Supernatant byl převařen na vaříči po dobu 10 min. Nakonec byl roztok ještě jednou přečištěn centrifugací, při 6 000 otáčkách za minutu po dobu 20 minut, pro odstranění zákalu.

#### 3.5 Postup 2 – Mechanické namáhání dispergátorem Ultra–Turrax Tube Drive, IKA, bez následné oxidace peroxidem vodíku

Ve druhém postupu byl lignit podroben mechanickému namáhání dispergátorem Ultra–Turrax Tube Drive, kdy bylo do speciální dispergační zkumavky o objemu 15 ml odváženo množství 3 g lignitu, ke kterému bylo přidáno 10 ml destilované vody a 33 mlecích ocelových kuliček. Lignit byl mechanicky namáhán po dobu 1 hodiny, při 3 000 otáčkách za minutu. Každých 10 min byla u suspenze kontrolována teplota, která během procesu nepřekročila 26°C. Poté byl postup zopakován stejným způsobem ještě jednou pro další 3 g lignitu a výsledné dvě suspenze byly smíchány dohromady. Smíchaná suspenze byla centrifugována 20 min při 4 000 otáčkách za minutu, aby byly odstraněny velké částice lignitu, a následně byla suspenze centrifugována ještě jednou, při 6 000 otáčkách za minutu po dobu 20 minut, pro odstranění zákalu.

### **3.6 Postup 3 – Mechanické namáhání dispergátorem Ultra–Turrax Tube Drive, IKA, s následnou oxidací peroxidem vodíku**

Ve třetím postupu byl lignit mechanicky namáhán stejným způsobem, jako v postupu 2. K výsledné smíchané suspenzi bylo přidáno 50 ml 20% peroxidu vodíku. Suspenze s peroxidem byla umístěna na elektromagnetickou míchačku, kde byla míchána 4 hodiny při teplotě 45°C. Poté byla suspenze centrifugována 20 min při 4 000 otáčkách za minutu, aby byl odstraněn nezreagovaný lignit. Supernatant byl převařen na vařiči po dobu 10 min. Nakonec byl roztok ještě jednou přečištěn centrifugací, při 6 000 otáčkách za minutu po dobu 20 minut, pro odstranění zákalu.

### **3.7 Postup 4 – Mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte 6, bez následné oxidace peroxidem vodíku**

Ve čtvrtém postupu byl lignit podroben mechanickému namáhání kulovým planetárním mlýnem. Do achátové mlecí misky s 15 mlecími achátovými kuličkami bylo odváženo 20 g lignitu a bylo přidáno 60 ml destilované vody. Lignit byl mechanicky namáhán po dobu 3 hodin, při 600 otáčkách za minutu. Každých 30 minut byla orientačně kontrolována teplota suspenze. Teplota suspenze dosahovala až ke 45°C, proto byla mlecí miska po každých 30 minutách mletí ochlazená zvenčí vodou na cca 25°C. Suspenze byla centrifugována 20 min při 4 000 otáčkách za minutu, aby byly odstraněny velké částice lignitu, a následně byla suspenze centrifugována ještě jednou, při 6 000 otáčkách za minutu po dobu 20 minut, pro odstranění zákalu.

### **3.8 Postup 5 – Mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte 6 s následnou oxidací peroxidem vodíku**

V pátém postupu byl lignit mechanicky namáhán stejným způsobem, jako v postupu 4. K výsledné smíchané suspenzi bylo přidáno 70 ml 20% peroxidu vodíku. Suspenze s peroxidem byla umístěna na elektromagnetickou míchačku, kde byla míchána 4 hodiny při teplotě 45°C. Poté byla suspenze centrifugována 20 min při 4 000 otáčkách za minutu, aby byl odstraněn nezreagovaný lignit. Supernatant byl převařen na vařiči po dobu 10 min. Nakonec byl roztok ještě jednou přečištěn centrifugací, při 6 000 otáčkách za minutu po dobu 20 minut, pro odstranění zákalu. Tento postup přibližně odpovídá metodě uvedené v patentu *Method for preparing fluorescent carbon dots by using coal* [28].

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

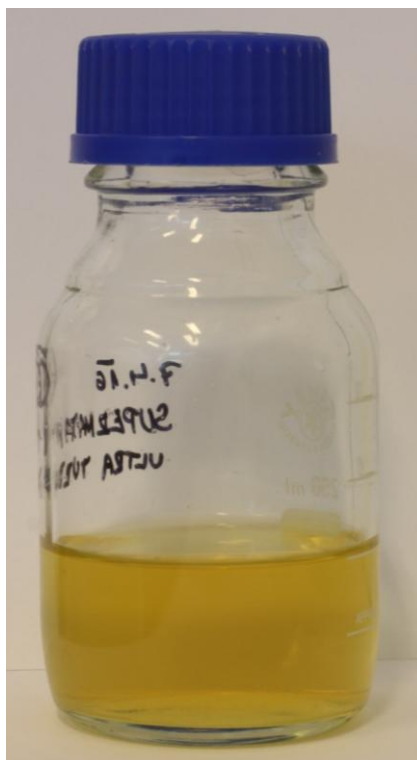
### 4.1 Vzhled výsledných roztoků



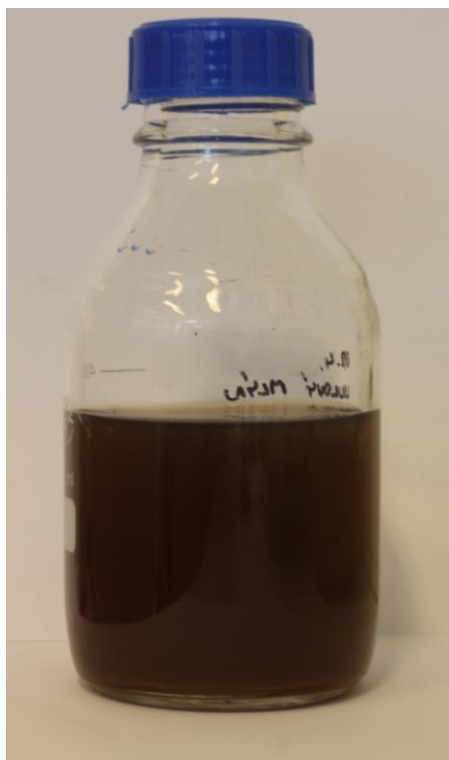
Obrázek 16. Supernatant získaný postupem 1 – oxidace peroxidem vodíku bez předchozího mechanického namáhání



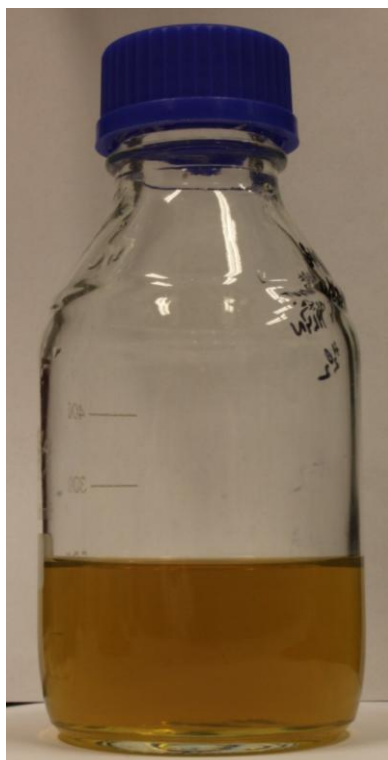
Obrázek 17. Supernatant získaný postupem 2 – mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax Tube Drive, bez následné oxidace peroxidem vodíku



Obrázek 18. Supernatant získaný postupem 3 – mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax Tube Drive s následnou oxidací peroxidem vodíku



Obrázek 19. Supernatant získaný postupem 4 – mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte, bez následné oxidace peroxidem vodíku



Obrázek 20. Supernatant získaný postupem 5 – mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte s následnou oxidací peroxidem vodíku

#### 4.2 Analýza velikosti částic

Analýza velikosti částic byla provedena na fotonovém analyzátoru velikosti částic Sympatex Nanophox Ing. Janou Burdíkovou, jako orientační podklad pro mikroskopickou analýzu.

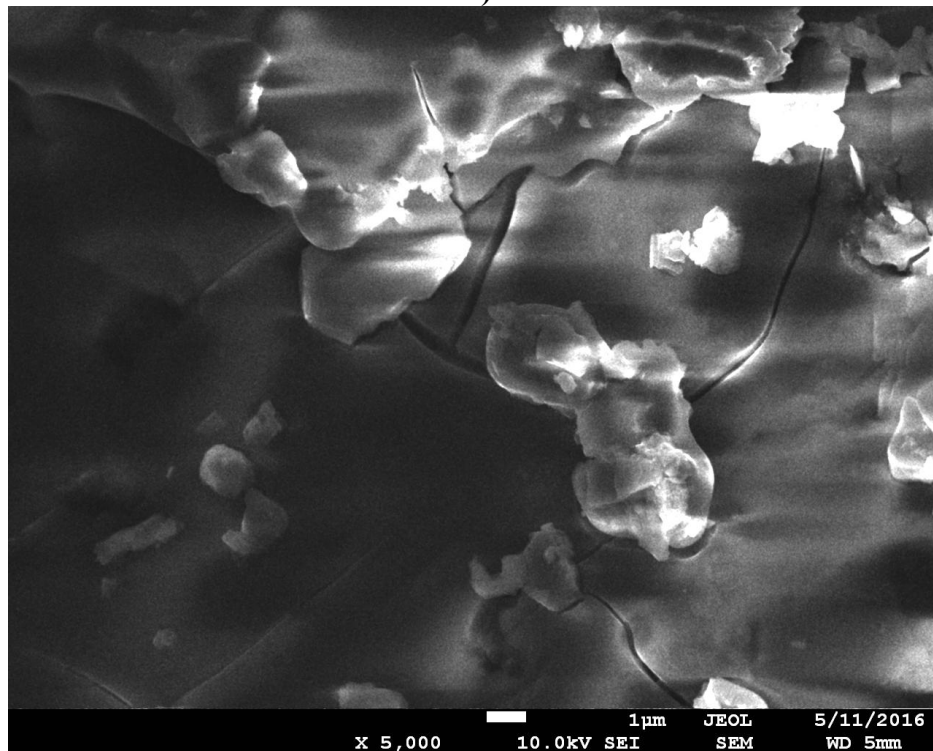
Tabulka 5. Výsledky analýzy velikosti částic

Analyzovaný vzorek	Průměrná velikost částic	Poznámka k měření
Supernatant získaný postupem 1	Velikost pod 10 nm	Výsledky nespolehlivé, ve vzorku během analýzy docházelo k tvorbě bublinek znemožňujících měření
Supernatant získaný postupem 2	Velikost přibližně 500 nm	S příměsí částic větších (nad 10 000 nm – neměřitelné spolehlivě na Nanophoxu) i menších (cca 100 nm)
Supernatant získaný postupem 3	Velikost pod 10 nm	Výsledky nespolehlivé, ve vzorku během analýzy docházelo k tvorbě bublinek znemožňujících měření
Supernatant získaný postupem 4	Velikost do 500 nm	
Supernatant získaný postupem 5	Velikost okolo 100 nm	

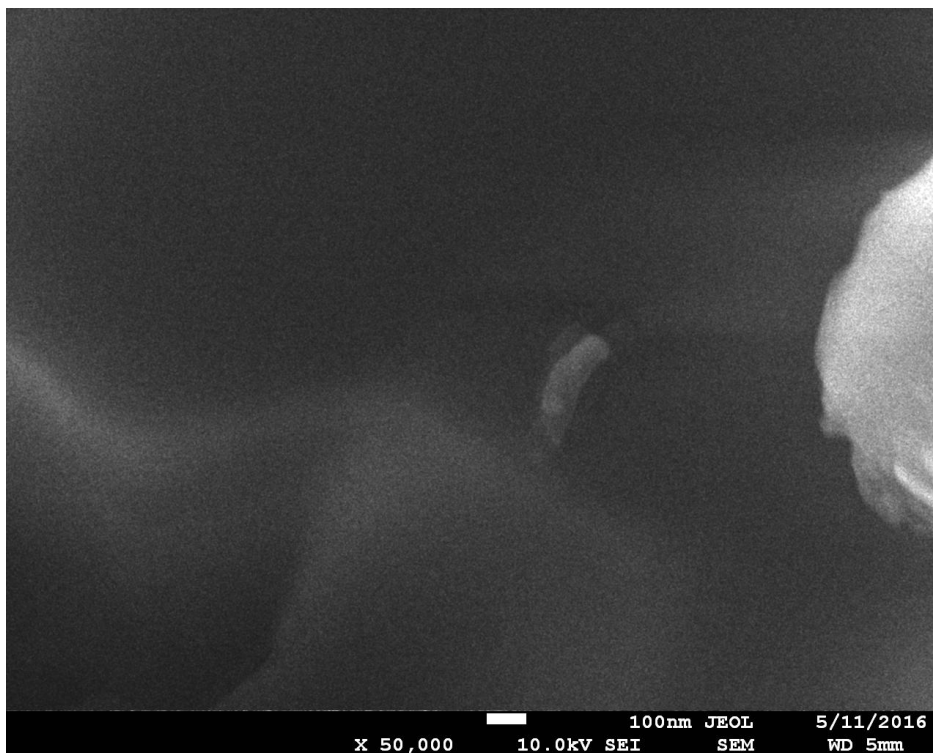
### 4.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Před analýzou mikroskopu bylo 15 ml z každého vzorku samovolně na vzduchu vysušeno na formu prášku. Snímky z elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600 F pořídil Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.

#### 4.3.1 Vysušený supernatant získaný postupem 1 (Oxidace peroxidem vodíku bez předchozího mechanického namáhání)

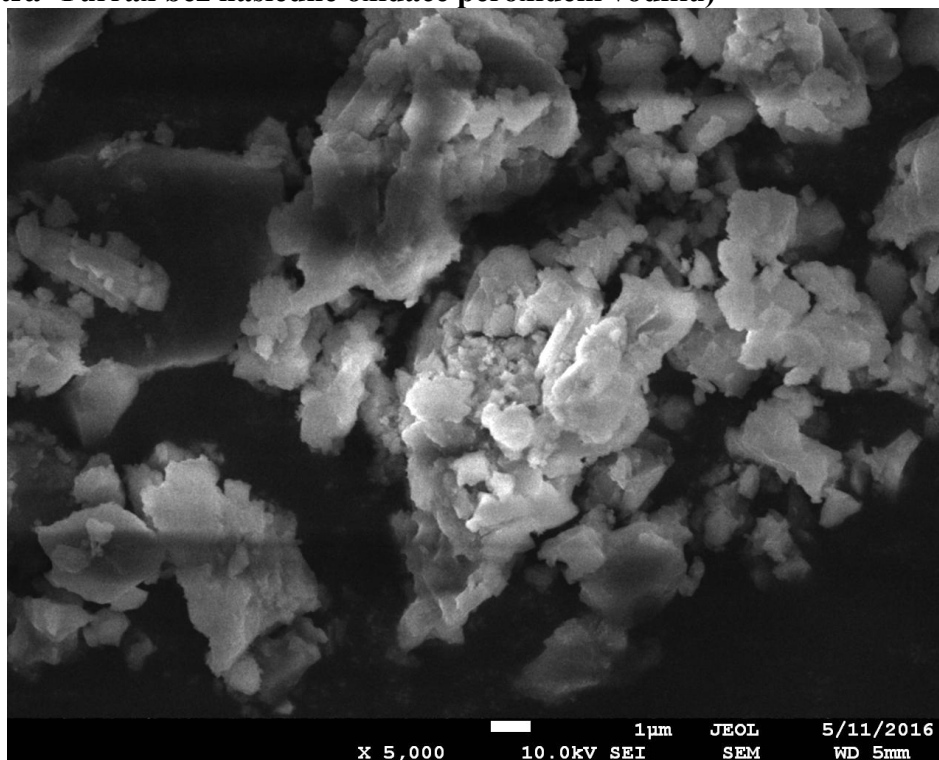


Obrázek 21. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 1, zvětšení 5 000 krát, měřítko 1 µm

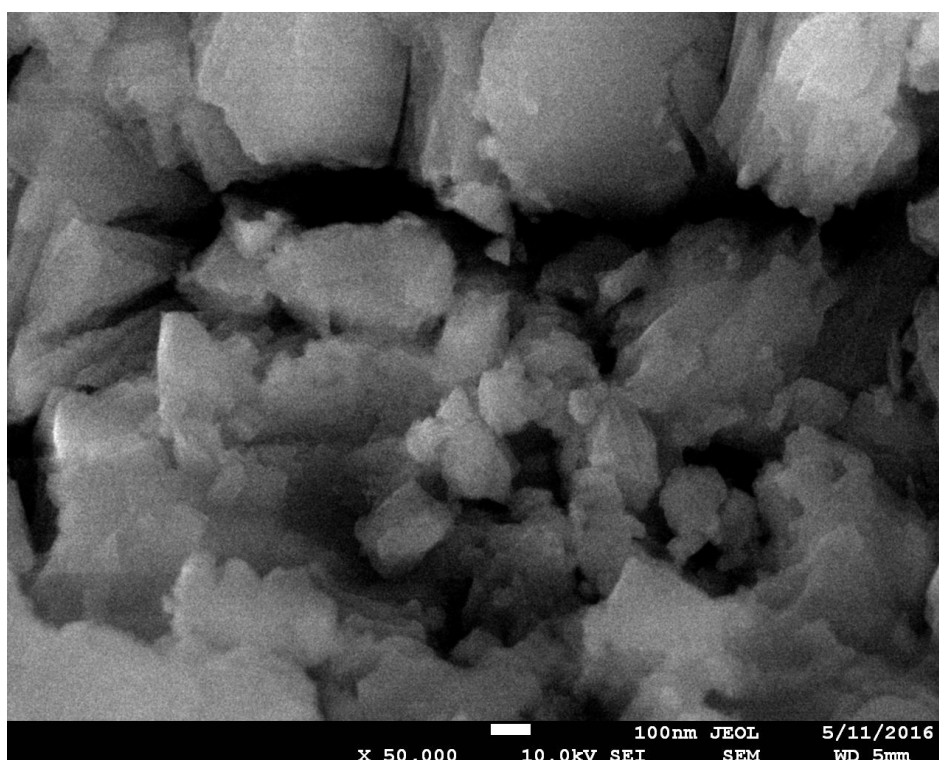


Obrázek 22. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 1, zvětšení 50 000 krát, měřítko 100 nm

#### 4.3.2 Vysušený supernatant získaný postupem 2 (mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax bez následné oxidace peroxidem vodíku)

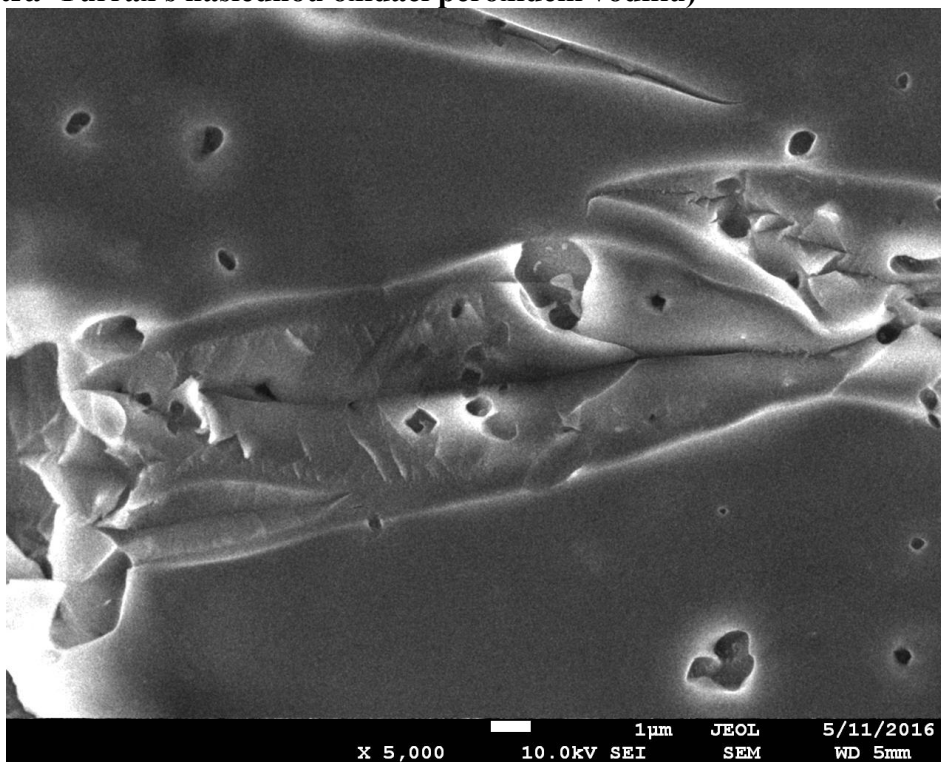


Obrázek 23. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 2, zvětšení 5 000 krát, měřítko 1 µm

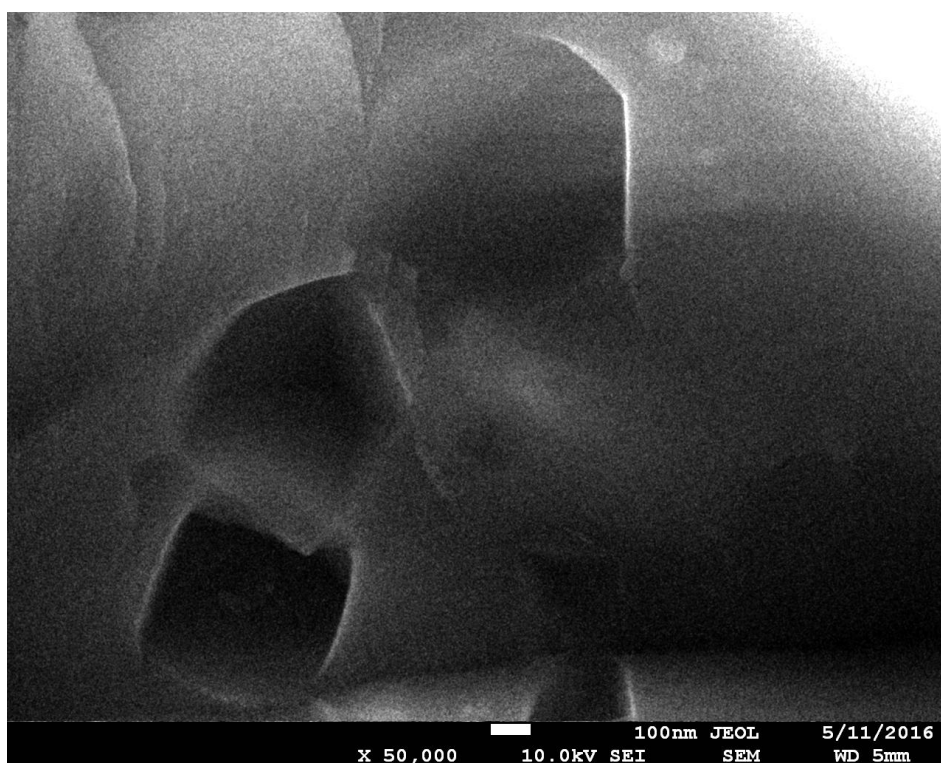


Obrázek 24. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 2, zvětšení 50 000 krát, měřítko 100 nm

#### 4.3.3 Vysušený supernatant získaný postupem 3 (mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax s následnou oxidací peroxidem vodíku)

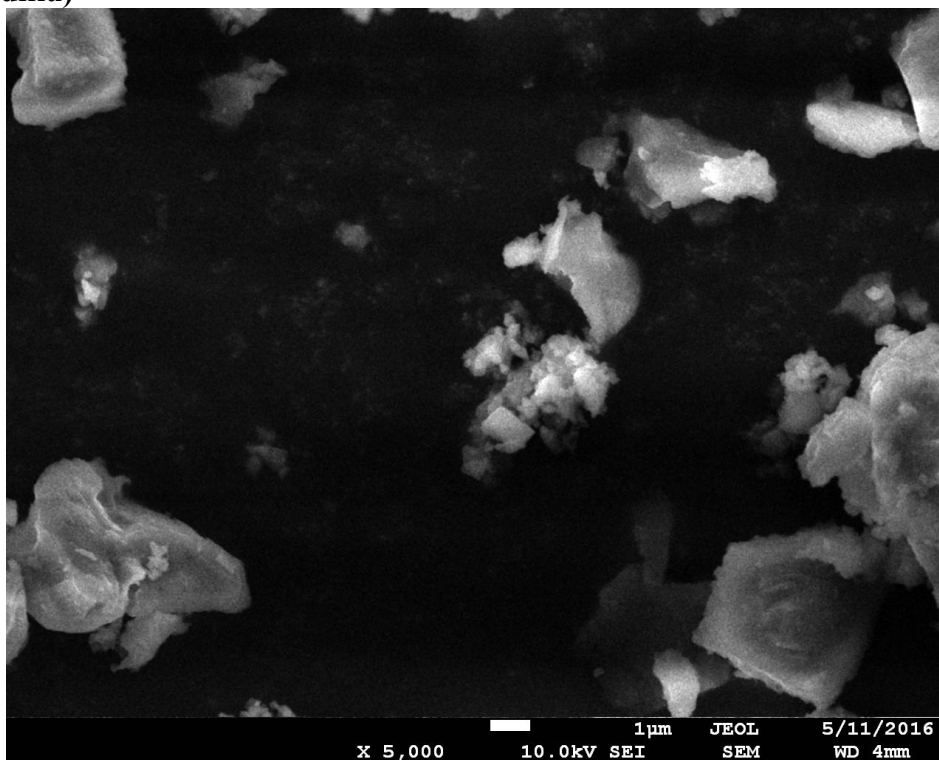


Obrázek 25. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 3, zvětšení 5 000 krát, měřítko 1 µm

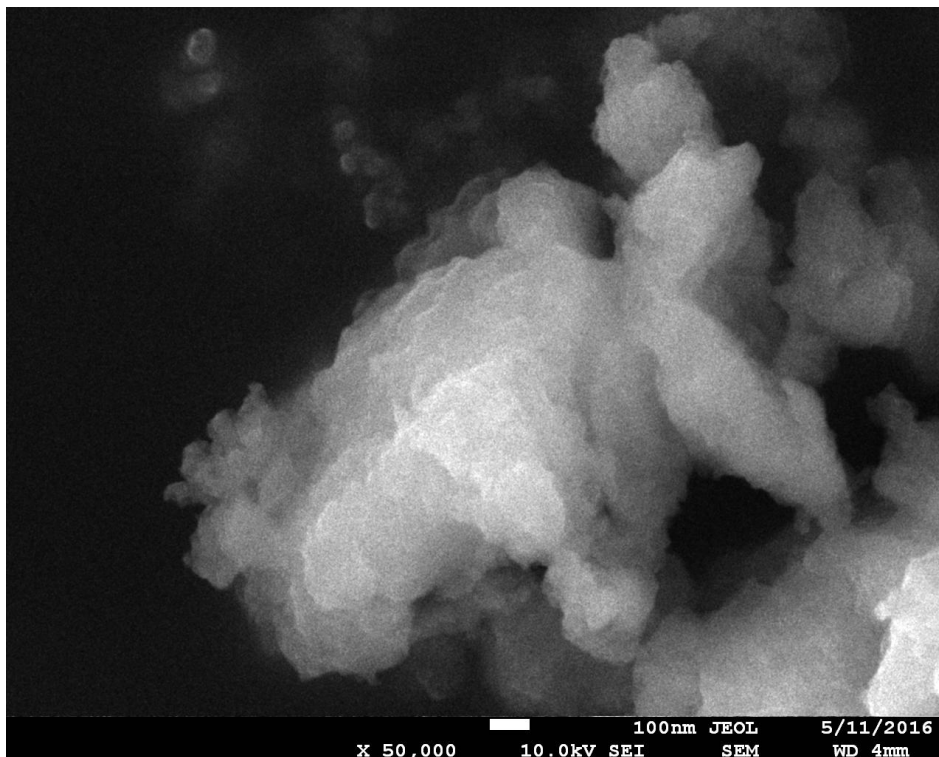


Obrázek 26. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 3, zvětšení 50 000 krát, měřítko 100 nm

**4.3.4 Vysušený supernatant získaný postupem 4 (mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte, bez následné oxidace peroxidem vodíku)**

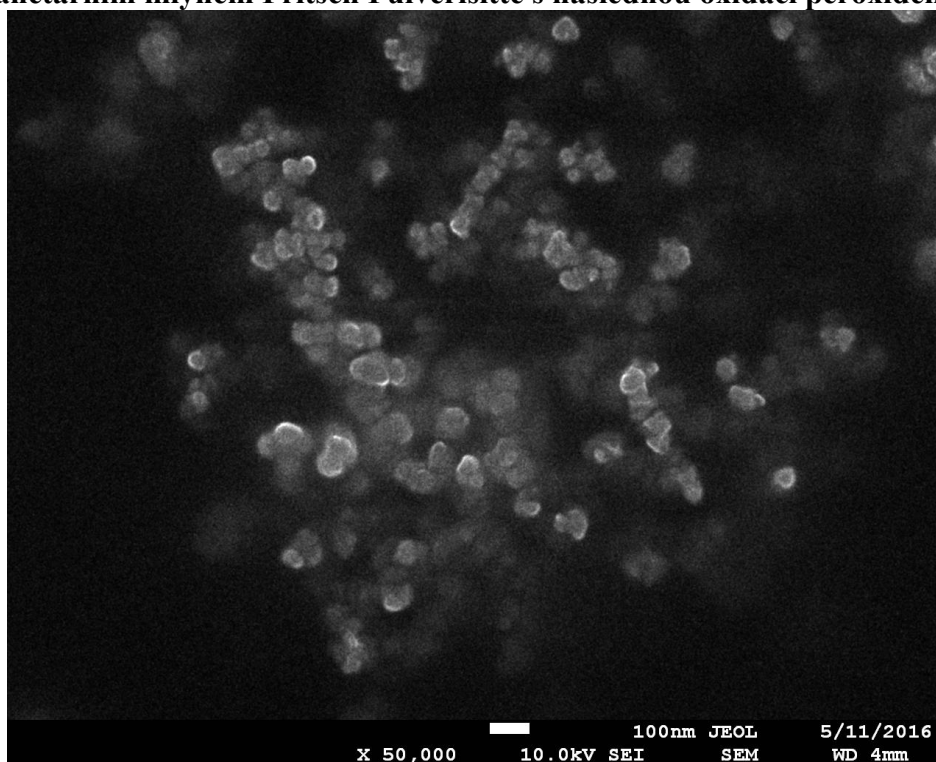


Obrázek 27. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 4, zvětšení 5 000 krát, měřítko 1 μm

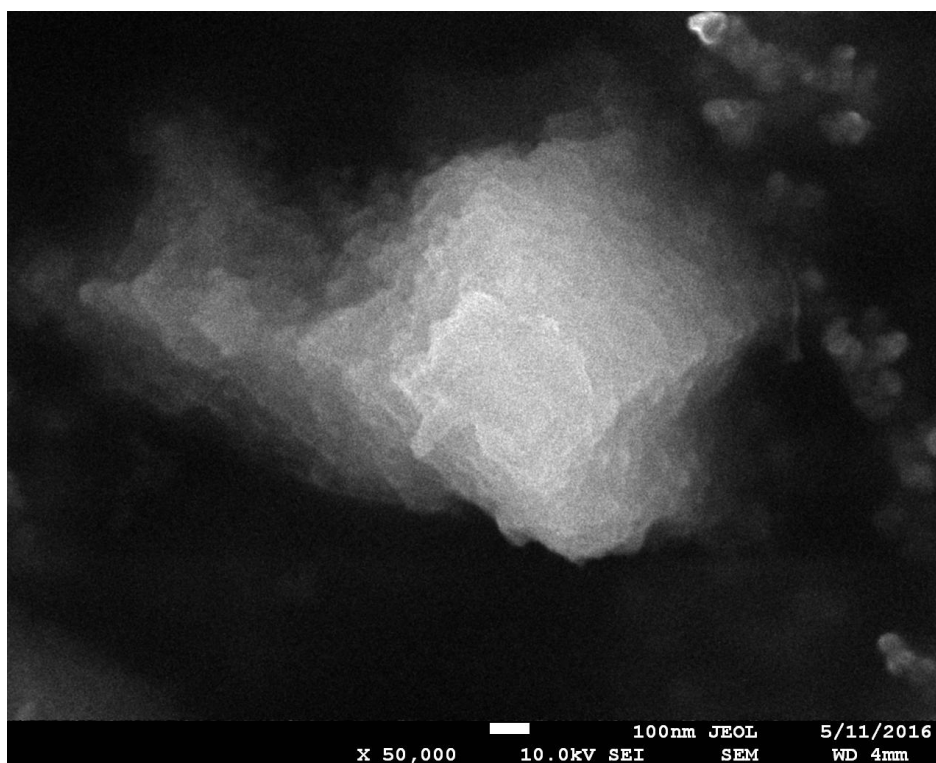


Obrázek 28. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 4, zvětšení 50 000 krát, měřítko 100 nm

**4.3.5 Vysušený supernatant získaný postupem 5 (mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte s následnou oxidací peroxidem vodíku)**



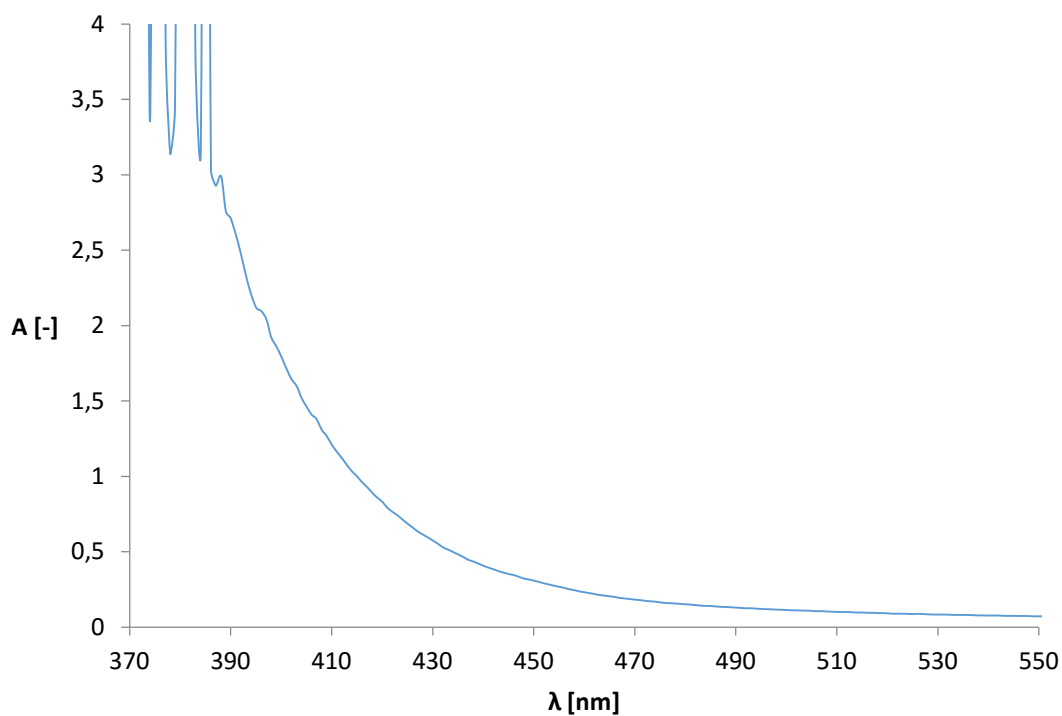
*Obrázek 29. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 5, zvětšení 50 000 krát, měřítko 100 nm*



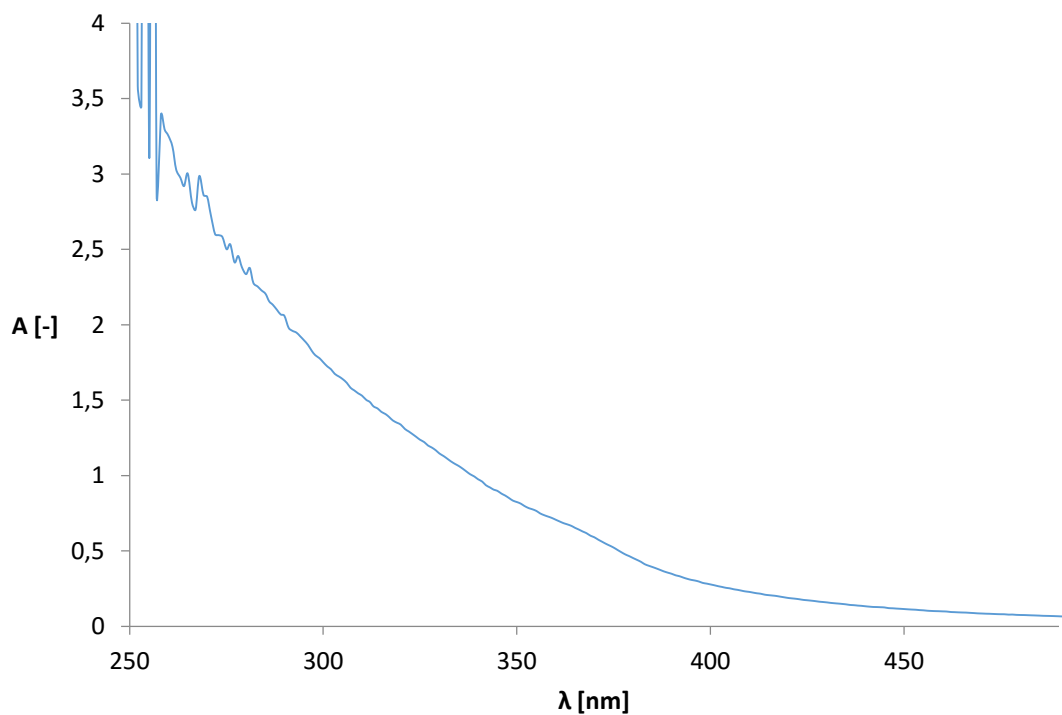
*Obrázek 30. Snímek vysušených částic ze supernatantu získaného postupem 4, zvětšení 50 000 krát, měřítko 100 nm*

#### 4.4 UV–VIS spektrofotometrie

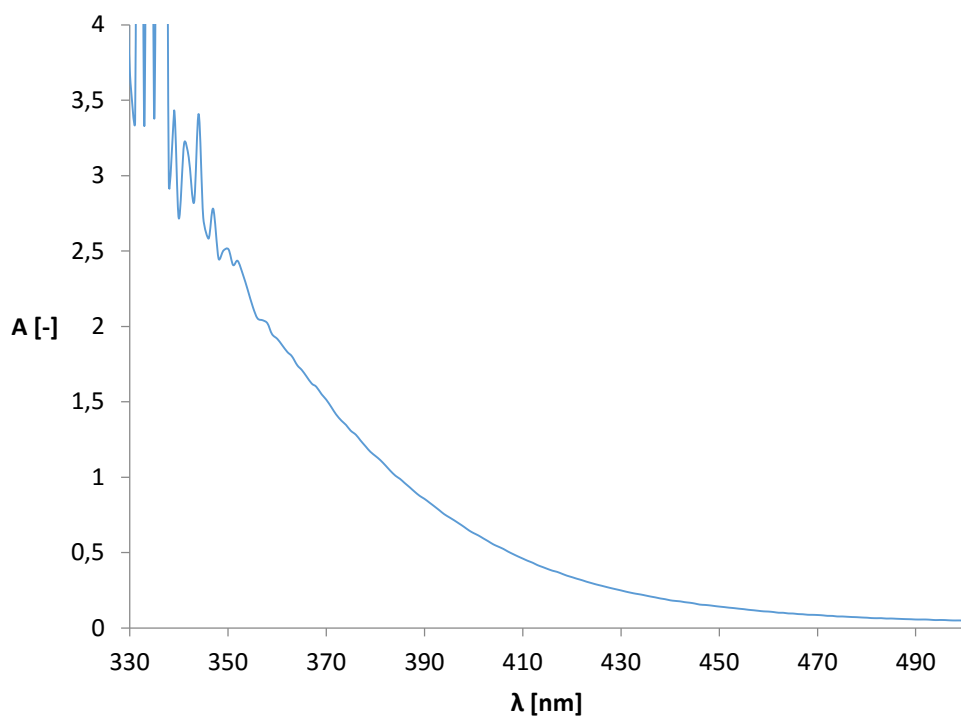
Absorpční spektra pro jednotlivé vzorky byla naměřena jako podklad pro fluorescenční analýzu.



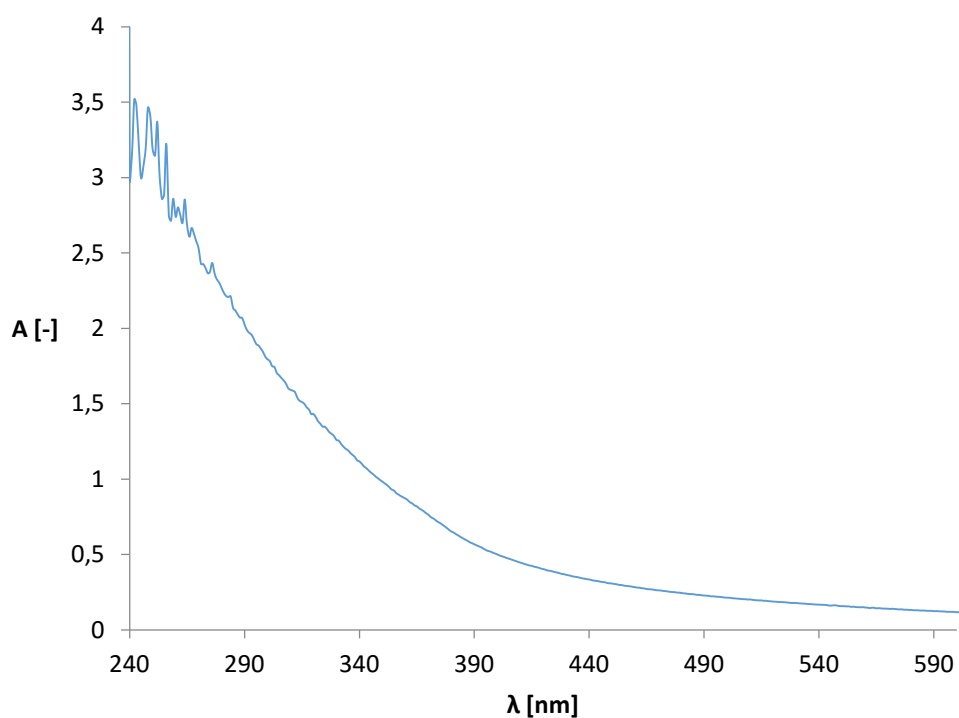
Obrázek 31. Absorpční spektrum supernatantu získaného postupem 1 (Oxidace peroxidem vodíku bez předchozího mechanického namáhání)



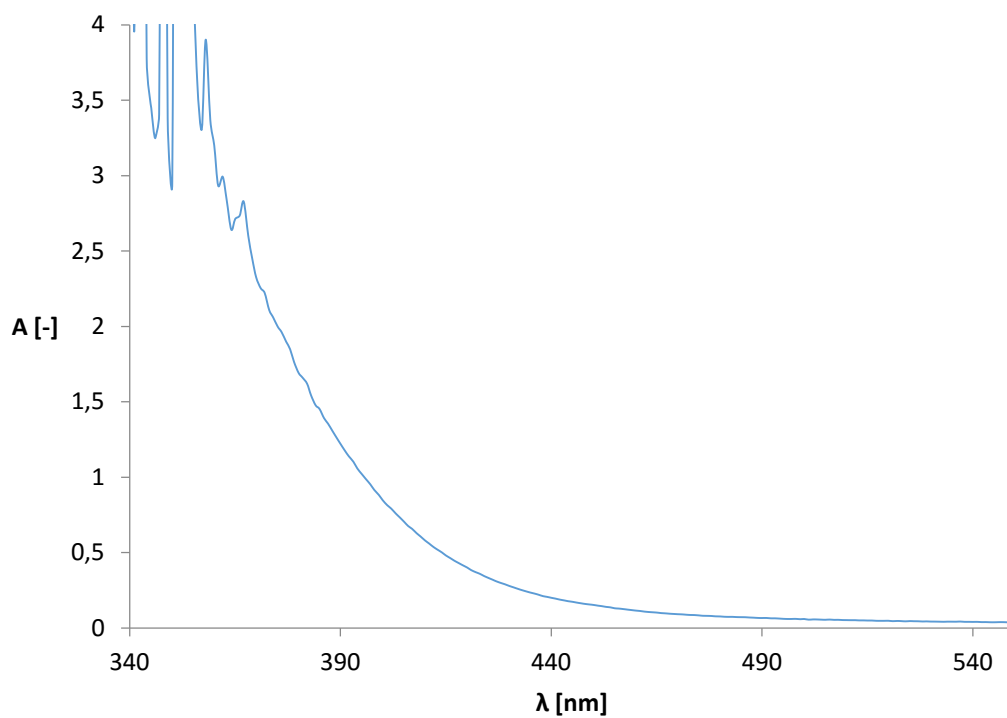
Obrázek 32. Absorpční spektrum supernatantu získaného postupem 2 (Mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax bez následné oxidace peroxidem vodíku)



Obrázek 33. Absorpční spektrum supernatantu získaného postupem 3 (Mechanické namáhání dispergátorem Ultra-Turrax s následnou oxidací peroxidem vodíku) – supernatant byl naředěn destilovanou vodou v poměru 1:1



Obrázek 34. Absorpční spektrum supernatantu získaného postupem 4 (Mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte, bez následné oxidace peroxidem vodíku) – supernatant byl naředěn destilovanou vodou v poměru 1:1

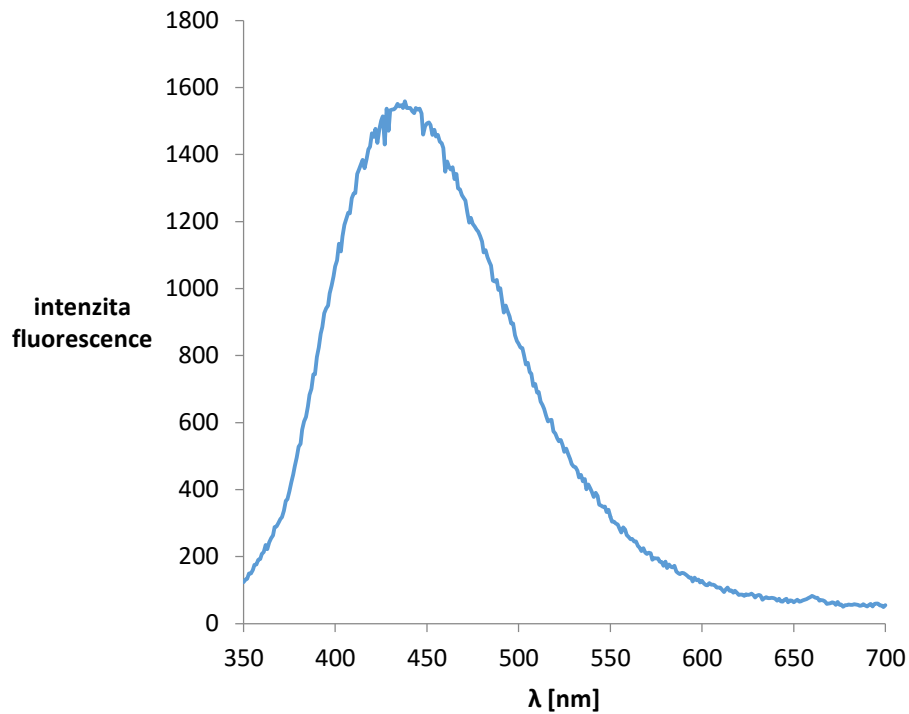


*Obrázek 35. Absorpční spektrum supernatantu získaného postupem 5 (Mechanické namáhání kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisitte s následnou oxidací peroxidem vodíku) –supernatant byl naředěn destilovanou vodou v poměru 1:1*

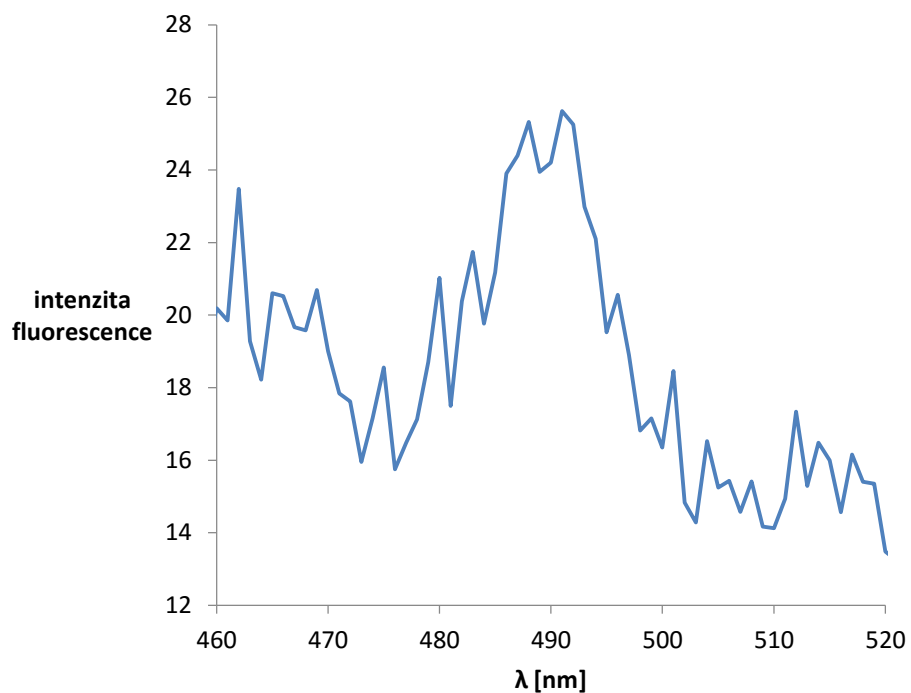
## 4.5 Fluorescenční analýza

Fluorescenční analýza byla provedena s pomocí Ing. Filipa Mravce, Ph.D. U připravených vzorků byla analyzována excitační vlnová délka, u které vzorky vykazovaly maximální intenzitu fluorescence. Emisní spektra pro jednotlivé vzorky jsou uvedena níže.

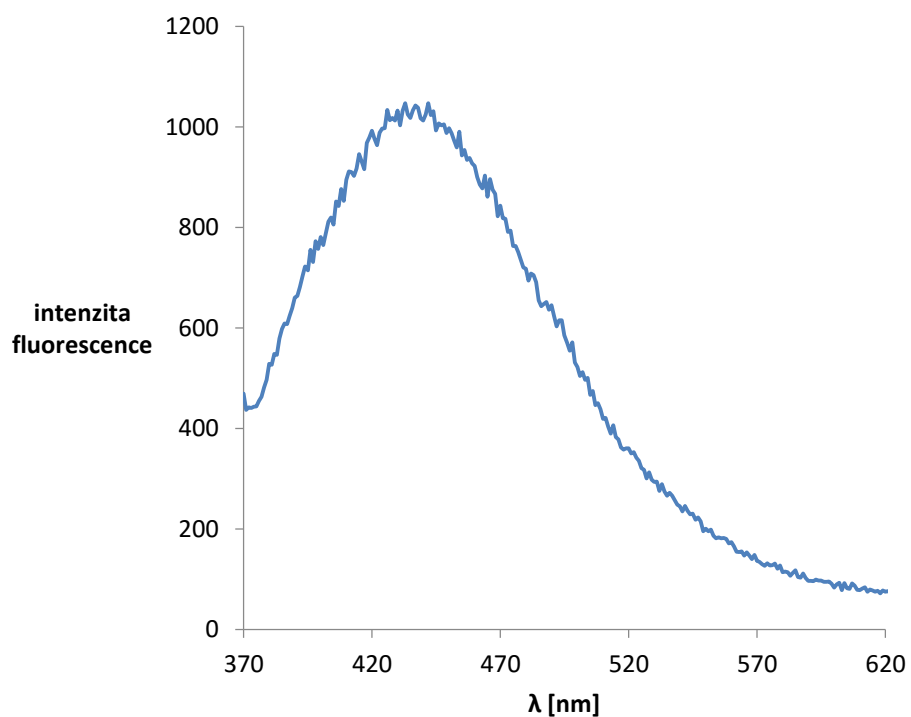
Supernatant získaný postupem 1 nevykazoval v rozsahu vlnových délek 330–470 nm žádnou fluorescenci.



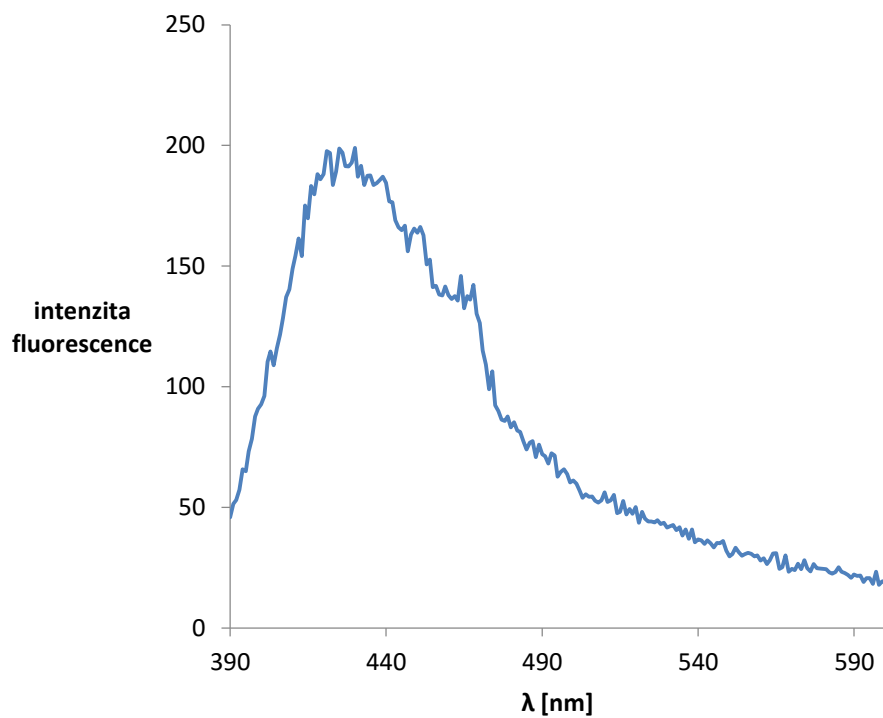
Obrázek 36. Emisní sken supernatantu získaného postupem 2, excitační vlnová délka 330 nm, band pás 4/4, 3 opakování



Obrázek 37. Emisní sken supernatantu získaného postupem 3, excitační vlnová délka 420 nm, band pás 4/4, 3 opakování



Obrázek 38. Emisní sken supernatantu získaného postupem 4, excitační vlnová délka 330 nm, band pás 4/4, 3 opakování



*Obrázek 39. Emisní sken supernatantu získaného postupem 5, excitační vlnová délka 370 nm, band pás 4/4, 3 opakování*

## 5 ZÁVĚR

Na základě literární rešerše byl navržen postup mechanochemické izolace uhlíkových kvantových teček z lignitu. Tento postup byl na lignitu ověřen v experimentální části práce. Výsledkem experimentu bylo 5 roztoků zabarvených do žluté až hnědé barvy, u kterých byla provedena orientační analýza velikosti částic jako podklad pro elektronovou mikroskopii a UV–VIS spektrofotometrie jako podklad pro fluorescenční analýzu. Přesné složení těchto roztoků se v této práci nepodařilo určit.

V prvním postupu byl vynechán krok mechanického namáhání a lignit byl pouze oxidován v přítomnosti 20% peroxidu vodíku. Během analýzy velikosti částic se v roztoku tvořily bublinky, výsledek analýzy – velikost částic pod 10 nm tedy nelze považovat za přesný. Po vysušení vzorku a analýze pomocí elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že tento vzorek obsahuje částice převážně o velikostech v řádu mikrometrů, částic o velikostech v řádu nanometrů je v tomto vzorku velmi málo. V absorpčním spektru docházelo k rozptylu světla na částicích od vlnové délky světla 290 nm dále do UV oblasti. Fluorescenční analýza ukázala, že tento vzorek nevykazoval absolutně žádnou fluorescenci v oblasti 330–470 nm. Tento postup tedy není vhodný pro přípravu uhlíkových kvantových teček z lignitu.

Ve druhém postupu byl vynechán krok následné oxidace peroxidem vodíku a lignit byl pouze mechanicky namáhán dispergátorem Ultra–Turrax Tube Drive. Tento postup byl proveden jako porovnávací pro třetí postup, kdy byl lignit po namáhání dispergátorem dále oxidován v peroxidu vodíku. Analýza velikosti částic ukázala, že tento roztok obsahuje částice o velikosti přibližně 500 nm a také částice o větších rozměrech (větších s rozměry nad 10 000 nm i menších, s rozměry pod 100 nm). Po vysušení vzorku a analýze na elektronovém mikroskopu bylo zjištěno, že tento vzorek obsahuje částice převážně o velikostech v řádu mikrometrů a částice o velikostech v řádu stovek nanometrů. V absorpčním spektru docházelo k rozptylu světla na částicích od vlnové délky světla kolem 260 nm dále do UV oblasti. Fluorescenční analýza ukázala, že tento vzorek vykazoval maximální intenzitu fluorescence při vlnové délce 450 nm, při excitační vlnové délce 330 nm. Vzhledem ke zjištěné velikosti částic jde pravděpodobně o fluorescenci organického fluoroforu uvolněného z lignitu během procesu mechanického namáhání. Postup bez následné oxidace peroxidem vodíku tedy není vhodný pro přípravu uhlíkových kvantových teček z lignitu.

Ve třetím postupu byl lignit mechanicky namáhán dispergátorem Ultra–Turrax Tube Drive a následně oxidován 20% peroxidem vodíku. Dle analýzy velikosti částic se v roztoku nacházely částice o velikosti menší než 20 nm. Během se ale v roztoku tvořily bublinky a výsledek tedy nelze považovat za přesný. Po vysušení vzorku a analýze na elektronovém mikroskopu bylo zjištěno, že tento vzorek obsahuje částice o velikosti v řádu mikrometrů i stovek nanometrů. Tyto částice jsou znatelně menší než u částic ve druhém postupu. Před měřením absorpčních a emisních spekter byl vzorek vzhledem k většímu zabarvení naředěn destilovanou vodou v poměru 1:1. V absorpčním spektru docházelo k rozptylu světla na částicích od vlnové délky světla kolem 350 nm dále do UV oblasti. Fluorescenční analýza ukázala, že tento vzorek vykazoval maximální intenzitu fluorescence při vlnové délce 490 nm, při excitační vlnové délce 420 nm. V porovnání s druhým postupem je intenzita fluorescence tohoto vzorku slabá. Vzhledem k výsledné velikosti částic by základ tohoto postupu mohl být vhodný pro přípravu uhlíkových kvantových teček z lignitu.

Čtvrtý postup byl proveden s mechanickým namáháním lignitu kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisite bez následné oxidace peroxidem vodíku jako porovnání pro pátý postup. Dle analýzy velikosti částic se v roztoku nacházely částice o velikosti do 500 nm. Po vysušení vzorku a analýze na elektronovém mikroskopu bylo zjištěno, že tento vzorek obsahuje částice o velikosti v řádech mikrometrů i stovek nanometrů. Před měřením absorpčních a emisních spekter byl vzorek vzhledem k většímu zabarvení naředěn destilovanou vodou v poměru 1:1. V absorpčním spektru docházelo k rozptylu světla na částicích od vlnové délky světla kolem 250 nm dále do UV oblasti.

Fluorescenční analýza ukázala, že tento vzorek vykazoval maximální intenzitu fluorescence při vlnové délce 440 nm, při excitační vlnové délce 330 nm. Stejně jako v případě druhého postupu se může jednat o fluorescenci organického fluoroforu uvolněného z lignitu během procesu mechanického namáhání.

V pátém postupu byl lignit mechanicky namáhán kulovým planetárním mlýnem Fritsch Pulverisite s následnou oxidací peroxidem vodíku. Postup byl proveden přibližně stejně jako metoda uvedená v patentu *Method for preparing fluorescent carbon dots by using coal* [28]. Dle analýzy velikosti částic se v roztoku nacházely částice s velikostí okolo 100 nm. Po vysušení vzorku a analýze na elektronovém mikroskopu byla tato velikost částic potvrzena. Před měřením absorpčních a emisních spekter byl vzorek vzhledem k většímu zabarvení naředěn destilovanou vodou v poměru 1:1. V absorpčním spektru docházelo k rozptylu světla na částicích od vlnové délky světla kolem 350 nm dále do UV oblasti. Fluorescenční analýza ukázala, že tento vzorek vykazoval maximální intenzitu fluorescence při vlnové délce 420 nm, při excitační vlnové délce 370 nm. Vzhledem k velikosti částic a intenzitě fluorescence by základ tohoto postupu mohl být vhodný pro přípravu uhlíkových kvantových teček z lignitu.

Vzhledem k obdržným výsledkům bude tato bakalářská práce dále rozpracována do diplomové práce, kde budou navrženy a ověřeny další možnosti izolace na základě literární rešerše. Mechanochemický postup izolace uhlíkových kvantových teček z lignitu bude dále upraven s cílem obdržet nanočástice a velikostech v řádu desítek nanometrů. Pozornost bude věnována zejména přesné charakterizaci roztoků obdržných po mechanickém namáhání a chemické oxidaci, na základě které bude postup upravován.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

QDs	kvantové tečky (Quantum Dots)
C – Dots	uhlíkové tečky (Carbon Dots)
CQDs	uhlíkové kvantové tečky (Carbon Quantum Dots)
GQDs	grafenové kvantové tečky (Graphene quantum dots)
CNT	uhlíkové nanotrubičky (Carbon nanotubes)
SWNTs	jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (Single walled carbon nanotubes)
MWNTs	mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (Multi walled carbon nanotubes)
JLR	Jihomoravský lignitový revír
A <sup>d</sup>	obsah popela v lignitu v bezvodém stavu [%]
W <sub>t</sub> <sup>r</sup>	obsah vody v lignitu [%]
V <sup>daf</sup>	obsah prchavé hořlaviny lignitu
C <sup>daf</sup>	obsah uhlíku v prchavé hořlavině lignitu [%]
H <sup>daf</sup>	obsah vodíku v prchavé hořlavině lignitu [%]
N <sup>daf</sup>	obsah dusíku v prchavé hořlavině lignitu [%]
O <sup>daf</sup>	obsah kyslíku v prchavé hořlavině lignitu [%]
S <sup>daf</sup>	obsah síry v prchavé hořlavině lignitu [%]
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (The highest occupied molecular orbital)
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (The lowest unoccupied molecular orbital)
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy
AFM	Atomic force microscopy
TEM	Transmission elektron microscopy
PTFE	Polytetrafluorethylen

## 7 BIBLIOGRAFIE

- [1] KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007, 70 s. ISBN 978-80-244-1669-4.
- [2] FOJTÍK, Anton. *Nano - fascinující fenomén současnosti: nanočástice, nanostruktury a nanotechnologie - důmyslné formy hmoty : od objevu fenoménu po biomedicínské aplikace*. 1. vyd. Praha [i.e. Dobruška]: COMTES FHT, 2014, 288 s. ISBN 978-80-260-7135-8.
- [3] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *Nanotechnologie a nanomateriály*. Vyd. 1. Ostrava: Tiskárna Schenk, 2006, 158 s. ISBN 80-248-1210-X.
- [4] NATELSON, Douglas. *Nanostructure and Nanotechnology*. Cambridge University: Cambridge University Press, 2015. ISBN 9780521877008.
- [5] HULICIUS, Eduard. *Nanotechnologie a polovodičové kvantové tečky: Nanotechnology and quantum dots*. V Praze: České vysoké učení technické, 2012, 30 s. ISBN 978-80-01-04986-0.
- [6] DONGLU, . *Nanomaterials and Devices*. University of Cincinnati: WILLIAM ANDREW, 2014. ISBN 978-1-4557-7754-9. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781455777549>
- [7] HÁJKOVÁ, Zdeňka a Petr ŠMEJKAL. Nanovýroba v přírodovědném vzdělávání. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2014, (108), 892-896. ISSN 0009-2770. Dostupné také z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014\\_09\\_892-896.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_09_892-896.pdf)
- [8] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminiscence doma, v přírodě a v laboratoři*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2014, 158 s. Průhledy (Academia). ISBN 978-80-200-2394-0.
- [9] ATKINS, P a Julio DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, xxvi, 915 s. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [10] MILATA, Viktor a Peter SEGĽA. *Spektrálne metódy v chémii*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2004, 327 s. Edícia vysokoškolských učebníc. ISBN 80-227-2049-6.
- [11] CHRISTIAN, Gary, Purnendu DASGUPTA a Kevin SCHUG. *Analytical chemistry*. 7th ed. Hoboken: Wiley, 2014, xxii, 826 s. ISBN 978-0-470-88757-8.
- [12] VALEUR, Bernard a Mário SANTOS. *Molecular fluorescence: principles and applications*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, xxi, 569 s. ISBN 978-3-527-32846-8.
- [13] *Moderní nanotechnologie na počátku 21. století: kolekce učebních textů projektu OPVK NANOTEAM*. Vyd. 1. Editor Ondřej Zítka. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2013, 221 s. ISBN 978-80-214-4802-5.
- [14] NOVOSELOV, Konstantin. Grafén: materiály v plochem světě. *Československý časopis pro fyziku*. 2012, **62**(1), 28-38. Dostupné také z: [http://www.cscasfyz.fzu.cz/pdf/2012/1/12-1\\_28-38\\_Novoselov\\_Grafen-materialy%20v%20plochem%20svete.pdf](http://www.cscasfyz.fzu.cz/pdf/2012/1/12-1_28-38_Novoselov_Grafen-materialy%20v%20plochem%20svete.pdf)
- [15] PARADISE, Melissa a Tarun GOSWAMI. Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials*. 2007, **28**(5), 1477-1489. DOI: 10.1016/j.matdes.2006.03.008. ISSN 02613069. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306906000914>

- [16] CHOUDHARY, Veena a Anju GUPT. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*. InTech, 2011. DOI: 10.5772/18423. ISBN 978-953-307-498-6. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>
- [17] N.N. GREENWOOD AND A. EARNSHAW., *Chemistry of the elements*. 2nd ed. S.l.: Elsevier, 1997. ISBN 978-008-0501-093.
- [18] HOUSECROFT, Catherine a A SHARPE. *Anorganická chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014, xxx, 1119 s. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [19] HLAVÁČEK, Antonín a Petr SKLÁDAL. Kvantové tečky: příprava, konjugace a využití v bioanalytické chemii a biologii. *Chemické listy*. 2011, (105), 611-615.
- [20] ŽÁČEK, Martin. Kvantové tečky a jednofotonové součástky. *Aldebaran bulletin: týdeník věnovaný aktualitám a novinkám z fyziky a astronomie* [online]. Praha: Aldebaran Group for Astrophysics, 2003, 3(18) [cit. 2015-12-28]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/bulletin/2005\\_18\\_qua.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2005_18_qua.php)
- [21] VASUDEVAN, D., Rohit GADDAM, Adrian TRINCHI a Ivan COLE. Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, 636, 395-404. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.102. ISSN 09258388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815005319>
- [22] HOLA, Katerina, Yu ZHANG, Yu WANG, Emmanuel GIANNELIS, Radek ZBORIL a Andrey ROGACH Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today*. 2014, 9(5), 590-603. DOI: 10.1016/j.nantod.2014.09.004. ISSN 17480132. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013214001297>
- [23] WANG, Youfu a Aiguo HU. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, 2(34), 6921-. DOI: 10.1039/C4TC00988F. ISSN 2050-7526. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TC00988F>
- [24] BACON, Mitchell, Siobhan BRADLEY a Thomas NANN. Graphene Quantum Dots. *Particle*. 2014, 31(4), 415-428. DOI: 10.1002/ppsc.201300252. ISSN 09340866. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppsc.201300252>
- [25] HONĚK, Josef. *Jihomoravský lignitový revír - komplexní studie*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2001, [4], 272 s. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava. ISBN 80-707-8887-9.
- [26] JIRÁSEK, Jakub, Martin SIVEK a Petr LÁZNIČKA. *Ložiska nerostů*. Ostrava: Anagram, 2010, 1 CD-ROM. ISBN 978-80-7342-206-6.
- [27] MIKULÁŠOVÁ, Barbora, Lubomír LAPČÍK a Mašek IVAN. Lignit - struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy*. 1997, (91). ISSN 1213-7103. Dostupné také z: [http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/1997\\_03\\_160-168.pdf](http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_03_160-168.pdf)
- [28] *Method for preparing fluorescent carbon dots by using coal*. b.r.. China. CN20151417503 20150715 B82Y20/00.
- [29] DONG, Yongqiang, Nana ZHOU, Xiaomei LIN, Jianpeng, LIN, Yuwu CHI a Guonan CHEN. Extraction of Electrochemiluminescent Oxidized Carbon Quantum Dots from Activated Carbon. *Chemistry of Materials*. 2010, 22(21), 5895-5899. DOI: 10.1021/cm1018844. ISSN 0897-4756.

Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm1018844>

- [30] YE, Ruquan, Changsheng XIANG, Jian LIN et al. Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nature Communications*. 2013, **4**, -. DOI: 10.1038/ncomms3943. ISSN 2041-1723. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/ncomms3943>
- [31] DONG, Yongqiang, Jianpeng LIN, Yingmei CHEN, Fengfu FU, Yuwu CHI a Guonan CHEN. Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals. *Nanoscale*. 2014, **6**(13), 7410-. DOI: 10.1039/c4nr01482k. ISSN 2040-3364. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4nr01482k>

## 8 PŘÍLOHY

### 8.1 Příloha 1 – Metoda pro přípravu fluorescentních uhlíkových teček s použitím uhlí

#### 8.1.1 Pracovní postup, verze 1:

Ke **2 g** suchého antracitového prášku přidat neionizovanou vodu. Získanou suspenzi umístit do planetárního kulového mlýna a mlít při pokojové teplotě rychlostí **600** otáček za minutu **3** hodiny. Po mletí přidat peroxid vodíku v takovém množství, aby výsledná objemová koncentrace peroxidu byla **20 %**. Suspenzi poté míchat **5** hodin při **400** otáčkách za minutu a **30 °C**. Nezreagovaný antracit odfiltrovat. Filtrát vařit **15** minut při teplotě **100 °C**. Roztok nalít do centrifugačních zkumavek a centrifugovat **15** minut při **9 000** otáčkách za minutu. Supernatant zmrazit. Výsledkem je fosforeskující prášek uhlíkových kvantových teček [28].

#### 8.1.2 Pracovní postup, verze 2:

Ke **2 g** suchého antracitového prášku přidat neionizovanou vodu. Získanou suspenzi umístit do planetárního kulového mlýna a mlít při pokojové teplotě rychlostí **400** otáček za minutu **6** hodin. Po mletí přidat peroxid vodíku v takovém množství, aby výsledná objemová koncentrace peroxidu byla **15 %**. Suspenzi poté míchat **3** hodiny při **1 000** otáčkách za minutu a **60 °C**. Nezreagovaný antracit odfiltrovat. Filtrát vařit **25** minut při teplotě **100 °C**. Roztok nalít do centrifugačních zkumavek a centrifugovat **25** minut při **5 000** otáčkách za minutu. Supernatant zmrazit. Výsledkem je fosforeskující prášek uhlíkových kvantových teček [28].

#### 8.1.3 Pracovní postup, verze 3:

Ke **2 g** suchého antracitového prášku přidat neionizovanou vodu. Získanou suspenzi umístit do planetárního kulového mlýna a mlít při pokojové teplotě rychlostí **300** otáček za minutu **8** hodin. Po mletí přidat peroxid vodíku v takovém množství, aby výsledná objemová koncentrace peroxidu byla **12 %**. Suspenzi poté míchat **2** hodiny při **600** otáčkách za minutu a **90 °C**. Nezreagovaný antracit odfiltrovat. Filtrát vařit **30** minut při teplotě **100 °C**. Roztok nalít do centrifugačních zkumavek a centrifugovat **10** minut při **11 000** otáčkách za minutu. Supernatant zmrazit. Výsledkem je fosforeskující prášek uhlíkových kvantových teček [28].

#### 8.1.4 Pracovní postup, verze 4:

Ke **2 g** suchého antracitového prášku přidat neionizovanou vodu. Získanou suspenzi umístit do planetárního kulového mlýna a mlít při pokojové teplotě rychlostí **500** otáček za minutu **4** hodiny. Po mletí přidat peroxid vodíku v takovém množství, aby výsledná objemová koncentrace peroxidu byla **10 %**. Suspenzi poté míchat **4** hodiny při **800** otáčkách za minutu a **50 °C**. Nezreagovaný antracit odfiltrovat. Filtrát vařit **1** minutu při teplotě **100 °C**. Roztok nalít do centrifugačních zkumavek a centrifugovat **30 minut** při **4 000** otáčkách za minutu. Supernatant zmrazit. Výsledkem je fosforeskující prášek uhlíkových kvantových teček [28].

## 8.2 Příloha 2 – Extrakce oxidovaných uhlíkových kvantových teček z aktivního uhlí

### 8.2.1 Chemikálie a pomůcky

Práškové aktivní uhlí

Fosfátový pufr o různém pH, připraven titrací 0,1 M kyseliny fosforečné koncentrovaným NaOH

0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

4 M HNO<sub>3</sub>

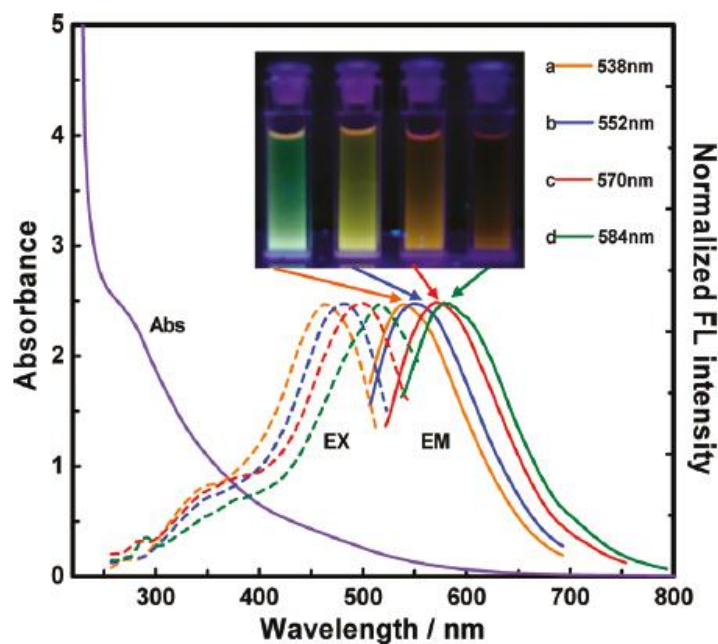
Dvakrát destilovaná voda

### 8.2.2 Postup přípravy

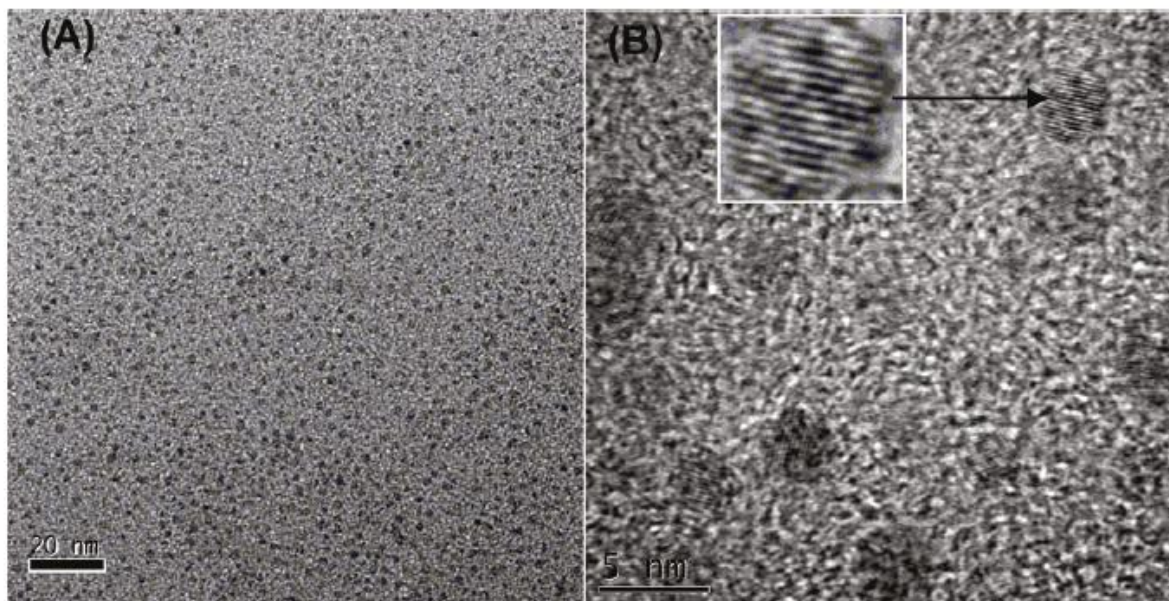
1 g suchého práškového aktivního uhlí byl dispergován do 100 ml 4 M HNO<sub>3</sub> a refluxován 24 hodin. Suspenze byla ochlazená na pokojovou teplotu a po ochlazení neutralizována NaOH. Pro odstranění nefluorescenčního depositu byla suspenze 10 minut centrifugována. Supernatant byl dialyzován přes dialyzační membránu 1 kDa ve dvakrát destilované vodě kvůli odstranění vzniklé anorganické soli NaNO<sub>3</sub>. Připravené uhlíkové kvantové tečky byly separovány ultrafiltrací přes centrifugační filtry s různou velikostí membrán na 5 frakcí, s molekulovou hmotností 1–3 kDa, 3–5 kDa, 5–10 kDa, 10–30 kDa a na poslední frakci s molekulovou hmotností více než 30 kDa.

### 8.2.3 Výsledky postupu

Kvantové tečky o hmotnosti 1–30 kDa připravené tímto způsobem vykazovaly absorpční maximum ve vlnové délce 280 nm. HRTEM analýza ukazuje, že tečky byly uspořádány v rozeznatelných mřížkových strukturách, ve vzdálenosti 3–4 nm od sebe. Elementární analýzou byl zjištěn hmotnostní obsah zastoupených prvků, a to 50,01% C, 1,01% H<sub>2</sub>, 1,67% N<sub>2</sub> a 47,31% O<sub>2</sub>. Právě kvůli vysokému obsahu kyslíku se takto připravené tečky označují jako oxidované. Rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií bylo zjištěno, že tečky mají grafitovou strukturu s vysokým obsahem karboxylových funkčních skupin vázaných na jejich povrchu. Excitační i emisní fluorescenční spektra vykazovala při zvyšující se molekulové hmotnosti červený posun. Intenzita fluorescence vykazovala závislost na pH. Optimální pH bylo v rozsahu 5–9, při vyšším nebo nižším pH intenzita fluorescence klesala. [29].



Obrázek 40. UV-VIS absorpční spektrum vodných roztoků oxidovaných uhlíkových QDs a fluorescenční spektra pro různé frakce, a) 1–3 kDa, b) 3–5 kDa, c) 5–10 kDa, d) 10–30 kDa. Převzato z [29]



Obrázek 41. HRTEM snímek oxidovaných uhlíkových QDs o molekulové hmotnosti 1–30 kDa. Zobrazení A) měřítko 20 nm, zobrazení B) měřítko 5 nm. Převzato z [29]

## 8.3 Příloha 3 – Uhlí jako bohatý zdroj grafenových kvantových teček

### 8.3.1 Chemikálie a pomůcky

Antracit (Fisher Scientific, catalogue number S98806)

Černé uhlí (Fisher Scientific, catalogue number S98809)

Koks (M-I SWACO, product name: C-SEALL)

Grafit (Sigma-Aldrich, catalogue number 332461, 150 µm flakes)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95–98%, Sigma-Aldrich)

HNO<sub>3</sub> (70%, Sigma-Aldrich)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (≥ 85%, Sigma-Aldrich)

KMnO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich)

PTFE membrány (Sartorius, lot number 11806-47-N)

Dialyzační membrány (Membrane Filtration Products, Inc. Product number 1-0150-45)

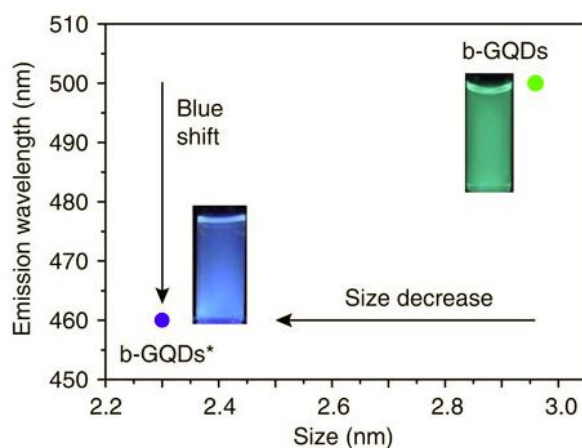
Sonikátor (Cole Parmer, model 08849-00)

### 8.3.2 Postup přípravy

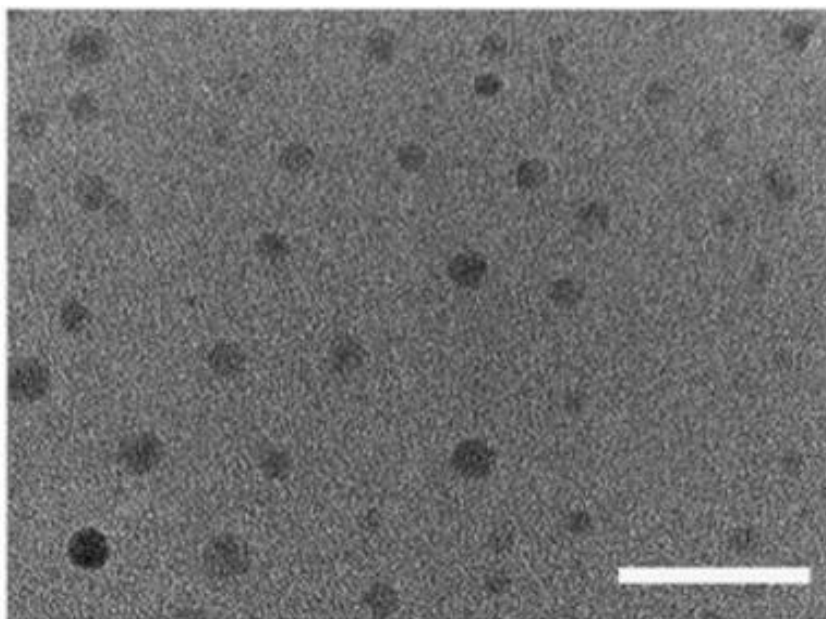
300 mg uhlí bylo suspendováno ve směsi 60 ml koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20 ml HNO<sub>3</sub>. Suspenze byla 2 hodiny sonikována. Reakční směs byla zahřívána a míchána na olejové lázni na 100–120 °C 24 hodin. Poté byla směs ochlazená na pokojovou teplotu a přelita do kádinky, která obsahovala 100 ml ledu. Roztokem 3 M NaOH bylo upraveno pH na hodnotu 7. Neutralizovaná směs byla odfiltrována pomocí 0,45 µm PTFE membrány a filtrát byl dialyzován přes dialyzační membránu 1,000 Da 5 dní. Po purifikaci byla kapalná složka odpařena na rotační vakuové odparce pro získání pevného prášku GQDs.

### 8.3.3 Výsledky postupu

TEM analýza GQDs připravených z černého uhlí ukazovala rovnoměrné rozložení velikosti teček  $2,96 \pm 0,96$  nm v průměru. U GQDs připravených z koksu a antracitu ukazovala TEM analýza velikost teček  $5,8 \pm 1,7$  nm v průměru. Dále byly připravené kvantové tečky analyzovány UV-VIS spektrometrií a fotoluminiscenční spektrometrií. UV absorpce připravených tří druhů kvantových teček vykazovala absorpční 0,13 při vlnové délce 345 nm, při této vlnové délce byla poté měřena intenzita fluorescence. Emisní vlnová délka kvantových teček závisela na jejich velikosti, menší kvantové tečky emitovaly záření o kratší vlnové délce [30].



Obrázek 42. Emisní vlnová délka kvantových teček, převzato z [30]

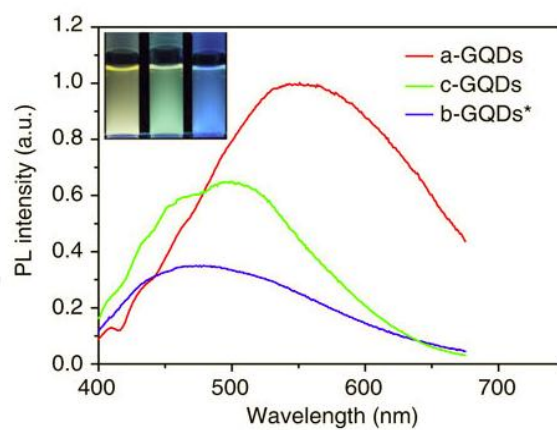


Obrázek 43. TEM analýza GQDs z černého uhlí, převzato z [30]

a-GQDs ... grafenové kvantové tečky z antracitu

c-GQDs ... grafenové kvantové tečky z koksu

b-GQDs ... grafenové kvantové tečky z černého uhlí



Obrázek 44. Intenzita fluorescence, převzato z [30]

## 8.4 Příloha 4 – Grafenové kvantové tečky, grafen oxid, uhlíkové kvantové tečky a grafitové nanokrystaly z uhlí

### 8.4.1 Chemikálie a pomůcky

6 vzorků uhlí s různým obsahem uhlíku, viz Tabulka 6. Analýza použitých vzorků uhlí, převzato z

Dvakrát destilovaná voda

0,1 M NH<sub>4</sub>OH

5 M HNO<sub>3</sub>

Spektrofotometr Lambda 750 UV/VIS

Fluorimetr Cary Eclipse Varian

HRTEM Tecnai G2 F20S – Twin

Elementární analýza – Vario MICRO organic elemental analyzer

Tabulka 6. Analýza použitých vzorků uhlí, převzato z [31]

Coals	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	Ash(%)	Provenance
ZBM093	90.20	3.01	0.58	5.41	3.95	Shandong, China
ZBM094	87.10	2.86	0.60	7.21	6.40	Shandong, China
SD	79.70	4.63	1.30	10.34	8.74	Nei Monggol, China
OD	72.00	4.67	1.24	19.88	5.48	Nei Monggol, China
KD	68.89	5.39	1.35	25.47	2.98	Kalimantan, Indonesia
Fu	66.36	4.67	1.26	25.98	9.46	FuShun, China

### 8.4.2 Postup přípravy

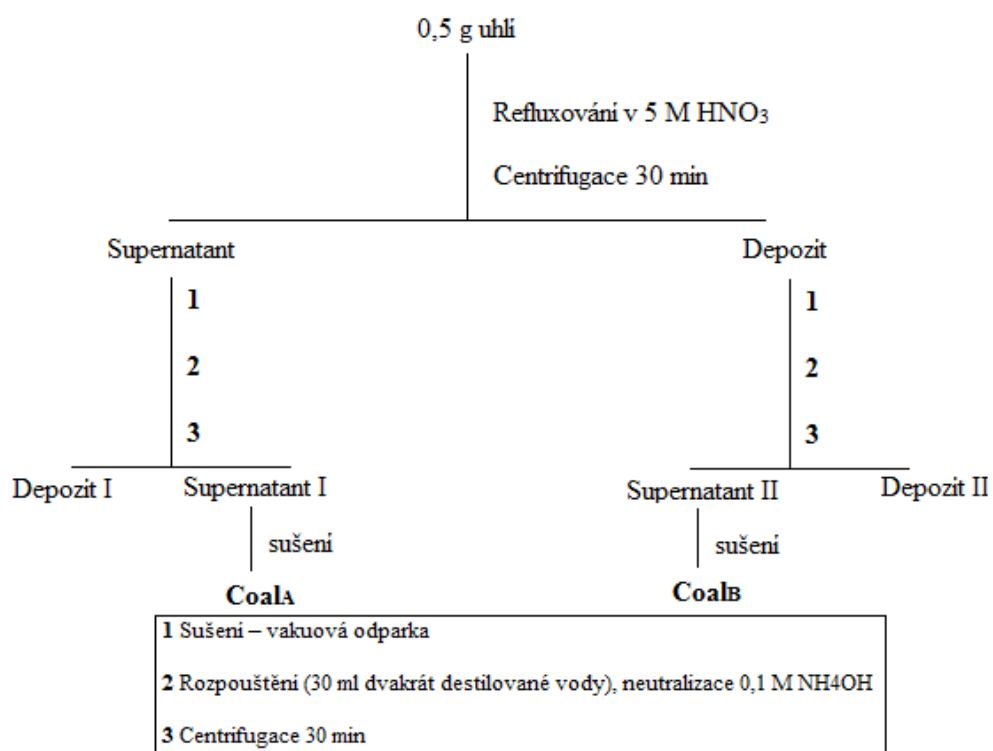
0,5 g přesušeného uhlí bylo dispergováno do 100 ml 5 M HNO<sub>3</sub>. Disperze byla refluxována při teplotě 130 °C 12 hodin. Suspenze byla ochlazená studenou vodou na pokojovou teplotu. Po ochlazení byla suspenze 30 min centrifugována. Supernatant i depozit byly poté vysušeny pomocí vakuové odparky. Získané prášky (ze supernatantu i depozitu) byly rozpuštěny ve 30 ml dvakrát destilované vody a následně neutralizovány 0,1 M NH<sub>4</sub>OH. Získané roztoky byly 30 min centrifugovány [31].

### 8.4.3 Výsledky postupu

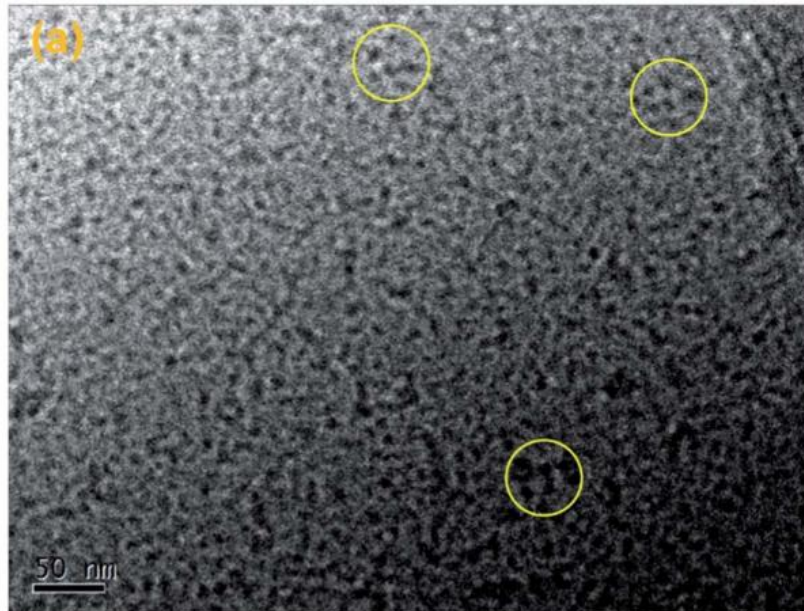
Elementární analýza připravených frakcí Coal<sub>A</sub> a Coal<sub>B</sub> ukázala vyšší obsah uhlíku a kyslíku. HRTEM analýza frakce Coal<sub>A</sub> ukázala, že tato frakce obsahuje nanovrstvy o velikosti okolo 10 nm. AFM analýza indikovala výšku vrstev od 0,3 nm do 0,9 nm. Podle mikroskopické analýzy tedy frakce Coal<sub>A</sub> obsahovala jednovrstevné grafenové kvantové tečky. Fluorescenční analýza ukázala široký rozsah excitačních maxim, a to od 280 nm do 520 nm. HRTEM analýza frakce Coal<sub>B</sub> ukázala, že tato frakce obsahuje množství dalších uhlíkatých nanočástic, jako např. agregáty tenkovrstvých nanostruktur, grafen nebo CQDs [31].

Tabulka 7. Elementární analýza frakcí Coal<sub>A</sub> a Coal<sub>B</sub>, převzato z [31]

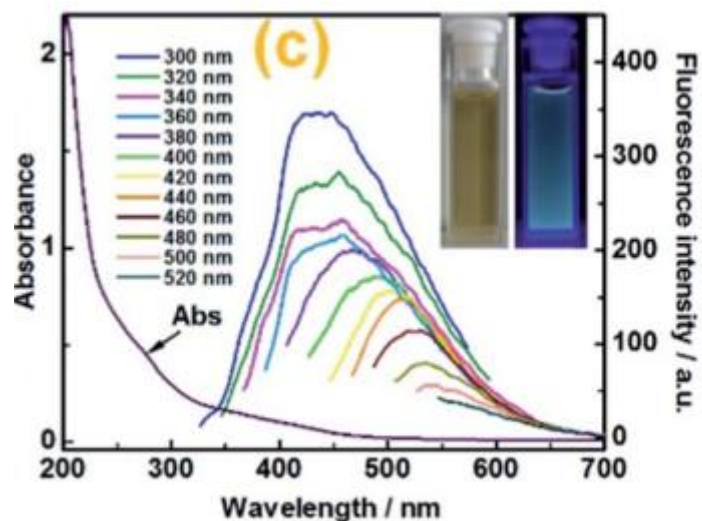
Coals	Coal <sub>A</sub>				Coal <sub>B</sub>			
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
ZBM093	45.34	2.59	4.62	47.45	61.28	2.58	4.38	31.76
ZBM094	45.03	2.72	4.35	47.90	61.02	2.68	4.34	31.96
SD	44.89	2.78	4.32	48.01	60.53	2.90	4.24	32.33
OD	43.78	2.61	4.72	48.89	60.32	2.82	4.01	32.85
KD	42.59	2.79	4.85	49.77	59.89	2.73	3.98	33.40
Fu	42.98	2.64	4.76	49.62	59.95	2.85	4.12	33.08



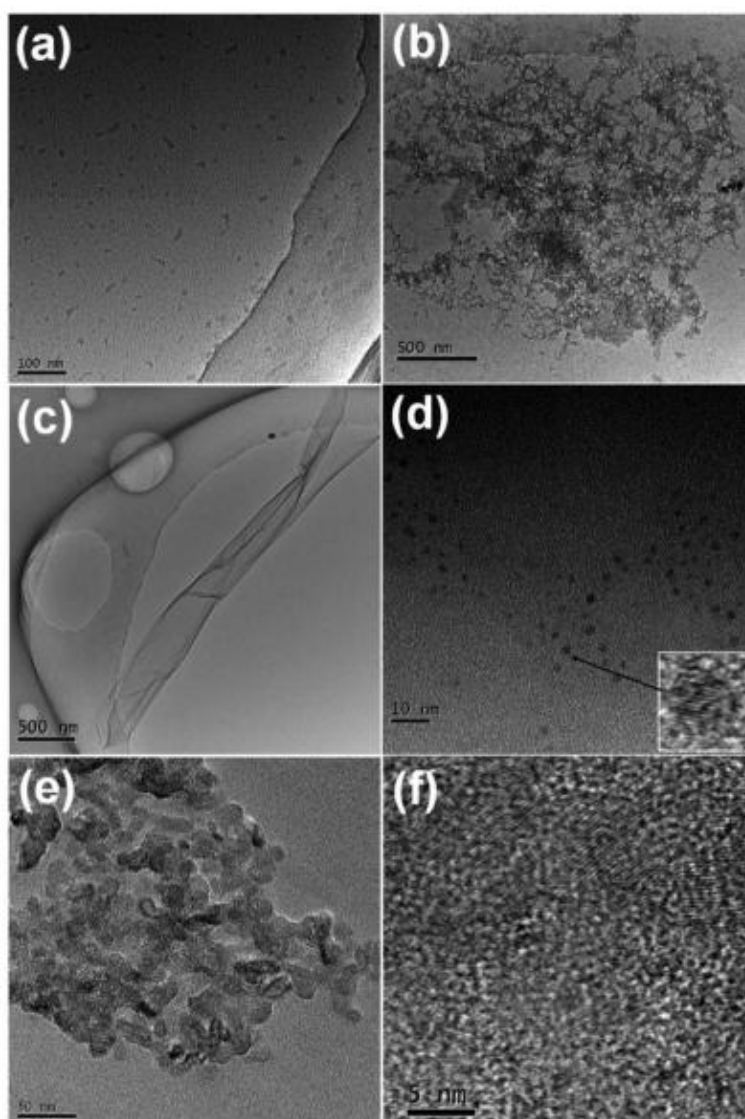
Obrázek 45. Schéma postupu



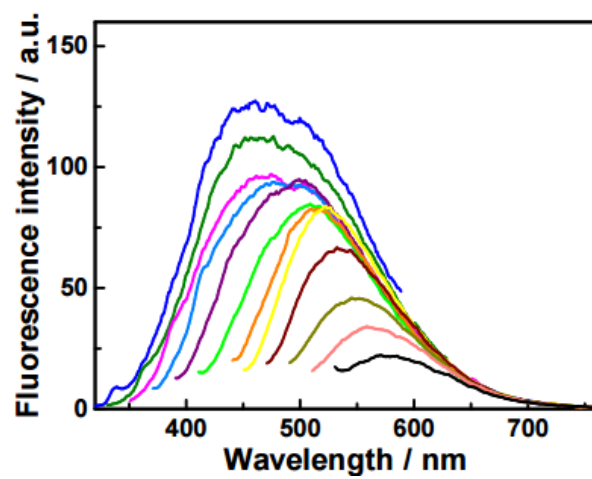
Obrázek 46. HRTEM analýza frakce Coal<sub>A</sub>, převzato z [31]



Obrázek 47. Absorpční a fluorescenční spektrum frakce  $Coal_A$  o koncentraci 0,2 mg/ml, převzato z [31]



Obrázek 48. HRTEM analýza frakce  $Coal_B$ , a) tenkovrstvé nanostruktury, b) nepravidelné agregáty tenkovrstvých nanostruktur, c) grafen, d) CQDs, e), f) velké agregáty uhlíkových nanočástic při různém zvětšení, převzato z [31]



Obrázek 49. Fluorescenční spektrum frakce  $Coal_B$  o koncentraci 0,2 mg/ml, převzato z [31]