

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Janků Jan

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava a charakterizace Ni-NiO-TiO₂ materiálů o různém stupni redukce NiO
pro fotokatalytické uvolňování H₂
Bakalářská práce

2022

Janků Jan

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Jan Janků
Osobní číslo:	C18027
Studijní program:	B2802 Chemie a technická chemie
Studijní obor:	Chemie a technická chemie
Téma práce:	Příprava a charakterizace Ni-NiO-TiO ₂ materiálů o různém stupni redukce NiO pro fotokatalytické uvolňování H ₂
Téma práce anglicky:	Preparation and characterization of Ni-NiO-TiO ₂ materials with different degrees of NiO reduction for photocatalytic H ₂ evolution.
Zadávající katedra:	Katedra fyzikální chemie

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma redukce NiO-TiO₂ materiálů.
2. Připravte NiO-TiO₂ materiály různými metodami přípravy (impregnační metoda, sol-gel metoda).
3. Proměřte strukturální vlastnosti připravených materiálů prostřednictvím vybraných charakterizačních metod.
4. Proměřte fotokatalytickou aktivitu připravených Ni-NiO-TiO₂ materiálů při fotokatalytickém rozkladu hodného roztoku metanolu.
5. Proveďte diskuzi naměřených výsledků s informacemi v odborné literatuře.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Helena Drobná, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava a charakterizace Ni-NiO-TiO₂ materiálů o různém stupni redukce NiO pro fotokatalytické uvolňování H₂ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 28.6.2022

Janků Jan

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych zde poděkovat především vedoucí mé bakalářské práce, Ing. Heleně Drobné, Ph.D., za odborné vedení, vstřícný a obětavý přístup, veškeré cenné rady při tvorbě této práce. Stejně tak bych chtěl poděkovat Ing. Ladě Dubnové a Ing. Vendule Meinhardové za cenné rady a pomoc při realizaci mé bakalářské práce. Nesmím opomenout ani poděkování rodině a přátelům, kteří mě vždy podporovali a stáli při mně.

ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá tvorbou a charakterizací NiO-Ni-TiO₂ materiálů o různém stupni redukce NiO, které byly vytvořeny třemi různými způsoby. Cílem bylo zkoumat jaký vliv má různá doba redukce na fotokatalytickou aktivitu, která byla zkoumána pomocí fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu. Za pomoci Ramanovy spektroskopie a rentgenově difrakční analýze byly zkoumány strukturní vlastnosti. Redukovatelnost povrchu byla zkoumáno pomocí teplotně programované redukce. Výsledky byly porovnány s odbornou literaturou. V bakalářské práci bylo zjištěno, že doba redukce ovlivňuje vlastnosti jako jsou defekty mřížky a sílu vazby NiO na matici, které následně ovlivňují fotokatalytickou aktivitu NiO-Ni-TiO₂ materiálu.

KLÍČOVÁ SLOVA

NiO-Ni-TiO₂, redukce, NiO, Ramanova spektroskopie, rentgenová difrakční analýza, teplotně programovaná redukce, fotokatalytický rozklad vodného roztoku metanolu

TITLE

Preparation and characterization of Ni-NiO-TiO₂ materials at different degrees of reduction NiO for photocatalytic H₂ release

ANNOTATION

The bachelor's thesis deals with the creation and characterization of NiO-Ni-TiO₂ materials with different degrees of NiO reduction, which were created in three different ways. The aim was to investigate the effect of different reduction times on the photocatalytic activity, which was investigated using the photocatalytic decomposition of methanol-water solution. Structural properties were investigated using Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The reducibility of the surface was investigated using temperature-programmed reduction. The results were compared with the professional literature. In the bachelor's thesis, it was found that the reduction time affects properties such as lattice defects and the strength of the NiO bond to the matrix, which subsequently affect the photocatalytic activity of the NiO-Ni-TiO₂ material.

KEYWORDS

NiO-Ni-TiO₂, reduction, NiO, Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis, temperature programmed reduction, photocatalytic decomposition of methanol-water solution

OBSAH

ÚVOD	14
1. TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1 OXID TITANIČITÝ TiO ₂	15
1.1.1 Vlastnosti a použití.....	15
1.1.2 Krystalové modifikace.....	15
1.1.3 Využití TiO ₂ jako fotokatalyzátoru	16
1.2 OXID NIKELNATÝ NiO.....	16
1.2.1 Fyzikální vlastnosti	16
1.2.2 Výroba nanočástic	16
1.3 NIKL Ni.....	17
1.4 NIKLEM MODIFIKOVANÉ MATERIÁLY NA BÁZI OXIDU TITANIČITÉHO	17
1.5 MOŽNOSTI PŘÍPRAVY A VYUŽITÍ NiO-Ni-TiO ₂	18
1.6 CHARAKTERIZAČNÍ TECHNIKY K POPISU VLASTNOSTÍ NIKLEM MODIFIKOVANÝCH TiO ₂ MATERIÁLŮ	21
1.6.1 Teplotně programovatelná redukce (TPR).....	21
1.6.2 Ramanova spektroskopie.....	22
1.6.3 Rentgenová difrakční analýza (XDR).....	22
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
2.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A TLAKOVÉ LÁHVE	24
2.2 PŘÍPRAVA NiO-Ni-TiO ₂ FOTOKATALYZÁTORŮ.....	24
2.2.1 I. postup přípravy impregnace na P25.....	24
2.2.2 II. postup přípravy sol-gel metoda.....	25
2.2.3 III. postup přípravy impregnace na sol-gel.....	25
2.2.4 Redukce na NiO-Ni-TiO ₂	26
2.3 CHARAKTERIZACE NiO-Ni-TiO ₂	27
2.3.1 Ramanova spektroskopie.....	27
2.3.2 Rentgenová difrakční analýza.....	27
2.3.3 Teplotně programovatelná redukce	27
2.3.4 Stanovení fotokatalytické aktivity NiO-Ni-TiO ₂	28
3. VÝSLEDKY A DÍZKUZE	29
3.1 VLASTNOSTI FOTOKATALYZÁTORŮ NiO-Ni-TiO ₂	29
3.1.1 Ramanova spektroskopie.....	29
3.1.2 Rentgenová difrakční analýza.....	33
3.1.3 Teplotně programovaná redukce	36
3.2 STANOVENÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY NiO-Ni-TiO ₂	39
3.3 SHRNUTÍ.....	45

4.	ZÁVĚR	47
5.	POUŽITÁ LITERATURA	49

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Ramanova spektra vzorků P25	29
Obrázek 2: Detail Ramanova spektra v oblasti nejintenzivnějším pásu u P25	30
Obrázek 3: Ramanova spektra vzorků SG_Ni_imp	31
Obrázek 4: Detail Ramanova spektra v oblasti nejintenzivnějším pásu u SG_Ni_imp	32
Obrázek 5: Ramanova spektra vzorků SG_Ni	32
Obrázek 6: Detail Ramanova spektra v oblasti nejintenzivnějším pásu u SG_Ni	33
Obrázek 7: XDR difraktogramy P25	34
Obrázek 8: XDR difraktogramy SG imp	35
Obrázek 9: XDR difraktogramy SG Ni	36
Obrázek 10: TPR profily vzorků P25	37
Obrázek 11: TPR profily vzorků SG imp	38
Obrázek 12: TPR profily vzorků SG Ni	39
Obrázek 13: Výtěžek vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu v průběhu 5 hodin u vzorků P25	41
Obrázek 14: Výtěžek vodíku po 5 hodinách fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu u vzorků P25	41
Obrázek 15: Výtěžek vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu v průběhu 5 hodin u vzorků SG imp	43
Obrázek 16: : Výtěžek vodíku po 5 hodinách fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu u vzorků SG imp	43
Obrázek 17: : Výtěžek vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu v průběhu 5 hodin u vzorků SG Ni	44
Obrázek 18: : Výtěžek vodíku po 5 hodinách fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu u vzorků SG Ni	45

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Tabulka použitých chemikálií a tlakových láhví	24
Tabulka 2: Seznam připravených vzorků	26
Tabulka 3: Výtěžky vodíku během 5 hodin při použití P25	40
Tabulka 4: Výtěžky vodíku během 5 hodin při použití SG imp	42
Tabulka 5: výtěžky vodíku během 5 hodin při použití SG Ni	44

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

eV	elektronvolt
EDS	energieově disperzní spektroskopie
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
FESEM	polní emisní rastrovací elektronová mikroskopie
HRTEM	transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením
MB	methylová modř
MO	methylovanž
PL	fotoluminiscenční spektroskopie
RhB	rhodamin B
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
TENG	triboelektrické nanogenerátory
TEM	transmisní elektronový mikroskop
TPR	teplotně programovatelná redukce
UV	ultrafialové záření
UV-vis	ultrafialovo – viditelná spektroskopie
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
λ	vlnová délka
θ	Braggův reflexní úhel
n	dráhový posun záření
d	vzdálenost krystalových rovin
TiO ₂	oxid titaničitý
NiO	oxid nikelnatý

ÚVOD

Heterostrukturní NiO-Ni-TiO₂ materiály jsou studovány pro své potenciální využití v široké škále chemických i elektrochemických odvětví (fotokatalýza, katalýza, elektrotechnika). Vlastnosti konkrétních materiálů jsou závislé na konkrétním způsobu přípravy a konkrétní aplikaci. Tato bakalářská práce si klade za cíl zhodnotit vliv stupně redukce NiO u tří niklem dopovaných materiálů na jejich fotokatalytické, strukturní, redoxní vlastnosti. NiO-Ni-TiO₂ fotokatalyzátory byly připraveny pomocí impregnace na komerční P25, impregnace na laboratorně připravený sol-gel TiO₂ a přímé sol-gel metody. Dále byly všechny tři typy fotokatalyzátorů podrobeny redukci vodíkem při 450 °C po různou dobu. Všechny sledované fotokatalyzátory byly charakterizovány prostřednictvím Ramanovy spektroskopie, XRD a TPR. Fotokatalytická aktivita jednotlivých fotokatalyzátorů byla sledována na modelové reakci fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Oxid titaničitý TiO_2

1.1.1 Vlastnosti a použití

Oxid titaničitý je bílý, neprůhledný, přirozeně se vyskytující minerál bez zápachu a absorbuje ultrafialové záření. Oxid titaničitý se používá jako bělicí a kalící činidlo v porcelánových smaltech, které jim dodává lesk, tvrdost a odolnost vůči kyselinám. Slitiny titanu se vyznačují nízkou hmotností a velmi vysokou pevností v tahu, vysokou odolností proti korozi a schopností odolávat extrémním teplotám. Oxid titaničitý je široce používaný v nanotechnologiích a nanovědách díky vlastnostem, které má. Oxid titaničitý se ovšem dostává do kontroverze díky své možné toxicitě. Vdechování prachu může způsobit dýchací potíže. Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny byl klasifikovaný jako možný karcinogen po studii na krysách, které prachové částice oxidu titaničitého vdechovali. Přesto jsou nanočástice oxidu titaničitého používané v mnoha odvětví průmyslu, díky své jedinečné bělosti je součástí zubních past, pudrů, barev, papíru nebo potravinářských barviv.[1]

1.1.2 Krystalové modifikace

Oxid titaničitý je jediný vyskytující oxid titánu za standardního tlaku, vyskytuje se ve třech modifikacích: rutil, anatas a brookit. Rutil je stabilní fáze, anatas a brookit jsou metastabilní, brookit je těžko syntetizovaný. Anatas se při zvýšených teplotách transformuje na rutil. Teplota transformace anatasu závisí na dalších podmínkách, především tlaku či přítomnosti nečistot. Metody, jak inhibovat nebo podporovat tento proces jsou stále předmětem výzkumu. Tvorba fází oxidu titaničitého velmi závisí na parametrech syntézy, která ovlivňuje výsledný produkt. Kinetika těchto procesů se sleduje z pohledu dvou hlavních parametrů, kterými jsou teplota a čas. V případě teploty se čistý anatas nevratně transformuje na rutil v rozmezí 400-1200 °C, v závislosti na metodě přípravy, počátečních materiálech a způsobu zpracování. Transformace anatasu na rutil není okamžitá, i délka procesu je variabilní. V důsledku toho musí být kinetika fázové přeměny interpretovaná z hlediska všech faktorů, které ovlivňují požadované teplotně-časové podmínky. Tyto parametry jsou pro anatas následující: velikost částic, tvar částic, plocha povrchu, atmosféra, velikost vzorku, druh nádoby na vzorek, rychlost ohřevu, nečistoty, technika měření.[2]

1.1.3 Využití TiO₂ jako fotokatalyzátoru

Oxid titaničitý se používá jako fotokatalyzátor, protože má vlastnosti polovodiče, konkrétně je to polovodič typu n. Polovodiče se charakterizují šířkou zakázaného pasu, což je energeticky rozdíl vodivostního a valenčního pásu. Katalyzátor je látka, která umožňuje průběh reakcím, které by neprobíhaly vůbec, nebo by probíhaly příliš pomalu. Fotokatalyzátor je katalyzátor, který přijímá fotony, díky kterým probíhá katalýza. Fotokatalýza je děj, při kterém dopadající fotony na katalyzátor způsobí excitaci záporného elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu a vzniká kladná díra.

Anatas má nejvyšší fotoaktivitu v porovnání s ostatními modifikacemi TiO₂. Anatasová modifikace se vyznačuje šíří zakázaného pásu 3,2 eV, rutilová modifikace vykazuje šířku 3,02 eV a brookit pouze 2,96 eV. Při vystavení ultrafialovému záření ($\lambda \leq 390$ nm), kdy světelná energie převyšuje nebo se rovná šíři energi zakázaného pasu fotokatalyzátoru, dochází k excitaci záporného elektronu a vytvoření kladné díry, která může interagovat např. s molekulou vody. Elektron excitovaný z valenčního pásu putuje do vodivostního pásu, kde interaguje např. s molekulou kyslíku. Tyto reakce mohou probíhat pouze za předpokladu, že nedojde k rekombinaci elektron-díra, která je násobně rychlejší než vyžadované interakce.[3,4]

1.2 Oxid nikelnatý NiO

1.2.1 Fyzikální vlastnosti

Oxid nikelnatý je pevná krystalická látka zelené barvy s teplotou tání 1970 °C. Má ferromagnetické vlastnosti až do teploty 249.85 °C. Vykazuje unikátní magnetické, elektrické a optické vlastnosti, které z něj činí hlavní předmět velkého počtu vědeckých studií. Oxid nikelnatý je polovodič typu p s vysokou chemickou stabilitou a jeho šířka zakázaného pásu činí 3,6-4 eV. Zajímavým materiálem se také stal díky své nízké ceně. Nanočástice NiO mají rozdílné magnetické a elektrické chování v závislosti na velikosti těchto částic. [5]

1.2.2 Výroba nanočástic

Existuje velké množství způsobů, jak tyto nanočástice vytvořit. Používané jsou metody: elektrodpozice, odpařování, sol-gel techniky, naprašování, mikrovlnná syntéza, depozice v chemické lázni hydrotermální metoda a termický rozklad, anodický oblouková plazmová metoda a nízkotlaká stříkáčková pyrolýza. Bohužel je většina známých metod omezena pouze na laboratorní měřítko a jejich průmyslové využití je v nedohlednu. Pro získání čistých nanočástic

je důležitým faktorem pH a teplota kalcinace prekurzorů. Ovlivňují velikost, ale také morfologii produktů. Nanočástice NiO jsou důležité pro celou řadu aplikací. Od fotoelektrochemických zařízení, které nejvíce souvisí s tématem této bakalářské práce, přes katalyzátory nebo baterie, po elektrochemické filmy, magnetické materiály nebo superkondenzátory. Nanočástice NiO syntetizované z různých prekurzorů vykazují různé rozměry a také různé elektrochemické, tepelné a mechanické vlastnosti.[5]

1.3 Nikl Ni

Nikl s protonovým číslem 28 je kov vysoce odolný proti oxidaci a korozi. Stříbřitě bílý, houževnatý a tvrdší než železo, má vysokou tepelnou a elektrickou vodivost. Nikl je ferromagnetický až do teploty 358 °C, s teplotou tání 1 453 °C. Tvoří ho 5 izotopů a má plošně centrovanou kubickou krystalickou strukturu. Reaguje s fluorem jen pomalu, popřípadě vytváří vrstvičku fluoridů, proto se používá v zařízeních, ve kterých se pracuje s plynným fluorem. Snadno se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách. Pomalu reaguje s koncentrovanými za vzniku vodíku a Ni^{2+} iontů. Kov je jedinečně odolný proti alkalickému prostředí, proto se používá pro nádoby na koncentrovaný hydroxid sodný. Jemně rozemletý nikl se používá ke katalýze hydrogenace nenasycených organických sloučenin. Elementární nikl se velmi střídě vyskytuje spolu s železem v podzemních či meteorických ložiskách. Vyskytuje se asi v 0,007% zemské kůry. Nikl je běžnou složkou vyvřelých hornin, i když je jen málo ložisek, kde jeho koncentrace dosahuje zájmu komerčního těžení. Metalurgie se liší dle rudy, ale obecně se ruda přemění na trisulfid diniklu, který se praží na vzduchu, kdy přechází na oxid nikelnatý. Oxid nikelnatý se následně redukuje uhlíkem a vzniká kovový nikl. Vysoce čistý kovový nikl se vyrábí karbonylovým procesem. Více než polovina vyrobeného niklu se používá ve slitinách s železem, zbylá většina ve slitinách odolných proti korozi s mědí. Nikl má také hojné využití při vytváření slitin o mimořádných elektrických a magnetických vlastnostech.[6]

1.4 Niklem modifikované materiály na bázi oxidu titaničitého

Vzhledem k tomu že je nikl řazen do prvků s d-elektronovou strukturou, tak svou přítomností ovlivňuje vlastnosti fotokatalyzátoru TiO_2 . Jeho přítomnost způsobuje např. snížení rychlosti rekombinace párů elektron-díra, zúžení širě zakázaného pásu a také snížení velikosti částic. Vysoce záleží jak na koncentraci niklu, tak na jeho elektronové konfiguraci. Dalším významným parametrem ovlivňující vlastnosti niklem dopovaného TiO_2 je lokalizace a forma částic niklu. Pokud je např. materiál připravován impregnační metodou, částice se vyskytují

pouze na povrchu TiO_2 . Naopak, přidávání niklu přímo během syntézy fotokatalyzátoru způsobí zabudování částic niklu do krystalické mřížky TiO_2 . [7]

TiO_2 je klasický polovodičový fotokatalyzátor typu n, NiO je typický polovodič typu p, který vykazuje vysokou koncentraci fotoindukovaných děr a jejich pohyblivost. Pro posílení separace fotoindukovaných nosičů byl studován např. efekt tvorby p-n heteropřechodu mezi NiO a TiO_2 polovodiči nebo Schottkyho heteropřechodu, který vzniká vytvořením uhlíkové nebo kovové vrstvy mezi NiO a konvenčními polovodiči. Tvorba takových přechodů umožňuje u vytvořených materiálů účinně využít jejich vestavěného elektrického pole. Bylo však zjištěno, že se objevily některé nevýhody. Na rozhraní p-n heteropřechodu se masivně nahromaděné elektrony a díry rychle rekombinovaly během velmi krátké doby, navíc vykazovaly nízkou redoxní schopnost. Na rozhraní Schottkyho heteropřechodu existuje mnohem vyšší kontaktní měrný odpor. Při vyšším napětí by se přenosová délka mohla výrazně zkrátit, což vede dál ke zvýhodnění transportu nosiče. Na základě těchto údajů zde byl vytvořen kooperativní Schottkyho heteropřechod a p-n heteropřechod s názvem SPN heteropřechod. Prostřednictvím jejich kooperativního vestavěného elektrického pole bylo oddělování elektron-díra dále vylepšeno ve srovnání se samostatným Schottkyho nebo p-n přechodem. Zároveň heteropřechodová sloučenina SPN vykazovala zúžený zakázaný pás, intenzivní absorpci v oblasti viditelného světla a vyšší hustotu fotoproudu. [8] Tématem mé bakalářské práce je heterostruktura $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{TiO}_2$, která se skládá právě z p-n přechodu NiO/TiO_2 který obsahuje navíc kovový Ni, ten byl z NiO/TiO_2 redukován pomocí redukce vodíkem ze tří připravených matric, po různě dlouhé časové úseky: 0,5; 1 a 2 hodin.

1.5 Možnosti přípravy a využití NiO-Ni-TiO_2

Ren a kol. [8] připravili heterostrukturní materiál ve formě postupně kladených vrstev na nanotrubice oxidu titaničitého. Nejdříve proběhla syntéza nanotubic TiO_2 , které vznikly alkalickým hydrotermálním procesem. Z těchto trubic byl připraven vzorek Ni-TiO_2 následovně: trubice byly přidány do vodného roztoku $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, který byl míchán 2 hodiny v dusíkové atmosféře při pokojové teplotě. Poté byl systém, kde probíhala reakce, přesunut do ledové lázně o teplotě 0°C . Do systému byl postupně po kapkách přidáván čerstvě připravený vodný roztok NaBH_4 a intenzivně míchán při 0°C po dobu 2 hodin pod ochranou dusíkaté atmosféry. Následoval přesun roztoku do centrifugační zkumavky a byl centrifugován při rychlosti 8000 otáček za minutu, po dobu 10 minut. Za účelem odstranit přebytečný NaBH_4 a další nečistoty byla zachycená usazenina několikrát promyta destilovanou vodou a ethanolem.

Poté byla usazenina sušena při 60 °C po dobu 12 ve vakuové sušárně. Vzorek NiO-Ni-TiO₂ byl syntetizován kontrolovanou oxidací vzorku Ni-TiO₂ na vzduchu při pokojové teplotě po dobu 2 hodin a následně uložen do schránky plněné argonem. Takto připravený vzorek byl následně podroben zkoumání pomocí: XRD, SEM, TEM, HRTEM, XPS, PL, EIS a UV-vis spektrometrií. Výsledky této studie naznačují že NiO-Ni-TiO₂ s heteropřechodem SPN by měl mít významnou fotokatalytickou schopnost ve viditelném světle. NiO-Ni-TiO₂ vykazoval největší fotokatalytickou aktivitu v produkci vodíku oproti ostatním vzorkům, která byla 4653 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. NiO-Ni-TiO₂ si také zachoval vysokou fotokatalytickou aktivitu i po pěti pětihodinových cyklech opakovaných pětkrát za sebou, což prokázalo vynikající katalytickou stabilitu tohoto materiálu. [8]

Zhu a kol.[9] vytvořili nanokompozit NiO-Ni-TiO₂ ve formě prášku a ve formě tenkých vrstev nanosených na skleněných trubičkách pro sledování fotokatalytické aktivity při degradaci barviv. Vzorky fotokatalyzátorů byly syntetizovány metodou sol-gel. V kádince byl rozpuštěn tetrabutyl titaničitý v ethanolu. V druhé kádince byl rozpuštěn dusičnan nikelnatý v 1M kyselině dusičné a po kapkách přikapáván do první kádinky. Roztok byl míchán magnetickým míchadlem při pokojové teplotě. Sušení sol-gelu proběhlo při teplotě 105 °C po dobu 24 hodin. Poté byl kalcinován v muflové peci po dobu 2 hodin při 400 °C. Bylo vytvořeno 5 vzorků označené 0 %, 1,5 %, 2,5 %, 3,0 % a 4,5 % na základě molárního poměru Ni/Ti. Ve formě tenkého filmu na skleněné trubičce. Trubičky byly podrobeny předúpravě a poté proběhlo potažení první vrstvy. Následovalo sušení při 105°C po dobu 24 hodin a následně kalcinace v muflové peci při různých teplotách v rozmezí od 350 °C do 550 °C po různou dobu od 0,5 do 2,5 hodin. Pro přípravu 4 vrstvého filmu se tento proces potahování a sušení několikrát opakoval. Nakonec byly trubičky s nanokompozitem uloženy do exsikátoru. Fotokatalytická výkonnost takto připraveného prášku NiO-Ni-TiO₂ a tenkých vrstev byla hodnocena degradací Rhodamin B (RhB,) methyloranž (MO) a methylenová modř (MB). Bylo použito 0,05 g fotokatalyzátoru dispergovaného ve vodném roztoku barviva o koncentraci 2 mg/l, následně proběhlo ozařování simulovanou sluneční lampou. V případě trubiček s tenkým filmem byly zkumavky naplněny 3,5 ml stejného vodného roztoku barviva, upevněny ve třepačce a ozařovaný stejnou lampou jako u prášku. Vzorky z barviva byly odebírány po půl hodinách a analýza proběhla ve spektrofotometru.

Výsledky ukázaly, že největší fotokatalytickou aktivitu měl vzorek s molárním poměrem Ni/Ti 2,5 %. Oproti čistému TiO₂ se účinnost degradace RhB zvýšila ze 40 % na 91 %. Následným zvýšením koncentrace z 2,5 % na 4,5 % poklesla účinnost o 49 %. U trubiček

s tenkým filmem hrála velkou roli teplota kalcinace. Účinnost degradace RhB se zvýšila z 93,9 % na 99,9 % se zvýšením teploty kalcinace z 350 °C na 400 °C. S teplotou 550 °C se účinnost degradace snížila na 84,7 %. S teplotou kalcinace se mění krystalinita oxidu titaničitého a krystalinita ovlivňuje transport elektronů. Fotokatalytický výkon tenkého filmu byl také ovlivněn počtem vrstev povlaku, s vyšším počtem vrstev stoupala i fotokatalytická aktivita, ale jen do 3 vrstev, protože při 4 vrstvách se snížila rychlost degradace RhB. Opakovatelnost byla také důležitý faktor, proto bylo měření opakováno 10krát se stejnou trubičkou a ani po 10 kolech testu nebyla žádná z rychlostí degradace nižší než 99 %, což potvrdilo vynikající stabilitu tenkého filmu NiO-Ni-TiO₂. [9]

Vlastnosti nanokompozitu NiO-Ni-TiO₂ umožňují jeho využití i v jiných průmyslových odvětvích a reakcích, než je fotokatalýza. Například triboelektrické nanogenerátory (TENG), které nedávno přitáhly velkou pozornost akademické obce a průmyslu jako slibná technologie pro získávání energie. TENG má výhody nízké ceny, snadné výroby, rozmanitého výběru materiálů a široké škály aplikací. [10]

Padhan a kol [11] se právě proto zaměřili na podrobnou studii procesu redukce NiO–Ti za účelem syntézy nanokompozitu NiO–Ni–TiO₂ se strukturálními, spektroskopickými a magnetickými vlastnostmi výhodnými pro vývoj třífázových kompozitů. Jejich studie zkoumala mechanicko-chemickou redukci NiO s Ti. K provedení reakce v „solid-state reaction“ byly použity prášky NiO a Ti ve stechiometrických množstvích. Takto smíchané prášky byly zpracovány jednoduchým, nákladově nenáročným mechanicko-chemickým zpracováním v planetovém kulovém mlýnu. Vlastnosti materiálu do značné míry závisí na podmínkách mletí, proto byly parametry mletí pečlivě optimalizovány. Proces mletí může přeměnit vysoce exotermickou redukci oxidu kovů reaktivnějším kovem na samoudržující reakci. Pokud se dostatečně vysoce exotermická směs zpracovává v planetovém kulovém mlýnu, může být po požadované aktivační době vyvolána samoudržovací reakce, která vede k samoudržovací dynamice. Doba mletí, která je jedna z nejdůležitějších parametrů reakce, se pohybovala od 0 hodin do 30 hodin, Kulový mlýn pracoval při rychlosti 500 otáček za minutu, s hmotnostním poměrem kuličky k prášku 10:1 a se střídáním 15 minut mletí a 15 minut relaxační čas. Smísené prášky byly mlety v různých mlecích periodách, vždy s použitím nových vzorků pro každou dobu mletí. Při kratších dobách mletí byl pozorován nedostatečný průběh reakce. Nicméně po 10 hodinách mletí bylo možné pozorovat výrazné zvýšení intenzity píků TiO₂ a Ni na úkor píku

NiO. To vedlo ke vzniku in situ nanokompozitu NiO-Ni-TiO₂. Delší doba mletí vedla pouze k amorfizaci krystalických fází kompozitu. Proces redukce NiO a současná tvorba nanokompozitu NiO-Ni-TiO₂ byly také potvrzeny změnou barvy ze světle zeleného NiO na černě zbarvený kompozit, což naznačuje redukci NiO na kovový Ni, který je černý. Byla analyzována tvorba fáze a strukturální vývoj úspěšně syntetizovaného in situ nanokompozitu. Pomocí XDR bylo zjištěno, že se vzorek skládá ze tří fází: Trigonální NiO, kubické fáze Ni a rutilového TiO₂ s tetragonální strukturou. Strukturální a mikrostrukturální zkoumání potvrdily vznik nanokrystalického Ni v důsledku redukce NiO. Složení a stechiometrie syntetizovaných materiálů byly semikvantitativně charakterizovány metodou energiově disperzní spektroskopie (EDS) připojenou k přístroji FESEM. Studie magnetizace závislé na teplotě potvrdila přítomnost vysokého obsahu Ni a indukovaných defektů, které vedly k indukovanému feromagnetismu v nanokompozitu. Nakonec byl syntetizovaný nanokompozit použit k výrobě vertikálního kontaktního režimu TENG pro přeměnu mechanické energie na užitečnou elektrickou práci. Vyrobeneé zařízení produkovalo elektrický výstup 60 V, 600 mA a 22 mC. Vyrobeneý TENG byl úspěšně použit k nabíjení různých kondenzátorů a také ke sběru energie z každodenních lidských pohybů, jako je skákání a dupání. [11]

1.6 Charakterizační techniky k popisu vlastností niklem modifikovaných TiO₂ materiálů

1.6.1 Teplotně programovatelná redukce (TPR)

TPR je teplotě programovatelná technika pro charakterizaci pevných materiálů, zejména k charakterizaci katalyzátorů na bázi kovů. Měření probíhá v závislosti na lineárně stoupající teplotě, například 10 K/min. Používá se k nalezení nejvýhodnějších redukčních podmínek katalyzátoru a udává nám informace o tom, jak se povrch katalyzátoru může redukovat. Různé stupně redukce NiO-TiO₂ vzorků se tak následně projevují odlišnou fotokatalytickou aktivitou při rozkladu roztoku metanolu na vodík. [12]

Reaktor pro TPR je tvořen křemennou U-trubicí, která je ucpaná malým kouskem skelné vaty, tak aby udržela malé množství katalyzátoru v rozmezí desítek až stovek miligramů a mohla jím i nadále proudit redukční směs. Tato trubice je umístěna v peci s regulátorem teploty, měření teploty probíhá pomocí termočlánku v těsné blízkosti vzorku. TPR experiment probíhá ve více krocích. V prvním kroku se vzduch, který zůstal v U-trubicí, odstraní pomocí proudu inertního plynu. Následně přístroj přepne na redukční směs, která je nejčastěji složená z vodíku v dusíku či argonu. Redukční směs proudí vzorkem po nastavený časový interval při postupném

vyhřívání na požadovanou teplotu. Vhodným detektorem, například tepelně vodivostním detektorem, je měřena tepelná vodivost směsi na vstupu a výstupu plynu. Po dosažení požadované teploty a uplynutí nastaveného času se následně reaktor postupně chladí a vzorek je následně odebrán. [13]

1.6.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní rozptylová technika, která je založena na Ramanově jevu. Ten se projevuje tak, že frekvence malé části záření rozptýleného po interakci s hmotou je odlišná od frekvence monochromatického dopadajícího záření. Jedná se tedy o nepružný rozptyl dopadajícího záření po jeho interakci s molekulami. Když je frekvence dopadajícího záření vyšší než frekvence rozptýleného záření, objeví se v Ramanově spektru Stokesovy čáry. Ale když je frekvence dopadajícího záření nižší než frekvence rozptýleného záření, objeví se v Ramanově spektru anti-Stokesovy čáry. Změna polarizace během molekulární vibrace je základním požadavkem pro získání Ramanova spektra vzorku. Ramanovo spektrum je prezentováno jako rozdíl intenzity budícího a rozptýleného záření v závislosti na vlnové délce. Ramanovy spektrofotometry mohou být disperzní nebo nedisperzní. Disperzní Ramanův spektrofotometr používá hranol nebo mřížku, zatímco nedisperzní Ramanův spektrofotometr používá interferometr. Dříve jako zdroj monochromatického záření sloužili rtuťové obloukové lampy, nyní je však nahradili laserové zdroje, které zajišťují stabilní a intenzivní paprsek.[14]

1.6.3 Rentgenová difrakční analýza (XDR)

Rentgenová difrakční analýza se používá pro zkoumání a charakterizaci polohy atomů, jejich uspořádání v každé základní buňce a vzdálenosti mezi atomovými rovinami. XRD je rychlá nedestruktivní testovací technika, kterou lze použít pro zkoumání široké škály materiálů včetně minerálů, polymerů, plastů, kovů, polovodičů, keramiky a solárních článků.[15]

Rentgenové záření svými vlnovými délkami odpovídá rozměrům základní buňky krystalů. Atomy mají průměry v řádu Angströmů, to znamená, že jednotkové buňky mají rozměry několik desítek až stovek Å a v tom případě krystaly o velikosti mikronů nebo větší jsou tvořeny miliony jednotkových buněk, které se periodicky opakují ve všech třech dimenzích. Kvalita difrakčního efektu v XRD silně závisí na striktní a nenarušené periodicitě atomů, jakákoliv odchylka od ideálního řádu se projeví v rentgenovém difrakčním diagramu. Rentgenové záření také interaguje s náboji všech elektronů atomu, které pak vyzáří vlnu o stejné vlnové délce jako dopadající záření, amplituda této odcházející vlny je úměrná počtu elektronů v atomu. Lehké

prvky s malým počtem elektronů jsou horší rozptylovače rentgenového záření, zato těžké prvky jsou dobré rozptylovače. [16]

Princip rentgenové práškové difrakce je interference záření s rovinami krystalové mřížky, proto má využití pouze u látek s pravidelnou krystalovou strukturou. Proto, aby interference nastala, musí být splněny podmínky vztahu mezi krystalovou strukturou a rentgenovým zářením. Tyto podmínky popisuje Braggova rovnice:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

kde vlnovou délku rentgenového záření označuje λ , θ označuje Braggův reflexní úhel, který mezi sebou svírá rovina vzorku a zdroj RTG, n je dráhový posun záření neboli řád difrakce a d které je vzdálenost krystalových rovin [17]. Difraktogram je grafický záznam závislosti intenzity odraženého záření na reflexním úhlu.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a tlakové láhve

Všechny použité chemikálie pro přípravu niklem dopovaných fotokatalyzátorů a seznam tlakových láhví pro TPR a fotokatalytický rozklad roztoků metanolu jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Tabulka použitých chemikálií a tlakových láhví

Chemikálie	Vzorec	Čistota	Výrobce
P25	TiO ₂	99,5 %	Sigma-Aldrich
TritonTM X-114 [(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)fenyl-polyethylen glykol]	(C ₂ H ₄ O) _n C ₁₄ H ₂₂ O	technická čistota	Sigma-Aldrich
Isopropoxid titaničitý	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	97 %	Sigma-Aldrich
Butoxid titaničitý	Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	97 %	Sigma-Aldrich
Hexahdrát dusičnanu nikelnatého	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99,75 %	Penta s.r.o.
Cyklohexan	C ₆ H ₁₂	99,75 %	Lach-Ner,s.r.o.
Butan-1-ol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	99,75 %	Lach-Ner,s.r.o.
Metanol	CH ₃ OH	99,75 %	Penta s.r.o.
Absolutní ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	99,9 %	Penta s.r.o.
Tlakové lahve s plyny	Vzorec	Čistota	Výrobce
Kyslík	O ₂	2.5	Linde gas
Helium	He	5.0	Linde gas
Argon	Ar	5.0	Linde gas
Vodík v argonu	H ₂ /Ar	5% H ₂ /Ar	Linde gas

2.2 Příprava NiO-Ni-TiO₂ fotokatalyzátorů

2.2.1 I. postup přípravy impregnace na P25

Impregnace proběhla po vzoru Buddee a kol.[18], kteří takto připravovali nanotrubičky oxidu titaničitého dopované niklem. Pro přípravu NiO-TiO₂ materiálu o 1hm% byly použity tyto chemikálie: komerční TiO₂ P25, Ni(NO₃)₂·6H₂O a redestilovaný voda. Potřebné množství prekursoru Ni(NO₃)₂·6H₂O naváženo na analytických vahách bylo smícháno s TiO₂ P25 v kádince s 50 ml redestilované vody. Následně byla kádinka vložena do vodní lázně a přikryta

hodinovým skličkem. Ve vodní lázni o teplotě 70 °C a stálého míchání byla ponechána po dobu 2 hodiny, následně bylo odkryto hodinové skličko a kapalina se nechala odpařit. Kádinka byla přesunuta do sušárny na dobu 12 hodin pro homogenizaci materiálu. Materiál byl převeden do žíhacích kelímků a umístěn do muflové pece na kalcinaci. Pec byla postupným vyhříváním 5 °C/min po dobu 4 hodin vyhřáta na 450 °C, aby zbytky prekursoru podlely tepelnému rozkladu. Takto připravený vzorek byl granulován a přesítován na zrna o velikosti 0,16 až 0,25 mm.

2.2.2 II. postup přípravy sol-gel metoda

Tato metoda využila přípravy sol-gel s reverzním micelárním prostředím, která byla použita ve studii Kočí a kolektiv[19]. Pro přípravu NiO-TiO₂ materiálu o 1hm % byly použity tyto chemikálie: TritonemTM X-114, cyklohexanon, Ni(NO₃)₃·6H₂O, isopropoxid titaničitý, redestilovaná voda a etanol a absolutní etanol. Sol-gel způsobem připravený fotokatalyzátor vznikl smícháním cyklohexanonu s TritonemTM X-114 a redestilovanou vodou. Vzniklý roztok byl míchán po dobu 15 minut, po promíchání byl přilít hexahydrát dusičnanu nikelnatého, který byl již rozpuštěn v ethanolu. Tato směs byla míchaná dalších 15 minut, následně byl přidán isopropoxid titaničitý, který posloužil jako prekurzor oxidu titaničitého. Následovalo míchání dalších 15 minut a roztok byl přelit do Petriho misek o vrstvě 1–2 mm. Petriho misky byly ponechány po dobu 48 hodin v digestoři. Tímto způsobem, bez přidání hexahydrátu dusičnanu nikelnatého, byl vytvořen sol-gel čistého oxidu titaničitého, který byl použit k přípravě další matrice. Po vysušení v digestoři byl sol-gel kalcinován při 450 °C v muflové peci, která se vyhřívala rychlostí 5 °C/min, po dobu 4 hodin. Materiál byl granulován na velikost zrna 0,16 až 0,25 mm.

2.2.3 III. postup přípravy impregnace na sol-gel

Takto připravený NiO-TiO₂ o 1 hm%, vychází z impregnace na P25. Mnou vytvořený sol-gel oxidu titaničitého pomocí cyklohexanu, TritonemTM X-114, isopropoxidu titaničitého a redestilované vody, byl smíchán s vypočítaným množstvím prekursoru Ni(NO₃)₃·6H₂O a 50ml redestilované vody v kádince. Kádinka přikrytá hodinovým skličkem byla vložena do vodní lázně o teplotě 70 °C a míchána po dobu 2 hodin, následně bylo hodinové skličko odebráno a proběhlo odpaření zbytku kapaliny. V sušárně po dobu 12 hodin a teplotě 80 °C došlo k homogenizaci materiálu, který byl poté v žíhacích kelímcích kalcinován v muflové peci při 450 °C po dobu 4 hodin, při postupném vyhřevu 5 °C/min. Granulace byla provedena na požadovanou velikost zrna 0,16 až 0,25 mm.

2.2.4 Redukce na NiO-Ni-TiO₂

Určitý podíl každého NiO-TiO₂ materiálu připraveného jedním ze tří výše uvedených způsobů byl redukován v přístroji AutoChem II 2920 Micrometricitics po dobu 0,5; 1 a 2 hodin. Po přípravě a otevření všech tlakových lahví bylo 300 mg naváženého vzorku vloženého v křemenném reaktoru ve tvaru U-trubice a umístěno do odporové pece a byl zahájen proces redukce.

Proces redukce se uskutečnil ve více krocích, prvním krokem byla předúprava vzorku zahřátím na 450 °C z laboratorní teploty rychlostí 10 °C/ min v proudu helia. Po dosažení požadované teploty došlo k výměně plynu z helia na kyslík. Takto kyslík vzorkem proudil po dobu 30 minut za účelem pročištění od možných nečistot. Posledním krokem bylo přepnutí na redukční směs plynů, která se skládá z 5 % vodíku v argonu a vzorek se nechal redukovat požadovanou dobu. Po vychladnutí byly vzorky odebrány a uzavřeny do nádobek.

Tímto způsobem vzniklo spolu se základními maticemi dohromady 14 vzorků. To, že redukce proběhla, bylo potvrzeno i vizuálně změnou barvy prášku z bílé na černou. Následně byly vzorky proměřeny pomocí Ramanovy spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy, teplotně programovatelné redukce a byla zjištěná jejich fotokatalytická aktivita při rozkladu roztoku methanolu na vodík.

Tabulka 2: Seznam připravených vzorků

Příprava	Složení	%NiO/Ni	Název vzorku	Doba redukce (h)
Impregnace Kalcinováno při 450 °C	P25	0	P25	0
	P25	1	Ni P25	0
	P25	1	Ni P25 0,5	0,5
	P25	1	Ni P25 1	1
	P25	1	Ni P25 2	2
Sol-gel metoda Kalcinace při 450 °C	SG Ti	0	SG Ti	0
	SG Ni	1	SG Ni	0
	SG Ni	1	SG Ni 0,5	0,5
	SG Ni	1	SG Ni 1	1
	SG Ni	1	SG Ni 2	2
Impregnace na SG Ti Kalcinace při 450 °C	SG Ti	1	SG Ni imp	0
	SG Ti	1	SG Ni imp 0,5	0,5
	SG Ti	1	SG Ni imp 1	1
	SG Ti	1	SG Ni imp 2	2

2.3 Charakterizace NiO-Ni-TiO₂

2.3.1 Ramanova spektroskopie

Ke stanovení struktury a zjištění jednotlivých fází TiO₂ pro všechny vzorky bylo využito Ramanovy spektroskopie. Měření spekter proběhlo na spektrometru Nicolet DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, USA). Do malé skleněné kyvety byl pomocí násypky nasypán vzorek, který byl umístěn do přístroje. Byly nalezeny vhodné podmínky pro provedení a měření bylo zpuštěno. Spektra byla snímána 30 sekund s načtením 200x v rozmezí vlnočtu 55–3500 cm⁻¹. Zdroj záření byl Nd:YAG excitační laser o vlnové délce 532 nm. Předúprava spekter proběhla v softwaru Omnic a následně byl použit program Origin na zpracování do grafu a porovnání výsledků.

2.3.2 Rentgenová difrakční analýza

Jednotlivé vzorky připravené rozdílnými způsoby byly práškové rentgenové difrakční analýze podrobeny v Doubravících v Technologickém pavilonu FCHT pomocí difraktometru MiniFlex600 (Rigaku, Japonsko). Jako zdroj rentgenového záření byla použita CuK α trubice pracující při 40 kV a 15 mA. Štěrbina byla nastavena na šíři 10 nm. Sypký vzorek byl nasypán na speciální sklíčko z křemenného skla, a to bylo vsunuto do přístroje. Každý vzorek byl skenován rychlostí 10 deg/min a velikostí kroku 0,02 ° v rozsahu úhlu 2 θ od 5 do 80°. Následně proběhlo zpracování dat v softwaru PDXL2, který obsahoval knihovnu difraktogramů ICDD-PDF-2. Software posloužil i na zjištění poměru jednotlivých fází pomocí metody referenčních intenzivních poměrů.

2.3.3 Teplotně programovatelná redukce

Teplotně programovaná redukce proběhla pomocí vodíku na přístroji AutoChem II 2920 Micrometritics. Na TPR experiment bylo použito 100 mg od každého vzorku. Vzorek byl nasypán do křemenného reaktoru ve tvaru U-trubice ucpaného vatou, tak aby mohla procházet plynná směs. Takto připravený reaktor byl vsunut do odporové pece a byl zahájen proces redukce. Proces redukce se uskutečnil ve více krocích, prvním krokem byla předúprava vzorku zahřátím na 450 °C z laboratorní teploty rychlostí 10 °C/ min v proudu helia. Po dosažení požadované teploty došlo k výměně plynu z helia na kyslík. Takto kyslík vzorkem proudil po dobu 30 minut za účelem pročištění od možných nečistot. Následně byl reaktor zchlazen zpátky na pokojovou teplotu. Posledním krokem bylo přepnutí na redukční směs plynů, která se skládá z 5 % vodíku v argonu, a postupné zvyšování teploty na 900 °C rychlostí 10 °C/ min. Během

toho TCD detektor zaznamenával rozdíly tepelné vodivosti směsi plynu za reaktorem. Úprava a zpracování do grafů proběhlo v programu Origin.

2.3.4 Stanovení fotokatalytické aktivity NiO-Ni-TiO₂

Pro stanovení fotokatalytické aktivity fotokatalyzátorů dopovaných niklem byl použit fotokatalytický rozklad vodného roztoku metanolu. Rozklad byl prováděn ve vsádkovém reaktoru z nerezové oceli (Nerez výroba Jež, Petřvald u Karviné) o objemu 348 ml. Bylo použito 100 ml roztoku metanolu o 50 obj. %. Aby mohlo světlené záření pronikat na fotokatalyzátor, byla vrchní část reaktoru vyrobena z křemenného skla. Rtuťová lampa UV-led solo P (Opsytec Dr. Gröbel, Německo) byla použita jako zdroj UV záření vlnové délce 365 nm s maximální intenzitou 135 mW/cm². Lampa nad skleněnou částí byla pro zvýšení efektivity obalena alobalem, který odrážel záření zpátky do reaktoru. Pro každé stanovení bylo na analytických vahách naváženo 100 mg fotokatalyzátoru, který byl přidán k roztoku metanolu. Před začátkem fotokatalýzy byla plynná část nad roztokem profukovaná pomocí argonu po dobu 15 minut a byl vytvořen mírný přetlak 160 kPa. Reaktor byl po celou dobu přípravy i fotokatalýzy míchán magnetickým míchadlem rychlostí 350 otáček/min. Fotokatalytická reakce začala zapnutím lampy, od toho okamžiku byly odebírány každou hodinu pomocí Hemiltonové injekční stříkačky vzorky plynné fáze. Měření probíhalo 5 hodin. Analýza plynných vzorků probíhala pomocí plynového chromatografu Agilent Technologies 7890B (Agilent, USA), který byl vybaven TCD detektorem a nástřikovou smyčkou o objemu 250 ml. Fotokatalytická aktivita fotokatalyzátoru byla posuzována podle množství plynného vodíku, který vznikl rozkladem roztoku metanolu. Pomocí softwaru Clarity byla vyhodnocována naměřená data. V programu Origin byly vytvořeny grafy pro každou skupinu vzorků.

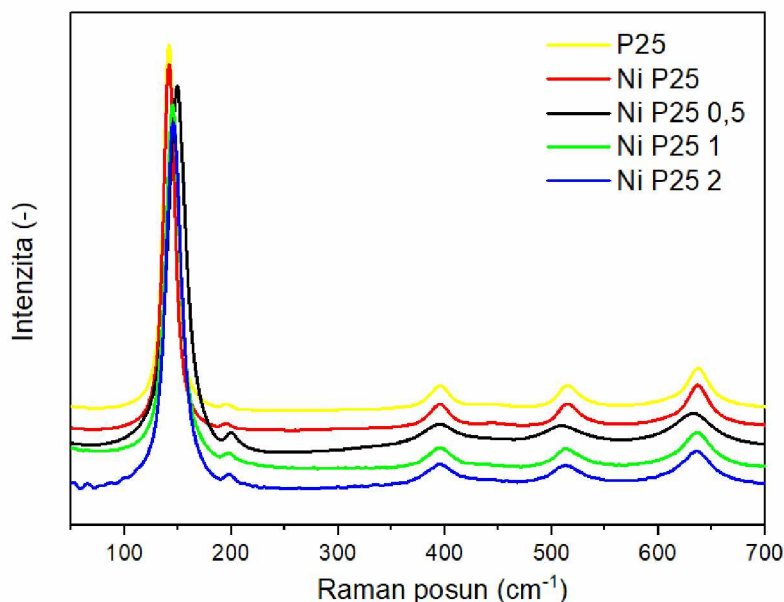
3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Vlastnosti fotokatalyzátorů NiO-Ni-TiO₂

3.1.1 Ramanova spektroskopie

Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo zkoumáno fázové složení všech syntetizovaných vzorků. U všech vzorků lze vidět intenzivní pásy příslušející anatasové fázi TiO₂ (145, 190, 399, 515 a 641 cm⁻¹) a také vliv času redukce na posun maxima nejintenzivnějšího pásu v oblasti 137–155 cm⁻¹. Polohy nejintenzivnějších pásů anatasu jsou ovlivněny velikostí krystalitů, počtem defektů a množstvím kyslíkových vakancí ve vzorku fotokatalyzátoru. (92)

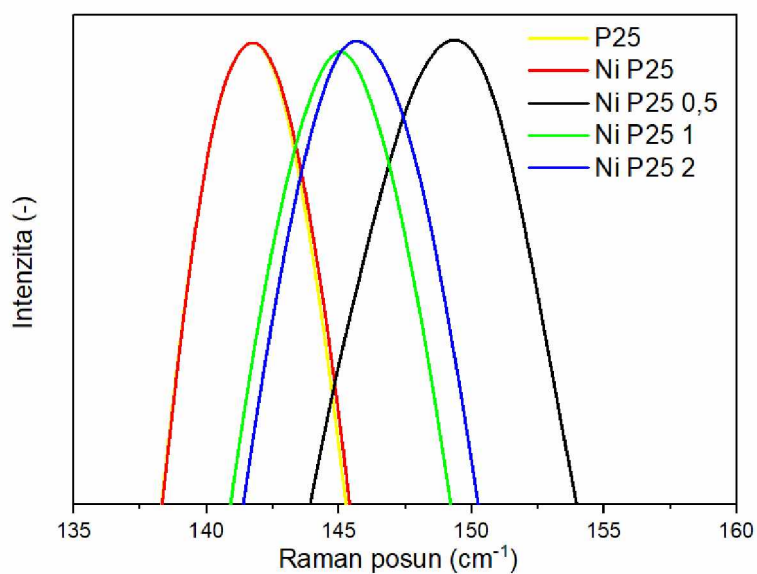
Ve spektrech vzorků tvořených z komerčního oxidu titaničitým P25, který obsahuje rutilovou fázi i anatasovou fázi, lze na Obrázku 1 nalézt vedle intenzivních pásů anatasu v okolí 145, 190, 399, 515 a 641 cm⁻¹ také pásy rutilu, které jsou však z velké části překryté dominantními pásy anatasu.



Obrázek 1: Ramanova spektra vzorků P25

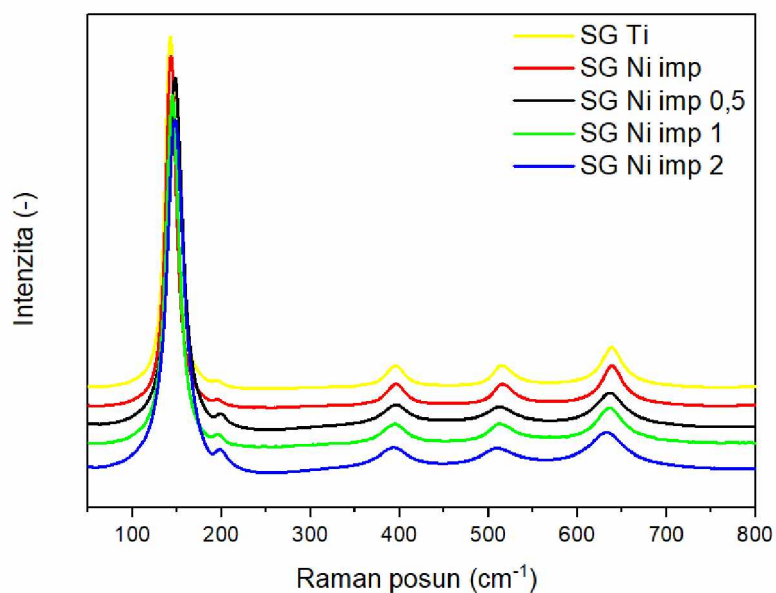
Na Obrázku 2 lze vidět, že poloha maxima nejintenzivnějších pásů anatasu vzorků impregnovaných na P25 se pohybovala v závislosti na času redukce vzorku. U nedopovaného vzorku P25 byla poloha maxima tohoto pásu při 141 cm⁻¹ stejně jako u dopovaného a kalcinovaného Ni_P25. Po půl hodině redukce u vzorku Ni_P25_0,5 se maximum nejintenzivnějšího pásu posunulo na 150 cm⁻¹. Takový posun je výsledkem vyššího počtu

kyslíkových vakancí a vyššího počtu defektů. U vzorku Ni_P25_1 se maximum posunulo na ose zpět na hodnotu 145 cm^{-1} a při dvou hodinách redukce u vzorku Ni_P25_2 lze vidět hodnota ramanova posunu 146 cm^{-1} . Tyto posuny jsou pravděpodobně ovlivňovány větší velikostí krystalitů u těchto vzorků.



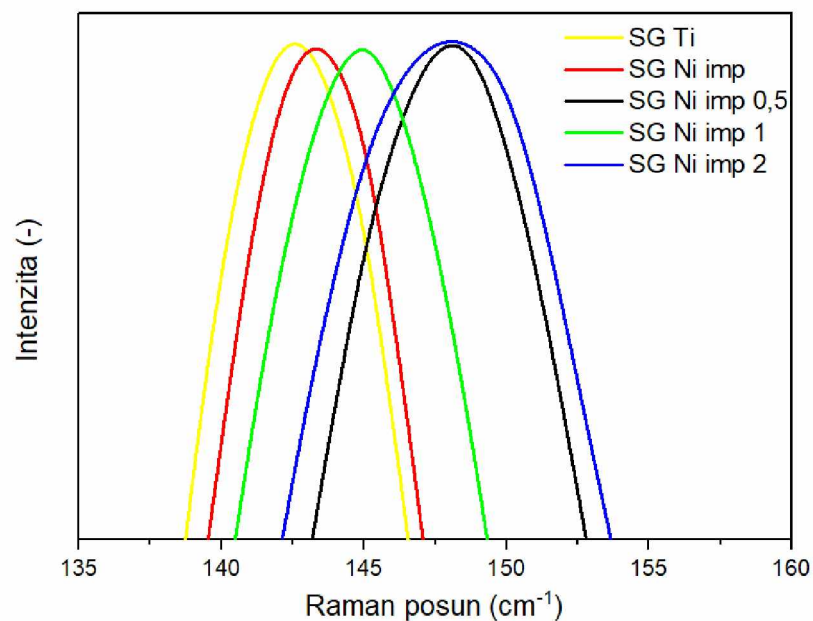
Obrázek 2: Detail Ramanova spektra v oblasti nejintenzivnějším pásu u P25

Na Obrázku 3 lze vidět Ramanova spektra, která byla změřena pro skupinu vzorků tvořené impregnací na syntetizovaný sol-gel oxidu titaničitého. Všechna spektra obsahují pouze pásy příslušející anatasové fázi ($147, 196, 390, 512$ a 641 cm^{-1}). Lze tedy konstatovat, že tento způsob přípravy vede k tvorbě čisté anatasové struktury a ani různý stupeň redukce na fázové složení výsledných fotokatalyzátorů nemá vliv.



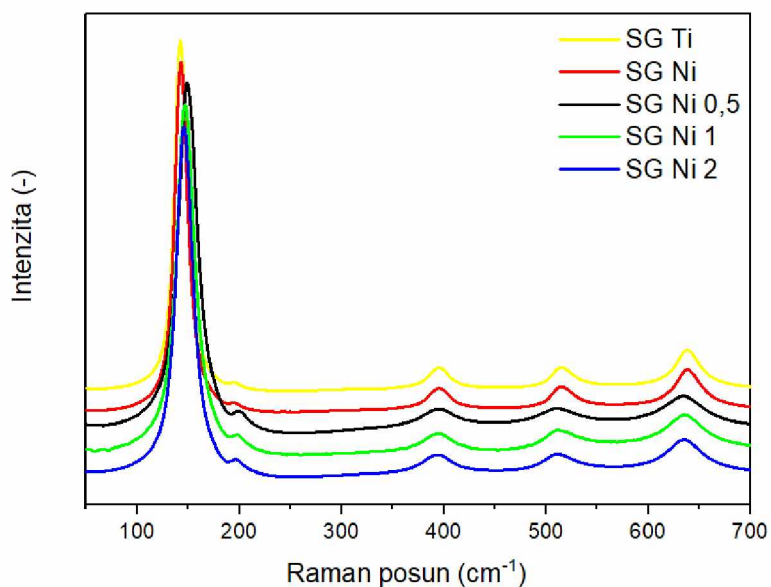
Obrázek 3: Ramanova spektra vzorků SG_Ni_imp

Obrázek 4 ukazuje detail nejintenzivnějšího pásu anatasu u vzorků vytvořených impregnací na sol-gel TiO₂. Poloha a šířka tohoto píku je výrazně ovlivněná časem redukce. Vzorek SG_Ti má maximum při hodnotě 141 cm⁻¹. Vzorek SG_Ni_imp má polohu maxima mírně posunutou a to 142 cm⁻¹. Oba pásy jsou ostré. Zato u vzorků SG_Ni_imp_0,5 a SG_Ni_imp_1, lze vidět o něco širší pásy. Po jedné hodině redukce se posunulo maximum pásu na hodnotu 145 cm⁻¹ a při půl hodinové redukci se tato hodnota dostala 149 cm⁻¹. Nejširší pás vykazuje vzorek SG_Ni_imp_2, který byl redukován 2 hodiny, při maximu, které odpovídá 145 cm⁻¹ stejně jako u vzorku SG_Ni_0,5.



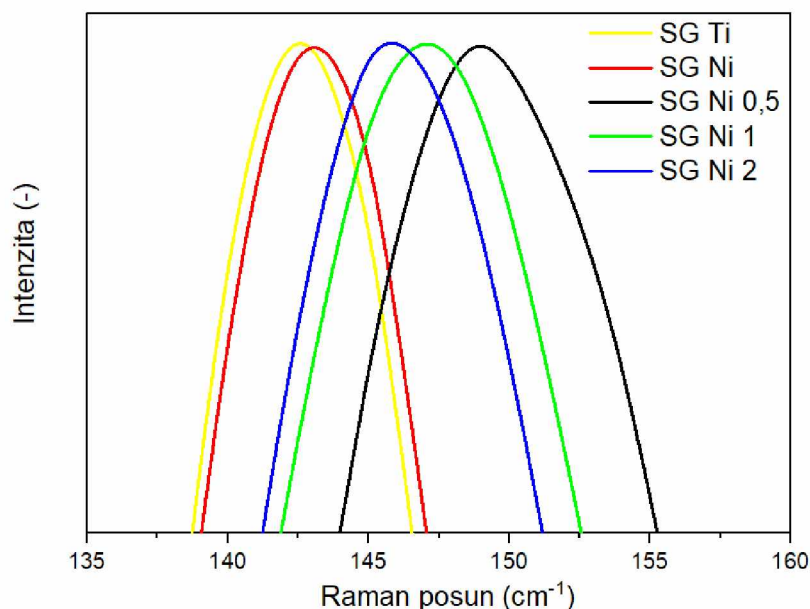
Obrázek 4: Detail Ramanova spektra v oblasti nejintenzivnějším pásu u SG_Ni_imp

Jak ukazuje Obrázek 5 naměřená spektra SG fotokatalyzátorů mají stejný tvar jako v případě vzorků připravených impregnací na SG TiO₂. Obsahují pět intenzivních pásů s maximy v hodnotách okolo 145, 198, 392, 510 a 638 cm⁻¹ Ramanova posunu. U vzorku SG_Ni_0,5 lze vidět, že jeho pásy nejsou tak ostré jako u ostatních vzorků. Půlhodinová redukce ve všech třech případech typů příprav vykazuje takovéto chování Ramanova spektra.



Obrázek 5: Ramanova spektra vzorků SG_Ni

Stejně jako u impregnace na sol-gel, lze v tomto případě vidět na Obrázku 6 užší pásy ve spektrech neredukovaných vzorků, které se od sebe příliš neliší ani v hodnotě Ramanova posunu. U vzorku SG_Ni_0,5 lze vidět posun na hodnotu 149 cm^{-1} , která naznačuje vyšší počet kyslíkových vakancí a množství defektů. Vzorek SG_Ni_1 a SG_Ni_2 mají velmi podobnou šířku, jediný malý rozdíl je v poloze maxima. U vzorku SG_Ni_1 je to 145 cm^{-1} a u vzorku SG_Ni_2 je to 147 cm^{-1} .



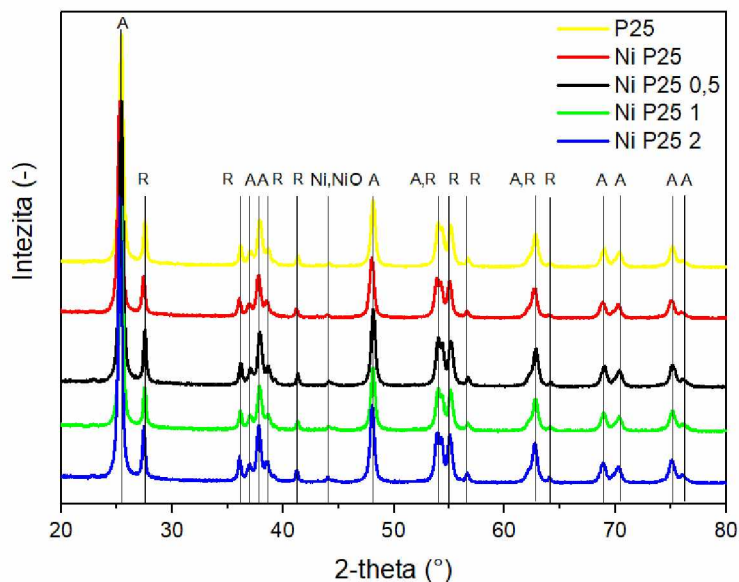
Obrázek 6: : Detail Ramanova spektra v oblasti nejintenzivnějších pásů u SG_Ni

3.1.2 Rentgenová difrakční analýza

Ke zkoumání velikosti krystalitů, stanovení struktury, určení mřížkových parametrů a fázové analýze fotokatalyzátorů dopovaných niklem byla použita rentgenová difrakční analýza. V difraktogramech všech měřených vzorků byly identifikovány difrakční linie anatasové fáze, které se nachází v okolí $2\theta \approx 25,4; 38,3; 48; 69; 70,3; 75,1; 76^\circ$. A u skupiny vzorků P25 byly dále identifikovány difrakční linie rutilové fáze, které se vyskytují přibližně při $2\theta \approx 27,5; 36; 41,5; 55; 57; 64,8^\circ$

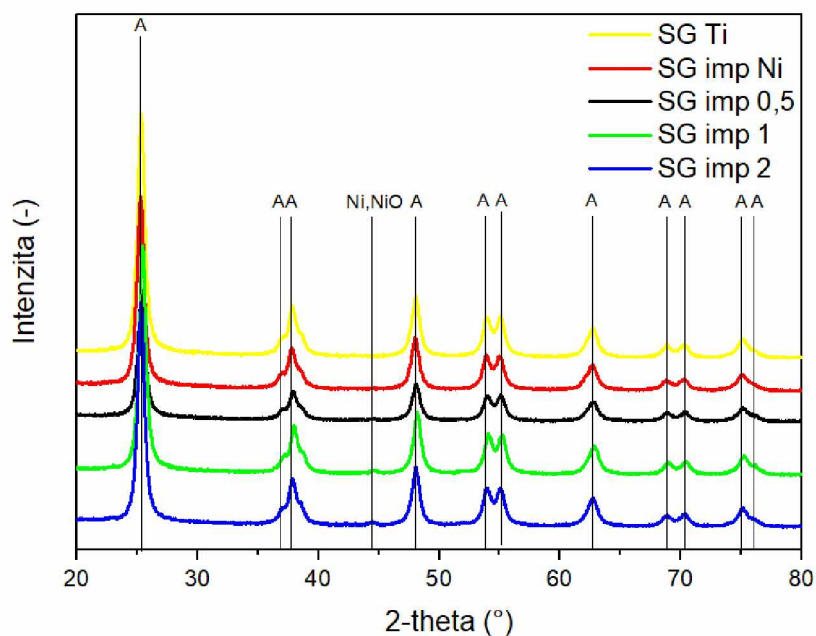
Na Obrázku 7 lze vidět difraktogramy pro skupinu vzorků syntetizovaných na komerční P25. Vzhledem k tomu, že tento komerční produkt neobsahuje pouze anatasovou fázi, difraktogramy obsahují celkově více difrakčních linií. Tyto difrakční linie jsou důkazem přítomnosti rutilové fáze a jsou dobře separované při $\theta \approx 27,5; 36; 41,5; 55; 57; 64,8^\circ$. Dále jsou přítomny difrakční linie, které jsou společné rutilové i anatasové fázi TiO_2 a jsou viditelné při $\theta \approx 38; 54,8; 63,5^\circ$.

Čistě anatasové difrakční linie lze vidět při $\theta \approx 25,4; 38,3; 48; 69; 70,3; 75,1; 76^\circ$. Malou odezvu pro nikel nebo oxid nikelnatý zaznamenal přístroj při $\theta \approx 44,8^\circ$. Celková odezva pro nikel je velmi malá díky 1 hm%, ale také díky vzniku amorfni struktury, která nemá žádné roviny, které by odrazili záření.



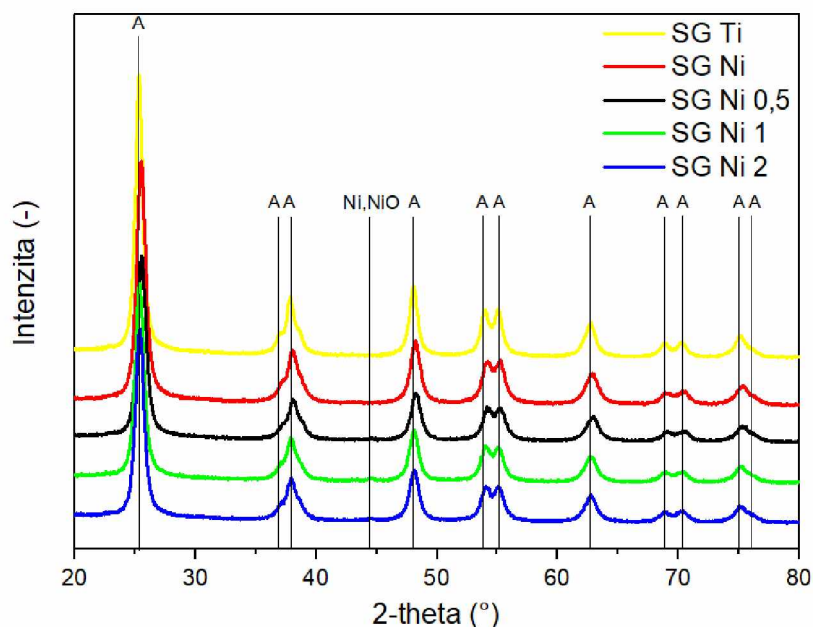
Obrázek 7: XDR difraktogramy P25

Obrázek 8 vyobrazuje difraktogram skupiny vzorků, které byly připraveny impregnací prekurzorem niklu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na oxid titaničitý vyrobený sol-gel metodou popsanou v kapitole 2.2.2. Tato skupina difraktogramů již neobsahuje žádné difrakční linie rutilové nebo brookitové modifikace z čehož vyplývá, že v příslušných vzorcích žádná ze dvou zmiňovaných modifikací není nebo je překrývájí difrakčními liniemi anatasové modifikace. Anatasové difrakční linie jsou viditelné při $\theta \approx 25,1; 37,3; 37,7; 48; 54; 55,1; 62,5; 70,3; 75,1; 76^\circ$. Difrakční linie niklu nebo oxidu nikelnatého zde byly velice těžko detekovatelné, vzhledem k amorfni povaze. Minimální odezva přístroje byla u dvou hodinové redukce při $\theta \approx 44,8^\circ$ (SG_imp_2).



Obrázek 8: XDR difraktogramy SG imp

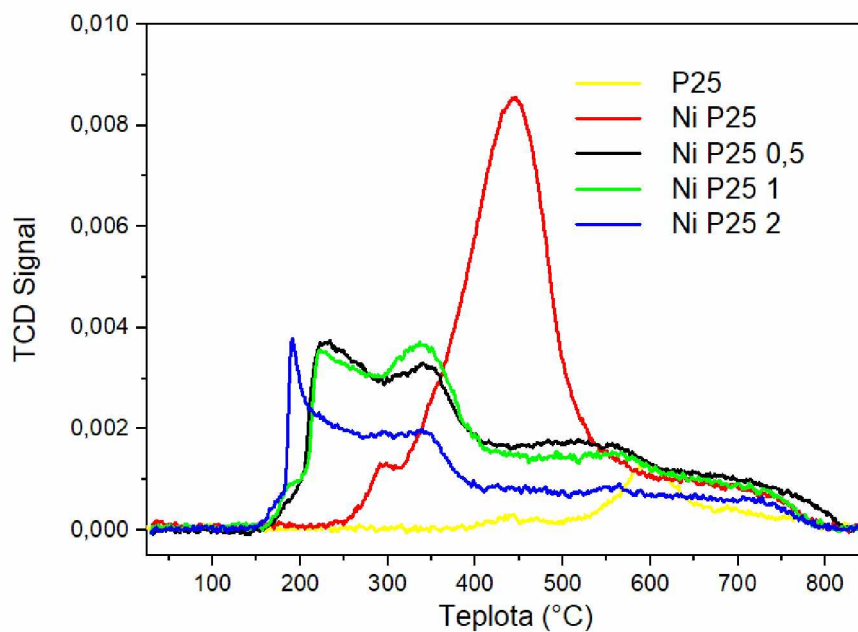
Na Obrázku 9 se nachází difraktogramy pro skupinu vzorků vytvořené pomocí sol-gel metody. U těchto fotokatalyzátorů vypadá difraktogram velmi podobně jako u fotokatalyzátorů vytvořených pomocí impregnace na sol-gel oxidu titaničitého. Anatasové difrakční linie jsou viditelné při $\theta \approx 25,1; 37,3; 37,7; 48; 54; 55,1; 62,5; 70,3; 75,1; 76^\circ$. Amorfni povaha dispergovaného syntetizovaného oxidu nikelnatého způsobila, že zde nebyl detekovaný žádný signál. Pravděpodobně by se projevil za předpokladů vyššího množství částic niklu při $\theta \approx 44,8^\circ$.



Obrázek 9: XDR difraktogramy SG Ni

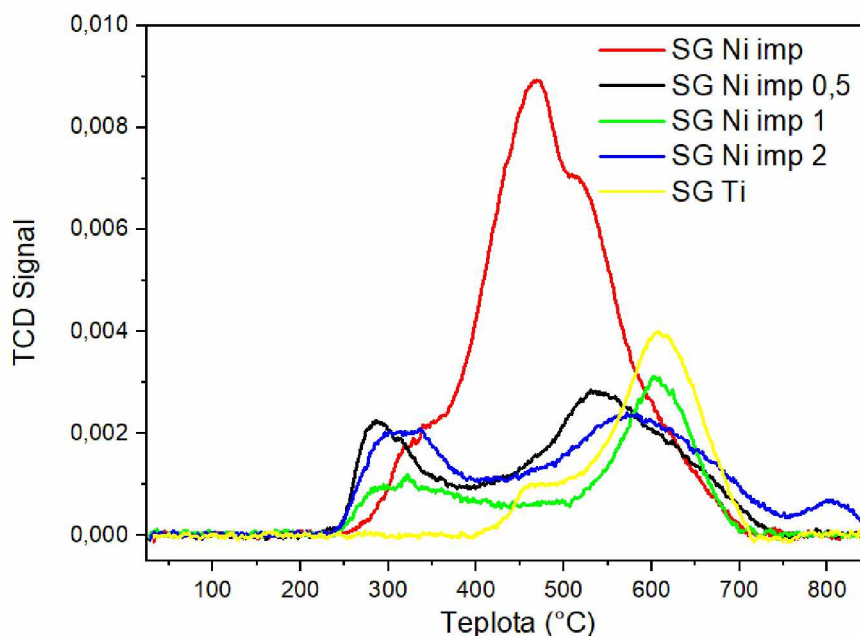
3.1.3 Teplotně programovaná redukce

Pomocí teplotně programované redukce byla zkoumána redukovatelnost povrchu všech tří skupin fotokatalyzátorů. Díky grafům v této kapitole je zjevné, že záleží na způsobu, jakým byl fotokatalyzátor syntetizován, protože každá skupina měla po redukci rozdílné umístění píků v oblasti teplot a zároveň i jejich intenzitu. A to i přes to, že se jednalo ve všech případech o fotokatalyzátory s 1% obsahem niklu. Podíl zredukovaného NiO bylo u všech studovaných vzorků podobné (přibližně 80 %), což nasvědčuje přítomnosti významného množství kovového niklu ve vzorcích po redukci. Současně se ale jednotlivé vzorky liší tvarem TPR profilů, což indikuje přítomnost různých forem oxidických komplexů niklu a jejich různá síla vazby na TiO_2 .



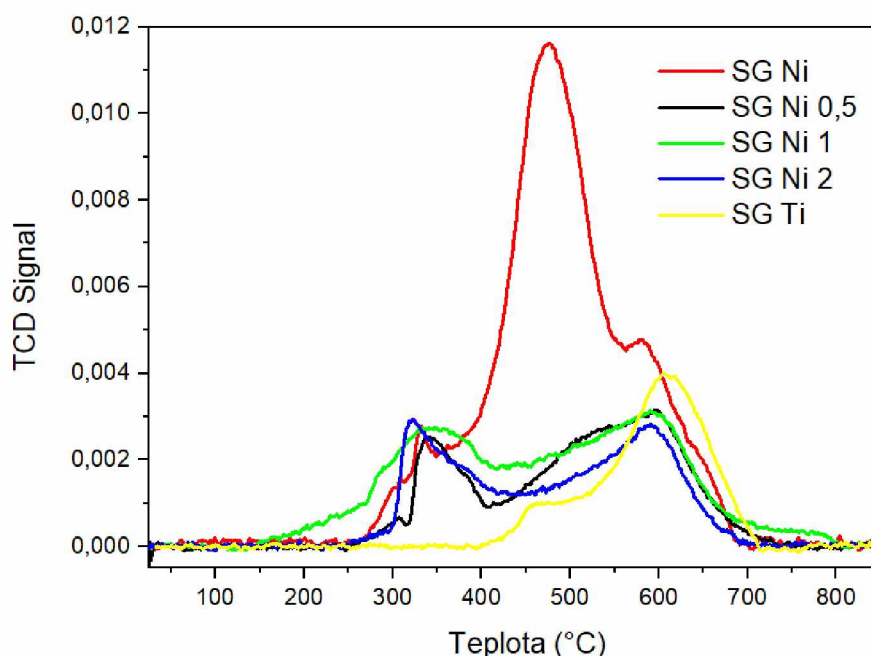
Obrázek 10: TPR profily vzorků P25

Obrázek 10 ukazuje, že čistý P25 má v teplotním rozmezí 550–670 °C redukční pík malé intenzity. Jedná se nejspíš o redukci zbytků prekurzorů při syntéze materiálu nebo zbylých nečistot. U vzorku Ni_P25 v oblasti teplot 325–600 °C se nachází široký a intenzivní redukční pík, který patří redukci částic NiO. Z toho vyplývá, že částice NiO jsou dobře dispergované a mají silnou vazbu na oxid titaničitý. Vzorek Ni_P25_0,5 v teplotní oblasti 210–400 °C vykazuje maximální intenzitu píku při 220 °C, což značí, že zbylé částice NiO u tohoto vzorku tvoří separované shluky a nemají tak velkou vazbu na P25, množství částic NiO se snížilo a druhý výrazný pík je při 350 °C, který značí výskyt dalších částic, které se mohou lišit chemickou strukturou nebo mají pevnější vazbu na P25. Taktéž vzorek Ni_P25_1 vykazuje podobné vlastnosti, s tím rozdílem, že má maximální intenzitu píku při 350 °C a druhý intenzivní pík má stejně jako Ni_P25_0,5 při 220 °C. Při nejnižší teplotě 190 °C má maximální intenzitu píku vzorek Ni_P25_2, který ze všech redukováných vzorků impregnovaných na matici P25 vykazuje nejnižší výtěžek při fotokatalýze. Pravděpodobně tento pík může patřit redukci Ni₂O₃ na NiO [20]. Druhý méně intenzivní pík má při teplotě 350 °C stejně jako ostatní redukované vzorky.



Obrázek 11: TPR profily vzorků SG imp

Na Obrázku 11 jsou TPR profily skupiny vzorků, které vznikly použitím impregnace prekurzorem niklu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na oxid titaničitý vyrobený sol-gel metodou popsanou v kapitole 2.2.2. SG_Ti vzorek znázorňuje čistý, sol-gel metodou syntetizovaný vzorek. Jeho redukční profil obsahuje pík v teplotní oblasti od 450 °C do 700 °C. Největší intenzitu má při teplotě 625 °C. S největší pravděpodobností se při teplotě 625 °C jedná o redukci zbytků prekurzorů a dalších látek ze syntézy. Vzorek SG_Ni_imp vykazuje v oblasti teplot 300-700 °C široký redukční pík, Nejintenzivnější je pík při teplotě 475 °C, který naznačuje výskyt dobře dispergovaných částic NiO, které mají pevnou vazbu se syntetizovaným sol-gelem. Vzorek SG_Ni_imp_0,5 vykazuje největší intenzitu píku při teplotě 540 °C, který může znamenat zbytky prekurzorů nebo jiný druh částic niklu. Druhý intenzivní pík u vzorku SG_Ni_imp_0,5 je při 290 °C, ten značí redukci částic NiO, které mají menší sílu vazby na matici než v případě SG_Ni_imp, protože byl již půl hodinu redukován. Dalším v pořadí je vzorek SG_Ni_imp_1, který má nejintenzivnější signál detektoru při teplotě 610 °C, který přirovnávám k redukci prekurzorů při syntéze vzorku. Druhý pík se nachází při teplotě 320 °C. SG_Ni_imp_2 vykazuje dva stejně intenzivní píky, jeden při teplotě 320 °C, druhý při teplotě 580 °C. první zmíněný pík patří částicím NiO, druhý zmíněný pík patří prekurzorům ze syntézy.



Obrázek 12: TPR profily vzorků SG Ni

Skupina vzorků syntetizovaná sol-gel metodou byla také podrobena TPR, která jsou uvedena na Obrázku 12. Lze vidět, že vzorek SG_Ni_1 vykazoval neobvykle intenzivní redukční pík při teplotě 310 °C, a druhý při teplotě 600 °C, tím se přiblížil intenzitě druhého píku vzorku SG_Ni. První a nejintenzivnější redukční pík vzorku SG_Ni byl zaznamenán při teplotě 580 °C, takto intenzivní redukční pík při takto vysoké teplotě naznačuje dobře dispergované částice NiO. Třetí pík je při teplotě 350 °C, což naznačuje výskyt částic s nižší vazebnou silou k matrici. Vzorek SG_Ni_0,5 má nejintenzivnější redukční pík při teplotě 600 °C, druhý pík je při teplotě 350 °C, který odpovídá částicím, které mají menší vazebnou sílu k TiO₂. SG_Ni_2 má nejintenzivnější pík při teplotě 350 °C, pravděpodobně ze stejných důvodu jako předchozí vzorky v této skupině.

3.2 Stanovení fotokatalytické aktivity NiO-Ni-TiO₂

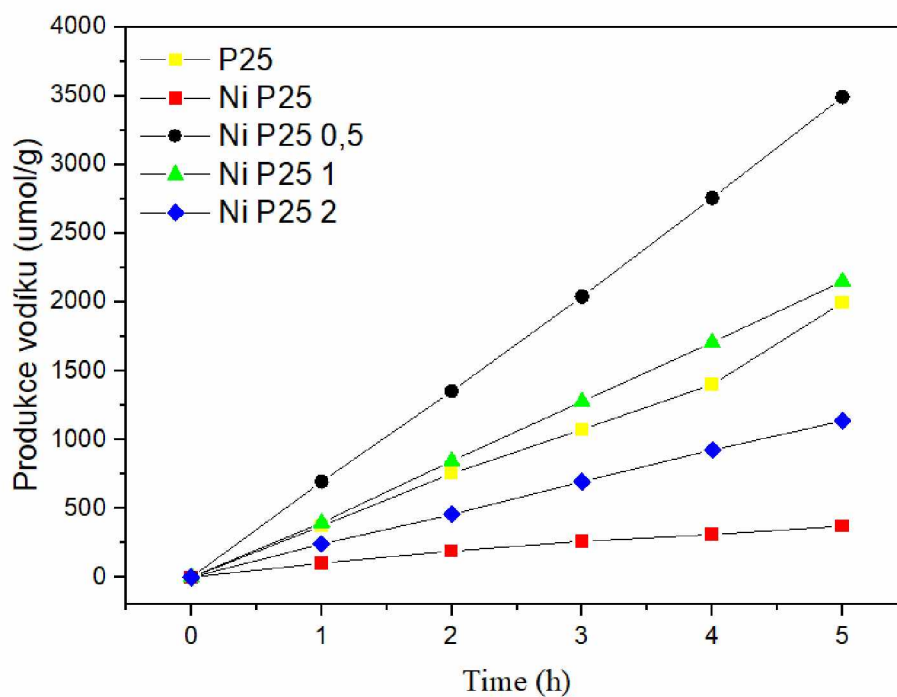
Pro stanovení fotokatalytické aktivity byly jednotlivé vzorky proměřeny nejméně dvakrát a pro větší přehlednost byly vytvořeny tabulky a grafy, které porovnávají jednotlivé skupiny fotokatalyzátorů. Porovnání fotokatalytické aktivity proběhlo na základě množství vytvořeného vodíku rozkladem vodného roztoku metanolu o 50 obj%.

V Tabulce 3 jsou uvedeny výsledky pro vzorky matrice P25 dopované niklem i samotná P25. Vzorky byly kalcinovány při 450 °C a při této teplotě byli i redukovány. Samotný komerčně prodávaný P25 funguje jako dobrý i stabilní fotokatalyzátor s ucházejícím výtěžkem vodíku a to 1995 $\mu\text{mol/g}$. Zato po impregnaci niklem, jak lze pozorovat u vzorku Ni_P25 vidíme prudký pokles fotokatalytické aktivity na pouhých 372 $\mu\text{mol/g}$. Vzorek Ni_P25_0,5, který byl podroben půl hodinové redukci, má 1,5krát větší fotokatalytický výtěžek než čistý P25 a to 3491 $\mu\text{mol/g}$. Tento výtěžek je zároveň nejvyšší ze všech zkoumaných fotokatalyzátorů v této bakalářské práci. S delší dobou redukce začal výtěžek klesat, u Ni_P25_1 to bylo 2151 $\mu\text{mol/g}$ a po 2 hodinách redukce u vzorku Ni_P25_2 klesla konečná produkce na 1136 $\mu\text{mol/g}$.

Tabulka 3: Výtěžky vodíku během 5 hodin při použití P25

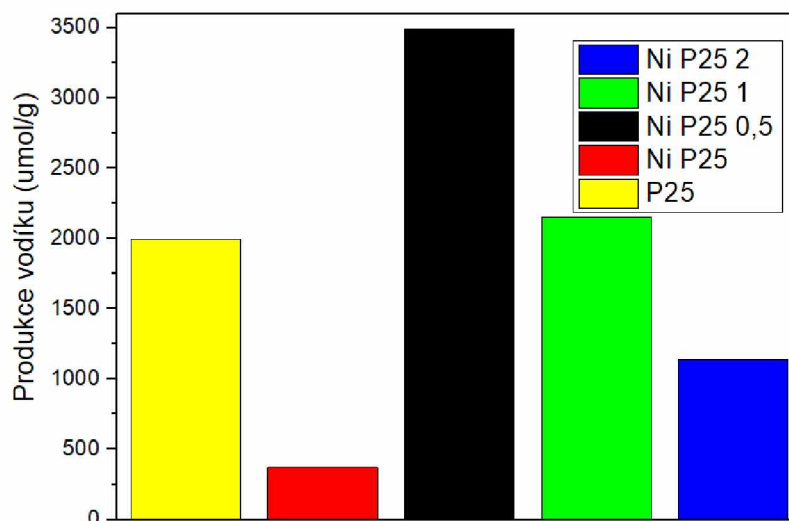
Vzorek	1 h	2 h	3 h	4 h	Výtěžek H ₂ po 5. hodině ($\mu\text{mol/g}$)
P25	373	754	1074	1402	1995
Ni_P25	102	191	261	310	372
Ni-P25-0,5	695	1353	2041	2757	3491
Ni-P25-1	397	845	1278	1707	2151
Ni-P25_2	241	455	695	925	1136

Obrázek 13 je grafické vyobrazení tabulky 3, což je průběh fotokatalytického rozkladu. Jak lze vidět s vyšší dobou redukce se snižuje i výtěžnost fotokatalyzátoru, tudíž se snižuje fotokatalytická aktivita.



Obrázek 13: Výtěžek vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu v průběhu 5 hodin u vzorků P25

Obrázek 14 zobrazuje konečné výtěžky po 5 hodinách aktivity fotokatalyzátoru.



Obrázek 14: Výtěžek vodíku po 5 hodinách fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu u vzorků P25

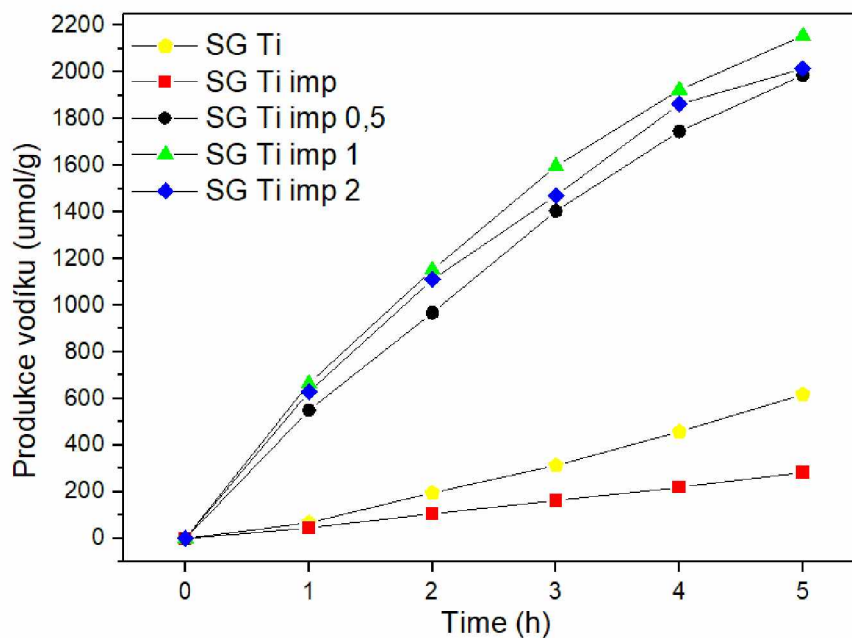
Tabulka 4 zobrazuje postupné výtěžky pro každou hodinu fotokatalýzy ze vzorků, které byly vytvořeny metodou impregnace na sol-gel oxid titaničitý a následně redukovány požadovaný čas. SG_Ti měl po 5 hodinách výtěžek 618 $\mu\text{mol/g}$, v porovnání s komerčním P25

je to skoro až 4krát méně. Impregnační sol-gelu vzniklý vzorek SG_Ni imp vykazoval po 5 hodinách pouhých 283 $\mu\text{mol/g}$. SG_Ni_imp_0,5 nesplnil očekávání a s výtěžkem 1986 $\mu\text{mol/g}$ je třetí nejhorší z pohledu fotoaktivity z této skupiny vzorků. U SG_Ni_imp_1 výtěžek vzrostl na 2155 $\mu\text{mol/g}$, což vedlo očekávání vzrůstu výtěžnosti s delší dobou redukce, ale u vzorku SG_Ni_imp_2 opět poklesl na 2015 $\mu\text{mol/g}$.

Tabulka 4: Výtěžky vodíku během 5 hodin při použití SG imp

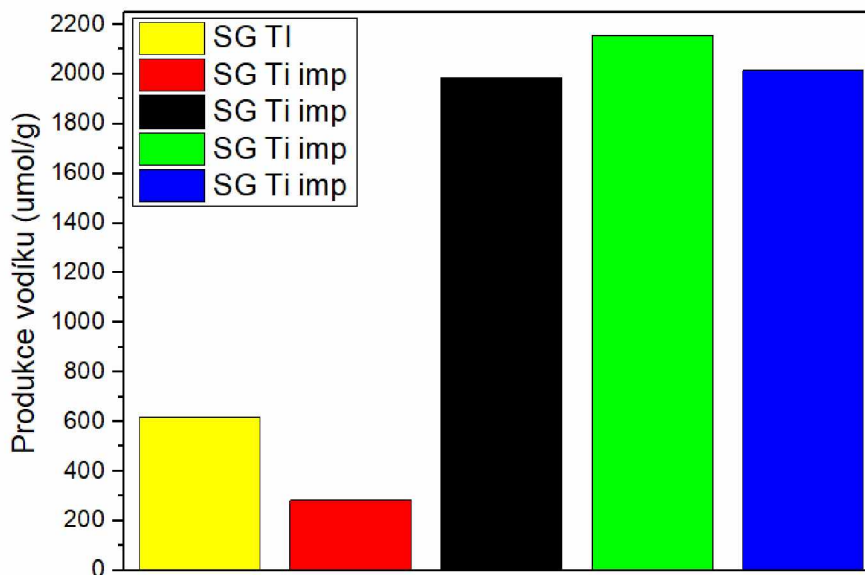
Vzorek	1h	2h	3h	4h	Výtěžek H ₂ po 5. hodině ($\mu\text{mol/g}$)
SG_TI	68	196	313	458	618
SG_Ni_imp	46	106	163	220	283
SG_Ni_imp_0,5	550	968	1404	1746	1986
SG_Ni_imp_1	665	1152	1596	1923	2155
SG_Ni_imp_2	629	1110	1470	1862	2015

Obrázek 15 je grafickým znázorněním Tabulky 4, všech 5 vzorků v průběhu 5 hodin měření.



Obrázek 15: Výtěžek vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu v průběhu 5 hodin u vzorků SG imp

Obrázek 16 finální výtěžky fotokatalyzátoru po požadovaných 5 hodinách měření.



Obrázek 16: Výtěžek vodíku po 5 hodinách fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu u vzorků SG imp

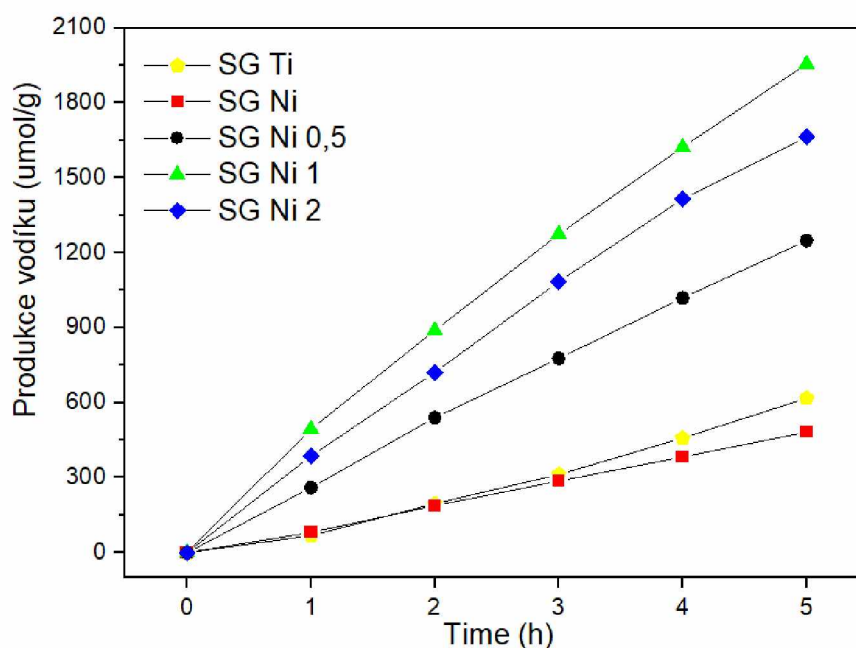
V Tabulce 5 jsou uvedeny fotokatalytické výtěžky pro každou hodinu měření vzorků vyrobené metodou sol-gel. Pro srovnání je zde uveden i vzorek SG_Ti, který má výtěžnost po 5 hodinách 618 $\mu\text{mol/g}$. Zato vzorek SG_Ni má 482 $\mu\text{mol/g}$, což opět potvrzuje, že

neredukované vzorky snižují fotokatalytickou aktivitu, a to i v případě syntetizování metodou sol-gel. Bohužel půl hodinová redukce opět nepřinesla očekávané výsledky po vzoru skupiny P25. Vzorek SG_Ni_0,5 vyprodukoval po 5 hodinách fotokatalýzy 1249 $\mu\text{mol/g}$, zato vzorek SG_Ni_1 vyprodukoval skoro o 700 μmol více. Bohužel po 2 hodinách redukce u vzorku SG_Ni_2 zase výtěžek klesl na 1663 $\mu\text{mol/g}$

Tabulka 5: výtěžky vodíku během 5 hodin při použití SG Ni

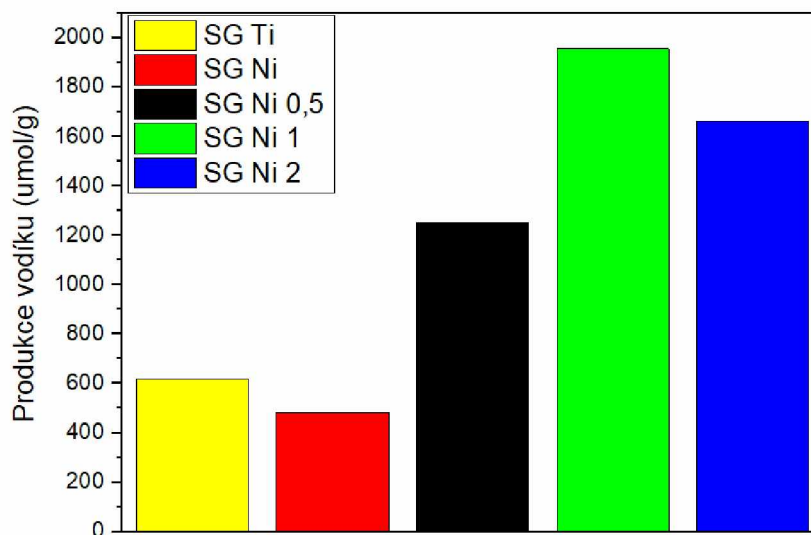
Vzorek	1 h	2 h	3 h	4 h	Výtěžek H ₂ po 5. hodině ($\mu\text{mol/g}$)
SG_Ti	68	196	313	458	618
SG_Ni	81	188	286	383	482
SG_Ni_0,5	260	540	777	1019	1249
SG_Ni_1	494	889	1274	1622	1955
SG_Ni_2	387	721	1084	1415	1663

Obrázek 17 je grafické vyobrazení tabulky 5 to jest všech pěti vzorků této skupiny a jejich výtěžnost v průběhu měřených 5 hodin fotokatalýzy.



Obrázek 17: Výtěžek vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu v průběhu 5 hodin u vzorků SG Ni

Obrázek 18 zobrazuje finální výtěžky fotokatalyzátoru po požadovaných 5 hodinách měření.



Obrázek 18: Výtěžek vodíku po 5 hodinách fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu u vzorků SG Ni

3.3 Shrnutí

Díky Ramanově spektroskopii bylo zjištěno, že se nemění fázové složení TiO_2 vlivem žádné tepelné úpravy, což bylo potvrzeno i pomocí XRD. Polohy maxim pásů indikuje největší obsah defektu a kyslíkových vakancí u vzorků po půl hodinových redukcích ve všech sériích.

Měření pomocí XRD potvrzuje, že neproběhla žádná změna ve fázovém složení TiO_2 ani u vzorků redukováných 2 hodiny při $450\text{ }^\circ\text{C}$. Difrakční linie NiO ani Ni nebyly potvrzeny nebo byly na hranici detekce metody, což indikuje přítomnost dobře dispergovaných částic na povrchu TiO_2 .

Měření pomocí TPR ukázalo, že povrchové částice a komplexy niklu jsou různou silou vázány na TiO_2 . Po redukcí přešlo asi 80 % na formu kovového Ni a zbylý NiO zůstal slabě vázán na povrch TiO_2 . U P25 bylo naměřeno více typů oxidických komplexů, což bylo pravděpodobně způsobeno přítomností dvou různých modifikací TiO_2 (anatasovou a rutilovou).

Zkoumání fotokatalytické aktivity na modelové reakci ukázalo, že po dopování oxidem nikelnatým byla fotokatalytická aktivita snížena. Po následné redukcí se fotokatalytická aktivita zvýšila. U série SG imp byla fotokatalytická aktivita skoro konstantní. U série SG byl nejvíce fotokatalyticky aktivní vzorek redukováný po dobu 1 hodiny. Po dvouhodinové redukcí jeho aktivita opět začala klesat. Nejlépe ze všech měření vyšla série vzorku impregnovaných na komerční P25, kdy po půl hodinové redukcí bylo dosaženo nejvyšší fotokatalytické aktivity.

Takto vysoká aktivita je přisuzována přítomnosti většího počtu typů NiO komplexů s různou vazbou na TiO₂ vzhledem k fázovému složení TiO₂ (anatas i rutil).

4. ZÁVĚR

V rámci mé bakalářské práce byly připraveny niklem dopované fotokatalyzátory na bázi TiO_2 . Pro přípravu fotokatalyzátorů o 1 hm% byly použity 3 metody: impregnace na komerční P25, sol-gel syntéza a impregnace na mnou připravených sol-gel TiO_2 . Všechny fotokatalyzátory byly kalcinovány při teplotě 450 °C. Takto vytvořené fotokatalyzátory byly následně redukovány vodíkem při 450 °C. Každá skupina má vzorek redukovaný 0,5 hodiny, 1 hodinu a 2 hodiny. U takto připravených fotokatalyzátorů byly následně zkoumány vybrané vlastnosti materiálů a následně fotokatalytická aktivita pomocí fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu.

Nejdřív byly studovány pomocí Ramanovy spektroskopie a rentgenové dispergační analýzy strukturální vlastnosti. Bylo zjištěno, že komerční P25 se skládá ze dvou modifikací oxidu titaničitého, a to z rutilu a anatasu. Vzorky, které se syntetizovaly pomocí sol-gel metody nebo impregnací na sol-gel měly jen jednu modifikaci a to anatasovou. Výsledky obou těchto charakterizačních metod potvrdily, že strukturální vlastnosti TiO_2 zůstaly nezměněny a to ani vlivem redukce studovaných materiálů. Naopak TPR profily studovaných fotokatalyzátorů poukázaly na heterogenitu částic niklu. Jednotlivé vzorky se lišily v závislosti na typu matrice a době redukce především silou interakce mezi TiO_2 a NiO .

Následně byla fotokatalytická aktivita všech připravených fotokatalyzátorů proměřena na modelové reakci rozkladu vodného roztoku metanolu. Bylo zjištěno, že pouhé dopování oxidu titaničitého NiO snížilo jeho fotokatalytickou aktivitu. U čistého P25 to bylo snížení z 1995 $\mu\text{mol/g}$ na 372 $\mu\text{mol/g}$ u P25 impregnovaného. Až jeho následná redukce zvýšila fotokatalytickou aktivitu v modelové reakci. U Ni_P25_0,5 se zvýšila aktivita až na 3491 $\mu\text{mol/g}$. Bohužel takový skok už se nepodařil realizovat u zbylých skupin vzorků. Další redukcí skupiny P25 se snižovala fotokatalytická aktivita. Sol-gel metodou a impregnací na sol-gel se nedosáhlo vyšších výtěžků než u P25. Potvrdila se u nich stejná myšlenka jako u P25, pouze dopované materiály vykazovaly nejnižší fotokatalytickou aktivitu. Nejvyšší fotokatalytickou aktivitu vykazovaly hodinu redukované vzorky těchto skupin.

Závěrem lze shrnout že se mi podařilo připravit heterostrukturální NiO-Ni-TiO_2 materiály prostřednictvím jednoduchých metod jako je impregnace nebo sol-gel metoda a následnou jen půlhodinovou redukcí ve vodíku při 450 °C, což je ve srovnání s literaturou jednodušší a méně ekonomicky náročnější metoda přípravy.

Pro další pokračování ve zkoumání a porozumění problematice nanokompozitu NiO-Ni-TiO₂ a jejich využití ve výrobě vodíku, při fotokatalytickém rozkladu metanolových roztoků bych zvolil vyšší koncentrace dopovaného niklu maximálně však do 5 % a teploty redukce. Takto připravené vzorky bych dále prozkoumal pomocí dalších charakterizačních technik.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] titanium dioxide | Description & Uses | Britannica, (n.d.). <https://www.britannica.com/science/titanium-dioxide> (accessed June 21, 2022).
- [2] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J Mater Sci.* 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [3] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chin. Sci. Bull.* 56 (2011) 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>.
- [4] A.M. Smith, S. Nie, Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 190–200. <https://doi.org/10.1021/ar9001069>.
- [5] M. Bonomo, Synthesis and characterization of NiO nanostructures: a review, *J Nanopart Res.* 20 (2018) 222. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4327-y>.
- [6] nickel | Definition, Properties, Symbol, Uses, & Facts | Britannica, (n.d.). <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element> (accessed June 21, 2022).
- [7] F. Huang, A. Yan, H. Zhao, Influences of doping on photocatalytic properties of TiO₂ photocatalyst., in: *Semiconductor Photocatalysis: Materials, Mechanisms and Applications*, 2016th ed., n.d.
- [8] X. Ren, P. Gao, X. Kong, R. Jiang, P. Yang, Y. Chen, Q. Chi, B. Li, NiO/Ni/TiO₂ nanocables with Schottky/p-n heterojunctions and the improved photocatalytic performance in water splitting under visible light, *Journal of Colloid and Interface Science.* 530 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.071>.
- [9] Q. Zhu, N. Liu, N. Zhang, Y. Song, M.S. Stanislaus, C. Zhao, Y. Yang, Efficient photocatalytic removal of RhB, MO and MB dyes by optimized Ni/NiO/TiO₂ composite thin films under solar light irradiation, *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 6 (2018) 2724–2732. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.017>.
- [10] Z.L. Wang, Triboelectric Nanogenerator (TENG)—Sparking an Energy and Sensor Revolution, *Advanced Energy Materials.* 10 (2020) 2000137. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000137>.
- [11] A.M. Padhan, S. Hajra, J. Kumar, M. Sahu, S. Nayak, H. Khanbareh, H.J. Kim, P. Alagarsamy, NiO–Ti nanocomposites for contact electrification and energy harvesting:

experimental and DFT+ U studies, *Sustainable Energy Fuels*. 6 (2022) 2439–2448. <https://doi.org/10.1039/D2SE00246A>.

[12] I. Metcalfe, R. Baker, Temperature programmed techniques in catalysis: study of fuel cell anodes, *Surface Engineering*. 10 (1994) 220–224.

[13] D.A.M. Monti, A. Baiker, Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters, *Journal of Catalysis*. 83 (1983) 323–335. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90058-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90058-1).

[14] G.S. Bumbrah, R.M. Sharma, Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse, *Egyptian Journal of Forensic Sciences*. 6 (2016) 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>.

[15] A. Ali, Y.W. Chiang, R.M. Santos, X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions, *Minerals*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/min12020205>.

[16] H. Stanjek, W. Häusler, Basics of X-ray Diffraction, *Hyperfine Interactions*. 154 (2004) 107–119. <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38>.

[17] P. Čičmanec, M. Hájek, H. Drobná, Fyzikální chemie pro bakalářské studium, Univerzita Pardubice, 2016.

[18] S. Buddee, C. Suwanchawalit, S. Wongnawa, Nickel doped nanorod titanium dioxide photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic performance, *Dig J Nanomater Biostruct*. 12 (2017) 829–839.

[19] K. Kočí, I. Troppová, M. Edelmannová, J. Starostka, L. Matějová, J. Lang, M. Reli, H. Drobná, A. Rokicińska, P. Kuśtrowski, L. Čapek, Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials, *Environmental Science and Pollution Research*. 25 (2018) 34818–34825. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0460-x>.

[20] I. Petrik, G. Krylova, O. Kelyp, L. Lutsenko, N. Smirnova, L. Oleksenko, XPS and TPR study of sol-gel derived M/TiO₂ powders (M= Co, Cu, Mn, Ni), *Хімія, Фізика Та Технологія Поверхні*. (2015) 179–189.