

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv způsobu přípravy a prekursoru NiO na fyzikálně chemické vlastnosti
Ni-NiO-TiO₂ materiálů

Lukáš Záveský

Bakalářská práce

2022

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lukáš Záveský**
Osobní číslo: **C19431**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Vliv způsobu přípravy a prekurzoru NiO na fyzikálně chemické vlastnosti Ni-NiO-TiO₂ materiálů**
Téma práce anglicky: **Influence of preparation method and precursor of NiO on physico-chemical properties of Ni-NiO-TiO₂ materials**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma příprava Ni-NiO-TiO₂ materiálů.
2. Připravte NiO-TiO₂ a Ni-NiO-TiO₂ materiály za použití různých metod přípravy a různých chemických zdrojů niklu.
3. Proměřte strukturální vlastnosti připravených materiálů prostřednictvím vybraných charakterizačních metod.
4. Proměřte fotokatalytickou aktivitu připravených NiO-TiO₂ a 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:

Tuto práci 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., autorský zákon, 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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a to prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28. 6. 2022

Lukáš Záveský

Poděkování

Rád bych tímto způsobem poděkoval vedoucí mé bakalářské práce Ing. Heleně Drobné, Ph.D., za vedení, cenné rady, vstřícný přístup, trpělivost a pomoc při sepisování této práce. Rovněž bych rád touto cestou poděkoval Ing. Vendule Meinhardové a Ing. Ladě Dubnové za pomoc nejen při měření, ale i při zpracování získaných dat. V neposlední řadě děkuji i své rodině, která mě v průběhu celého studia podporovala.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá fotokatalyzátory na bázi TiO_2 dopované niklem za použití dvou různých prekurzorů. Materiály byly připraveny metodami mechanického smíchání a impregnace, které jsou popsány v první části bakalářské práce. Všechny získané fotokatalyzátory obsahovaly shodně 1 hm. % kovu. U připravených fotokatalyzátorů byly použity metody rentgenové difrakční analýzy (XRD), Ramanovy spektroskopie, difusně reflexní spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti (UV/VIS) a tepelně programované redukce (TPR) za účelem dosažení informací o strukturních, elektronových a optických vlastnostech materiálu. V neposlední řadě byla testována samotná fotokatalytická aktivita připravených materiálů za pomoci modelové rozkladné reakce vodného roztoku metanolu v poměru 50:50 za působení ultrafialového záření.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotokatalýza, fotokatalyzátor, TiO_2 , NiO-TiO_2 , syntéza fotokatalyzátoru, fotokatalytický rozklad vodného roztoku metanolu

TITLE

Influence of preparation method and precursor of NiO on physico-chemical properties of Ni-NiO-TiO₂ materials.

ANNOTATION

This bachelor thesis deals with nickel-doped TiO₂-based photocatalysts prepared using two different precursors. The materials were prepared by the mechanical mixing and impregnation method described in the first part of the bachelor thesis. All the obtained matrices contained identically 1 wt.% of metal. For the prepared photocatalysts, X-ray diffraction analysis (XRD), Raman spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet and visible region (UV/VIS) and temperature programmed reduction (TPR) were used to obtain information about the structural, electronic and optical properties of the materials. Finally, the actual photocatalytic activity of the prepared materials were tested using a model decomposition reaction of a 50:50 aqueous methanol solution under UV irradiation.

KEYWORDS

Photocatalysis, photocatalyst, TiO₂, NiO-TiO₂, photocatalyst synthesis, photocatalytic decomposition of aqueous methanol solution

OBSAH

Úvod	13
1. Teoretická část.....	14
1.1. Fotokatalýza	14
1.1.1. Princip fotokatalýzy.....	14
1.1.2. Vlastnosti fotokatalyzátorů a prostředí reakce	15
1.2. Způsoby přípravy NiO-TiO ₂	18
1.2.1. Mechanické smíchání (MS).....	18
1.2.2. Metoda sol-gel (SG)	18
1.2.3. Impregnační metoda (IMP)	22
1.3. Metody používané k popisu vlastností fotokatalyzátoru NiO-TiO ₂	23
1.3.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)	23
1.3.2. Ramanova spektroskopie	24
1.3.3. Difúzně reflexní UV-VIS spektroskopie.....	25
1.3.4. Teplotně programovaná redukce (TPR)	26
2. Experimentální část.....	28
2.1. Příprava čistého TiO ₂	28
2.2. Příprava vzorků NiO-TiO ₂	28
2.2.1. Příprava za použití metody mechanického smíchání.....	28
2.2.2. Příprava za použití impregnační metody.....	29
2.3. Operace následného zpracování materiálů	29
2.3.1. Granulace	29
2.3.2. Redukce	29
2.4. Seznam připravených materiálů.....	30
2.5. Charakterizace NiO-TiO ₂ fotokatalyzátorů.....	30
2.5.1. Rentgenová difrakční analýza.....	30
2.5.2. Ramanova spektroskopie	31
2.5.3. Difúzně reflexní UV-VIS spektroskopie.....	31
2.5.4. Teplotně programovaná redukce (TPR)	31
2.5.5. Stanovení fotokatalytické aktivity Ni-TiO ₂	32
3. Výsledky a diskuze	33
3.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	33
3.2. Ramanova spektroskopie.....	35
3.3. Difúzně reflexní UV-VIS spektroskopie	36
3.4. Teplotně programovaná redukce	39
3.5. Stanovení fotokatalytické aktivity Ni-TiO ₂	41

Shrnutí.....	44
Závěr.....	45
Seznam použité literatury	47

Seznam obrázků

Obrázek 1: Názorné schéma fotokatalýzy na polovodiči [6]	15
Obrázek 2: Polohy a šířky zakázaných pásů energií u vybraných polovodičů [14]	16
Obrázek 3: Krystalická struktura TiO_2 : (a) anatás, (b) rutil, (c) brookit [15]	17
Obrázek 4: Obecné schéma přípravy materiálů metodou sol-gel z alkoxidů [20]	19
Obrázek 5: Obecné schéma přípravy materiálů metodou sol-gel ze stabilizovaných solů [20]	20
Obrázek 6: Obecné schéma přípravy materiálu metodou sol-gel [21]	22
Obrázek 7: XRD difraktogramy TiO_2 a Ni-TiO_2 fotokatalyzátorů připraveny mechanickým smícháním z NiO a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru	34
Obrázek 8: XRD difraktogramy TiO_2 a Ni-TiO_2 fotokatalyzátorů připraveny impregnací z NiO prekurzoru	34
Obrázek 9: Ramanova spektra Ni-TiO_2 připraveny mechanickým smícháním z NiO a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru	35
Obrázek 10: Závislost Kubelka-Munk funkce na energii u TiO_2 a fotokatalyzátorů připravených mechanickým smícháním (MS) a impregnací (IMP) z NiO prekurzoru	36
Obrázek 11: Závislost $(F(R)h\nu)^{1/2}$ na energii absorbovaného záření potřebné k odečtu šíře zakázaného pásu energií fotokatalyzátorů připravených mechanickým smícháním (MS) a impregnací (IMP) z NiO prekurzoru	37
Obrázek 12: Závislost Kubelka-Munk funkce na energii u TiO_2 a fotokatalyzátorů připravených mechanickým smícháním (MS) a impregnací (IMP) z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru	37
Obrázek 13: Závislost $(F(R)h\nu)^{1/2}$ na energii absorbovaného záření potřebné k odečtu šíře zakázaného pásu energií fotokatalyzátorů připravených mechanickým smícháním (MS) a impregnací (IMP) z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru	38
Obrázek 14: TPR profily TiO_2 a Ni-TiO_2 fotokatalyzátorů připraveny pomocí MS a IMP metody z NiO prekurzoru	40
Obrázek 15: TPR profily TiO_2 a Ni-TiO_2 fotokatalyzátorů připraveny pomocí MS a IMP metody z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru	40
Obrázek 16: Závislost výtěžku na čase při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu za použití TiO_2 a Ni-TiO_2 fotokatalyzátorů připraveny MS a IMP metodou z NiO prekurzoru	41
Obrázek 17: Závislost výtěžku na čase při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu za použití TiO_2 a Ni-TiO_2 fotokatalyzátorů připraveny MS a IMP metodou z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru	42
Obrázek 18: Porovnání výtěžků H_2 po 5 hodinách reakce za použití TiO_2 a fotokatalyzátorů připravených MS a IMP metodou z NiO prekurzoru	42
Obrázek 19: Porovnání výtěžků H_2 po 5 hodinách reakce za použití TiO_2 a fotokatalyzátorů připravených MS a IMP metodou z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru	43

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Přehled vzorků připravených metodou mechanického smíchání</i>	<i>30</i>
<i>Tabulka 2: Přehled vzorků připravených metodou impregnace</i>	<i>30</i>
<i>Tabulka 3: Přehled šíří zakázaných pásů energií jednotlivých vzorků určených prostřednictvím Tauovy metody</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 4: Souhrn všech připravených fotokatalyzátorů a jejich výsledný výtěžek vodíku v $\mu\text{mol/g}$ po 5 hodinách reakce.....</i>	<i>43</i>

Seznam zkratk a symbolů

BG	zakázaný pás
CB	vodivostní pás
VB	valenční pás
atm	atmosféra (1atm = 101325 Pa)
c	rychlost světla ve vakuu ($3 \cdot 10^8$ m/s)
d	vzdálenost krystalových rovin
e ⁻	elektron (záporně nabitá částice)
eV	elektronvolt ($1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ J)
h	Planckova konstanta ($4,1356 \cdot 10^{-15}$ eV.s)
h ⁺	díra (kladně nabitá částice)
λ	vlnová délka
TiO ₂	oxid titaničitý
RTG	rentgenové záření
TPR	teplotně programovaná redukce
UV	ultrafialové záření
UV-VIS	oblast ultrafialového a viditelného záření
VB	valenční pás
XRD	rentgenová difrakční analýza

Úvod

Fotokatalyzátory na bázi TiO_2 se v dnešní době prezentují širokou škálou uplatnění, jejich potenciál však nebyl doposud plně odhalen. Možnou cestou, jak docílit ještě lepších vlastností, se jeví jejich dopování nejrůznějšími kovy. Je tedy možné, že se v budoucnu za pomoci modifikovaných TiO_2 fotokatalyzátorů budou vyrábět alternativní zdroje energie (jako je například vodík), čistit odpadní vody, nebo budou napomáhat v medicíně v boji proti rakovině.

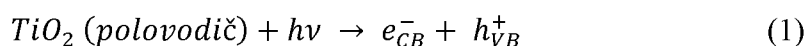
Cílem této bakalářské práce je přispět k pochopení pochodů probíhajících v připravených fotokatalyzátorech na bázi Ni-TiO_2 a zároveň porovnat různé materiály, použité k fotokatalytickým reakcím, z pohledu jejich vlastností. U připravených fotokatalyzátorů byly sledovány zejména texturní a strukturní vlastnosti, studované XRD analýzou a Ramanovou spektroskopií, dále optické vlastnosti, studované difuzně reflexní UV/VIS spektroskopií a na závěr redukční schopnosti zjištěné pomocí teplotně programované redukce za použití vodíku. Na závěr byla testována i fotokatalytická aktivita připravených materiálů, která se prováděla na modelové reakci fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu.

1. Teoretická část

1.1. Fotokatalýza

1.1.1. Princip fotokatalýzy

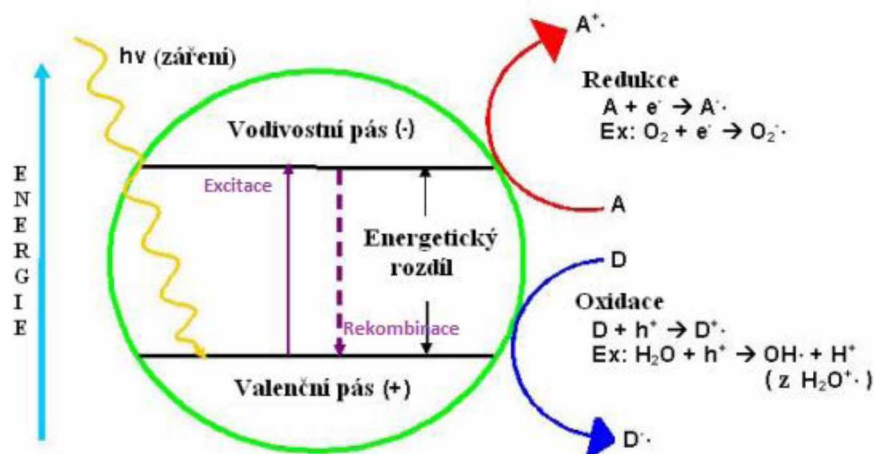
Fotokatalýza je rozkladný proces za pomoci záření a použití fotokatalyzátoru, který je charakterem polovodič a jeho strukturu lze tedy popsat pomocí pásového modelu pevných látek (obrázek 1). U polovodičů je energeticky nejvyšší pás, který je za nízkých teplot ještě obsazen elektrony, nazýván jako valenční pás (Valence Band – VB). Naopak pás nejnižších povolených hodnot energií, která však v základním stavu neobsahuje elektrony, je pás vodivostní (Conduction Band – CB). Tyto dvě hladiny jsou od sebe odděleny energetickou bariérou, tak zvaným zakázaným pásem (Band Gap – BG). Má-li polovodičem procházet elektrický proud, je nezbytné elektrony vybudit do vodivostního pásu. Tento proces překonání zakázaného pásu a vybuzení elektronu až do pásu vodivostního se nazývá excitace, ke které dochází jen v případě, dodáme-li elektronu dostatečné množství energie, odpovídající minimální šířce BG. U polovodičů je tato šířka nejčastěji 1,5 – 4 eV. Tuto energii elektrony mohou získat např. absorpcí fotonů z ultrafialové a viditelné oblasti záření. Dojde-li k excitaci elektronu (e^-) do CB, zanechá po sobě kladně nabitou díru (h^+) (rovnice 1).



Díry vzniklé tímto procesem jsou kladně nabitě a mají silné oxidační vlastnosti, kdežto elektrony v CB mají charakter redukční. Z toho je zřejmé, že fotokatalyzátor je schopný oxidovat organické molekuly, či reagovat s vodou za vzniku hydroxylových radikálu (rovnice 2), nebo naopak redukovat rozpuštěný kyslík za vzniku superoxidových iontů (rovnice 3) [1,2,3].



Tyto uvolněné radikály mohou být součástí rozkladných reakcí organických sloučenin, jako jsou pesticidy, barviva, či farmaceutické sloučeniny. Konečnými produkty reakcí bývají často oxid uhličitý a voda [4,5].



Obrázek 1: Názorné schéma fotokatalýzy na polovodiči [6]

1.1.2. Vlastnosti fotokatalyzátorů a prostředí reakce

Pro průběh fotokatalytických procesů jsou zásadní jednak: fyzikálně-chemické vlastnosti fotokatalyzátorů, ale také experimentální podmínky a samotné uspořádání fotochemického reaktoru. Mezi nevýznamnější vlastnosti fotokatalyzátorů zařazujeme například vlastnosti optické, elektronové a strukturní. Mezi nejvýznamnější parametry fotochemické reakce patří zejména teplota, tlak a pH [7].

Optické vlastnosti spočívají zejména ve schopnosti fotokatalyzátoru absorbovat energii ve formě záření. Minimální energie záření potřebná k aktivaci materiálu jako fotokatalyzátoru je dána hodnotou šíře pásu zakázaných energií. Pro ideální fotokatalyzátor platí, že by měl mít širší zakázaného pásu takovou, aby bylo možné použít jako excitační zdroj záření z viditelné oblasti spektra (1,5 – 2,5 eV). Pro vyjádření energie se v praxi častěji používá vlnová délka. Pro přepočítání vlnové délky a energie záření vhodné pro zvolený fotokatalyzátor se užívá vzorec 4 [7,8,9].

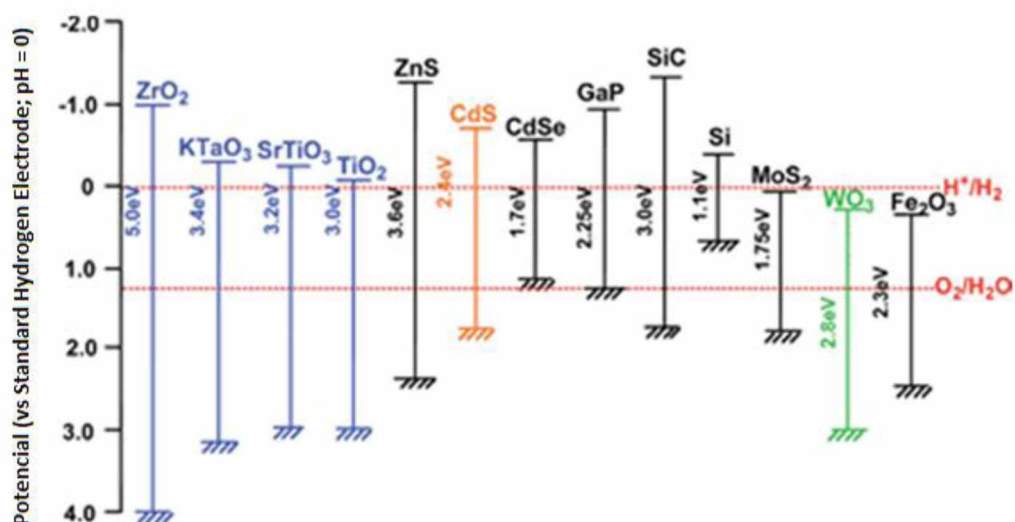
$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\text{energetická šířka zakázaného pásu}} \quad (4)$$

Kde λ = vlnová délka [nm], h = Planckova konstanta [$4,13568 \cdot 10^{-15}$ eV · s], c = rychlost světla ve vakuu [$2,998 \cdot 10^8$ m · s⁻¹]

Pásová struktura polovodiče a obsazenost jednotlivých pásmo elektrony jsou faktory ovlivňující elektronové vlastnosti. Mezi tyto vlastnosti patří účinnost separace elektronů a děr, s tím je spojena i rychlost rekombinace párů elektron-díra [7,10].

Samotná poloha valenčního a vodivostního pásu hraje důležitou roli v průběhu fotokatalytické reakce. Energie spodní hranice vodivostního pásu určuje redukční potenciál excitovaných elektronů. Na druhé straně stojí energie horní hranice valenčního pásu, který udává oxidační potenciál. Na obrázku 2 jsou u vybraných polovodičů uvedeny polohy zakázaných pásů v rámci škály elektrochemických potenciálů. Je důležité, aby redukční potenciál vodivostního pásu byl více negativní, než je redukční potenciál akceptorů elektronů, tedy u redukovaných částic. Naopak valenční pás musí mít více pozitivní hodnotu potenciálu, než je potenciál donorů elektronů, tedy u oxidovaných částic [7].

Takzvaným dopováním materiálu, tedy například zabudováním cizího atomu nebo skupiny atomů do krystalové mřížky, lze optické i elektronové vlastnosti polovodiče ovlivnit [11].

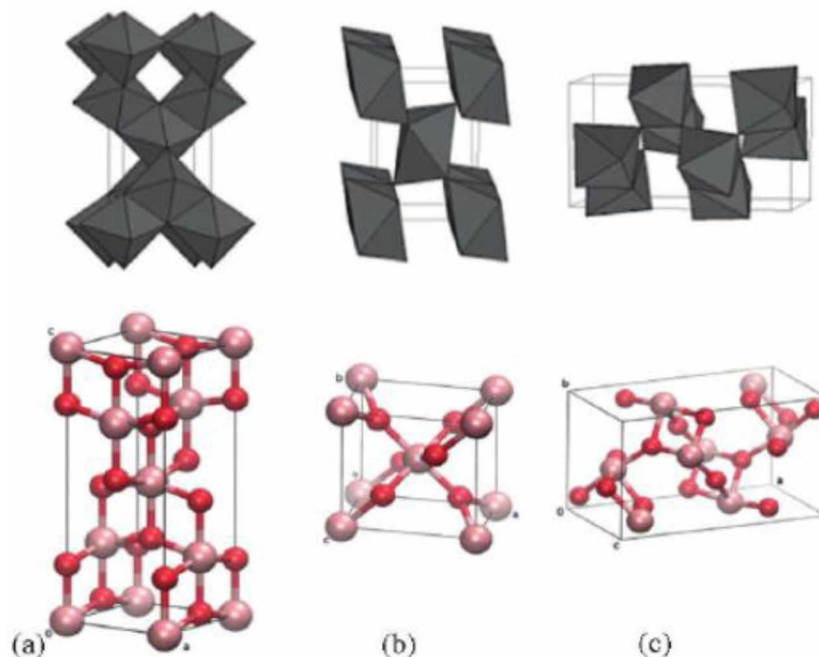


Obrázek 2: Polohy a šířky zakázaných pásů energií u vybraných polovodičů [14]

Jako další faktor ovlivňující fotokatalytickou aktivitu fotokatalyzátoru jsou jeho vlastní strukturní vlastnosti. Mezi tyto ovlivňující faktory patří zejména velikost částic, morfologie a obsah jednotlivých fází. Zásadní je právě velikost daných částic, která má vliv na interakci katalyzátoru s reakčními činidly a s dopadajícím budícím zářením. Zde platí, že čím jsou částice materiálu menší, tím mají větší vnější specifický povrch a tím mohou absorbovat více dopadajícího záření. Díky tomu fotokatalyzátor disponuje větším počtem aktivních míst umožňujících redoxních reakcí a také dochází k rychlejšímu transportu náboje. Optimální velikost částic se podle publikací v odborné literatuře pohybuje mezi 15-20 nm a lze ji ovlivnit způsobem a podmínkami přípravy a formou výsledného materiálu (jedná-li se o prášek, tenký film, vlákna) [7].

Fotokatalytickou aktivitu mohou též ovlivňovat defekty krystalové mřížky fotokatalyzátoru a to jak negativně, tak i pozitivně. Tyto defekty vznikají při syntéze a tepelných úpravách fotokatalyzátoru. To, jakým způsobem a do jaké míry ovlivní fotokatalytický proces, je dáno počtem a umístěním defektů. Defekty mohou být buď na povrchu, nebo v celém jeho objemu. Excitované elektrony a s nimi vytvořené díry podléhají rekombinaci, tedy návrat elektronu do původní hladiny. Tento jev výrazně snižuje fotokatalytickou účinnost. Povrchové defekty slouží jako lapače náboje a absorpční místa, které rekombinaci zpomalují nebo ji zcela zamezují. Naopak tomu je u objemových defektů, které rekombinaci podporují. Nalezení ideálního relativního koncentračního poměru objemových defektů k povrchovým může vést ke zlepšení separace fotogenerovaného náboje a díky tomu zvýšení fotokatalytické účinnosti používaných materiálů [13,14].

V neposlední řadě hraje významnou roli krystalická modifikace materiálu. Různá krystalická struktura má jiné fotokatalytické schopnosti. Na obrázku č. 3 lze vidět tři různé krystalické modifikace TiO_2 [15].



Obrázek 3: Krystalická struktura TiO_2 , : (a) anatas, (b) rutil, (c) brookit [15]

1.2. Způsoby přípravy NiO-TiO₂

Jak již bylo popsáno v předchozích kapitolách, na fotokatalytickou účinnost materiálu má vliv jeho krystalická struktura, velikost částic a velikost specifického povrchu. Tyto vlastnosti se dají ovlivnit volbou vhodného syntézního postupu a syntézních podmínek. Mezi nejčastěji používané metody při přípravě NiO-TiO₂ fotokatalyzátoru patří kupříkladu mechanické smíchání, metoda sol-gel či impregnační metoda. Tyto způsoby syntézy jsou představeny v následujících kapitolách.

1.2.1. Mechanické smíchání (MS)

Nejrychlejší a zároveň nejjednodušší je metoda mechanického smíchání za použití již hotového polovodiče a vhodného prekurzoru. Celá tato směs je podrobena mletí, např. za použití kulového mlýnu, kde se vstupní suroviny mísí s mlecími tělesy, nebo jako v případě realizovaném v rámci této bakalářské práce za použití třecí misky. Pro zajištění požadované homogenity výsledného materiálu je důležité směs důkladně pomlít. Nevýhodou této metody je široká distribuce velikosti částic vzniklého fotokatalyzátoru [16,17].

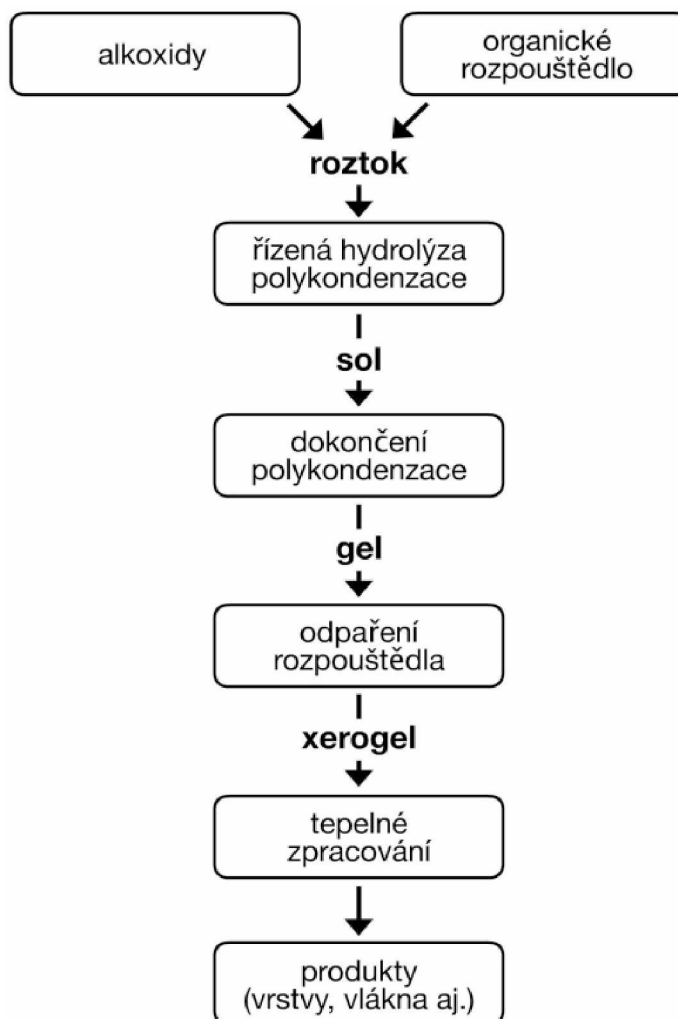
1.2.2. Metoda sol-gel (SG)

Nejběžnějším a nejvyužívanějším způsobem syntézy je v dnešní době metoda sol-gel. Důvodem její popularity je zejména fakt, že umožňuje připravit materiál s vysokou homogenitou, velkým specifickým povrchem a hlavně s vysokou čistotou. Dále je to metoda jednoduchá a nenáročná na reakční podmínky, kdy syntéza probíhá i za nízkých teplot. Na druhou stranu je metoda časově velice náročná. Syntéza může probíhat i několik dnů [18,19].

Podle použité výchozí suroviny lze postupy přípravy rozdělit do dvou velkých skupin:

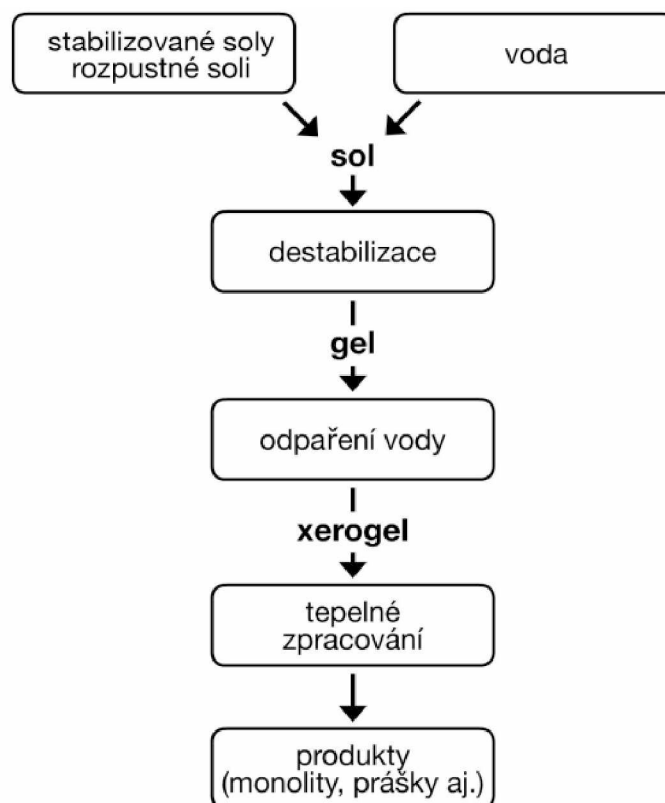
1. Postupy vycházející z alkoksidů: Jedná se o sloučeniny, odvozené od alkoholů, vzniklé náhradou slabě kyselého vodíku, který je obsažen ve vazbě C-O-H, za atom kovu (v našem případě Ti). Primárním krokem této metody je rozpouštění alkoksidů požadovaného prvku v organickém rozpouštědle, tím vzniká pravý roztok. Za přídavku přesného množství vody a kyseliny či zásady, plnící funkci katalyzátoru, je za pomoci řízené hydrolýzy a souběžné polykondenzace vytvořen sol. Po celkovém odpaření rozpouštědla vzniká xerogel, který je

transformován na finální produkt [20]. Na obrázku 4 je znázorněné obecné schéma přípravy materiálů metodou sol-gel z alkoxydů.



Obrázek 4: Obecné schéma přípravy materiálů metodou sol-gel z alkoxydů [20]

2. Postupy využívající stabilizovaných solů: Druhou možností přípravy je za použití stabilizovaných solů. Postupy jsou založeny na předem připraveném vodném roztoku solů příslušného oxidu, do kterého se přidávají další složky ve formě rozpustných solí. Gel vzniká destabilizováním solů. Tato změna se provádí změnou podmínek, především změnou pH. Vzniklý gel je sušením převeden na xerogel, který je převeden tepelným zpracováním na výsledný produkt. Teploty zpracování bývají zpravidla o něco vyšší, než u postupu vycházející z alkoxydů [20]. Obecný postup přípravy materiálů metodou sol-gel ze stabilizovaných solů je popsán na obrázku 5.



Obrázek 5: Obecné schéma přípravy materiálů metodou sol-gel ze stabilizovaných solů [20]

1.2.2.1. Příprava solů

Jedná-li se o přípravu z alkoxydu, je zásadní aby se v prvotní fázi zamezilo přístupu vlhkosti do systému a neřízené hydrolyze alkoxydů. Používá se výhradně bezvodé rozpouštědlo. Až po této fázi se za stálého míchání přidává vypočtené množství vody společně s katalyzátorem až po rozpuštění alkoxydů na pravý roztok. Je nutné si uvědomit, že s prvním přidavkem katalyzátoru začne v roztoku probíhat řízená hydrolyza alkoxydů a následná polykondenzace. Zde je zásadní chemické složení reakční směsi a nastavené podmínky, které mají vliv na velikost a tvar vznikajících makromolekul a v tom důsledku i na vlastnosti solu a výsledného produktu [20].

1.2.2.2. Transformace solu v gel

Po počáteční intenzivní fázi se polykondenzační reakce v solu nezastaví. V důsledku toho postupem času narůstá průměrná molekulová hmotnost polymerních částic. Jakou rychlostí částice porostou, nebo kdy dosáhnou stavu, že se navzájem propojí a tím vznikne prostorový gel, závisí na faktorech, jako jsou: teplota, chemické složení reakční soustavy či

druh alkoxydu. Tento děj se projeví nárustem viskozity. Ta se ve finální fázi skokově zvýší, a tak systém přejde v gel. Tento okamžik je v literatuře označován jako bod gelace [20]

Při použití vodných solů stačí pro zahájení transformace na gel upravit pH vodného prostředí. Toho docílíme například přidáním kyseliny, zásady nebo působením plynných složek na sol. Vzniklý gel je tvořen jednou velkou makromolekulou obsahující póry, v nichž se nachází rozpouštědlo. Necháme-li gel v klidu, nastává fáze stárnutí gelu. V této fázi se mění celkové vlastnosti a dále probíhají polykondenzační reakce volných částic v rozpouštědle, které se navazují na základní skelet. Reagují i jednotlivé složky skeletu, který se zpevňuje a utváří mezifázové rozhraní [20].

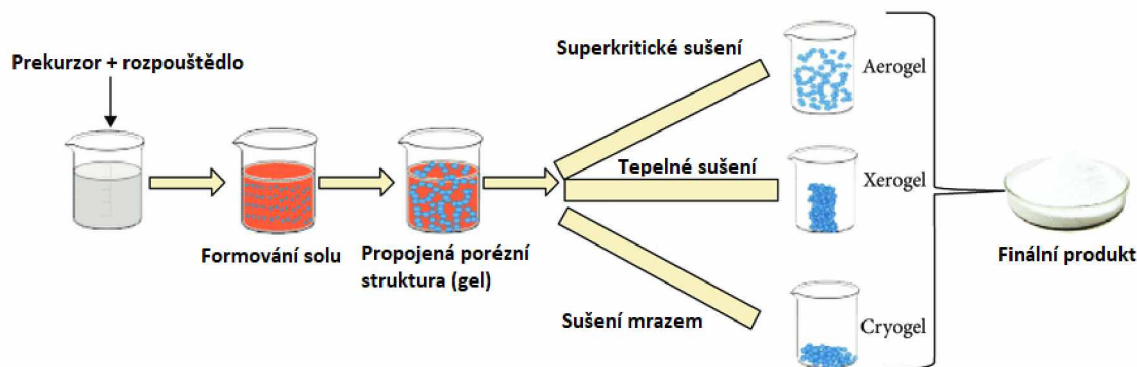
1.2.2.3. Vysušení gelu na xerogel

Sušení gelu je rozděleno do tří etap. V první etapě odchází kapalina vytlačena na povrch vzorku synerezí (tedy samovolné vytékání kapaliny z gelu, v důsledku smršťování síťovité struktury, k němuž dochází při stárnutí gelu). V následující etapě se začne kapalina odpařovat ze zaplněných pórů. Při tomto odpařování působí na stěny značné tahové napětí, což má za následek smrštění struktury gelu. V konečné fázi sušení dochází k odstranění molekul adsorbovaných na stěnách pórů. Další smršťování již nenastává. Postupným sušením gel tvrdne a přechází na xerogel [20].

1.2.2.4. Tepelné zpracování xerogelu

Porézní materiál jako je xerogel se musí dále zhutňovat na krystalický, skelně krystalický nebo na neporézní skelný produkt. Tyto operace jsou spojeny s rozkladem organických zbytků, eliminací otevřených pórů slinováním nebo změnou rozměrů. Použité podmínky tepelného zpracování závisí na chemickém složení xerogelu a ovlivňují vlastnosti výsledného produktu. Požadujeme-li dokonale krystalický produkt, je nutné předem experimentálně stanovit optimální krystalizační podmínky [20].

Všechny výše popsané kroky jsou shrnuty do obecného schématu popisující obrázek 6.



Obrázek 6: Obecné schéma přípravy materiálu metodou sol-gel [21]

1.2.3. Impregnační metoda (IMP)

Poslední zmíněná impregnační metoda se vyznačuje tím, že nanášíme aktivní fázi na povrch pevného nosiče. Impregnaci můžeme chápat jako zaplnění mikropórů impregnovaného materiálu atomy jiné látky. Tuto metodu lze opět rozdělit do tří kroků. První krok zahrnuje smíchání nosiče s impregnačním roztokem. To má vliv na výslednou homogenitu finálního materiálu. Druhý krok je sušení nosiče, důležité k odstranění přidané kapaliny. Nakonec je třetí krok, do kterého patří aktivace katalyzátoru. To se provádí kalcinací, redukcí, nebo jinou úpravou materiálu [22,23].

Podle použitého prostředí můžeme tuto metodu rozdělit na mokrou a suchou.

Suchá metoda se vyznačuje tím, že je kapalina obsahující sůl přidávána pomalu v malých množstvích k poréznímu nosiči. Kapalina je absorbována póry pevného nosiče a ten v důsledku vypadá jako suchý. Přidávané množství kapaliny tedy odpovídá objemu póru nosiče, s kterým je kapalina v kontaktu. Tento způsob přípravy je vhodný zejména pro materiály s úzkou distribucí póru katalyzátoru, neboť impregnace probíhá od velkých pórů k malým. V případě suché metody je možné nanášet menší množství kovu na nosič [23].

Opakem je mokrá metoda, při které je použit nadbytek roztoku příslušné soli kovu. Je nezbytné, aby se za stálého míchání odpařil všechen nadbytek rozpouštědla, které je nejčastěji reprezentován vodou nebo ethanolem. Jakmile je přebytečná kapalina odpařena, nachází se v přítomné pevné fázi pouze nosič s homogenně distribuovaným prekurzorem soli. Za použití mokré impregnace je maximální množství kovu limitováno pouze kapacitou povrchu nosiče [23].

V obou případech volby formy impregnace následuje kalcinace. Vlastnosti výsledného materiálu jsou dány zejména koncentrací prekursoru a reakční teplotou, která ovlivňuje jak rozpustnost prekursoru v rozpouštědle, tak i celkovou viskozitu rozpouštědla [24].

1.3. Metody používané k popisu vlastností fotokatalyzátoru NiO-TiO₂

V rámci této bakalářské práce byl zkoumán vliv způsobu přípravy vybraných fotokatalyzátorů na jejich optické, strukturní, elektrické a texturní vlastnosti. Proto bylo velice důležité zvolit vhodné charakterizační techniky. V následujících kapitolách budou popsány čtyři základní metody, které byly při výzkumu použity. Jedná se o rentgenovou difrakční analýzu, Ramanovu spektroskopii, difuzně reflexní UV-VIS spektroskopii a teplotně programovanou redukci.

1.3.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Jedná se o rychlou nedestruktivní fyzikální metodu, která se hojně využívá k identifikaci a určení krystalografické struktury materiálů. Každá krystalická látka je charakteristická svou geometrickou strukturou, podle níž se dá identifikovat. U fotokatalyzátorů na bázi TiO₂ se tato metoda využívá hlavně ke zjištění složení, zastoupení jednotlivých krystalických fází či k zjištění velikosti krystalitů [25].

Krystalické látky jsou složeny z tzv buněk. Ty jsou v krystalech uspořádány do krystalické mřížky. Jsou-li částice v krystalické mřížce uspořádány, lze u nich definovat roviny. Jejich naorientování poté vypovídá o typu krystalografické mřížky. Každá rovina je popsána Millerovými indexy h,k,l. [25].

Pro získání výše zmíněných indexů je zapotřebí interakce monochromatického rentgenového záření se vzorkem, konkrétně tedy s elektrony v atomech zkoumaného materiálu. Po interakci dochází k rozptylu záření, který závisí na krystalické struktuře materiálu a na vlnové délce primárního záření. Díky rozptylu záření dochází také k jeho interferenci, a tím vznikají difrakční maxima (linie). Intenzita, poloha a tvar těchto linií jsou charakteristické pro odlišné druhy atomů [26,27].

Rovnice č. 5 je tzv Braggova rovnice a popisuje podmínky mezi RTG zářením a krystalovou strukturou, které musí být splněny aby mohlo dojít k interferenci difraktovaného záření:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = \eta \cdot \lambda \quad (5)$$

kde d je vzdálenost krystalových rovin, θ je reflexní úhel tzv. Bragův úhel (úhel mezi rovinou vzorku a paprskem dopadajícího RTG záření), λ je vlnová délka RTG záření a η je řád difrakce neboli dráhový posun [28,29].

Výstupní záznam experimentu je difraktogram, obsahující příslušné difrakční linie. Poloha těchto linií udává vzdálenosti atomů a intenzita linie nám vypovídá o atomové struktuře. Velikost krystalitů je dána šířkou linie a je počítána ze Scherrerova vztahu znázorňující rovnice 6:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (6)$$

kde D je velikost krystalitu (průměr částic), K je Scherrerova konstanta (hodnota závisí na tvaru částic), β je difrakční úhel v radiánech, který odpovídá polovině výšky difrakčního píku, λ je vlnová délka RTG záření, θ je reflexní úhel tzv. Bragův úhel (úhel mezi rovinou vzorku a paprskem dopadajícího RTG záření) [30,31,32,33].

1.3.2. Ramanova spektroskopie

Podobně jako v případě rentgenové difrakční analýzy, je Ramanova spektroskopie jednoduchá nedestruktivní metoda, díky které můžeme získat informace o vnitřní struktuře látky. Dále slouží k identifikaci chemického materiálu. Jedná se o metodu spíše kvalitativní, která napomáhá odhadnout fázové složení, které je důležité při studiu TiO_2 . Jednotlivé krystalické modifikace TiO_2 lze od sebe dobře rozlišit, neboť jsou i rozdílná jejich pásová spektra [25, 34]

Ramanova spektroskopie je založena na interakci monochromatického záření s molekulami vzorku, kde kromě absorpce nastává i rozptyl původního záření. Převážná část tohoto rozptýleného záření má stejnou frekvenci (energii) jako původní záření (tzv. Rayleighův rozptyl), zbylá nepatrná část se svou energií liší a podléhá tak tzv. Ramanovu rozptylu. Podle energie rozlišujeme dva druhy Ramanova rozptylu. Je-li frekvence (energie) původního záření vyšší než frekvence (energie) rozptýleného záření, mluvíme o Stokesově rozptylu. V opačném případě, kdy je frekvence (energie) rozptýleného záření vyšší než je frekvence (energie) primárního záření, jedná se o tzv. anti-Stokesův rozptyl. Rozdíl energií primárního a rozptýleného záření je nazýván Ramanův posun a oproti Rayleighovu rozptylu je jeho hodnota

nezávisí na vlnové délce primárního záření. Tyto posuny jsou charakteristické pro různé struktury studovaných molekul, jsou vyjádřeny ve vlnočtech a nachází se v oblasti $50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ [28,34,35,36]

Jako zdroj budícího záření se používají lasery, jejichž vlnová délka je v oblasti viditelného spektra. Jelikož není energie těchto laserů dostatečná, nenastává excitace elektronů, nýbrž dochází k vyvolání změny rotačních či rotačně-vibračních stavů molekul. Je nezbytnou podmínkou, aby při interakci záření se vzorkem došlo ke změně rozložení náboje uvnitř molekuly (změna elektronové hustoty), vlivem změny rotace nebo vibrace vazeb v molekule. Aby bylo možné vibraci určité vazby zaznamenat pomocí Ramanovy spektroskopie, musí dojít ke změně její polarizovatelnosti. Tato změna je nejvíce pozorovatelná u molekul se symetrickými vazbami nebo například u látek krystalických, které mají vysokou míru symetrie [28,34].

1.3.3. Difúzně reflexní UV-VIS spektroskopie

Difúzně reflexní UV-VIS spektroskopie se zařazuje do optických metod, kde primární záření je z oblasti ultrafialové (UV) a viditelné (VIS). Jedná se o metodu která se využívá pro popis přechodu elektronů v orbitalech pevného vzorku. Po absorpci záření studovaným materiálem nastává excitace elektronů z valenčního do vodivostního pásu. To je doprovázeno zvýšením absorbance při dané vlnové délce. Dalším sledovaným parametrem jež se dá pomocí UV-VIS spektroskopie stanovit, je šíře zakázaného pásu polovodičů, která má vliv na optické vlastnosti fotokatalyzátoru. Tato hodnota nám sděluje, v jaké oblasti elektromagnetického spektra bude schopen fotokatalyzátor absorbovat záření [37].

Při ozáření vzorku je část záření zrcadlově odražena bez jakékoliv absorpce (jedná se spekulární reflexi) a zbylé záření je nejprve absorbováno a poté následně odraženo (nazýváme difúzní reflexe). Odražené záření putuje do integrační koule, již je zařízení vybaveno, kde dochází k potlačení spekulární složky a naopak k podpoření difúzní složku odraženého záření. Po sjednocení difúzního záření je paprsek přiveden na detektor [38,39]

Měřená hodnota reflektancí se přepočte podle tzv. Kubelka-Munk funkce zobrazenou rovnicí č. 7:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} \quad (7)$$

kde $F(R_{\infty})$ je Kubelka-Munk funkce, (R_{∞}) je odrazivost neboli reflektance (poměr odrazivosti vzorku a standardu)

Tento model lze uplatnit pouze za splnění podmínky, že velikost částic je srovnatelná nebo menší než vlnová délka dopadajícího záření. Dále také v případě že zvětšování tloušťky materiálu nemá vliv na hodnotu odrazivosti [40].

Ke zjištění šíře zakázaného pásu energií fotokatalyzátoru se využívá modifikované K-M funkce dle Taucze (rovnice č. 8):

$$[\alpha \cdot hv]^{\eta} \quad (8)$$

kde α je absorpční koeficient a je přibližně roven hodnotě $F(R_{\infty})$, h je Planckova konstanta, ν je frekvence záření a η je druh přechod. Jedná-li se o nepřímé elektronové elektrody je $\eta = 0,5$, pokud je však přechod přímý je hodnota $\eta = 2$. Vynesením výsledných hodnot v závislosti na energii záření, s následnou extrapolací lineární části křivky, se získá hodnota šíře energie zakázaného pásu [41]

1.3.4. Teplotně programovaná redukce (TPR)

Teplotně programovaná redukce spadá do technik často používaných k charakterizaci chemické struktury materiálů, které lze redukovat vodíkem. Technika je založena na závislosti fyzikálně – chemických procesů na lineárně se zvyšující teplotě. Dále je možné techniku použít jako předúpravu materiálu k následné analýze [40,42,43].

Celá analýza spočívá ve sledování změny složení plynné směsi (směs inertního a redukčního plynu) protékající ložem se vzorkem, který je umístěn v trubkovém křemenném reaktoru. Ten je vložen do pece s programovatelným regulátorem teploty. Vzorek je tedy vystaven proudu směsi plynů tvořící vodík (3-15 %) v dusíku či argonu a současně lineárně roste teplota v peci. Měřenou veličinou je při této metodě tepelná vodivost plynné směsi. Zaznamenává se její rozdíl a to pomocí TCD detektoru před a za reaktorem [42,44].

Kvůli široce se měnícím experimentálním podmínkám (koncentrace vodíku, průtok redukční směsi plynu, navážka vzorku, rychlost ohřevu) je velice obtížné porovnat získané výsledky s literaturou, neboť je faktem, že redukční profily jsou na tyto podmínky velice citlivé [43]. Obecně však platí, že poloha a tvar redukčních píků v TPR profilu studovaného vzorku úzce souvisí s jeho chemickou strukturou

Rovnice č. 9 znázorňuje například obecnou reakci mezi oxidem kovu (MO) a vodíkem, kdy vzniká kov (M) a vodní pára [45]:



2. Experimentální část

2.1. Příprava čistého TiO₂

Při přípravě vzorků studovaných v rámci této bakalářské práce byl jako základní matrice použit čistý oxid titaničitý, který byl předem vyroben metodou sol-gel. Pro přípravu přibližně 4,5 g čisté matrice se do 250 ml kádinky odměřilo 30 ml cyklohexanu, 13,5 ml Tritonu x-114 a pomocí mikropipety nadávkovat 0,915 ml destilované vody. Obsah kádinky byl míchán 15 minut míchadlem při otáčkách 250 rpm. Následně bylo do roztoku rychle přidáno 15 ml isopropoxidu titaničitého a opět ponecháno 15 minut míchat. Po uplynutí této doby se celý roztok vylil na dvě Petriho misky a nechal 2 dny při atmosférických podmínkách. Výsledný oxid titaničitý se seškrábnul do kalcinačních misek a vložil do kalcinační pece, kde se nechal kalcinovat 4 hodiny při teplotě 450 °C s rychlostním gradientem 5 °C za minutu. Nakonec se TiO₂ zgranulovalo. Celý proces granulace je popsán v kapitole 2.3.

2.2. Příprava vzorků NiO-TiO₂

Nejen chemická podstata příslušného prekurzoru ale i to, jakým způsobem a jakou silou je zmíněný prekurzor uchycen na základní matici oxidu titaničitého (TiO₂) má vliv na fyzikální a chemické vlastnosti výsledného dopovaného materiálu. V této bakalářské práci se zabývám dvěma možnostmi přípravami 1% NiO-TiO₂.

2.2.1. Příprava za použití metody mechanického smíchání

Mechanická směs je nejjednodušší typ přípravy výsledného produktu. Jedná se o metodu vedoucí k slabé interakci prekurzoru na povrchu matrice. Na přípravu jednoho gramu fotokatalyzátoru bylo zapotřebí odvážit na analytických vahách 0,990 g čistého oxidu titaničitého, který byl připraven sol-gel metodou. Takto navážený vzorek byl kvantitativně převeden do třecí misky. K němu bylo přidáno vypočítané množství prekurzoru, které se lišilo podle použité látky (viz tabulka 1). Jedna z nejdůležitějších podmínek této přípravy je, aby se směs co nejlépe homogenizovala. Tomu bylo uskutečněno právě v již zmíněné třecí misce, kde se vzorek nejen promísil, ale i rozmělnil na jemný prášek, který se následně kalcinoval v kalcinační peci po dobu čtyř hodin na teplotě 450 °C s rychlostním gradientem 5 °C za minutu. Dále byl vzorek granulován a dle potřeby redukován.

2.2.2. Příprava za použití impregnační metody

Dalším použitým způsobem přípravy vzorků byla impregnační metoda. Jedná se o metodu vedoucí k tvorbě středně silné interakci prekurzoru s povrchem matrice. Pro přípravu 1 g výsledné směsi bylo do 150 ml kádinky naváženo pomocí analytických vah 0,990 g čistého oxidu titaničitého (TiO_2). K této matrici se přidalo příslušné množství prekurzoru (viz tabulka 2) a přibližně 80 ml redestilované vody. Do kádinky bylo rovněž vloženo míchadlo a celý aparát byl vložen do vodní lázně, kde se směs míchala 2 hodiny při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$ pod přiklopeným hodinovým sklíčkem. Po uplynutí této doby bylo hodinové sklo odstraněno, směs se dále míchala a zahřívala, dokud se neodpařilo převážné množství rozpouštědla. V této době je důležité kontrolovat otáčky míchadla. Otáčky míchání se s postupem času musí snižovat, aby nedošlo k přilepení částic materiálu na stěnu kádinky. Výsledná směs se nechala sušit 12 hod ve skříňové sušárně při teplotě $110\text{ }^\circ\text{C}$ a následně byla kalcinována 4 hodiny v kalcinační peci při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostním gradientem $5\text{ }^\circ\text{C}$ za minutu. Další mechanické úpravy, jako například granulace, jsou shodné, jako při výrobě mechanické směsi v předchozí kapitole.

2.3. Operace následného zpracování materiálů

2.3.1. Granulace

Důležitou roli při zkoumání fotokatalytických vlastností hraje velikost částic. Z tohoto důvodu bylo za potřeby vzorek příslušně zgranulovat. Jemný materiál nasypeme a rozprostřeme pomocí malé lžičky do lisovací formy, která je položená na průhledné tenké plastové destičce. Po naplnění vložíme formu do ručního lisu, kde celou soustavu stlačíme cca $40 - 50\text{ kN}$ po dobu 15 minut. Po uplynutí této doby byl zorek slisovaný do malé tablety, tu bylo následně zapotřebí rozdrtit a přesít přes řadu sít o velikosti $0,250$ a $0,160\text{ mm}$. Pro účely analýz byla použita frakce částice o průměru $0,160 < d < 0,250\text{ mm}$. Propad se opět stlačí v lisu do tabletky a je zgranulován. Tento proces byl opakován, dokud množství frakce námi požadované velikosti nebyl dostačující.

2.3.2. Redukce

Díl vybraných materiálů byl po přípravě a granulaci podroben redukci. Ta proběhla v zařízení pro měření TPR. Do řádně vyčištěného a suchého skleněného reaktoru byla pomocí tyčinky vložena vata, která vytváří lóže, na něž byl nasypán vzorek. Ten byl před tím příslušně upraven a kvůli naprogramování přístroje odvážen na analytických vahách. Celý aparát byl

vložen do vyhřívací pece přístroje. Materiál se nechal redukovat v toku nosného plynu (H_2 5% v Ar) při teplotě 450 °C po dobu 60 min.

2.4. Seznam připravených materiálů

Tabulka 1: Přehled vzorků připravených metodou mechanického smíchání

Látka	Prekurzor	m prekurzor [mg]	Redukce	Označení
NiO-TiO ₂	Ni(NO ₃) ₂	24,46	Ne	Ni(NO ₃) ₂ MS
	Ni(NO ₃) ₃	24,46	Ano	Ni(NO ₃) ₂ MS RED
	NiO	10	Ne	NiO MS
	NiO	10	Ano	NiO MS RED

Tabulka 2: Přehled vzorků připravených metodou impregnace

Látka	Prekurzor	m prekurzor [mg]	Redukce	Označení
NiO-TiO ₂	Ni(NO ₃) ₂	24,46	Ne	Ni(NO ₃) ₂ IMP
	Ni(NO ₃) ₃	24,46	Ano	Ni(NO ₃) ₂ IMP RED
	NiO	10	Ne	NiO IMP
	NiO	10	Ano	NiO IMP RED

2.5. Charakterizace NiO-TiO₂ fotokatalyzátorů

2.5.1. Rentgenová difrakční analýza

Připravené vzorky fotokatalyzátorů byly proměřeny na přístroji MiniFlex600 od firmy Rigaku (Japonsko), vybaveného detektorem D/teX Ultra, který se nachází v Doubravících v Technologickém pavilonu FCHT. Přístroj zároveň využíval databázi spekter ICDD-PDF 2. Vzorek materiálu se nanas do vybroušeného žlabu ve skleněné destičce (hloubka žlabu 1 mm) a umístěn do úchyty přístroje. Vzorky se proměřovaly rychlostí 10 deg/min a s velikostí kroku 0,02°. Rozsah úhlu 2θ činil 10 až 90°. Jako zdroj rentgenova záření byla využita trubice CuKα při 40 kV a 15 mA. Šířka štěrbin, kterou záření procházelo, byla nastavena na 10 nm. Získaný signál byl zpracován programem PDLX 2, zde byl porovnán s databází spekter. Tímto způsobem byla zjištěna velikost krystalitů, mřížkové parametry či fázové složení jednotlivých vzorků. Součástí programu PDXL2 byla také metoda RIR (referenčních intenzivních poměrů), která sloužila ke zjištění zastoupení fází TiO₂ ve vzorku.

2.5.2. Ramanova spektroskopie

Všechny připravené fotokatalyzátory byly proměřeny přístrojem Nicolet DXR SmartRaman od firmy Thermo Fisher Scientific (USA) za účelem stanovení struktury a přítomnosti jednotlivých fází TiO₂. Vzorek byl uložen ve skleněných trubičkách a proměřen excitačním laserem o vlnové délce 532 nm a s použitou silou 0,3 – 8 mW. Výsledné spektrum bylo měřeno v intervalu vlnočtu 50 – 1000 cm⁻¹ a bylo průměrem 200 skenů. Získaná data se nejprve upravila v softwaru Omnic, výsledně se zpracovala v programu Origin Lab.

2.5.3. Difúzně reflexní UV-VIS spektroskopie

Měření DR UV-VIS spekter u niklem dopovaných fotokatalyzátorů probíhalo na spektrometru značky GBS Cintra 303 (gbs Scientific Equipment, Australie). Tento přístroj byl vybaven integrační koulí, do jejichž úchyty se vkládala kyveta (křemenná kyveta o $l = 5$ mm, nebo $l = 2$ mm) a zaznamenával spektra v rozmezí 190-900 nm vlnové délky s rychlostí skenování 100 nm/min. Šířka štěrbinu monochromátoru činila 2 nm. Měřením byla získána data závislosti reflektance na vlnové délce, která byla přepočítána sledem několika výpočetních operací v programu Origin Lab (dle uvedeného postupu v kapitole 1. 3. 3.) Výsledkem těchto operací byly grafy, z nichž byla odečtena šíře zakázaného pásu energií připraveného fotokatalyzátoru.

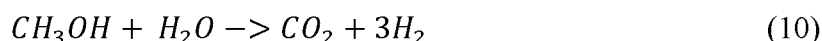
2.5.4. Teplotně programovaná redukce (TPR)

Teplotně programovaná redukce pomocí vodíku (H₂ TPR) byla prováděna přístrojem AutoChem II 2920 Micrometrics. Nejprve bylo naváženo 100 mg vzorku do křemenného trubkového reaktoru. Dále byl reaktor vložen do odporové elektrické pece a byl zahájen experiment. Ten zahrnoval před úpravní krok, kdy byl vzorek ohříván z laboratorní teploty na 450 °C rychlostí 10 °C/min v proudu hélia. Při dosažení této teploty byl nosný plyn změněn na O₂ a vzorek je ponechán při této teplotě 30 min, kvůli odstranění případných nečistot. Následně byl reaktor zchlazen na teplotu cca 25 °C, došlo ke změně plynu na reakční směs plynu (H₂ 5% v Ar). V této chvíli se teplota začala kontinuálně zvyšovat na konečných 900 °C rychlostí 10 °C/min. Pomocí TCD detektoru umístěném za reaktorem se zaznamenávala změna vodivosti směsi plynů na rostoucí teplotě. Získaná data byla vyhodnocena v programu Origin Lab.

2.5.5. Stanovení fotokatalytické aktivity Ni-TiO₂

Stanovení fotokatalytické aktivity připravených niklem dopovaných TiO₂ fotokatalyzátorů bylo realizováno prostřednictvím rozkladné reakce vodného roztoku metanolu za působení UV záření. Reakce byla provedena ve vsádkovém reaktoru, vyrobeného z nerezové oceli, při intenzivním mícháním. Zdrojem záření byla UV lampa o intenzitě 365 nm.

Vsádku reaktoru tvořilo 100 mg připraveného materiálu fotokatalyzátoru, (granulovaného na 0,16 – 0,25 mm) 50 ml metanolu a 50 ml destilované vody ($\varphi_{\text{roztoku}} = 0,5 = 50 \text{ obj. } \%$). Po smíchání vsádky a uzavření reaktoru bylo zapnuto míchání na 350 otáček/min. Prvních 15 minut byl reaktor proplachován Argonem, jehož množství zaručovalo mírný přetlak v reaktoru proti atmosférickému tlaku. Po uplynutí této doby byl proplach ukončen, rozsvítila se UV lampa a započala vlastní reakce. V průběhu fotokatalytické reakce se v hodinových intervalech (celkem 5x) odebíral vzorek plynné fáze, pomocí Hemiltonovi injekční stříkačky. Plynná směs byla následně analyzována v plynovém chromatografu značky Agilent Technologies 7890B (Agilent, USA) s nástřikovou smyčkou o objemu 250 ml a vybaveného TCD reaktorem. Výsledkem rozkladné reakce vodného roztoku metanolu je plynný vodík, jehož množství odráží fotokatalytickou aktivitu námi připraveného Ni-TiO₂ fotokatalyzátoru. Rozkladnou reakci znázorňuje rovnice č. 10. Podrobný mechanismus reakce je však stále předmětem výzkumu. Získaná data se vyhodnocovala v softwaru Clarity s následným grafickým vyhodnocením v softwaru Origin Lab.

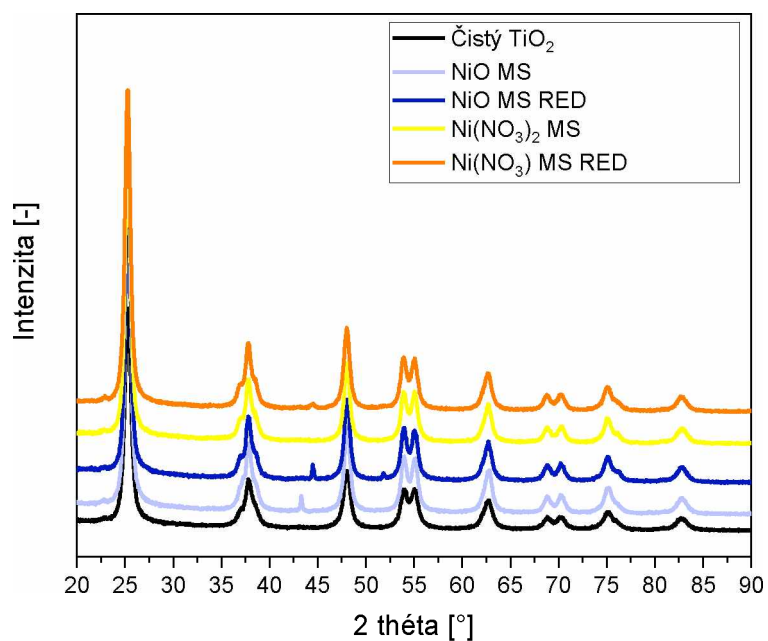


3. Výsledky a diskuze

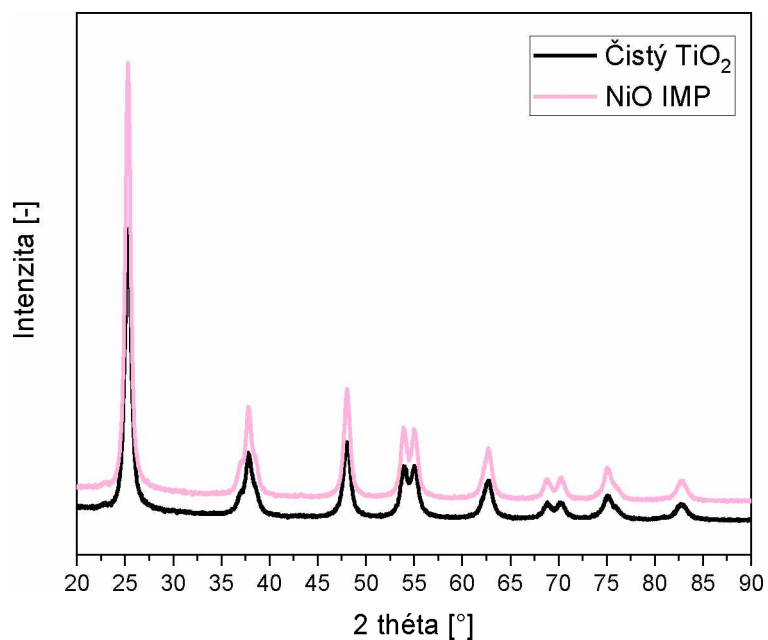
3.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla použita za účelem stanovení struktury, velikosti krystalitů, mřížkových parametrů (a,b,c) a k zjištění zastoupení jednotlivých fází připravených Ni-TiO₂ fotokatalyzátorů. Na obrázku č. 7 jsou vyobrazeny difraktogramy čistého TiO₂ a niklem dopovaných fotokatalyzátorů připraveny mechanickým smícháním za použití příslušného prekurzoru. Difrakční linie všech uvedených difraktogramů jsou dobře viditelné při $2\theta \approx 25,3; 37,8; 48,1; 53,9; 55,1; 62,8; 68,8; 70,3; 75,2; 82,9^\circ$. Tyto linie jsou charakteristické pro odrazy rovin (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), (224), které jsou charakteristické pro anatasovou modifikaci TiO₂ (PDF-2, 00-064-0863) [46]. Dále je u vzorků Ni(NO₃)₂ MS RED a NiO MS RED patrná difrakční linie při $2\theta \approx 44,5^\circ$, pro kterou je charakteristický odraz roviny (110) a je typická pro kovový Ni (PDF-2, 01-078-7533). U vzorku NiO MS je vidět difrakční linie při $2\theta \approx 43,4^\circ$, s odrazem roviny (200) charakterizující NiO (PDF-2, 0,1-089-5881) [47,48].

Na obrázku č. 8 je znázorněn vedle čistého TiO₂ difraktogram vzorku připraveného impregnační metodou z NiO prekurzoru (NiO IMP). Dle difrakčních linií, které se shodují s výše zmíněnými vzorky lze prohlásit, že se v materiálu vyskytuje anatasová forma TiO₂. Jelikož nelze v difraktogramu nalézt projev jakékoliv formy Ni, není zbytek vzorků připravené touto metodou prezentován.



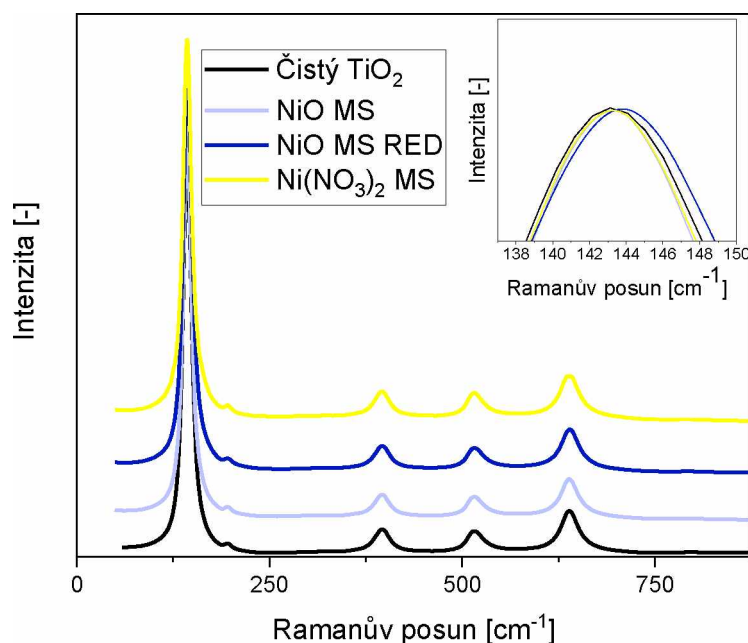
Obrázek 7: XRD difraktogramy TiO_2 a Ni-TiO_2 fotokatalyzátorů připraveny mechanickým smícháním z NiO a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru



Obrázek 8: XRD difraktogramy TiO_2 a Ni-TiO_2 fotokatalyzátorů připraveny impregnací z NiO prekurzoru

3.2. Ramanova spektroskopie

Za použití Ramanovy spektroskopie bylo možné určit zastoupení fází TiO_2 v materiálu a zjistit rozdíly v množství kyslíkových defektů v rámci vybraných fotokatalyzátorů. U všech naměřených spekter, vyobrazených na obrázku 9, si lze povšimnout, že vykazují intenzivní pásy při maximech 143, 396, 515, 639 cm^{-1} , která charakterizují anatasovou formu TiO_2 . Tento výsledek koresponduje i s výsledky z XRD analýzy. Detailní snímek grafu v pravém horním rohu obrázku 9 znázorňuje nejintenzivnější pás s maximem při 143 cm^{-1} . Jeho poloha je dána přítomností defektů anatasové struktury a velikostí částic. Červený posun, tedy posun daného maxima k nižším hodnotám vlnočtu, bývá způsobován zvyšující se velikostí krystalitu. Naopak modrý posun, posun maxima k vyšším hodnotám vlnočtu, je způsobován rostoucím počtem kyslíkových vakancí. Dále je z obrázku patrné, že u všech proměřených vzorků dochází jen k mírnému posunu maxim k vyšším hodnotám vlnočtů oproti čistému TiO_2 . Tyto posuny mohou být způsobeny mírně rozdílným množstvím defektů mřížky dopovaných materiálů [49,50].

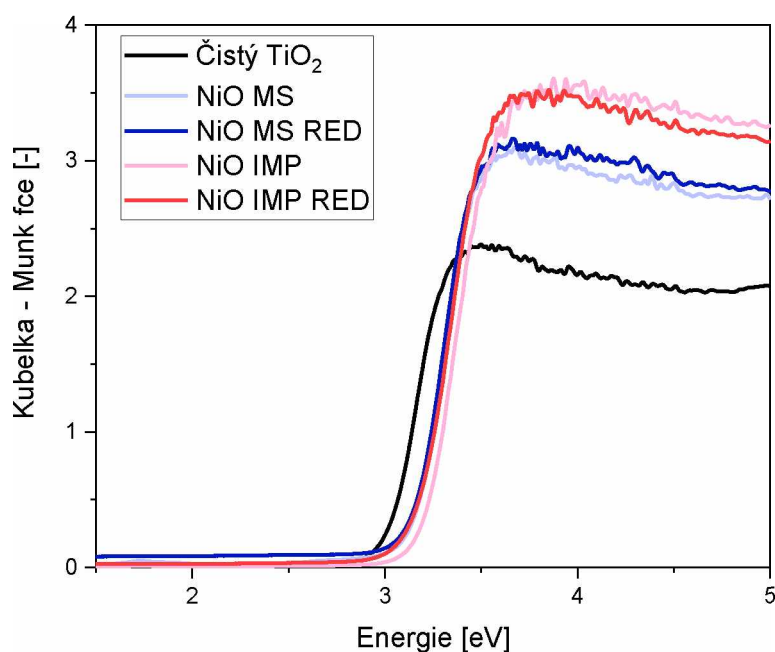


Obrázek 9: Ramanova spektra Ni- TiO_2 připraveny mechanickým smícháním z NiO a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru

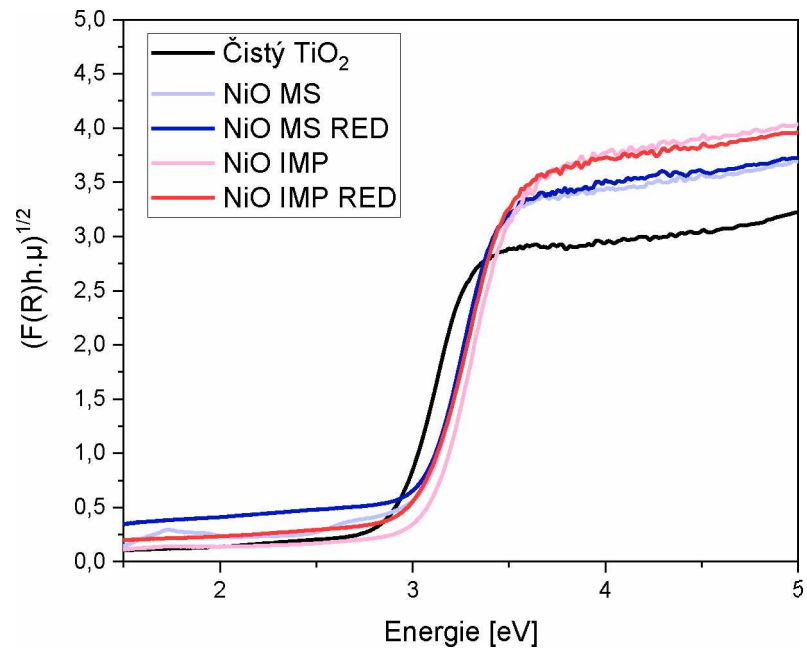
3.3. Difúzně reflexní UV-VIS spektroskopie

Díky difúzně reflexní UV-VIS spektroskopii bylo možné zkoumat optické vlastnosti připravených Ni-TiO₂ fotokatalyzátorů. Dále bylo u vybraných vzorků určena šíře zakázaného pásu energií dle Taucze (kapitola 1. 3. 3.).

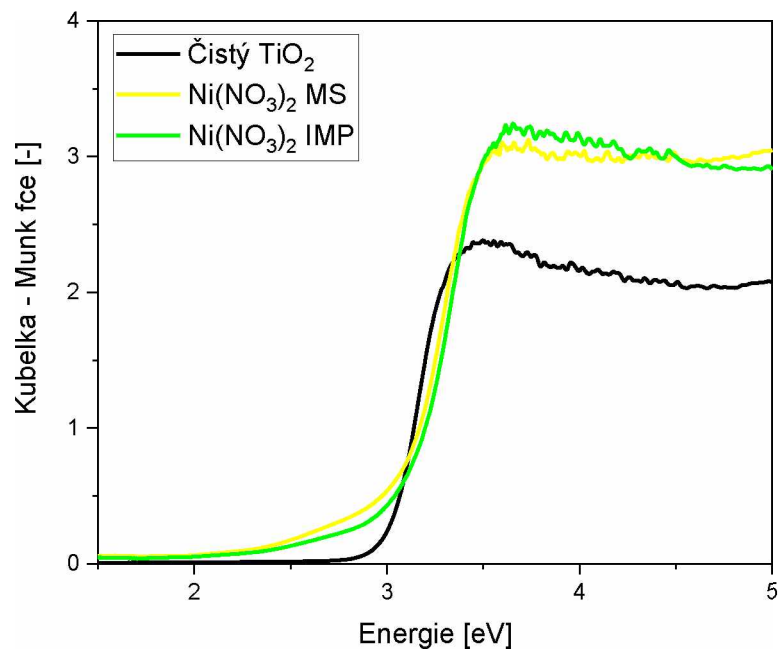
Na obrázku 10 lze vidět DR UV-VIS spektra pro materiály připravené MS a IMP metodou z NiO prekurzoru v porovnání s čistým TiO₂. Rovněž na obrázku č. 12 jsou vyobrazena DR UV-VIS spektra, tentokrát vzorků připravené MS a IMP metodou z Ni(NO₃)₂ prekurzoru a opět v porovnání s čistým TiO₂. Závislosti na obrázcích 11 a 13 byly použity pro odečty příslušné hodnoty šíře zakázaných pásů energií, které jsou zapsány v tabulce č. 4. Je patrné, že fotokatalyzátory připravené jakoukoliv metodou z NiO prekurzoru mají mírně širší pás zakázaných energií, než čistý TiO₂. Vzorky připravené z Ni(NO₃)₂ prekurzoru zaznamenaly mírné snížení šíře zakázaného pásu energií, oproti čistému TiO₂. Na obrázku 13 u vzorků Ni(NO₃)₂ MS a Ni(NO₃)₂ IMP lze sledovat slabé absorpční pásy v intervalu energií 1,92 – 2,75 eV. Jedná se pravděpodobně o projev vzniklých izolovaných NiO částic. Redukované formy vzorků připravené z Ni(NO₃)₂ nebylo možné metodou difúzně reflexní UV-VIS spektroskopii proměřit, z důvodu jejich zčernání při redukcii.



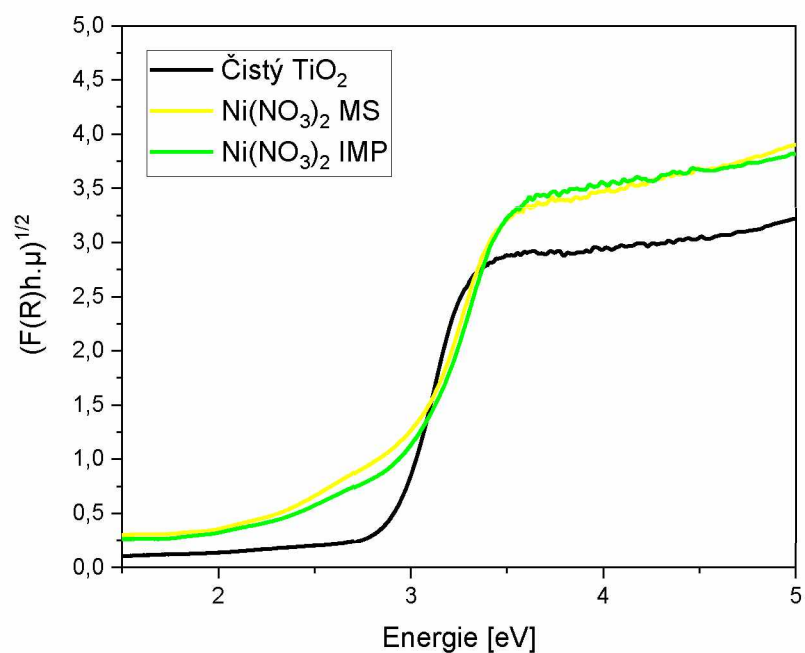
Obrázek 10: Závislost Kubelka-Munk funkce na energii u TiO₂ a fotokatalyzátorů připravených mechanickým smícháním (MS) a impregnací (IMP) z NiO prekurzoru



Obrázek 11: Závislost $(F(R)h.\mu)^{1/2}$ na energii absorbovaného záření potřebné k odečtu šíře zakázaného pásu energií fotokatalyzátorů připravených mechanickým smícháním (MS) a impregnací (IMP) z NiO prekurzoru



Obrázek 12: Závislost Kubelka-Munk funkce na energii u TiO_2 a fotokatalyzátorů připravených mechanickým smícháním (MS) a impregnací (IMP) z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru



Obrázek 13: Závislost $(F(R)h.\mu)^{1/2}$ na energii absorbovaného záření potřebné k odečtu šíře zakázaného pásu energií fotokatalyzátorů připravených mechanickým smícháním (MS) a impregnací (IMP) z $Ni(NO_3)_2$ prekurzoru

Tabulka 3: Přehled šíří zakázaných pásů energií jednotlivých vzorků určených prostřednictvím Taucovy metody

1% Ni-TiO ₂	
Vzorek	Šíře energie zakázaného pásu [eV]
Čistý TiO ₂	2,90
NiO MS	3,00
NiO MS RED	2,98
NiO IMP	3,05
NiO IMP RED	2,98
Ni(NO ₃) ₂ MS	2,83
Ni(NO ₃) ₂ IMP	2,86

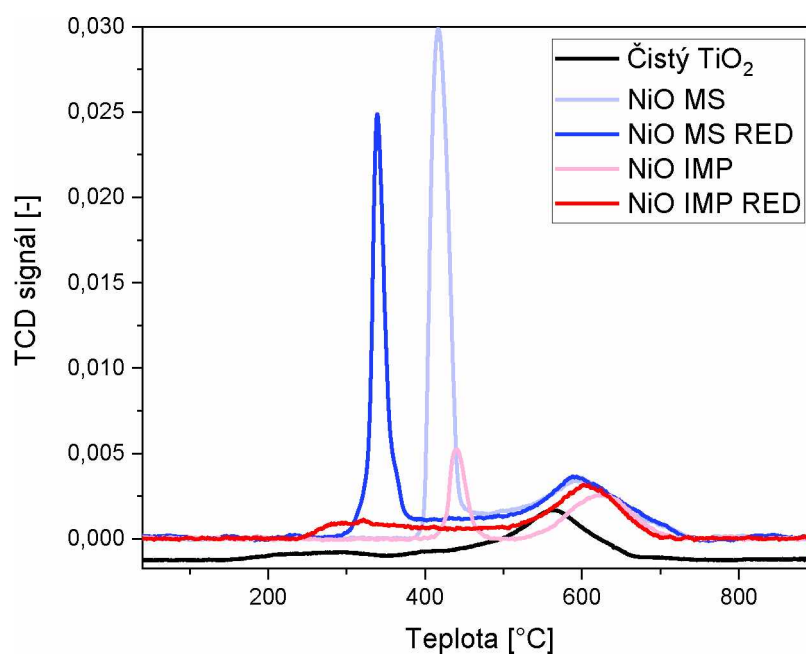
3.4. Teplotně programovaná redukce

Díky teplotně programované redukci vodíkem bylo možné studovat redukovatelnost povrchů připravených Ni-TiO₂ fotokatalyzátorů.

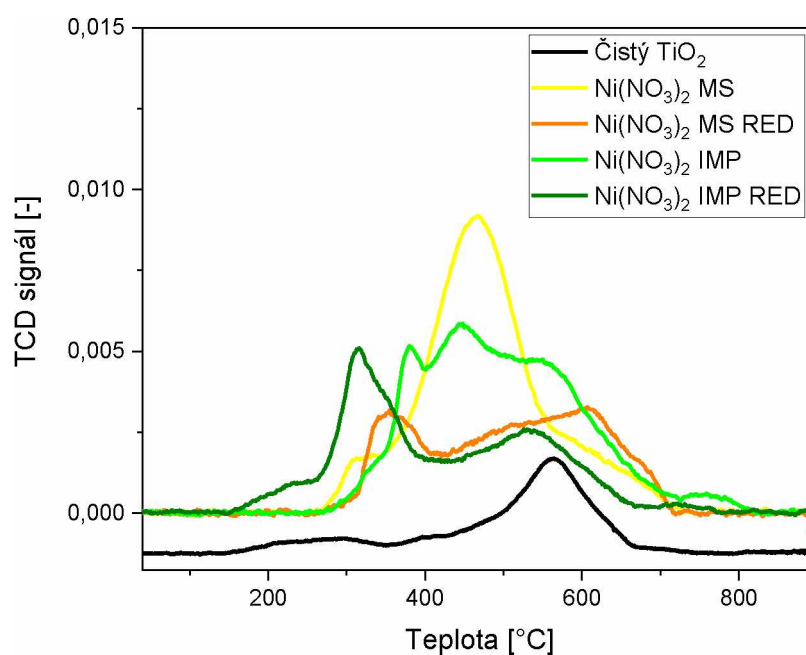
Na obrázku č. 14 jsou uvedeny H₂-TPR profily připravených fotokatalyzátorů metodou MS a IMP z NiO prekurzoru a čistého TiO₂. Lze si povšimnout, že vzorky NiO MS, NiO MS RED a NiO IMP mají pozorovatelný úzký intenzivní pík v oblasti teplot 300 – 450 °C. Podle tvaru píku se pravděpodobně jedná o projev jednoho typu částic, a to čistého NiO. Dále mají všechny vzorky vč. čistého TiO₂ výrazný pík v oblasti 450 – 700 °C. Ten je nejspíše způsoben redukcí zbytků organických či anorganických sloučenin vzniklých během syntézy, které nebyly odstraněny při kalcinaci, v důsledku kalcinační teploty 450 °C.

Na obrázku č. 15 jsou uvedeny H₂-TPR profily připravených fotokatalyzátorů metodou MS a IMP z Ni(NO₃)₂ prekurzoru a čistého TiO₂. Zde je patrné, že TCD signál je výrazně menší, než v případě vzorku připravených z NiO prekurzoru. Dále lze vidět že, TPR profily jsou tvořeny několika píky v intervalu 250 – 700 °C, které poukazují na heterogenní povrchové složení materiálů. Pravděpodobně se jedná o částice Ni v podobě Ni²⁺, NiO nebo dalších komplexů, které nemůžeme kvůli nedostačující analýze stanovit.

Jak je z obou grafů patrné, i po částečné redukci (vzorky NiO MS RED, NiO IMP RED, Ni(NO₃)₂ MS RED a Ni(NO₃)₂ IMP RED) vzorky obsahují nezanedbatelné množství NiO, které se dále během TPR redukuje. Píky redukovaného materiálu se oproti neredukovanému posouvají k nižším teplotám, sníží se jejich intenzita a jsou ostřejší, což naznačuje, že zbytkové NiO je výrazně slaběji vázáno na TiO₂ než u kalcinovaných materiálů.



Obrázek 14: TPR profily TiO₂ a Ni-TiO₂ fotokatalyzátorů připraveny pomocí MS a IMP metody z NiO prekurzoru



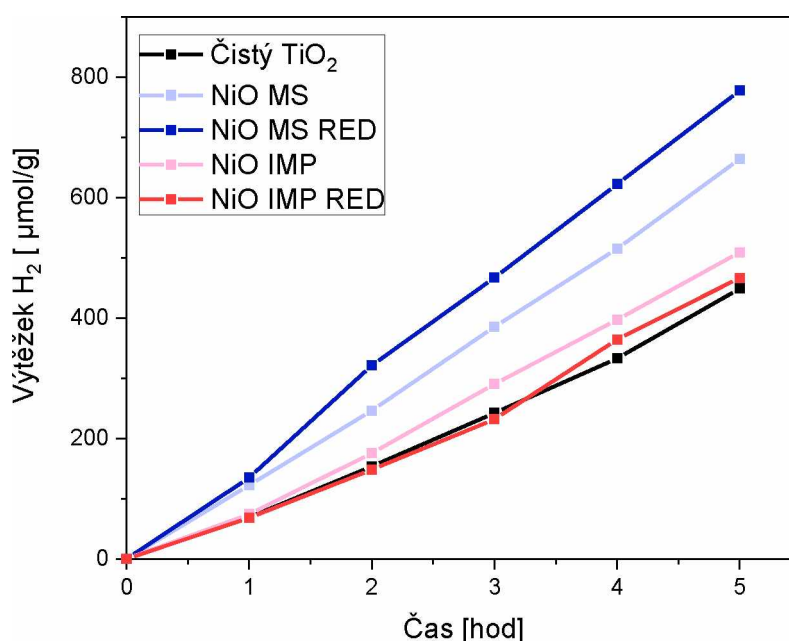
Obrázek 15: TPR profily TiO₂ a Ni-TiO₂ fotokatalyzátorů připraveny pomocí MS a IMP metody z Ni(NO₃)₂ prekurzoru

3.5. Stanovení fotokatalytické aktivity Ni-TiO₂

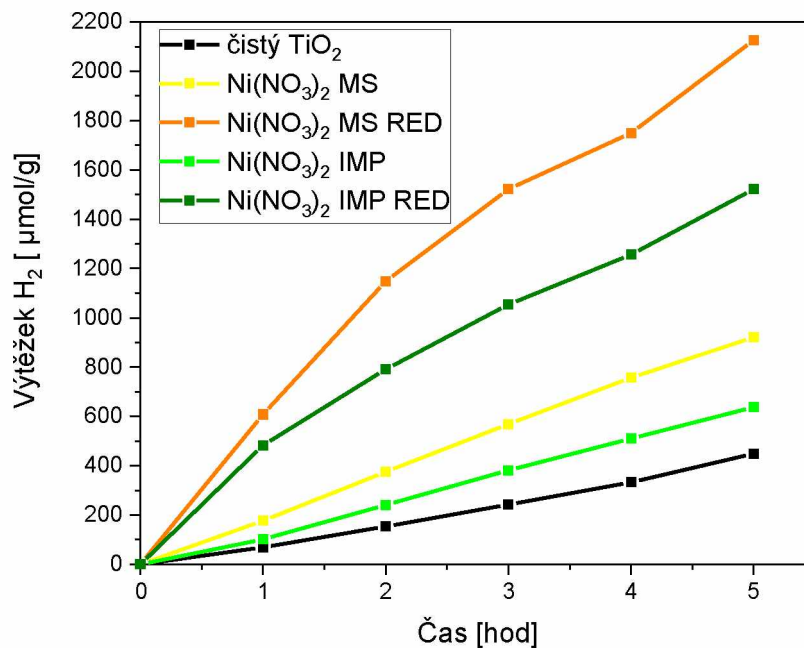
V neposlední řadě byla u připravených fotokatalyzátorů studována i jejich fotokatalytická aktivita, a to prostřednictvím fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu (50 obj %) za vzniku vodíku.

Na obrázku č. 16 je znázorněna závislost výtěžku H₂ v $\mu\text{mol/g}$ na čase u vzorku připravených MS a IMP metodou z NiO prekurzoru. Lze si povšimnout, že dopováním matrice zvyšujeme fotokatalytickou aktivitu fotokatalyzátoru. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s materiálem připraveného mechanickým smícháním z NiO prekurzoru s následnou redukcí. Nepatrně lepšího výsledku, oproti použití čistého TiO₂, bylo dosaženo i za použití vzorku NiO IMP RED (rozdíl 17,93 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ ve prospěch dopovaného materiálu).

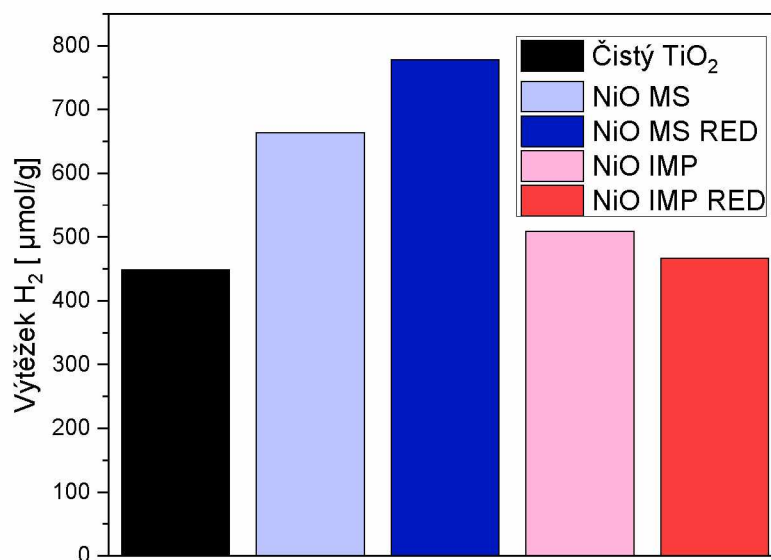
Na obrázku č. 17 je rovněž vyobrazena závislost vznikajícího vodíku na čase, tentokrát u vzorků připravených MS a IMP metodou z Ni(NO₃)₂ prekurzoru. Na první pohled je patrné, že všechny dopované materiály vykázaly významně větší fotokatalytický účinek, v porovnání s čistým TiO₂. Nejlepších výsledků bylo dosaženo se vzorky Ni(NO₃)₂ MS RED (2126,74 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$) a Ni(NO₃)₂ IMP RED (1522,29 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$). Obrázky 18 a 19 znázorňují produkci vodíku v mikromolech na gram fotokatalyzátoru po 5 hodinách reakce. Z toho je patrné, že lepších fotokatalytických výsledků bylo dosaženo za použití Ni(NO₃)₂ prekurzoru. Všechny výsledné hodnoty vývoje vodíku všech vzorků po 5 hodinách reakce jsou shrnuty do tabulky 5.



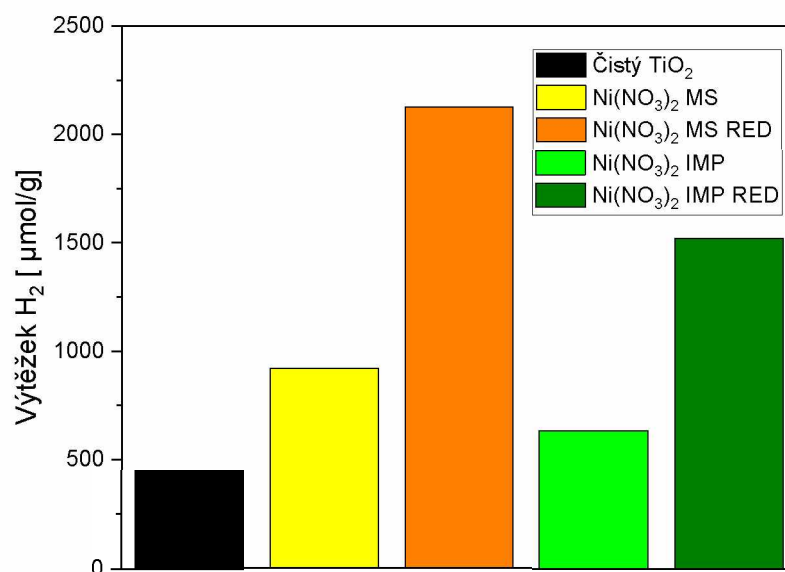
Obrázek 16: Závislost výtěžku na čase při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu za použití TiO₂ a Ni-TiO₂ fotokatalyzátorů připravených MS a IMP metodou z NiO prekurzoru



Obrázek 17: Závislost výtěžku na čase při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu za použití TiO₂ a Ni-TiO₂ fotokatalyzátorů připraveny MS a IMP metodou z Ni(NO₃)₂ prekurzoru



Obrázek 18: Porovnání výtěžků H₂ po 5 hodinách reakce za použití TiO₂ a fotokatalyzátorů připravených MS a IMP metodou z NiO prekurzoru



Obrázek 19: Porovnání výtěžků H₂ po 5 hodinách reakce za použití TiO₂ a fotokatalyzátorů připravených MS a IMP metodou z Ni(NO₃)₂ prekurzoru

Tabulka 4: Souhrn všech připravených fotokatalyzátorů a jejich výsledný výtěžek vodíku v μmol/g po 5 hodinách reakce

1% Ni-TiO ₂	
Vzorky	Výtěžek vodíku po 5 hodinách reakce (μmol/g)
Čistý TiO ₂	448,68
NiO MS	663,94
NiO MS RED	777,6
NiO IMP	509,11
NiO IMP RED	466,61
Ni(NO ₃) ₂ MS	921,36
Ni(NO ₃) ₂ MS RED	2126,74
Ni(NO ₃) ₂ IMP	638,38
Ni(NO ₃) ₂ IMP RED	1522,29

Shrnutí

Po vyhodnocení všech naměřených dat je patrné, že dopováním niklu oběma použitými metodami za použití obou prekurzorů niklu na základní matici TiO_2 , ani tepelnou úpravou nedošlo ke změně fázového složení výsledných materiálů. Nedošlo ani ke vzniku nijak rozdílného množství defektů či kyslíkových vakancí. Dále neměly tyto faktory vliv na šíři BG, která zůstala prakticky neměnná. Ze všech charakterizačních technik, které byly při výzkumu použity, jeví největší rozdíly TPR.

Při studiu fotokatalytické aktivity připravených vzorků se jeví jako rozhodující faktory struktura a charakter povrchu fotokatalyzátoru, tedy různých povrchových částic a komplexů niklu. Samotný oxid nikelnatý, byť silně navázaný, fotokatalytickou produkci vodíku nezvýšil. Dle naměřených dat byl aktivnější jen vzorek MS po redukci (NiO MS RED), na kterém je dle TPR i po redukci přítomno významné množství nezredukovaného NiO, avšak velmi slabě vázaného na matici.

Vzorky připravené z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru vedou k heterogenní povrchové struktuře částic niklu. Ta se po redukci částečně změní, ale výsledně zůstane více druhů Ni^{2+} a NiO komplexů. I u fotokatalyzátorů připravených z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru nastává po redukci zvýšení fotokatalytické aktivity.

Nejaktivnější ze všech vzorků se jevil vzorek $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ MS RED, u kterého byla potvrzena přítomnost nikl částic i za pomoci metody XRD. Naopak nejméně vodíku bylo vyprodukováno za použití vzorků NiO IMP a NiO IMP RED. Z TPR profilu kalcinovaného vzorku je zjevné, že je na povrchu materiálu vázáno malé množství NiO částic, které se následně zcela zredukovaly. To potvrzuje i TPR profil NiO IMP RED vzorku, který nevykazuje žádné hodnoty NiO částic na povrchu.

Důvodem vyšší fotokatalytické aktivity redukováných MS vzorků by mohl být lepší přenosu elektronů mezi povrchem matrice a dopovaným oxidem kovu.

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 dopované niklem, které jsem na katedře fyzikální chemie připravoval dvěma různými metodami za použití NiO nebo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ prekurzoru. Dále jsem se zabýval charakterizací jejich strukturních, optických a elektronových vlastností. Fotokatalytická účinnost připravených materiálů byla stanovena pomocí modelové reakce rozkladu vodného roztoku metanolu v poměru 50:50 za použití UV lampy.

V teoretické části této bakalářské práce se nejdříve zaměřuji na principiální popis fotokatalýzy a fotokatalytických reakcí. Dále je značná část práce věnovaná literární rešerši týkající se popisu vlastností fotokatalyticky aktivních materiálů a prostředí, ve kterém se nachází. V druhé polovině teoretické části věnuji pozornost zejména metodám přípravy fotokatalyzátorů, které byly mnou využity. Jedná se o metodu mechanického smíchání, metodu sol-gel a impregnační metodu. Následně jsou také popsány charakterizační metody, mezi něž patří rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, difusně reflexní UV/VIS spektroskopie a teplotně programovaná redukce, ke zjištění informací o vlastnostech materiálu. Praktická část této práce je věnována důkladným popisem příprav jednotlivých fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 dopované niklem a postupy realizace příslušných charakterizačních experimentů.

Za pomoci XRD techniky a Ramanovy spektroskopie bylo zjištěno, že se ve všech připravených materiálech nachází pouze anatasová forma TiO_2 . Z XRD difraktogramů bylo rovněž stanoveno, že se ve vzorcích $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ MS RED, NiO MS a NiO MS RED nachází detekovatelné množství krystalické formy niklu NiO . DR UV-VIS technikou v kombinaci s Taucovou metodou byly u studovaných fotokatalyzátorů stanoveny širší BG. Nebyl však prokázán významný vliv způsobu přípravy ani volby prekurzoru na hodnoty BG. Významné informace přinesly až výsledky H_2 TPR experimentu, které kvalitativně rozlišily několik typů povrchových částic niklu.

Při sledování fotokatalytické aktivity na modelové reakci uvolňování vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu bylo zpozorováno, že všechny vzorky připravené z prekurzoru $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ měly vyšší produkci vodíku, oproti všem materiálům přepravených z NiO prekurzoru. Dále lze konstatovat, že největší produkce vodíku nastala za použití redukovaných forem materiálu, připravených mechanickým smícháním z příslušných prekurzorů. To může být zapříčiněno právě přítomností různých forem nikl částic (kovový nikl, slabě interagující NiO a další), které byly u těchto vzorků zaznamenány prostřednictvím TPR i XRD.

Do budoucna bych rád získané výsledky doplnil například o vliv kalcinace a použité kalcinační teploty. Dále bych vzorky podrobil dalším charakterizačním technikám, jako například fotoluminiscenční spektroskopie pro zjištění rychlosti rekombinace párů elektron-díra, které by mohly přispět k podrobnějšímu popisu vlastností připravených fotokatalyzátorů.

Seznam použité literatury

- [1] M. M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn: Springer series on polymer and composite materials nanocomposites for visible light-induced photocatalysis. Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, 2017, s. 19-40
- [2] NAVRÁTIL, Vladislav a Lukáš PAWERA. Fotokatalýza v praxi a ve škole. Brno: Masarykova univerzita, 2014. ISBN 978-80-210-7157-5
- [3] K. Kumar, A. Chowdhury: Use of novel nanostructured photocatalysts for the environmental sustainability of wastewater treatments. Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, 2020, s. 1-10.
- [4] HASHIMOTO, Kazuhito, Hiroshi IRIE a Akira FUJISHIMA. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. Japanese Journal of Applied Physics [online]. 2005, 44(12), 8269-8285 [cit. 2022-03-24]. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1347-4065/44/8269>
- [5] PŘIDAL, Jaroslav, Jiří PŘIDAL a Antonín URBAN. Membrane Separation Coupled with Photocatalysis – Process and Laboratory Instrumentation Development. Chemické listy. 2007, 101(9), 722-729. PŘIDAL
- [6] Photocatalysis [online]. Poslední revize 6. 4. 2005 [cit. 2022-4-07]. Dostupné z: <<http://dev.nsta.org/evwebs/1952/photocatalysis.htm>>
- [7] OLA, Oluwafunmilola a M.Mercedes MAROTO-VALER. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews [online]. 2015, 24, 16-42 [cit. 2022-04-07]. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001
- [8] NAVARRO YERGA, Rutino Manuel, María Consuelo ALVAREZ-GALVÁN, Fernando VAQUERO, Javier ARENALES a José Luis García FIERRO. Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts. Renewable Hydrogen Technologies [online]. Elsevier, 2013, 2013, s. 43-61 [cit. 2022-04-07]. ISBN 9780444563521. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-56352-1.00003-9
- [9] M. Pawar, S. T. Sendoğdular, P. Gouma: A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system. Journal of Nanomaterials, 2018, 2018, s. 1-14.
- [10] Ch. Kittel: Úvod do fyziky pevných látek. Academica, 1985.

- [11] ZALESKA, Adriana. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering* [online]. 2008, 2(3), 157-164 [cit. 2022-04-07]. DOI: 10.2174/187221208786306289. ISSN 18722121. Dostupné také z: <http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article>
- [12] Highfield, J. *Advances and Recent Trends in Heterogeneous Photo(Electro)-Catalysis for Solar Fuels and Chemicals*. *Molecules* 20, 6739–6793 (2015).
- [13] M. Kong, Y. Li, X. Chen et al: Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, 133(41), s. 16414-16417.
- [14] YAN, Junqing, et al. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15.26: 10978-10988.
- [15] Godbert, N., Mastropietro, T. & Poerio, T. Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. in (2018). doi:10.5772/intechopen.74244.
- [16] LUAN, Jingfei, Kun MA, Lingyan ZHANG, Ming LI, Yongmei LI a Bingcai PAN. Research on Different Preparation Methods of New Photocatalysts. *Current Organic Chemistry* [online]. 2010, 14(7), 683-698 [cit. 2022-04-20]. ISSN 13852728. Dostupné z: doi:10.2174/138527210790963449
- [17] MARCÍ, Giuseppe, Elisa I. GARCÍA-LÓPEZ a Leonardo PALMISANO. Photocatalytic CO₂ reduction in gas-solid regime in the presence of H₂O by using GaP/TiO₂ composite as photocatalyst under simulated solar light. *Catalysis Communications* [online]. 2014, 53, 38-41 [cit. 2022-04-20]. ISSN 15667367. Dostupné z: doi:10.1016/j.catcom.2014.04.024
- [18] SHARMA, M., M. PATHAK a P. N. KAPOOR. The Sol-Gel Method: Pathway to Ultrapure and Homogeneous Mixed Metal Oxide Nanoparticles. *Asian Journal of Chemistry* [online]. 2018, 30(7), 1405-1412 [cit. 2022-04-20]. Dostupné z: doi:10.14233/ajchem.2018.20845
- [19] LIZA, Yulia Mona, et al. *Sol Gel: Principle And Technique (A Review)*. 2018.
- [20] Exnar, P.: *Metoda sol-gel*. 1. vydání. Liberec: TUL, 2006. 61 s. ISBN 80-7372-063-9.
- [21] Bokov, D. et al. *Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application*. *Adv. Mater. Sci. Eng.* (2021).
- [22] Perego, P. Villa: Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 1997, 34, s. 281- 305. DOI: 10.1016/S0920-5861(96)00055-7.
- [23] L. Čapek: *Heterogenní katalýza*. Univerzita Pardubice, 2015, s. 179-185

- [24] M DERAZ, Nasrallah. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry* [online]. 2018, 2(1), 19-21 [cit. 2022-04-20].
- [25] P. Čičmanec, P., M. Hájek, H. Drobná et al: *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Univerzita Pardubice, 2016.
- [26] B. Kratochvíl, M. Hušák, J. Brynda, J. Sedláček: Co nabízí současná RTG strukturní analýza? *Chemické listy*, 2008, 102, s. 889-901.
- [27] ŘÍHA, Jan, Denisa BREJCHOVÁ, Petr MENŠÍK, Petr KOSCELNÍK a Ondřej CHVOJKA. Možnosti využití nedestruktivních analýz na bázi RTG záření v archeologii. *AntropoWebzin*. 2013, (3), 111-119. ISSN 1801-8807.
- [28] J. MALIŠ: 3. přednáška: Strukturní krystalografie, krystalové mřížky, rentgenografické metody určování minerálů [online] [cit. 2022-06-07] . Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/malis/Mineralogie_přednášky/03_Mineralogie_-_strukturní_85_krystalografie.pdf
- [29] V. Vávra, J. Pinkas: Úloha 10. Identifikace ma materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce. Masarykova univerzita Brno [online], 2010 [cit. 2022-06-07]. Dostupné z: https://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha10_RTG.pdf
- [30] CSCA [online]: Difrakce na polykrystalech [cit. 2022-06-07]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kurs/debye.htm>
- [31] HOLDER, Cameron F. a Raymond E. SCHAAK. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* [online]. 2019, 13(7), 7359-7365 [cit. 2022-06-07]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.9b05157
- [32] LANGFORD, J. I. a A. J. C. WILSON. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* [online]. 1978, 11(2), 102-113 [cit. 2022-06-07]. ISSN 0021-8898. Dostupné z: doi:10.1107/S0021889878012844
- [33] M. Alijani, N. N. Ilkhechi: Effect of Ni Doping on the Structural and Optical Properties of TiO₂ Nanoparticles at Various Concentration and Temperature. *Silicon*, 2018, 10(6), s. 2569-2575.
- [34] P. Singla, O. P. Pandey, K. Singh: Study of photocatalytic degradation of environmentally harmful phthalate esters using Ni-doped TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(3), s. 849- 856.
- [35] BUMBRAH, Gurvinder Singh a Rakesh Mohan SHARMA. Raman spectroscopy - Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of

- abuse. Egyptian Journal of Forensic Sciences [online]. 2016, 6(3), 209-215 [cit. 2022-06-08]. ISSN 2090536X. Dostupné z: doi:10.1016/j.ejfs.2015.06.001
- [36] P. Klouda: Moderní analytické metody. 2003.
- [37] R. López, R. Gómez: Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol – gel and commercial TiO₂ : a comparative study. Journal Sol-gel Sci. Technol, 2012, (61), s. 1-7.
- [38] CSCA [online]: Difrakce na polykrystalech [cit. 2022-06-08]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kurs/debye.htm>
- [39] M. Holčápek: Infračervená a Ramanova spektrometrie skripta. Univerzita Pardubice, 2020.
- [40] A. E. Morales, E. S. Mora, U. Pal: Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. Revista mexicana de física s, 2007, 53(5), s. 18-22.
- [41] YOONG, L.S., F.K. CHONG a Binay K. DUTTA. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light. Energy [online]. 2009, 34(10), 1652-1661 [cit. 2022-06-08]. DOI: 10.1016/j.energy.2009.07.024. ISSN 03605442. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544209003120>
- [42] R. Bulánek: Povrchové jevy na pevných látkách. Univerzita Pardubice, 2015.
- [43] D. A. M. Monti, A. Baiker: Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. Journal of Catalysis, 1983, 83(2), s. 323-335.
- [44] I. S. Metcalfe, R. T. Baker: Temperature programmed techniques in catalysis: Study of fuel cell anodes. Surface Engineering, 1994, 10(3), s. 220-224.
- [45] Hurst, N.W., et al., TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1982. 24(2): p. 233-309.
- [46] Raditoiu, V. *et al.* Photocatalytic Behavior of Water-Based Styrene-Acrylic Coatings Containing TiO₂ Sensitized with Metal-Phthalocyanine Tetracarboxylic Acids. *Coatings* 7, 229 (2017).
- [47] Gonçalves, B. *et al.* Large-Scale Synthesis of Semiconducting Cu(In,Ga)Se₂ Nanoparticles for Screen Printing Application. *Nanomaterials* 11, 1148 (2021).
- [48] Burmistrov, I., Agarkov, D., Tartakovskii, I., Kharton, V. & Bredikhin, S. Performance Optimization of Cermet SOFC Anodes: An Evaluation of Nanostructured NiO. *ECS Trans.* 68, 1265 (2015).

- [49] TASBIHI, Minoo, Kamila KOČÍ, Ivana TROPPOVÁ, Miroslava EDELMANNOVÁ, Martin RELI, Libor ČAPEK a Reinhard SCHOMÄCKER. Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/TiO₂ photocatalysts. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2018, 25(35), 34903-34911 [cit. 2022-06-24]. DOI: 10.1007/s11356-017-0944-8. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-0944-8>
- [50] DUBNOVÁ, Lada, Magdalena ZVOLSKÁ, Miroslava EDELMANNOVÁ, et al. Photocatalytic decomposition of methanol-water solution over N-La/TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science* [online]. 2019, 469, 879-886 [cit. 2022-06-24]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.098. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433218331659>