

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta chemicko – technologická**

**Příprava fotokatalyzátorů na bázi TiO<sub>2</sub> ve formě tenkých vrstev  
s potenciálem jejich využití ve fotokatalytickém rozkladu vodného  
roztoku methanolu**

**Bc. Zdena Rudolfová**

**Diplomová práce**  
**2024**

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Zdena Rudolfová**  
Osobní číslo: **C22414**  
Studijní program: **N0531A130035 Fyzikální chemie**  
Téma práce: **Příprava fotokatalyzátorů na bázi  $\text{TiO}_2$  ve formě tenkých vrstev s potenciálem jejich využití ve fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu**  
Téma práce anglicky: **The preparation of photocatalysts based on  $\text{TiO}_2$  in the form of thin layers with the potential for their use in photocatalytic decomposition of aqueous methanol solution**  
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

## Zásady pro vypracování

Vypracujte literární rešerši o fotokatalyzátorech na bázi oxidu titaničitého připraveného ve formě tenkých vrstev a možnosti využití daných fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev v různých aplikacích.

V rámci experimentální části připravte fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého ve formě tenkých vrstev ze solu naneseného na borosilikátových sklech pomocí smáčečního zařízení. Popište strukturní a optické vlastnosti připravených fotokatalyzátorů ve spojitosti s jejich aktivitou ve fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu při dlouhodobých experimentech v kontinuálním mikrofotoreaktoru.

Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směnicí UPCE č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací".

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lucie Smoláková, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Lada Dubnová**  
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **29. února 2024**  
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.**  
děkan

L.S.

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

V Pardubicích dne 29. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava fotokatalyzátorů na bázi TiO<sub>2</sub> ve formě tenkých vrstev s potenciálem jejich využití ve fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena 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 9.5.2024

Zdena Rudolfová

## Poděkování

Chtěla bych poděkovat svým nejbližším, hlavně mé rodině, díky nimž jsem se dostala až sem, za neustávající podporu a pomoc. Díky nim jsem dokázala dojít takto daleko. Dále chci poděkovat paní Ing. Ladě Dubnové, která mi vždy byla nápomocná a má nezměrné zásluhy nejen na utváření mé diplomové práce. Děkuji také mé vedoucí Ing. Lucii Smolákové Ph.D. za odborné vedení a pomoc na dokončení na mé diplomové práce. Dále děkuji panu prof. Ing. Liboru Čapkovi Ph.D., bez nějž bych se nikdy neobjevila na katedře fyzikální chemie, za pomoc a cenné rady a také děkuji Ing. Vendule Meinhardové za vstřícnost a odbornou pomoc. V neposlední řadě děkuji také panu doc. RNDr. Janíčkovi Ph.D. za elipsometrická měření a panu Ing. Romanu Svobodovi Ph.D. za měření Ramanovy spektroskopie.

## **Anotace**

Diplomová práce se zaměřuje na zlepšení vlastností  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátoru pomocí dopování mědi a přípravou  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  ve formě tenkých vrstev fotokatalyzátorů. V teoretické části jsou popsány způsoby přípravy fotokatalyzátorů v podobě tenkého filmu a důraz je kladen zejména na přípravu fotokatalyzátoru sol-gel metodou a nanášení tenké vrstvy pomocí dipcoateru. Dále se teoretická část zaměřuje na modifikování  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátoru dopováním nekovy a kovy, zejména pak mědi. V experimentální části se zabýváme přípravou a charakterizací fotokatalyzátorů  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  ve formě tenké vrstvy. Charakterizacemi jsou stanoveny strukturní, optické a elektronové vlastnosti a informace o prvkovém složení a distribuci, jako je: přítomná krystalická fáze, velikost krystalitu a mřížkových parametrů, informace o šíři pásu zakázaných energií, rovnoměrnost rozmístění prvků, zejména pak dopující mědi a prvkové složení fotokatalyzátorů a v neposlední řadě také o tloušťce tenké vrstvy. Následně jsou všechny vlastnosti zhodnoceny spolu s fotokatalytickou aktivitou v produkci vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu v mikroreaktoru za účasti  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátorů v podobě tenkého filmu. Pro srovnání jsou rovněž připraveny, charakterizovány a zhodnoceny ve fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu i  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátory v práškové podobě.

## **Klíčová slova**

Fotokatalyzátory ve formě tenkých vrstev, sol-gel příprava, dipcoating, dopování oxidu titaničitého mědi, mikroreaktor, produkce vodíku

## **Title**

Preparation of photocatalysts based on TiO<sub>2</sub> in the form of thin layers with the potential of using in the photocatalytic decomposition of an aqueous solution of methanol.

## **Annotation**

The diploma thesis focuses on improving the properties of the TiO<sub>2</sub> photocatalyst using copper doping and preparing TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub> in the form of thin layers of photocatalysts. In the theoretical part, the methods of preparing photocatalysts in the form of a thin film are described, and the emphasis is mainly on the preparation of the photocatalyst by the sol-gel method and the application of a thin layer using a dipcoater. Furthermore, the theoretical part focuses on modifying the TiO<sub>2</sub> photocatalyst by doping non-metals and metals, especially copper. In the experimental part, we deal with the preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the form of a thin layer. The characterizations determine structural, optical and electronic properties and information on the elemental composition and distribution, such as: the crystalline phase present, crystallite size and lattice parameters, information on the band gap, the uniformity of the distribution of elements, especially doping copper and the elemental composition of photocatalysts and last but not least also about the thickness of the thin layer. Subsequently, all properties are evaluated together with the photocatalytic activity in hydrogen production during the photocatalytic decomposition of an aqueous methanol solution in a microreactor with the participation of TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the form of a thin film. For comparison, TiO<sub>2</sub> and Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalysts in powder form are also prepared, characterized and evaluated in the photocatalytic decomposition of an aqueous methanol solution.

## **Keywords**

Thin-layer photocatalysts, sol-gel preparation, dipcoating, copper-doped titanium dioxide, microreactor, hydrogen production

# Obsah

Úvod.....	14
1. Fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého.....	16
1.1. Tenké vrstvy oxidu titaničitého .....	16
1.1.1. Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého .....	17
1.1.1.1. Příprava s využitím sol-gel metody a dipcoatingu.....	17
1.1.1.1.1. Konkrétní příklady příprav a získané vlastnosti tenkých vrstev fotokatalyzátorů na bázi TiO <sub>2</sub> metodou sol-gel.....	19
1.1.1.1.2. Příklady příprav tenkých vrstev na bázi TiO <sub>2</sub> s využitím dalších metod .....	22
1.2. Modifikace oxidu titaničitého.....	24
1.2.1. Dopování nekovy .....	24
1.2.1.1. N – dopovaný TiO <sub>2</sub> .....	24
1.2.1.2. C – dopovaný TiO <sub>2</sub> .....	26
1.2.1.3. Ostatní dopující nekovy .....	26
1.2.2. Dopování kovy .....	27
1.2.2.1. Cu – dopovaný TiO <sub>2</sub> .....	27
1.2.2.2. Ag – dopovaný TiO <sub>2</sub> .....	29
2. Experimentální část.....	31
2.1. Příprava TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	31
2.2. Příprava tenkých vrstev TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> .....	32
2.3. Příprava TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů ve formě práškových vzorků .....	34
2.4. Charakterizace TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů.....	35
2.4.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	35
2.4.2. Ramanova spektroskopie .....	35
2.4.3. Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti.....	35
2.4.4. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	36



2.4.5.	Elipsometrie .....	36
2.5.	Fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu .....	37
2.5.1.	Fotokatalýza pro tenkovrstvé vzorky .....	37
2.5.2.	Fotokatalýza pro práškové vzorky .....	38
3.	Výsledky a diskuze .....	39
3.1.	Strukturní, elektronové a optické vlastnosti katalyzátorů v tenké vrstvě .....	40
3.1.1.	Rentgenová difrakční analýza TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	40
3.1.2.	Elipsometrická spektroskopie TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	41
3.1.3.	Ramanova spektroskopie TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	43
3.1.4.	SEM-EDX analýza TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	45
3.1.5.	UV-Vis spektroskopie TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	47
3.2.	Strukturní, elektronové a optické vlastnosti práškových fotokatalyzátorů .....	49
3.2.1.	Rentgenová difrakční analýza TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	49
3.2.2.	Ramanova spektroskopie TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	50
3.2.3.	SEM-EDX analýza TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	52
3.2.4.	Difusně reflexní spektroskopie v UV/Vis TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	54
3.3.	Fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu .....	56
3.3.1.	TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátory v tenké vrstvě .....	56
3.3.2.	TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátory v práškové formě .....	59
3.3.3.	Srovnání fotokatalytických výsledků TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů ve formě tenkých filmů v mikroreaktoru s fotokatalyzátory ve formě prášků v klasickém vsádkovém reaktoru .....	60
3.4.	Porovnání a diskuze získaných vlastností TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> ve formě tenkého filmu a v práškové formě s ohledem na fotokatalytickou produkci vodíku .....	62
4.	Závěr .....	64
5.	Seznam použité literatury .....	66

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Detail lineárního vedení smáčecího zařízení.....	19
Obrázek 2: Znázornění principu zlepšení fotokatalytické aktivity při dopování TiO <sub>2</sub> dusíkem, a) čisté TiO <sub>2</sub> , b) TiO <sub>2</sub> dopované dusíkem .....	24
Obrázek 3: Srovnání šíře pásů zakázaných energií u (zleva): čistého anatasu, substitučně dopovaného anatasu a intersticiálně dopovaného anatasu .....	25
Obrázek 4: a) Porovnání antibakteriální efektivity mezi TiO <sub>2</sub> a 0,5Cu-TiO <sub>2</sub> , b) Petriho misky s koloniemi bakterie E. coli zleva: kontrolní miska, pouze TiO <sub>2</sub> , dopované 0,5Cu-TiO <sub>2</sub> .....	28
Obrázek 5: Fotokatalytické působení Ag – TiO <sub>2</sub> .....	30
Obrázek 6: Fotografie dipcoateru použitého k přípravě tenkovrstvých fotokatalyzátorů .....	33
Obrázek 7: Fotografie řídicí jednotky dipcoateru .....	33
Obrázek 8: Použité skleněné substráty, na které byly nanесeny tenké vrstvy fotokatalyzátorů, malé sklo pro charakterizační techniky (nahore), velké sklo pro použití v mikroreaktoru (dole) .....	34
Obrázek 9: Fotografie celé sestavy mikroreaktoru .....	38
Obrázek 10: Difraktogramy fotokatalyzátorů TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> ve formě tenké vrstvy s různým počtem vrstev a prázdného skleněného substrátu .....	41
Obrázek 11: Ramanova spektra tenkovrstvých katalyzátorů nanесených na skleněný substrát v různém počtu vrstev: TiO <sub>2</sub> (vlevo), 1 % Cu-TiO <sub>2</sub> (vpravo) .....	43
Obrázek 12: Přiblížení hlavního Ramanova pásu pro tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> (vlevo) a 1 % Cu-TiO <sub>2</sub> (vpravo).....	44
Obrázek 13: Porovnání hlavního Ramanova pásu v přiblížení pro 3 vrstvy TiO <sub>2</sub> a 4 vrstvy 1 % Cu-TiO <sub>2</sub> .....	45
Obrázek 14: SEM EDX mapování prvků (Cu, O, Ti, Si) ve fotokatalyzátoru Cu-TiO <sub>2</sub> (4 vrstvy) .....	47
Obrázek 15: Vyhodnocení měření UV/Vis spektroskopie pro tenké vrstvy všech šesti fotokatalyzátorů ve formě tenké vrstvy jako nepřímý polovodič (vlevo) a pro Cu-TiO <sub>2</sub> ve formě tenké vrstvy jako přímý polovodič (vpravo).....	48
Obrázek 16: Difraktogramy práškových fotokatalyzátorů TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> .....	50
Obrázek 17: Ramanova spektra práškových fotokatalyzátorů .....	51
Obrázek 18: Přiblížení hlavního Ramanova pásu práškových katalyzátorů.....	52
Obrázek 19: Rozložení chemických prvků na povrchu práškového fotokatalyzátoru Cu-TiO <sub>2</sub> pořízené metodou SEM-EDX.....	53

Obrázek 20: DR spektra $\text{TiO}_2$ a $\text{Cu-TiO}_2$ fotokatalyzátorů: Závislost Kubelka-Munk na energii záření (A), vyhodnocení šíře pásu zakázaných energií pro přímý (B) a nepřímý polovodič (C) .....	55
Obrázek 21: Produkce vodíku fotokatalytickým rozkladem vodného roztoku methanolu při použití $\text{TiO}_2$ imobilizovaného v tenké vrstvě .....	57
Obrázek 22: Produkce vodíku fotokatalytickým rozkladem vodného roztoku methanolu při použití fotokatalyzátoru $\text{Cu-TiO}_2$ imobilizovaného v tenké vrstvě .....	58
Obrázek 23: Graf zobrazující hodnoty produkce vodíku získaného fotokatalytickým rozkladem vodného roztoku methanolu za účasti práškových $\text{TiO}_2$ a $\text{Cu-TiO}_2$ fotokatalyzátorů .....	59

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Porovnání velikosti zrna a šíře pásu zakázaných energií pro různé teploty kalcinace .....	20
Tabulka 2: Tloušťka vrstvy TiO <sub>2</sub> pro různé rychlosti vytahování .....	21
Tabulka 3: Mřížkové parametry a velikost krystalitu tenkovrstvých katalyzátorů TiO <sub>2</sub> (3 vrstvy) a 1 % Cu-TiO <sub>2</sub> (3 a 4 vrstvy) stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy .....	41
Tabulka 4: Výsledky elipsometrického měření: tloušťka vzniklé vrstvy změřena elipsometricky a transmisně, šíře pásu zakázaných energií. ....	42
Tabulka 5: Výsledky EDX-SEM analýzy udávající hmotnostní zastoupení prvků vyskytujících se v TiO <sub>2</sub> nebo Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorech .....	46
Tabulka 6: Výsledky UV/Vis spektroskopie – hodnoty šíře pásů zakázaných energií .....	49
Tabulka 7: Mřížkové parametry a velikost krystalitu práškových katalyzátorů TiO <sub>2</sub> a 1 % Cu-TiO <sub>2</sub> stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy .....	50
Tabulka 8: Prvkové složení práškových fotokatalyzátorů .....	53
Tabulka 9: Hodnoty šíří pásu zakázaných energií pro polovodič s přímým a s nepřímým přechodem pro materiály TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> .....	55
Tabulka 10: Výsledky produkce vodíku pro tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátoru (1, 2 a 3 vrstvy) .....	57
Tabulka 11: Výsledky produkce vodíku pro tenké vrstvy Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátoru (4 vrstvy) .....	58
Tabulka 12: Výsledky produkce vodíku pro práškové TiO <sub>2</sub> a Cu-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátory .....	60

## Seznam zkratek a symbolů

Å	Ångström
AFM	mikroskopie atomárních sil
APCVD	chemická depozice z plynné fáze za atmosferického tlaku
CVD	chemická depozice z plynné fáze
DRS	difusně reflexní spektroskopie
E.coli	bakterie Escherichia coli
EDX	energieově disperzní analýza
$E_g$	hodnota energie zakázaného pásu v eV
F(R)	Kubelka-Munk funkce
HPCVD	hybridní fyzikálně-chemická depozice z plynné fáze
MOCVD	organokovová chemická depozice z plynné fáze
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
UV	ultrafialové záření
Vis	viditelné záření
XRD	rentgenová difrakční analýza

## Úvod

S rostoucí poptávkou po „čisté“ energii roste i tlak na vývoj nových možností, jak „čistou“ energii získat. Jako vhodná možnost se nabízí fotokatalytické štěpení vody za účelem výroby právě čistého vodíku a následné využití vodíku jako paliva. Fotokatalytické štěpení vody neprobíhá samovolně, ale musíme do reakční směsi přidat obětní činidla, v našem případě methanol, proto se tato fotokatalytická reakce nazývá fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu.

Celá diplomová práce se zabývá vylepšením vlastností  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátoru prostřednictvím jeho úpravy dopováním kovů nebo nekovů, v našem případě mědi, a to zejména ve formě tenkých vrstev z důvodu jejich výhody například snadné separace z reakční směsi.

Teoretická část diplomové práce se zabývá oxidem titaničitým a jeho vlastnostmi ve formě tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  s ohledem na jejich způsoby přípravy, získané vlastnosti prostřednictvím příslušných charakterizací tenkých filmů a jejich konkrétní využití v mnoha odvětvích. Ze způsobů přípravy tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  je práce nejvíce zaměřena na metodu sol-gel, která je následně využita v experimentální části. U sol-gel metody přípravy jsou rozebrány i metody nanášení solu na podložku tak, aby mohl vzniknout tenký film fotokatalyzátoru. Největší pozornost mezi způsoby nanášení je věnována metodě namáčení pomocí dipcoateru. Na konec je tato část věnována i zmíněným zlepšením vlastností a fotokatalytické aktivity  $\text{TiO}_2$  pomocí jeho dopování nekovy a kovy.

Experimentální část je zaměřena zejména na  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátor s 1 hm. % mědi, a to zejména ve formě tenké vrstvy. V experimentální části je uveden způsob přípravy solu pomocí metody sol-gel a nanášení tenkého filmu pomocí dipcoateru.  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátory jsou v tenké vrstvě opakovaně nanášeny na skleněné substráty, čímž je vždy na substrátu vytvořeno postupně několik vrstev fotokatalyzátorů  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$ . Vedle toho jsou pro srovnání v rámci experimentální části připravené ze stejného solu  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátory v práškové podobě.

Fotokatalyzátory  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  v tenké vrstvě jsou charakterizovány za účelem zjištění informací o přítomnosti a druhu krystalové struktury, velikosti krystalitu a rozměru mřížkových parametrů, tloušťce a rovnoměrnosti vzniklé vrstvy fotokatalyzátoru, velikosti šíře pásu zakázaných energií, rovnoměrnosti rozmístění jednotlivých prvků a jejich hmotnostního obsahu ve fotokatalyzátorech. Fotokatalyzátory ve formě tenkého filmu jsou s cílem získání výše

uvedených poznatků charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD), Ramanovy spektroskopie, elipsometrické spektroskopie, UV/Vis spektroskopie a skenovací elektronové mikroskopie s rentgenově disperzní analýzou (SEM-EDX). Práškové  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátory jsou pak charakterizovány rovněž pomocí rentgenové difrakční analýzy, Ramanovy spektroskopie a SEM-EDX analýzy a zároveň DR spektroskopií (DRS) v UV/Vis oblasti.

Fotokatalyzátory  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  ve formě tenké vrstvy i v podobě prášku jsou na závěr studovány a porovnány v reakci fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu za účelem produkce čistého vodíku, a to s využitím mikroreaktoru v případě tenkých vrstev a klasického vsádkového reaktoru v případě práškových fotokatalyzátorů.

# 1. Fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého

Oxid titaničitý je známý ve třech přírodních modifikacích: anatas, rutil a brookit, přičemž ve fotokatalýze se využívá především fáze anatasové. Jednotlivé fáze oxidu titaničitého se liší nejen fotokatalytickou aktivitou, ale i šíří pásu zakázaných energií. Pro anatas se uvádí širší zakázaných energií 3,20 eV, pro rutil 3,0 eV a pro brookit 3,26 eV. Anatas a rutil krystalizují v tetragonální soustavě a brookit krystalizuje v ortorombické krystalické mřížce [1].

## 1.1. Tenké vrstvy oxidu titaničitého

Tenkovrstvé provedení fotokatalyzátoru má na rozdíl od jeho práškové formy mnoho výhod. Jedním důvodem, proč se upřednostňují tenké filmy, je imobilizace katalyzátoru na substrátu, díky čemuž můžeme po reakci katalyzátor snadno separovat od reakční směsi a nedochází tak k jeho ztrátám během procesu, což má ekologické i ekonomické výhody, protože se snižuje zátěž na životní prostředí, která by vznikla výrobou nového fotokatalyzátoru. Další výhodou imobilizace katalyzátoru je zabránění úniku do životního prostředí v případě, že by katalyzátor byl toxický [2].

Tenké vrstvy oxidu titaničitého ve formě tenkého filmu mají široké možnosti využití. Obecně se uplatňují jako antireflexní vrstvy, transparentní vodiče, dielektrika, elektrochromatické vrstvy a fotoelektrody. Dále mají potenciál jako samočistící nátěry a povlaky na okna a dlaždice, kde likvidují nečistoty oxidací organických polutantů pomocí stimulace UV zářením a zároveň působí i antibakteriálně [3].

Anatasová fáze se uplatňuje zejména ve fotovoltaických aplikacích [4] a ve fotoelektrickém odvětví pro výrobu optických spínačů [5]. Zajímavé využití nachází tenkovrstvý anatas v biomedicínských aplikacích. Jeho povrch je velmi hydrofilní a zároveň dokáže na svůj povrch adsorbovat buňky a látky obsažené v krvi. Díky ozáření ultrafialovým světlem se anatasový povrch může stát superhydrofilním a také oleofilním. Tyto vlastnosti z něj činí vhodného kandidáta na povlaky pro implantáty. Rupp a kol. [6] uvádí, že tenký anatasový film vytvořený magnetronovým naprašováním o tloušťce 500 nm vykazuje kontaktní úhel s vodou  $0^\circ$  a je tak vhodný pro povlaky na zubní implantáty, protože podporuje integraci implantátu do kosti. Zároveň bylo zjištěno, že způsobuje fotodegradaci kondicionálních biofilmů tvořených albuminem v ústní dutině pomocí hydroxylových radikálů [6].



Tenké vrstvy tvořené rutilem mají velký potenciál pro výrobu fotocitlivých filmů na degradaci organických polutantů. Další využití nachází ve vrstvách, které zabraňují zamlžení povrchu [7]. Molina a kol. [8] nanесли tenkou vrstvu rutilu na podložku tvořenou polyethylentereftaláty a podařilo se jim dokázat inaktivaci bakterie *Escherichia coli* ve vodě s potenciálem pro čištění odpadních vod. Nejširší uplatnění našel rutil v podobě tenké vrstvy v polovodičovém průmyslu pro výrobu kapacitních zařízení, filtračních kondenzátorů a kondenzátorů pro regulaci teploty [9]. Kim a kol. [10] zjistili, že díky jedinečnému uspořádání oktaedru  $\text{TiO}_6$  ve struktuře rutilu s ohledem na krystalografické a kvantově mechanické vlastnosti dochází u tenké vrstvy rutilu k výjimečně vysokým hodnotám dielektrické konstanty. Tato vlastnost je velice atraktivní pro využití v paměťových zařízeních [10].

Tenké vrstvy tvořené brookitovou fází nejsou tak často prakticky využívány kvůli složitější přípravě. Di Paola a kol. [11] ukazují, že tenká vrstva tvořena pouze brookitem má vynikající fotokatalytické účinky při degradaci plynného 2-propanolu, a to ji předurčuje pro elektrody v solárních článcích nebo senzory pro plyny [11]. Do a kol. [12] otestovali tenkou vrstvu brookitu při degradaci barviva Rose bengal, kdy po 5 hodinách rozložil 92 % tohoto barviva. Potenciálním využitím je čištění odpadních vod od organických polutantů [12].

### **1.1.1. Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého**

Pro přípravu tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  se využívá několika metod, které se dělí na metody fyzikální a chemické depozice. Nejpoužívanější z obou skupin jsou: chemická depozice z plynné fáze, chemická sprejová pyrolýza, napařování, napařování, pulzní laserová depozice a dipcoating nebo spincoating, které hojně využívá sol-gel metoda přípravy. Každá z uvedených metod má své výhody, nevýhody a oblasti použití.

#### **1.1.1.1. Příprava s využitím sol-gel metody a dipcoatingu**

Ve srovnání s ostatními metodami má metoda sol-gel nesporné výhody, jako je ovladatelnost, spolehlivost, reprodukovatelnost, cenová dostupnost, flexibilita ve tvaru a velikosti substrátu a lze ji zvolit pro přípravu nanostrukturovaných tenkých vrstev. Mezi zástupce nevýhod se uvádí široká distribuce velikosti částic, méně rovnoměrný povrch nebo časová náročnost získání potřebné tloušťky vrstvy kvůli nutnosti opakování namáčení [13].

Princip sol-gel metody spočívá v disperzi koloidních částic pomocí Brownova pohybu v tekuté matrici, která se následně změní na viskózní gel, který nakonec ztuhne na pevnou látku. Takto vzniklý materiál má většinou amorfni strukturu a krystalizace částic je zajištěna až následným žíháním v peci na vysoké teploty. Tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  technikou sol-gel pomocí dipcoatingu jsou připravovány za použití mnoha typů alkoxidů titanu jako prekurzorů titanu. Prekurzory, jako je alkoxid titaničitý, chlorid titaničitý a halogenid titaničitý, se zahřívají při velmi vysoké kalcinační teplotě, aby se získaly požadované krystalické vlastnosti a silná přilnavost k nosiči. Zahříváním mohou reagovat  $\text{OH}^-$  skupiny na povrchu substrátu a naneseného filmu a odštěpit tak molekulu vody, čímž vzniknou kyslíkové můstky mezi filmem a substrátem a dojde ke zvýšení přilnavosti tenké vrstvy k substrátu [13].

Potahování sol-gelem je prováděno dvěma různými způsoby, kterými jsou: dipcoating – potahování pomocí smáčení (ponoření vzorku do solu) a spincoating – potahování pomocí odstředování. Tloušťka filmu je závislá na počtu ponoření a viskozitě připraveného roztoku. Pro přípravu vysoce kvalitního tenkovrstvého fotokatalyzátoru je důležitá dobrá kombinace těchto faktorů. Pokud se příprava ponořovacího filmu provádí s vysoce viskózním roztokem, může se film  $\text{TiO}_2$  snadno odloupnout od substrátu během procesu kalcinace. Na druhou stranu, pokud je viskozita roztoku příliš nízká, je zapotřebí opakovaného ponořování, aby se dosáhlo vhodné tloušťky. Dipcoating se ve velké míře využívá pro přípravu nanostrukturovaných tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$ . Experimentální výsledky ukázaly, že příprava vysoce transparentního tenkého filmu  $\text{TiO}_2$  metodou dipcoating vyžaduje kontrolu morfologie, tloušťky filmu a fázové transformace anatasu na rutil [13].

Při metodě nanášení pomocí namáčení se používá zařízení pro ponořování nazývané smáčecí zařízení neboli dipcoater. Toto zařízení je vybavené nastavitelným motorem pro řízení rychlosti vytahování, k ponoření substrátu do roztoku a poté k jeho vytažení určitou rychlostí. Smáčecí zařízení využívá lineární polohovací mechanismus (Obrázek 1) sestávající se z jednoosého lineárního vedení s posuvným vozíkem poháněným přesným posuvovým šroubem. Vedení je tvořeno dvěma nerezovými posuvovými tyčemi, plynulý posun vozíku zajišťují lineární kuličková ložiska. Vozík je k posuvovému šroubu připojen prostřednictvím speciální matice s vymezenou vůlí. To zajišťuje naprostou plynulost a přesnost pohybu. Celý mechanismus je poháněn stejnosměrným elektromotorem s inkrementálním čidlem. Ovladač motoru používá polohovou zpětnou vazbu k dosažení přesné rychlosti pohybu a přesného odměření polohy vozíku [14].



Obrázek 1: Detail lineárního vedení smáčecího zařízení [14]

Samotná tvorba tenké vrstvy pomocí smáčecího zařízení probíhá následovně. Substrát je ponořován do roztoku, kde je chvíli ponechán a následně je vertikálně zvedán konstantní, přesně definovanou rychlostí. Při procesu smáčení se substrát nebo materiál, který má být potažen, svisle zavádí do nádoby s nanášenou látkou, kterou může být sol vyrobený sol-gel metodou syntézy, s konstantní rychlostí tažení. Odebráním substrátu z vysoce viskózního roztoku se vytvoří film, jehož tloušťka závisí na rychlosti vytahování, četnosti namočení a viskozitě solu. Po odpaření rozpouštědla a vysušení na povrchu substrátu vznikne tenká vrstva [15].

#### **1.1.1.1.1. Konkrétní příklady příprav a získané vlastnosti tenkých vrstev fotokatalyzátorů na bázi TiO<sub>2</sub> metodou sol-gel**

Tvorba konkrétní fáze oxidu titaničitého závisí na povaze výchozího materiálu, jeho složení, způsobu ukládání a teplotě žíhání. Zejména vliv teploty žíhání na tenké filmy TiO<sub>2</sub> může transformovat strukturu z amorfni fáze na krystalický anatas a z anatasu na rutil. Vliv velikosti částic na transformaci anatasu na rutil je zkoumán i pomocí termodynamických nebo kinetických studií. Hodnota pH systému sol-gel pro přípravu uniformních nanočástic anatasu z kondenzovaného TiO<sub>2</sub> gelu je klíčovým faktorem pro kontrolu konečné velikosti a tvaru částic produktu. Teplota přechodu anatasové modifikace na rutilovou se může zvyšovat i se zvyšujícím se pH sol-gel systému [13].

Ahn a kol. [16] připravili tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> sol-gel procesem a jejich strukturní a optické vlastnosti byly zkoumány při různých koncentracích katalyzátoru a různých kalcinačních teplotách. Jejich tenké filmy kalcinované při teplotách 400 až 600 °C jsou v anatasové fázi a při 800 °C se transformují do fáze anatas-rutil a dále do fáze rutilu při 1000 °C. Ukázalo se, že teplota fázové transformace závisí na množství katalyzátoru. Velikost krystalitu filmů se zvyšuje se zvyšujícím se množstvím katalyzátoru a teplotou kalcinace [16].

Mechiakh a kol. [17] se zabývali vlivem teploty na optické a strukturní vlastnosti tenkých vrstev TiO<sub>2</sub> pomocí tetrabutylorthotitanátu jako prekurzoru pro přípravu roztoků titanu a tenkých vrstev TiO<sub>2</sub> v jejich sol-gel procesu. Krystalizace tří tenkých vrstev začínala při 350 °C v anatasové a brookitové fázi. Pro vyšší počet vrstev a teplotu žíhání 400 °C zjistili, že krystalická struktura se mění z anatasu-brookitu na rutil, který se běžně při tak nízké teplotě neobjevuje [17]. V další studii Mechiakh a kol. [13] připravili tenké filmy TiO<sub>2</sub> žíhané při teplotách 400 až 800 °C v anatasové fázi a při teplotě 1000 °C se transformovali do fáze anatas-rutil a dále do fáze rutilu při 1200 °C. Velikost zrn fotokatalyzátorů ve formě filmů se zvyšovala se zvýšením teploty žíhání (Tabulka 1). Výsledky povrchové morfologie ukázaly, že rutilové filmy jsou hustší než fáze anatasu. Nanesené tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> vykazovaly vysokou transparentnost ve viditelné oblasti. Propustnost filmů žíhaných mezi 1000 a 1400 °C je výrazně snížena v rozsahu vlnových délek 400-1000 nm v důsledku zvýšené absorpce změny krystalové fáze a složení ve filmech a rozptylového efektu pocházejícího ze zvýšené zrnitosti. Bylo zjištěno, že optické vlastnosti filmů úzce souvisí s mikrostrukturou a krystalografickou strukturou, které závisí na teplotě žíhání. Dále bylo zjištěno, že šíře pásu zakázaných energií klesá se zvyšující se teplotou kalcinace. Velikost zrna byla ověřena pomocí AFM charakterizace a velikost šíře pásu zakázaných energií byla potvrzena pomocí elipsometrické spektroskopie (Tabulka 1) [13].

Tabulka 1: Porovnání velikosti zrna a šíře pásu zakázaných energií pro různé teploty kalcinace [13]

Teplota kalcinace (°C)	Velikost zrna (nm)	Šíře pásu zakázaných energií (eV)
400	5,174	3,51
600	27,275	3,49
700	32,25	3,48
800	43,032	3,33
1000	41,565	3,30

Ve své studii se Chrysicopoulou a kol. [18] zaměřili na velmi tenké filmy  $\text{TiO}_2$  s tloušťkou vrstvy pod 100 nm, které byly vytvořeny sol-gel metodou pomocí dip-coateru. Pro výrobu solu použili tetraethoxid titaničitý jako prekurzor, ethanol jako rozpouštědlo a  $\text{HNO}_3$  jako katalyzátor v přítomnosti malého množství vody. Sol byl nanesen na skleněnou destičku z mikroskopického skla o tloušťce 1 mm z obou stran. Takto byly vyrobeny tři vzorky, které se lišily rychlostí vytahování skla ze solu, a proto se lišila i tloušťka nanesených filmů anatasu (Tabulka 2). Nastaveny byly následující rychlosti vytahování vzorku: 0,005 m/s, 0,0067 m/s a 0,0083 m/s. Stejná tloušťka vrstvy na obou stranách byla zajištěna udržováním úhlu  $90^\circ$  mezi sklem a roztokem pro namáčení. Všechny vzorky byly nakonec kalcinovány v peci na teplotu  $400^\circ\text{C}$  po dobu 30 min. Načež vznikly polykrystalické filmy. Drsnost povrchu a velikost zrna byla zkoumána metodou AFM. Pro změření tloušťky vrstvy byl použit krokový profilometr s rozlišením 0,5 nm a jeho výsledky byly porovnány s matematickou metodou minimalizace, která zahrnovala i modelování. Obě metody poskytly srovnatelné výsledky tloušťky povrchu, která se zvyšovala s rychlostí vytahování (Tabulka 2). Velikost krystalitu měla poměrně širokou distribuci 13-100 nm. Zjištěna byla i drsnost povrchu, která se pohybovala mezi 2 a 4 nm. Metoda AFM potvrdila, že velikost krystalitu se zvyšuje s tloušťkou tenkého filmu. Hodnota širé pásu zakázaných energií byla u všech vzorků zjištěna přibližně shodně 3,6 eV, avšak s rostoucí tloušťkou filmu se mírně snižovala [18].

Tabulka 2: Tloušťka vrstvy  $\text{TiO}_2$  pro různé rychlosti vytahování [18]

Rychlost vytahování (m/s)	Tloušťka povrchu (nm) minimalizace	Tloušťka povrchu (nm) profilometrie
0,005	$76,879 \pm 0,250$	$73,9 \pm 7,4$
0,0067	$81,491 \pm 0,233$	$84,7 \pm 8,5$
0,0083	$93,516 \pm 0,237$	$93,8 \pm 9,4$

Negishi a kol. [19] vytvořili vrstvu oxidu titaničitého namáčením skleněné desky potažené oxidem křemičitým do solgelu pomocí dipcoateru. Jako jeden z prekurzorů pro výrobu solgelu byl použit polyethylenglykol o průměrné relativní atomové hmotnosti 300 až 600, což ovlivnilo fotokatalytické vlastnosti. Rychlost namáčení a vytahování vzorku byla 1,5 mm/s. Kalcinace probíhala po dobu 1 hodiny na teplotu  $450^\circ\text{C}$ . Proces byl opakován tak dlouho, dokud nebyla tloušťka vrstvy přibližně 1  $\mu\text{m}$ , což se ověřilo změřením transmittančních spekter. Na vrstvě byly pomocí AFM rozpoznány nanočástice  $\text{TiO}_2$  o velikosti okolo 7 nm v průměru. Sklo

s tenkou vrstvou bylo umístěno do průtokového reaktoru a osvětleno zářením vlnové délky  $\lambda=365$  nm o intenzitě  $0,38$  mW/cm<sup>2</sup>. Materiály byly připraveny za účelem snížení obsahu NO ve vzduchu. Fotooxidační reakce probíhala v průtokovém reaktoru, kdy se na tenkou vrstvu katalyzátoru adsorboval NO a byl postupně oxidován na HNO<sub>3</sub>. V závislosti na průměrné relativní atomové hmotnosti použitého polyethylenglykolu byla účinnost odstraňování NO ze vzduchu po 10 hodinách 63 až 70 % [19].

Bakri a kol. [20] se zabývali vlivem teploty kalcinace na strukturní a elektrické vlastnosti tenké vrstvy oxidu titaničitého. Tenký film oxidu titaničitého byl deponován na křemíkový substrát pomocí dipcoateru namáčením do sol-gelu. Ponořování a vytahování křemíkové podložky bylo prováděno rychlostí 200 mm/min a vzorek byl ponechán v sol-gelu 5 minut, poté byl zahříván na teplotu 100 °C po dobu 10 minut, aby se odpařilo rozpouštědlo. Po zchladnutí byl proces opakován celkem pětkrát. Na závěr byly vzorky kalcinovány v elektrické peci na teploty 300, 500, 700 a 900 °C po dobu 1 hodiny. Z difraktogramů bylo potvrzeno, že tepelně neupravený materiál je amorfní. Slabou krystalickou strukturu vykazoval materiál kalcinovaný na 300 °C. Od této teploty do teploty 900 °C vykazovaly materiály difrakční linie pouze příslušející anatasové modifikaci oxidu titaničitého. U materiálu kalcinovaného na 900 °C se teprve objevily difrakční linie rutilové modifikace oxidu titaničitého. Tloušťka vzniklého filmu rovněž souvisela s teplotou kalcinace. Pro teplotu 300 °C byla tloušťka vrstvy 1164,1 nm a postupně se zvyšovala až po tloušťku vrstvy 1795,9 nm pro teplotu kalcinace 900 °C. Společně s tloušťkou vrstvy byl měřen i elektrický odpor daných vrstev. Ukázalo se, že se vzrůstající teplotou kalcinace se zvyšuje tloušťka vrstvy TiO<sub>2</sub> a klesá elektrický odpor [20].

#### **1.1.1.1.2. Příklady příprav tenkých vrstev na bázi TiO<sub>2</sub> s využitím dalších metod**

Jednou z alternativních metod imobilizace oxidu titaničitého na substrát je i metoda tepelného zpracování. Jedná se o pohodlný způsob manipulace fyzikálními vlastnostmi fotokatalyzátoru za účelem zlepšení katalytického účinku, pro který hrají právě fyzikální vlastnosti klíčovou roli. Metoda tepelného zpracování dosáhla obliby zvláště proto, že prášek TiO<sub>2</sub> je aplikován na podložku, zatímco u metod jako je sol-gel nebo metoda chemické depozice z parní fáze (CVD) musí být použity prekurzory k syntéze TiO<sub>2</sub>. Významnou roli při použití této metody hraje teplota tepelného zpracování [2].

Dle Yu a kol. [21] se již při teplotě 400 °C přeměnila většina anatasu na rutil, což mělo vliv na adsorpci kyslíku pro oxidaci acetonu na vzduchu. Tennakone a kol. [22] použili tepelnou úpravu pro imobilizaci TiO<sub>2</sub> na polyethanolovém filmu za účelem fotomineralizace fenolu. Cílem bylo upravit fyzikální vlastnosti filmů. Anatas byl umístěn na polyethanolovou fólii, nad kterou byl položen list papíru a vše bylo zažehleno na teplotu 74 °C. Bylo zjištěno, že imobilizovaný anatas vyrobený uvedeným způsobem je fotokatalyticky aktivní a pro mineralizaci fenolů vhodný [22]. V další studii se Fostier a kol. [23] zaměřili na imobilizaci oxidu titaničitého tepelným zpracováním na vnitřní povrch PET lahve, kde byla využita teplota pouze 55 °C. Záměrem jeho studie bylo snížit náklady na úpravu vody v rozvojových zemích a zajistit tak pro obyvatele nezávadnou vodu [23].

Dalším často používaným způsobem je metoda chemické depozice z parní fáze (CVD). Používá se pro ukotvení TiO<sub>2</sub> na povrchy o větší ploše, bez ohledu na tvar substrátu, v krátkém čase. Tento chemický postup zajišťuje vznik vysoce čistých a velmi kvalitních a pevných povlaků. Jednotlivé materiály se liší podle typu použitého prekurzoru, typu použitého nosiče, reakčních podmínek a podle požadovaného stupně rovnoměrnosti tenké vrstvy. Metoda se dělí na čtyři hlavní způsoby provedení. Prvním způsobem je APCVD, což je chemická depozice z plynné fáze za atmosférického tlaku. Druhým je plazmou zesílená chemická depozice z plynné fáze. Třetím způsobem je MOCVD, která je založena na organo-kovových prekurzorech. A nakonec existuje HPCVD, kde se jedná o hybridní fyzikální chemickou depozici z parní fáze. Při typickém CVD procesu je substrát vystaven jedno nebo více složkovému těkavému prekurzoru v plynné fázi za přítomnosti inertní atmosféry a kontrolované teplotě a tlaku. Těkavý prekurzor se rozloží na povrchu substrátu a vytvoří požadovaný nános tenkého filmu. Materiály vytvořené tímto způsobem mohou být použity v solárních člancích, feroelektrických materiálech, fotoelektrochemických člancích a v dalších aplikacích [2].

Další zajímavou metodou je elektroforetická depozice. Jedná se o velmi zajímavou metodu, která na rozdíl od předešlých metod umožňuje vytvořit tenké vrstvy o definované řízené tloušťce, což umožňuje tvořit vrstvy i na substrátech složité geometrie. Fernandez a kol. [24] použili elektroforetickou depozici k nanesení tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> na kovový substrát. Podložka z nerezové oceli byla použita jako katoda a vedle byla umístěna platinová anoda. Mezi elektrody byl umístěn potenciál a depozice byla zahájena. Přirozený náboj částic oxidu titaničitého iniciovat pohyb těchto částic směrem ke katodě a na podložce z nerezové oceli se tak vytvořil tenký film. Výsledky fotokatalytického testu ukázaly, že vazba mezi filmem a substrátem byla velmi silná, protože během testu nebylo pozorováno žádné oddělení oxidu titaničitého od substrátu [2].

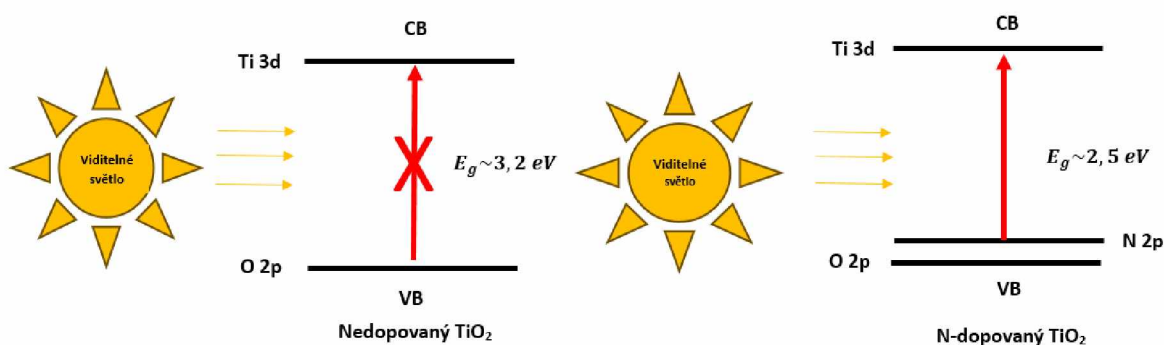
## 1.2. Modifikace oxidu titaničitého

### 1.2.1. Dopování nekovy

Oxid titaničitý jako fotokatalyzátor vykazuje určité nedostatky jako je např. absorpce světla v UV oblasti spektra, kterého je ve slunečním záření pouze okolo 5 %. Pomocí dopování oxidu titaničitého nekovy docílíme rozšíření absorpčního spektra blíže viditelné oblasti [25].

#### 1.2.1.1. N – dopovaný TiO<sub>2</sub>

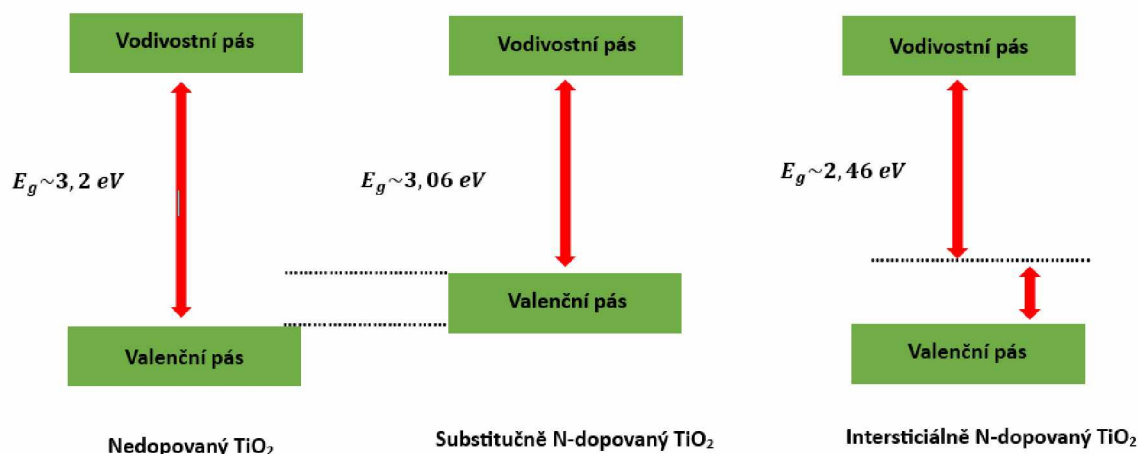
Dopování oxidu titaničitého dusíkem významně ovlivňuje jeho fotokatalytické vlastnosti. Díky dusíku dojde ke zvýšení absorpce záření ve viditelné oblasti spektra, aniž by se snížila absorpce záření v UV oblasti, a také ke zúžení pásu zakázaných energií, jak je vidět na Obrázku 2 [26].



Obrázek 2: Znázornění principu zlepšení fotokatalytické aktivity při dopování TiO<sub>2</sub> dusíkem, a) čisté TiO<sub>2</sub>, b) TiO<sub>2</sub> dopované dusíkem [26]

Dále dochází k modifikaci krystalové struktury a zpomalení rekombinace fotogenerovaných elektronů a děr, což vede ke zvýšení fotokatalytické aktivity [26]. Dle Dunnilla a Parkina [25] je rozdíl, zda je atom dusíku vložen do mřížky substitučně a vázán dipól-dipól interakcemi, pak může být širší pásma zakázaných energií anatasu snížena z hodnoty 3,2 eV na 3,06 eV (Obrázek 3). Když je dusík vmezeřen do mřížky jako intersticiální atom a vázán tak slabými nevázebnými interakcemi zužuje pásmo zakázaných energií anatasu až na 2,46 eV (Obrázek 3). Tyto výsledky byly získány teoretickými DFT studiemi [25].





Obrázek 3: Srovnání šíře pásů zakázaných energií u (zleva): čistého anatasu, substitučně dopovaného anatasu a intersticiálně dopovaného anatasu [26]

Zdroje dusíku používané pro dopování jsou nejčastěji oxid dusičitý, butylamin, amoniak, hydrazin, trimethylamin, močovina a thiomčovina. Mezi metody dopování dusíkem se řadí mimo jiné metoda sol-gel, plazmová nebo iontová implantace, solvotermální nebo hydrotermální metoda, oxidace nitridu titanu, přímá hydrolyza organických/anorganických solí a nejčastěji přímá syntéza oxidu titaničitého v prostředí bohatém na dusík nebo depozice kyslíku na nitrid titanu [25].

V současnosti je velký potenciál soustředěn na tenké vrstvy těchto materiálů připravované například naprašováním nebo namáčením. N-dopované tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> vykazují podobnou aktivitu i funkci s ohledem na menší množství použité látky. Při porovnání tenkých vrstev čistého TiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub> dopovaného dusíkem vystupuje dopovaná sloučenina výrazně lépe vzhledem ke škále absorbovaného záření. Dopování dusíkem v tenké vrstvě fotokatalyzátoru na bázi TiO<sub>2</sub> může být rovněž prospěšné ve fotokatalytických reakcích díky zvýšení hydrofility povrchu, jak při ozařování viditelným světlem, tak ještě více při ozařování UV zářením.

Grigorov a kol. [27] a Park a kol. [28] provedli studie potvrzující zvýšení absorpce a posun absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám. Z jejich studií je patrné, že při dopování anatasu dusíkem dosáhneme celkově vyšší absorpce v UV a viditelné oblasti záření, ale také můžeme pozorovat červený posun absorpce materiálu k vyšším vlnovým délkám. Asahi a kol. [29] prokázali rovněž vysokou účinnost N-dopovaného TiO<sub>2</sub> při fotokatalytickém rozkladu methylenové modři a plynného acetaldehydu ve srovnání s čistým TiO<sub>2</sub>.

### 1.2.1.2. C – dopovaný TiO<sub>2</sub>

Uhlík je pro dopování oxidu titaničitého velmi vhodný díky jeho vlastnostem: je elektricky vodivý, slouží jako záchytné místo a transportní kanál pro fotogenerované elektrony, a tím zvyšuje efektivitu separace elektronů a děr. Vedle separace dopování TiO<sub>2</sub> uhlíkem zvyšuje také citlivost vůči viditelnému světlu a shromažďuje tepelnou energii, což usnadňuje přenos náboje z míst, kde se náboj indukuje, na povrch fotokatalyzátoru, kde dochází k oxidačním reakcím. Uhlík snadno proniká do krystalické mřížky a tvoří vazby Ti-C nebo C-O-Ti, díky čemuž vzniká hybridní orbital těsně nad valenčním pásem a snižuje se tak šíře pásu zakázaných energií, což umožňuje absorpci záření o menší energii, než má UV záření. Dle Hua, Yin a Cao [30] vykazují fotokatalyzátory na bázi TiO<sub>2</sub> dopované uhlíkem vynikající vlastnosti při degradaci organických polutantů a mají velký potenciál pro využití při ochraně životního prostředí. Uhlíkem dopovaný oxid titaničitý se syntetizuje například hydrotermálně na nanostrukturovanou předlohu nebo kalcinací karbidu titaničitého. Takto modifikovaný oxid titaničitý se využívá pro odstraňování organického znečištění a do budoucna nese potenciál pro elektrochemické výroby jako materiál elektrod [30].

### 1.2.1.3. Ostatní dopující nekovy

Nekovy nejčastěji používané k dopování jsou dusík, uhlík a síra. Uhlík a dusík dopuje oxid titaničitý jako anion, oproti tomu je síra schopna se vlivem dopování chovat jako anion i kation. Kation síry podporuje absorpci viditelné části spektra ještě silněji než předchozí zmíněné dopanty i než anion síry [31].

Další z této skupiny je bor. Jeho ionty jsou poměrně malé, nejmenší z používaných nekovů, a tak se snadno zabudovává do krystalické mřížky oxidu titaničitého. Dle studie od Lu a kol. [32] byly při odbourávání atrazinu o 32 % účinnější elektrody tvořené nanotrubicemi TiO<sub>2</sub> dopovanými 3,1 % boru než elektrody tvořené čistě oxidem titaničtým [32].

Zlepšení fotokatalytických vlastností vykazuje mimo jiné i dopování TiO<sub>2</sub> fosforem. Pětivazný fosfor zabudovaný v krystalické mřížce oxidu titaničitého podporuje absorpci viditelného záření a zvyšuje fotokatalytickou aktivitu katalyzátoru tím, že stabilizuje mezoporézní strukturu TiO<sub>2</sub> a inhibuje růst krystalových zrn, čímž zajišťuje velký povrch katalyzátoru [33], [34].

## 1.2.2. Dopování kovy

Na rozdíl od nekovových dopantů, kovové dopanty soustřeďují volné elektrony ve své blízkosti a napomáhají tak zpomalování rekombinací elektronů a děr. Proti tomu však působí menší tepelná stabilita, která naopak rekombinaci elektronů a děr podporuje.

### 1.2.2.1. Cu – dopovaný TiO<sub>2</sub>

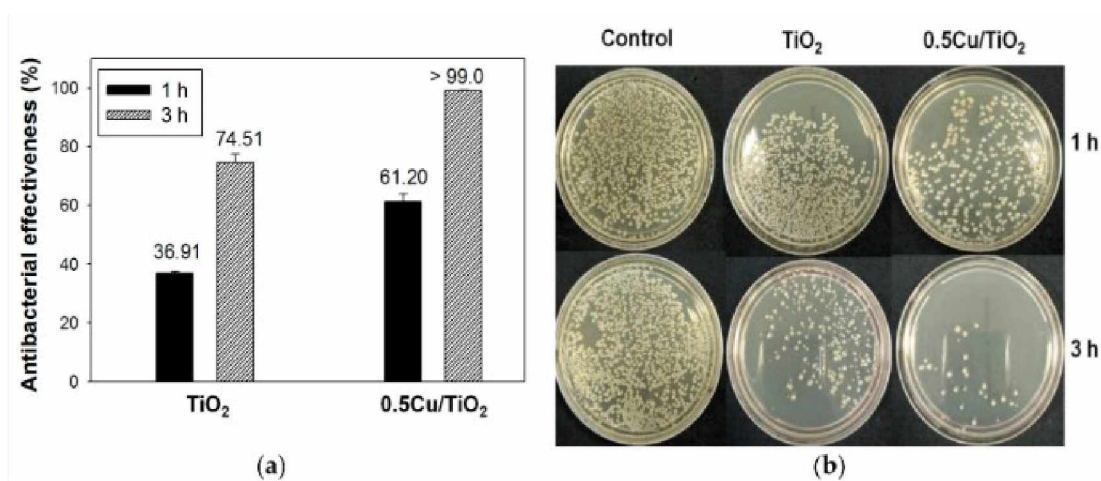
Dopování oxidu titaničitého mědi nese velký potenciál nejen z energetického a environmentálního hlediska. Vědecká skupina Mathew a kol. [35] ve své práci uvádí, že tento materiál má velké dezinfekční schopnosti. Bakterie *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus* byly vystaveny ozařování viditelným světlem za přítomnosti Cu-TiO<sub>2</sub> po dobu 30 minut a výsledkem byla inaktivace 99,9999 % těchto bakterií. Pro experiment byl použit anatas dopovaný 6,25 % mědi [35].

Podle Bhattacharyya a kol. [36] dochází u 7,3 % Cu-TiO<sub>2</sub> ke snížení zakázaného pásu anatasu až na 2,55 eV, a tím se zvyšuje absorpce viditelného světla.

V případě dopování TiO<sub>2</sub> mědi je nutné v případě stanovení šíře pásu zakázaných energií pomocí difuzně reflexní spektroskopie být obezřetný vzhledem k tomu, že v oblasti odečítání šíře pásu zakázaných energií dochází k absorpci různých částic mědi, které mohou ovlivnit výsledné spektrum, a tedy i hodnotu šíře pásu zakázaných energií. Konkrétně maxima pásu ve spektru mohou být při 360, 430 nm, ty odpovídají komplexům O–Cu–O a Cu–O–Cu (oblast přenosu náboje). Maxima absorpčního pásu v rozsahu 520–540 nm někteří autoři připisují CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a maxima absorpčních pásů při 620–660 nm jsou připisována elektronovým d–d přechodům v Cu<sup>2+</sup> v deformovaném oktaedrickém prostředí kyslíkem v částicích CuO [37]. Rovněž další částice mědi jako je Cu<sub>2</sub>O mohou absorbovat v oblasti kolem 480 nm [38]. Při odečítání šíře pásu zakázaných energií je pak nutné brát tyto skutečnosti v potaz a v případě, že je to možné, při grafickém stanovení hodnoty E<sub>g</sub> pomocí Taucovy metody je pak nutné výslednou hodnotu stanovovat oproti zvýšenému pozadí, které je způsobeno právě těmito absorbujícími částicemi, a ne pro nulovou hodnotu na ose y [39].

Z hlediska žádoucích elektronových vlastností se měď chová jako elektronová past a potlačuje rekombinaci páru elektron – díra. Do krystalické mřížky jsou zabudovávány ionty Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>2+</sup>, čímž vznikají kyslíkové vakance ve struktuře Cu-TiO<sub>2</sub> a fungují jako aktivní centra například při fotoredukci CO<sub>2</sub> [36]. Antibakteriální a fotokatalytické vlastnosti na tenké vrstvě zkoumal tým Chen [40], který na skleněnou destičku pomocí dipcoateru nanasl sedm vrstev oxidu titaničitého a oxidu titaničitého dopovaného 0,1 až 1% mědi připraveného metodou peroxo

sol-gel. Vzorky byly testovány na degradaci methylenové modři. Z výsledků pokusu vyplynulo, že největší efektivita z tenkovrstvých vzorků dosahuje  $\text{TiO}_2$  dopovaný 0,5 % Cu. Vzorek 0,5Cu- $\text{TiO}_2$  vykazoval účinnost likvidace bakterií *E. coli* vyšší než 99 %, oproti tomu vzorek samotného  $\text{TiO}_2$  zničil bakterie *E. coli* pouze z 61,20 %. Na likvidaci bakterií se podílely především vzniklé reaktivní formy kyslíku, ale také nanočástice CuO a ionty  $\text{Cu}^{2+}$  zvyšující oxidační stres bakterií (Obrázek 4) [40].



Obrázek 4: a) Porovnání antibakteriální efektivity mezi  $\text{TiO}_2$  a 0,5Cu- $\text{TiO}_2$ , b) Petriho misky s koloniemi bakterie *E. coli* zleva: kontrolní miska, pouze  $\text{TiO}_2$ , dopované 0,5Cu- $\text{TiO}_2$  [40]

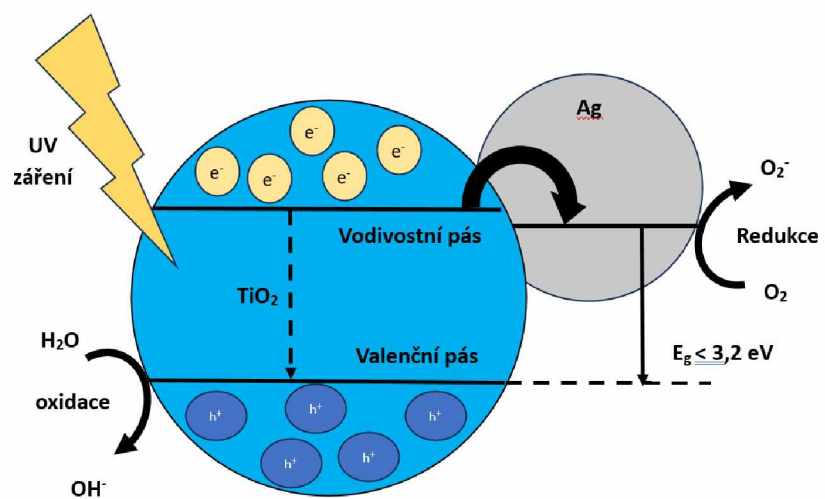
Wang a kol. [41] provedli studii zaměřenou na srovnání fotokatalytických vlastností čistého oxidu titaničitého a dopovaného mědí, oba vzorky byly v tenkovrstvém provedení. Po pěti hodinách ozařování simulovaným slunečním zářením bylo zjištěno, že čistý  $\text{TiO}_2$  fotokatalyticky zdegradoval pouze 20 % methylenové modři, zatímco u Cu- $\text{TiO}_2$  bylo dosaženo degradace až z 80 %. Zároveň byl změřen kontaktní úhel vody a příslušné tenké vrstvy. Film čistého oxidu titaničitého měl s vodou kontaktní úhel  $41,1^\circ$ . Oproti tomu měl film dopovaný mědí kontaktní úhel s vodou pouze  $5,1^\circ$ , díky čemu se řadí mezi supersmáčivé materiály. Dopování oxidu titaničitého ionty  $\text{Cu}^{2+}$  vyvolává v mřížce více kyslíkových vakancí, a proto mřížka absorbuje mnohem více kyslíku a hydroxylových skupin na povrchu, což podporuje hydrofilitu povrchu. Samotné kyslíkové vakance podporují hydrofilní chování. Zároveň tyto vrstvy vykazují výborný účinek proti zamlžování [41].

Vidhya a kol. [42] se rovněž zabývali optickými a strukturními vlastnostmi oxidu titaničitého dopovaného mědí v podobě tenkého filmu. Dokázali určit velikost pásu zakázaných energií pro 0,5 mol % mědi v oxidu titaničitém při různé teplotě kalcinace. Skleněný substrát byl vyčištěn postupně mýdlovým roztokem, acetonem, zahřátím v kyselině chromové a nakonec

v ultrazvukové lázni po dobu 30 minut. Tenká vrstva byla vytvořena v dipcoateru namáčením skleněné podložky do sol-gelu připraveného smícháním prekurzorů tetraisopropoxidu titaničitého a trihydrátu dusičnanu měďnatého. Rychlost namáčení i vytahování byla 50 mm/s a sklo bylo v sol-gelu ponecháno 30 s, poté bylo vytažené sklo s tenkou vrstvou zahřáto na 100 °C po dobu 5 minut a tento postup byl opakován pětkrát. Po dosažení pěti vrstev bylo sklo kalcinováno 3 hodiny na teploty 300, 400 nebo 500 °C. Změřením difraktogramů s pomocí XRD bylo zjištěno, že 300 °C je příliš nízká teplota kalcinace a film zůstane amorfni. Pro 400 a 500 °C byly v difraktogramech pozorovány píky příslušející tetragonální krystalické struktuře anatasu. Tloušťka vrstvy byla změřena dotykovou profilometrií, což je destruktivní metoda charakterizace povrchu pomocí tenkého hrotu. Vrstvy kalcinované na 400 °C měly tloušťku 1,13 μm a velikost krystalitu 54,26 nm, zatímco vrstvy kalcinované na 500 °C byly tlusté 2,32 μm a měly velikost krystalitu 58,14 nm. U těchto dvou vzorků byla rovněž změřena šíře pásu zakázaných energií pomocí UV-vis spektroskopie. Vzorek Cu-TiO<sub>2</sub> kalcinovaný na 400 °C měl šíři pásu zakázaných energií pro přímý polovodič 3,3 eV, pro nepřímý polovodič 3,0 eV. Druhý vzorek Cu-TiO<sub>2</sub> kalcinovaný na 500 °C měl šíři pásu zakázaných energií pro přímý polovodič 3,1 eV a pro nepřímý 2,8 eV. Z uvedených informací bylo vyvozeno, že se zvyšující se teplotou kalcinace dochází ke snižování energie zakázaného pásu [42].

#### **1.2.2.2. Ag – dopovaný TiO<sub>2</sub>**

Ve srovnání s jinými kovy je stříbro jako dopant nejstabilnější, poměrně levné, netoxické a vykazuje největší tepelnou a elektrickou vodivost. Má velmi dobrou katalytickou aktivitu a poskytuje velký povrch. Díky svým vlastnostem je stříbro schopné provádět vysoce účinné a selektivní organické reakce. Fotokatalýzu podporuje dvěma způsoby. Za prvé působí jako elektronová past a zachycuje elektrony, čímž snižuje rekombinaci elektronů a děr. Zachycené elektrony přenáší na kyslík, ze kterých vznikají superoxidové radikály (Obrázek 5). Díry reagují s vodou a dávají vzniknout hydroxylovým radikálům, které se používají na fotokatalytickou oxidaci organických znečišťujících látek a na likvidaci mikrobů. Za druhé stříbro rozšiřuje absorpci záření až do viditelné oblasti, a tím podporuje fotokatalytický proces i za působení záření o nižší energii. Stříbro také dokáže v roztoku přitáhnout molekuly kyslíku k povrchu katalyzátoru a vytvořit z nich reaktivní radikálové formy [43].



Obrázek 5: Fotokatalytické působení Ag – TiO<sub>2</sub> [43]

## 2. Experimentální část

### 2.1. Příprava $\text{TiO}_2$ a $\text{Cu-TiO}_2$ fotokatalyzátorů

Metodou sol-gel byl připraven oxid titaničitý a modifikovaný fotokatalyzátor  $\text{Cu-TiO}_2$ . Modifikovaný fotokatalyzátor obsahoval 1 hmotnostní % mědi. Oba materiály byly připraveny ve formě tenké vrstvy a ve formě práškového fotokatalyzátoru.

Vzhledem ke zvolené přípravě byly nejprve syntetizovány soly, a to pro oba připravované fotokatalyzátory.

Příprava solu oxidu titaničitého probíhala následovně. Pomocí automatické byrety bylo do 250 ml kádinky nadávkováno 60 ml cyklohexanu. Cyklohexan byl míchán rychlostí 300 otáček/min. Do míchajícího se cyklohexanu bylo přidáno 27 ml Tritonu X114 a 1,83 ml destilované vody. Po smíchání cyklohexanu, Tritonu X114 a destilované vody se roztok 15 minut míchal. Následně bylo pomocí injekční stříkačky přidáno 30 ml isopropoxidu titaničitého a směs byla ještě 15 minut míchána.

Modifikovaný fotokatalyzátor  $\text{Cu-TiO}_2$  o 1 hm. % Cu byl připraven podobně jako čistý  $\text{TiO}_2$ . Pomocí automatické byrety bylo do 250 ml kádinky nadávkováno 60 ml cyklohexanu. Cyklohexan byl míchán rychlostí 300 otáček/min. Do cyklohexanu bylo přidáno 27 ml Tritonu X114 a 1,83 ml destilované vody. Po smíchání cyklohexanu, Tritonu X114 a destilované vody se roztok 15 minut míchal. Mezitím byl připraven druhý roztok, kdy bylo naváženo 0,0491 g trihydrátu dusičnanu měďnatého a k němu bylo automatickou pipetou přidáno 2,4 ml absolutního ethanolu. Tento roztok byl míchán 10 minut rychlostí 300 otáček/min, aby se trihydrát dusičnanu měďnatého důkladně rozpustil. Po uplynutí doby míchání 15 minut u prvního roztoku byly oba roztoky smíchány. Společný roztok byl dále míchán ještě 15 minut rychlostí 300 otáček/min. Nakonec bylo do roztoku pomocí injekční stříkačky přidáno 30 ml isopropoxidu titaničitého a výsledný roztok byl míchán dalších 15 minut rychlostí 300 otáček/min.

Takto připravené soly byly použity pro přípravu tenkých vrstev a práškových materiálů.

## 2.2. Příprava tenkých vrstev TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub>

Soly pro přípravu tenkých vrstev byly po syntéze přelity do utěsněných nádob, ze kterých byl vždy vybraný sol odlit do kádinky o objemu 200 ml. Kádinka byla po odlití nechána 30 minut stát, aby se sol ustálil a zmizely případné bublinky, které by mohly narušovat rovnoměrnost vrstvy. K přípravě tenkých vrstev byl využit dipcoater neboli namáčecí zařízení Coater 5 AC od firmy ID Lab s.r.o. (Obrázek 6). Na řídicí jednotce (Obrázek 7) namáčecího zařízení byly nastaveny požadované parametry průběhu namáčení a vzniku vrstvy. Jako substrát byl použit materiál z borosilikátového skla vyrobený ve dvou velikostech (Obrázek 8) na míru společností PeTra Turnov, jedna velikost substrátu byla vyrobena přesně dle parametrů pro fotokatalytickou reakci a druhá velikost substrátu byla vyrobena ve velikosti mikroskopických skel za účelem využití při charakterizacích daných filmů. Tenké filmy byly nanášeny na oba substráty úplně stejným způsobem i ve stejnou dobu. Nejdříve byl substrát (skleněná destička) očištěn a z jedné strany zakryt. Po umístění skleněné destičky do držáků dipcoateru a přichystání solu byl spuštěn nastavený program namáčení. Skleněný substrát byl z parkovací polohy spouštěn do solu rychlostí 150 mm/min, ponořený v solu zůstal 60 sekund a vytahován byl rychlostí 60 mm/min. Po ukončení programu byl nechán 1 minutu v namáčecím zařízení. Následně byl skleněný substrát s nanesenou vrstvou vyjmut z dipcoateru, byla odkryta druhá strana skla, očištěny hrany substrátu cyklohexanem a poté byla umístěna do exsikátoru na 4 hodiny. Po 4 hodinách sušení byly připravené substráty s tenkými filmy přeneseny do muflové pece ke kalcinaci. Kalcinace probíhala po dobu 4 hodin a finální teploty 400 °C bylo dosaženo krokem 3 °C/min. Tímto způsobem byly na substrát aplikovány 1, 2 a 3 tenké vrstvy v případě TiO<sub>2</sub> a 2, 3 a 4 vrstvy tenkého filmu v případě Cu-TiO<sub>2</sub>. Pro nanesení další vrstvy byla vždy předchozí vrstva zkalcinována a celý proces namáčení byl opakován.





Obrázek 6: Fotografie dipcoateru použitého k přípravě tenkovrstvých fotokatalyzátorů



Obrázek 7: Fotografie řídicí jednotky dipcoateru



Obrázek 8: Použité skleněné substráty, na které byly naneseny tenké vrstvy fotokatalyzátorů, malé sklo pro charakterizační techniky (nahore), velké sklo pro použití v mikroreaktoru (dole)

### **2.3. Příprava $\text{TiO}_2$ a $\text{Cu-TiO}_2$ fotokatalyzátorů ve formě práškových vzorků**

Soly pro přípravu práškových materiálů byly ihned po syntéze odlity na Petriho misku v takové vrstvě, která zaručovala jeho důkladné zgelovatění a odpaření rozpouštědla. Takto byly soly volně sušeny po dobu 48 hodin pro zgelovatění. Po dvou dnech sušení v digestoři za laboratorních podmínek byl gelový obsah Petriho misky vyškrabán do kalcinační misky a žíhán v muflové peci. Vzorek byl kalcinován na konečnou teplotu  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , které bylo dosaženo teplotním krokem  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Žíhání na finální teplotě probíhalo 4 hodiny. Po vyjmutí z pece byl práškový vzorek síťován na frakci o velikosti částic v rozmezí  $160\text{-}250\text{ }\mu\text{m}$ .

## **2.4. Charakterizace TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů**

### **2.4.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)**

Měření XRD TiO<sub>2</sub> i Cu-TiO<sub>2</sub> v práškové formě i ve formě tenkého filmu bylo uskutečněno v Technologickém pavilonu v Doubravících na katedře KANT Univerzity Pardubice. K měření rentgenové difrakční analýzy bylo použito zařízení MiniFlex 300/600 vyrobené japonskou společností Rigaku. Zdrojem rentgenového CuK $\alpha$  záření je trubice využívající proud 15 mA a napětí 40 kV. Součástí je filtr K-beta a detektor D/teX Ultra. Softwarovým vybavením přístroje je PDXL2. K analýze difraktogramů byla využita databáze ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB). Vzorky byly proměřeny v rozsahu úhlu 2 theta 10-80 ° rychlostí 10 °/min s délkou kroku 0,02 °.

### **2.4.2. Ramanova spektroskopie**

Měření Ramanových spekter práškových vzorků TiO<sub>2</sub> a CuTiO<sub>2</sub> se uskutečnilo na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice. Použito bylo americké zařízení, jež vyrábí firma Thermo Fisher Scientific pod názvem Nicolet DXR SmartRaman. Použit byl Nd:YAG laser emitující budící záření o vlnové délce 532 nm. Při měření byl použitý výkon laseru vyvinutý na vzorek 0,2 mW. Ramanova spektra byla změřena v rozsahu 50-1000 cm<sup>-1</sup> a zpracována v programu Omnic. Výsledná úprava spekter proběhla v programu Origin.

Ramanova spektra TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> v tenké vrstvě na skleněném substrátu byla změřena panem Ing. Svobodou Ph.D. Byl použit přístroj Nicolet DXR2 Raman mikroskop vyrobený společností Thermo Fisher Scientific. Zařízení bylo vybaveno excitačním laserem vyzařující záření o vlnové délce 532 nm a detektorem CCD. Výkon laseru použitý na vzorky byl 1 a 5 mW, jedno snímání trvalo 10 s a jedno spektrum bylo snímáno 30x. Spektrum bylo přiblíženo 50x. Ramanova spektra byla změřena v rozsahu 50-1000 cm<sup>-1</sup> a zpracována v programu Omnic. Výsledná úprava spekter proběhla v programu Origin.

### **2.4.3. Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti**

K účelu získání informace o velikosti šíře pásu zakázaných energií byla pro všechny vzorky využita spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti. Pro tenkovrstvé TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory byla měřena závislost transmitance na vlnové délce. U práškových TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> vzorků byla využita difuzně reflexní spektroskopie (DRS), kde jsme měřili závislost reflektance na vlnové délce. UV/Vis spektra byla změřena australským přístrojem Cintra 303 od společnosti GBC Scientific Equipment Ltd. Zařízení bylo vybaveno monochromátorem

záření o šířce štěrbině nastavené na 0,5 nm pro tenké vrstvy nebo 2 nm pro práškové vzorky. Kyvety použité pro práškové vzorky měly optickou délku 5 mm.

#### **2.4.4. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)**

Za účelem prozkoumání uniformity vzorků a vzhledu a velikosti zrn byla použita skenovací elektronová mikroskopie. Použito bylo zařízení TM4000Plus japonské společnosti Hitachi vybavené EDX analyzátozem. Na snímky práškových vzorků bylo použito urychlovací napětí 5 a 10 kV. Pro energeticky disperzní rentgenovou analýzu (EDX) za účelem ověření homogenity povrchu a jeho prvkové složení bylo použito urychlovací napětí 20 kV. Fotografie vzorků byly pořízeny pomocí softwaru TM4000 a EDX analýza vyhodnocena pomocí softwaru Esprit. Vysokého vakua bylo docíleno turbomolekulární a diafragmovou pumpou. Pro zabránění nabíjení vzorků byly materiály vloženy na vodivou podložku a uhlíkovou pásku a případně překryty měděnou páskou.

#### **2.4.5. Elipsometrie**

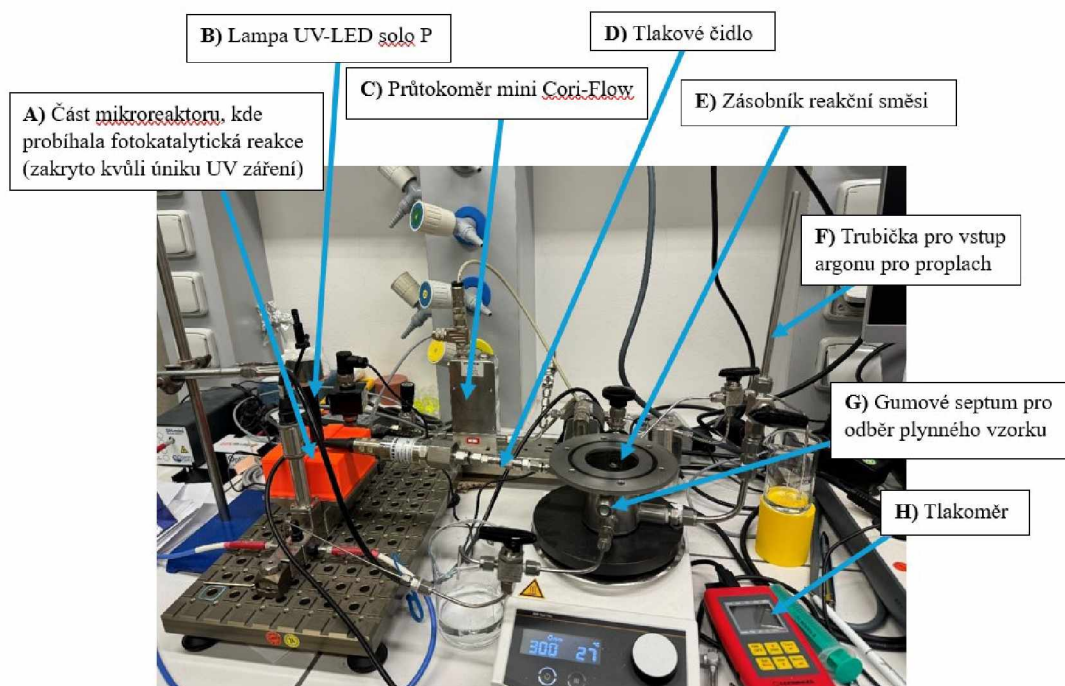
Měření změn polarizace záření při odrazu od vzorku a zároveň i transmisní měření bylo provedeno na Ústavu aplikované fyziky a matematiky na Univerzitě Pardubice ve spolupráci s panem doc. RNDr. Janíčkem Ph.D. na přístroji V-VASE od americké společnosti J.A.Woollam. Součástí přístroje byl vysokorychlostní monochromátorový systém HS-190 od stejné firmy. Používaný zdroj záření byla xenonová lampa a měla výkon 75 W. Součástí byl rotační analyzátor pracující ve spektrálním rozsahu 210-1700 nm a dva druhy detektorů: fotonásobič a fotodiody. Každý bod byl snímán 25x, velikost kroku měření byla 0,05 eV a byly vybrány 3 úhly dopadu záření: 50, 60 a 70 °. Elipsometrická data a transmisní spektra (změřena UV/Vis/NIR spektrometrem) byla zpracovávána programem WVASE32.

## 2.5. Fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu

### 2.5.1. Fotokatalýza pro tenkovrstvé vzorky

Pro rozklad vodného roztoku methanolu za účasti fotokatalyzátoru imobilizovaného v tenkém filmu na skleněném substrátu byl použit mikroreaktor sestavený a optimalizovaný v rámci disertační práce Ing. Lady Dubnové [44] (Obrázek 9). Z hlediska konstrukce se jedná o reaktor vsádkový s recirkulací reakční směsi a skládá se ze dvou hlavních částí. První hlavní část mikroreaktoru (Obrázek 9A) byla téměř celá zakoupena v Německém Ehrfeldu. V této části probíhal fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu. Je do ní vloženo borosilikátové sklo opatřené tenkou vrstvou fotokatalyzátoru, na které svítila výkonná UV-LED P lampa (Opsytec Dr. Gröbel GmbH, Německo) (Obrázek 9B) s high power optikou. Lampa vyzařovala světlo o vlnové délce 365 nm a měla příkon 5 W. V našem případě byla vzdálenost 4,5 cm a intenzita záření byla  $13 \text{ mW/cm}^2$  při osvětlené ploše vzorku  $13,2 \text{ cm}^2$ . Druhá hlavní část reaktoru (Obrázek 9E) byla také nerezová a byla vyrobena v Petřvaldu firmou Nerez výroba Jež. Tato část reaktoru sloužila především jako zásobník reakční směsi a byla vybavena gumovým septem (Obrázek 9G) pro odběr plynného produktu reakce a tlakovým čidlem Greisinger GRS 3100 (Obrázek 9D a 9H) pro kontrolu tlaku v reaktoru. Zásobník byl připojen kapilárami sloužící k proplachu celého reaktoru pro snadné čištění a také vstupu a výstupu pro inertní plyn (argon). Celkový objem reaktoru činil 130 ml a průtok reakční směsi byl 6,4 ml/min, což bylo kontrolováno digitálním hmotnostním průtokoměrem mini Cori-Flow (Obrázek 9C) s ovládacím softwarem FlowDDE a FlowPlot.

Před započítím reakce byl mikroreaktor naplněn 50 ml reakční směsi skládající se z 50 % z methanolu a z 50 % z destilované vody. Následně byl reaktor po dobu 30 minut proplachován argonem. Po ukončení proplachu byl reaktor natlakován argonem na tlak přibližně 140 kPa. Reakce započala zapnutím lampy s UV zářením a trvala 72 hodin. Po každých 24 h bylo injekční stříkačkou odebráno 0,5 ml plynu nad reakční směsí a obsah stříkačky byl vstříknut přes gumové septum do plynového chromatografu (7890B GC Agilent technologies, USA) k analýze [44].



Obrázek 9: Fotografie celé sestavy mikroreaktoru

## 2.5.2. Fotokatalýza pro práškové vzorky

Pro fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu byl použit nerezový vsádkový reaktor, který byl sestaven a optimalizován v rámci disertační práce Ing. Venduly Meinhardové [44]. Tělo nerezového vsádkového reaktoru bylo vyrobeno na zakázku společností Nerez Výroba Jež s.r.o. z Petřvaldu. Po obvodu reaktoru byly umístěny výstupy pro tlakové čidlo, septum pro odběr vzorku a vstup a výstup inertního plynu (argon). Před samotnou reakcí byla do reaktoru nadávkována reakční směs skládající se z 50 ml methanolu a 50 ml destilované vody. Také bylo do reaktoru vsypáno 0,1 g příslušného práškového fotokatalyzátoru o velikosti frakce 160-250  $\mu\text{m}$ . Následně byl reaktor proplachován argonem po dobu 20 minut a po uplynutí doby potřebné k proplachu byl natlakován na přibližně 140 kPa. Reakce započala zapnutím UV-LED solo P lampy (Opsytec Dr. Gröbel GmbH, Německo) bez fokusující optiky vyzařující záření o vlnové délce 365 nm. Reakční směs byla míchána magnetickým míchadlem rychlostí 350 otáček/min. Prvních šest hodin byl po hodině odebírán plynný vzorek Hamiltonovou plynotěsnou stříkačkou o objemu 1 ml přes gumové septum a vsříknut do plynového chromatografu (7890B GC Agilent technologies, USA). Reakce probíhala 24 hodin, poté byl odebrán poslední vzorek a reakce byla ukončena [44].

### 3. Výsledky a diskuze

Fotokatalyzátory  $\text{TiO}_2$  a 1 %  $\text{Cu-TiO}_2$  jsou připraveny v tenké vrstvě a ve formě prášku. Studovány jsou tenké filmy  $\text{TiO}_2$  s počtem 1, 2 a 3 vrstvy a  $\text{Cu-TiO}_2$  o 2, 3 a 4 vrstvách. 1 vrstva  $\text{Cu-TiO}_2$  nebyla studována z důvodu, že během přípravy  $\text{Cu-TiO}_2$  solu bylo použito větší množství rozpouštědel, tudíž byl výsledný sol tekutější než sol  $\text{TiO}_2$ . Z tohoto důvodu byla předpokládána menší tloušťka výsledné vrstvy  $\text{Cu-TiO}_2$  než  $\text{TiO}_2$ .

Katalyzátory v tenké vrstvě jsou za účelem získání informací o krystalické struktuře, velikosti mřížkových parametrů a velikosti krystalitu charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy. Elipsometrická měření provádíme s cílem získání informací o tloušťce připravené vrstvy a šíři pásu zakázaných energií. Ramanovy spektroskopie je využito pro potvrzení přítomnosti určitých krystalových struktur. Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti je využita k zjištění informace o šíři pásu zakázaných energií. Pro ověření homogenity povrchu a prvkového složení tenkovrstvých vzorků se využívá skenovací elektronové mikroskopie.

Práškové  $\text{TiO}_2$  a 1 %  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátory jsou rovněž charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, abychom zjistili informace o druhu přítomné krystalové struktury, velikostech mřížkových parametrů a odhadovaném rozměru krystalitu. Za účelem ověření výsledků XRD analýzy je použita Ramanova spektroskopie, která rovněž dokáže potvrdit přítomnost oxidu titaničitého. Pro zjištění šíře pásu zakázaných energií je využito metody spektroskopické metody v UV/Vis oblasti, konkrétně difuzně reflexní spektroskopie. Skenovací elektronovou mikroskopii použijeme pro potvrzení homogenity v rozmístění částic po povrchu katalyzátoru.

$\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátory v tenkých vrstvách i ve formě práškového materiálu jsou testovány a porovnány ve fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu. Fotokatalyzátory imobilizované v tenké vrstvě na skleněném substrátu jsou testovány v mikroreaktoru (vsádkovém reaktoru s recirkulací reakční směsi) a práškové fotokatalyzátory v klasickém nerezovém vsádkovém reaktoru.

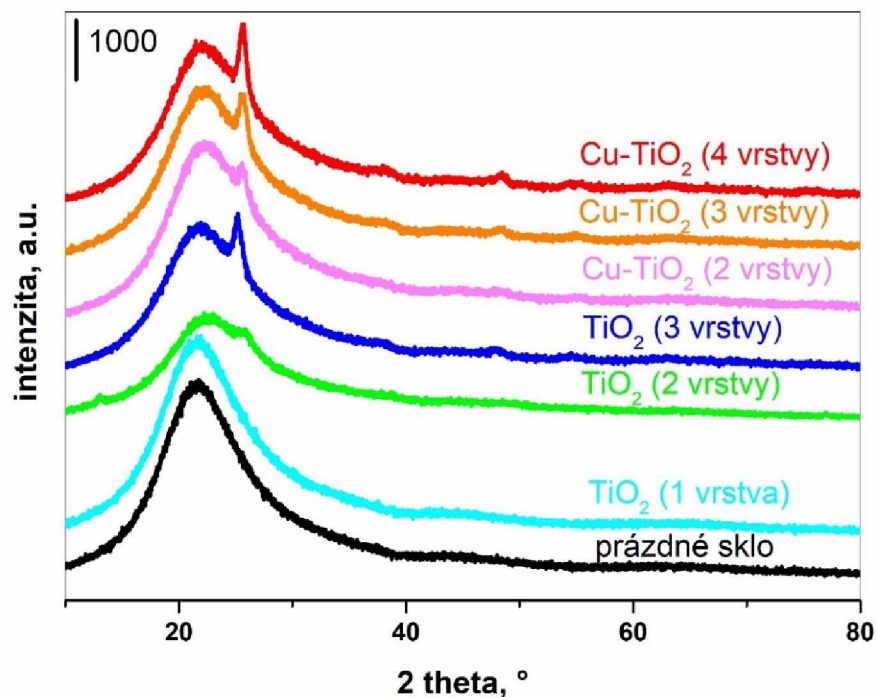
## 3.1. Strukturální, elektronové a optické vlastnosti katalyzátorů v tenké vrstvě

### 3.1.1. Rentgenová difrakční analýza TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů

Rentgenová difrakční analýza je měřena za účelem určení přítomnosti a druhu krystalické fáze, příslušných mřížkových parametrů a velikosti krystalitu připravených fotokatalyzátorů TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> v tenkých vrstvách. V difraktogramech (Obrázek 10) si na první pohled všimneme velmi intenzivního amorfního pozadí v oblasti od 10 do 40 °, které přísluší použitému skelnému substrátu, který je v grafu pro srovnání rovněž uveden. Z toho lze poznamenat, že tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů jsou vesměs amorfni nebo jejich difrakční linie vznikající krystalické fáze jsou zastíněny intenzivním amorfním pozadím skleněného substrátu. Z Obrázku 10 je viditelné, že s narůstajícím počtem vrstev v TiO<sub>2</sub> i Cu-TiO<sub>2</sub> tenkých filmech fotokatalyzátorů dochází k postupnému zvyšování intenzity difrakční linie při úhlu cca 25,6 °, která je přiřazena anatasové krystalické struktuře (ICDD, PDF-2, 00-064-0863) a přísluší odrazu roviny (101). Tato difrakční linie není vyhodnotitelná a je tedy na mezí detekce pro TiO<sub>2</sub> tenké filmy v 1 a 2 vrstvách a pro Cu-TiO<sub>2</sub> tenké filmy ve 2 vrstvách. Od 3 vrstev TiO<sub>2</sub> a 3 vrstev Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů byly přiřazeny včetně zmíněné difrakční linie, difrakční linie pro úhly 2 theta: 25,6 °; 44,16 ° a 47,9 °, které rovněž odpovídají příslušné anatasové struktuře (ICDD, PDF-2, 00-064-0863) a zároveň jsou typické pro odrazy rovin (101), (112) a (200). Nejvíce intenzivní anatasový pík můžeme vidět u vzorku sestávajícího ze 4 vrstev Cu-TiO<sub>2</sub>. Z rentgenové difrakční analýzy není evidentní přítomnost jiných krystalických struktur ani krystalických fází příslušející mědi či jejím sloučeninám. To může být způsobeno koncentrací mědi pod mezí detekce přístroje.

Tabulka 3 ukazuje mřížkové parametry a velikosti krystalitu anatasové modifikace TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů, u kterých byla již krystalická struktura přiřazena a vyhodnocena. Mřížkové parametry pro 3 vrstvy TiO<sub>2</sub> jsou:  $a = b = 3,8808 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,2839 \text{ \AA}$ . Mřížkové parametry 3 vrstev Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru jsou nižší než pro 3 vrstvy TiO<sub>2</sub>, a to  $a = b = 3,8252 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,8656 \text{ \AA}$ . U mřížkových parametrů 4 vrstev Cu-TiO<sub>2</sub> je vidět pokles hodnoty  $a = b$  na  $3,7511 \text{ \AA}$  a vzrůst hodnoty  $c$  na  $9,3860$  oproti 3 vrstvám Cu-TiO<sub>2</sub>. Pro 3 vrstvy TiO<sub>2</sub> je velikost krystalitu trochu nižší (1,44 nm) než pro 3 vrstvy Cu-TiO<sub>2</sub> (1,65 nm). S rostoucím počtem vrstev u Cu-TiO<sub>2</sub> je velikost krystalitu tenkovrstvého Cu-TiO<sub>2</sub> zvýšena na 2,12 nm pro vzorek se 4 vrstvami Cu-TiO<sub>2</sub>.





Obrázek 10: Difraktogramy fotokatalyzátorů  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  ve formě tenké vrstvy s různým počtem vrstev a prázdného skleněného substrátu

Tabulka 3: Mřížkové parametry a velikost krystalitu tenkovrstvých katalyzátorů  $\text{TiO}_2$  (3 vrstvy) a 1 %  $\text{Cu-TiO}_2$  (3 a 4 vrstvy) stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy

Fotokatalyzátor	Mřížkové parametry			Velikost krystalitu D (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
$\text{TiO}_2$ (3 vrstvy)	3,8808	3,8808	9,2839	1,44
1 % $\text{Cu-TiO}_2$ (3 vrstvy)	3,8252	3,8252	8,8656	1,65
1 % $\text{Cu-TiO}_2$ (4 vrstvy)	3,7511	3,7511	9,3860	2,12

### 3.1.2. Elipsometrická spektroskopie $\text{TiO}_2$ a $\text{Cu-TiO}_2$ fotokatalyzátorů

V Tabulce 4 vidíme výsledky elipsometrických měření, a to tloušťku vrstvy  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátorů nanesených v tenkém filmu a šíři pásů zakázaných energií  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátorů.

Elipsometrie je metoda optické analýzy sloužící k charakterizaci tenkých vrstev. Jedná se o metodu založenou na měření změny polarizace záření prošlého zkoumaným materiálem.

Získané hodnoty jsou poté „fitovány“ na vhodný model, kdy fitovaným parametrem je tloušťka materiálů ve formě tenkého filmu i šíře pásu zakázaných energií.

Hodnoty tloušťky vytvořených vrstev TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru jsou získány dvěma způsoby, elipsometricky a transmisně pomocí stejného přístroje. Tloušťka vrstvy je měřena ve dvou různých místech vzorku, z čehož lze zhodnotit rovnoměrnost naneseného filmu na borosilikátovém skle. Např. pro 2 vrstvy katalyzátoru Cu-TiO<sub>2</sub> má elipsometricky změřená vrstva tloušťku 384,3 nm, při transmisním měření měla vrstva tloušťku 380 nm. Na základě uvedených skutečností platí, že tenký film katalyzátoru byl na skleněný substrát nanesen rovnoměrně.

Dále lze uvést, že se zvyšujícím se počtem vrstev roste tloušťka nanesené vrstvy katalyzátoru. Je třeba poznamenat, že tloušťka 2 a 3 vrstev TiO<sub>2</sub> je větší než tloušťka pro stejný počet vrstev Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru. Z uvedených informací je potvrzený předpoklad, že v případě solu Cu-TiO<sub>2</sub>, který byl během přípravy tekutější dochází k vytvoření tenčí vrstvy fotokatalyzátoru než v případě přípravy vycházející z TiO<sub>2</sub> solu. Z Tabulky 4 je také možné vidět, že TiO<sub>2</sub> katalyzátor o 3 vrstvách (805 nm elipsometricky) má stejnou tloušťku tenkého filmu jako Cu-TiO<sub>2</sub> katalyzátor o 4 vrstvách (802 nm elipsometricky).

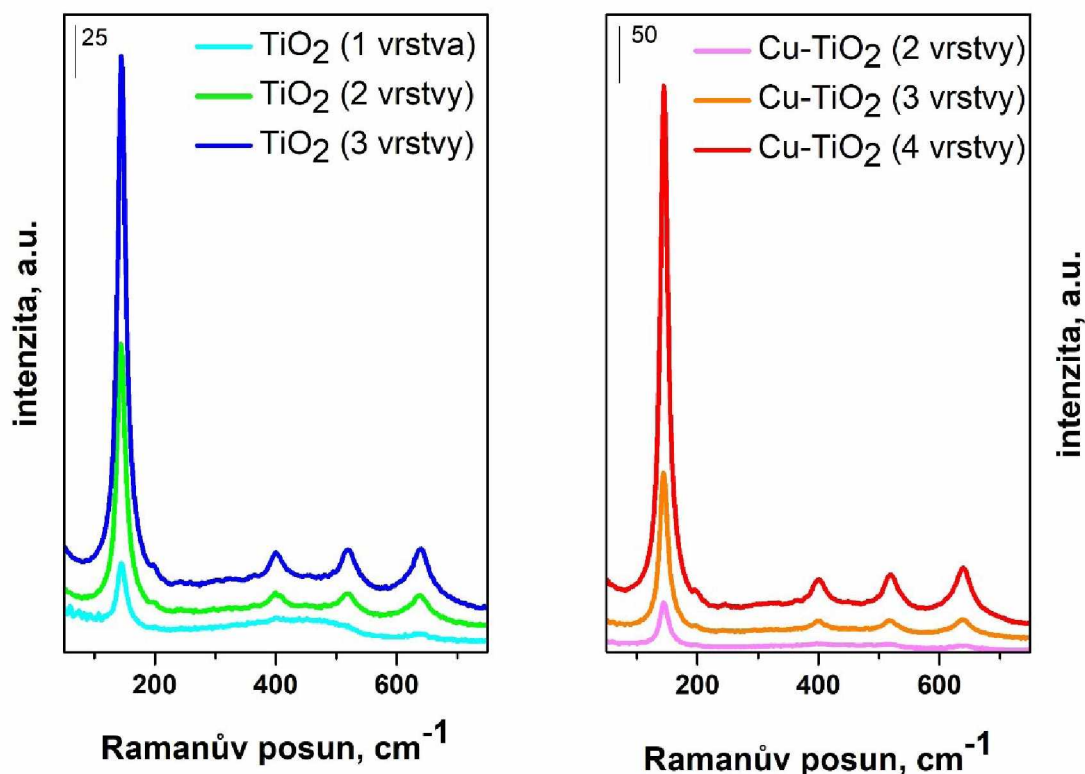
V Tabulce 4 dále uvádíme elipsometricky stanovené hodnoty šíře pásů zakázaných energií fotokatalyzátorů nanesených ve formě tenké vrstvy. Pro materiál TiO<sub>2</sub> je šíře pásu zakázaných energií pro všechny vrstvy 3,37 eV. Pro materiál Cu-TiO<sub>2</sub> je šíře pásu zakázaných energií pro všechny vrstvy stanovena na 3,34 eV.

Tabulka 4: Výsledky elipsometrického měření: tloušťka vzniklé vrstvy změřena elipsometricky a transmisně, šíře pásu zakázaných energií.

Fotokatalyzátor	Tloušťka vrstvy (nm) (elipsometricky)	Tloušťka vrstvy (nm) (transmisně)	Šíře pásu zakázaných energií (eV)
TiO <sub>2</sub> (1 vrstva)	226,3 ± 0,5	231 ± 7	3,37 ± 0,01
TiO <sub>2</sub> (2 vrstvy)	489 ± 0,6	480 ± 8	
TiO <sub>2</sub> (3 vrstvy)	805 ± 0,8	797 ± 8	
Cu-TiO <sub>2</sub> (2 vrstvy)	384,3 ± 0,9	380 ± 12	3,34 ± 0,01
Cu-TiO <sub>2</sub> (3 vrstvy)	606 ± 1	600 ± 10	
Cu-TiO <sub>2</sub> (4 vrstvy)	802 ± 2	795 ± 10	

### 3.1.3. Ramanova spektroskopie TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů

Na Obrázku 11 je vidět dvojgraf Ramanových spekter fotokatalyzátorů ve formě tenké vrstvy o různém počtu vrstev TiO<sub>2</sub> (vlevo) a 1 % Cu-TiO<sub>2</sub> (vpravo). Všechny připravené katalyzátory vykazují maxima Ramanových pásů při stejných hodnotách. Konkrétně se jedná o pět maxim, a to: 145; 197; 400; 518 a 640 cm<sup>-1</sup>. Tato maxima jednoznačně přísluší čisté anatasové modifikaci [45]. Tato informace podporuje výsledky získané XRD analýzou.

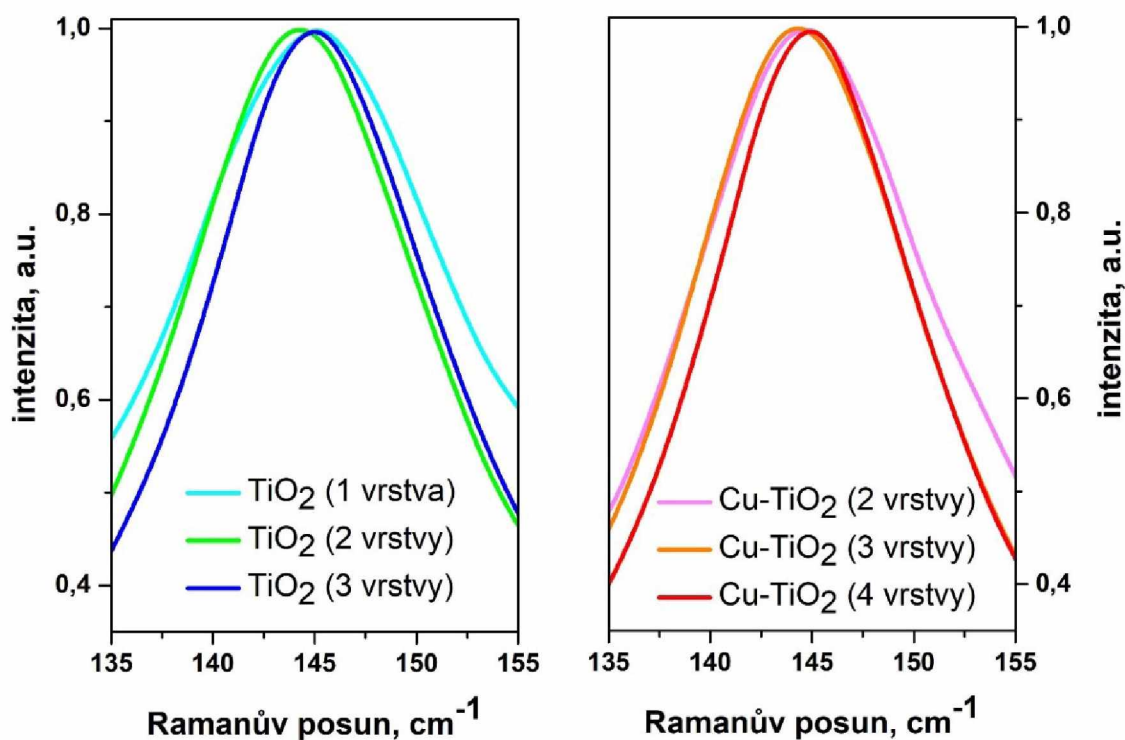


Obrázek 11: Ramanova spektra tenkovrstvých katalyzátorů nanesených na skleněný substrát v různém počtu vrstev: TiO<sub>2</sub> (vlevo), 1 % Cu-TiO<sub>2</sub> (vpravo)

Ramanova spektroskopie je nápomocná při charakterizaci fotokatalyzátorů z hlediska posouzení množství kyslíkových vakancí a velikosti krystalitu mezi jednotlivými materiály.

Na Obrázku 12 je přiblížen charakteristický anatasový nejintenzivnější pík při 145 cm<sup>-1</sup> pro všech šest připravených katalyzátorů. Polohu tohoto hlavního Ramanova pásu ovlivňuje velikost krystalitu studovaných fotokatalyzátorů. Takzvaný červený posun, což je posun maxima zmíněného pásu k nižším vlnovým, může zahrnovat zmenšení počtu kyslíkových vakancí nebo také zvětšení velikosti krystalitu. Modrým posunem rozumíme posun maxima

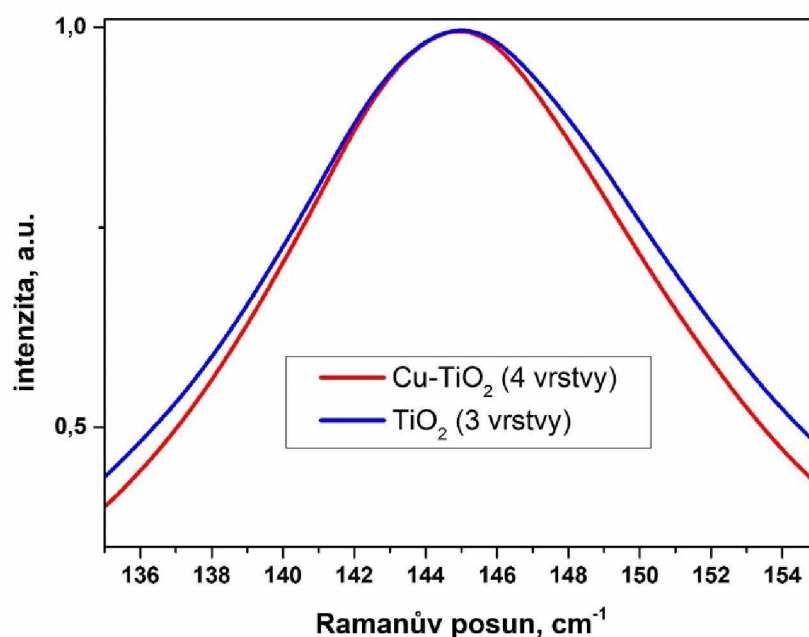
hlavního Ramanova pásu k vyšším vlnočtům, což znamená větší počet kyslíkových vakancí nebo také zmenšení velikosti krystalitu. V případě rozdílné velikosti krystalitu studovaných fotokatalyzátorů může tento pás při  $145\text{ cm}^{-1}$  vykazovat i rozdílnou šířku [45].



Obrázek 12: Přiblížení hlavního Ramanova pásu pro tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> (vlevo) a 1 % Cu-TiO<sub>2</sub> (vpravo)

Na Obrázku 12 (vlevo) pro tenké vrstvy oxidu titaničitého pozorujeme postupné zužování hlavního Ramanova pásu s rostoucí tloušťkou nanosené vrstvy. Stejný efekt můžeme vidět na Obrázku 12 (vpravo) pro vzorek oxidu titaničitého dopovaného mědí. Dle zjištění XRD analýzy velikost krystalitu s vyšším počtem vrstev postupně roste. Při porovnání dvou katalyzátorů Cu-TiO<sub>2</sub>, má katalyzátor se třemi vrstvami velikost krystalitu 1,65 nm (Tabulka 3), ale katalyzátor Cu-TiO<sub>2</sub> se čtyřmi vrstvami má velikost krystalitu větší, a to 2,12 nm (Tabulka 3). Tento rozdíl velikosti krystalitu je evidentní z Obrázku 12, kdy je hlavní Ramanův pás Cu-TiO<sub>2</sub> o 4 vrstvách užší než stejný pás v případě Cu-TiO<sub>2</sub> o 3 vrstvách. U takto nízkých velikostí krystalitu fotokatalyzátorů souvisí efekt zúžení hlavního Ramanova pásu s nárůstem velikosti krystalitu [45].

Na Obrázku 13 vidíme porovnání hlavního Ramanova pásu pro  $\text{TiO}_2$  (3 vrstvy) a  $\text{Cu-TiO}_2$  (4 vrstvy) fotokatalyzátory, což jsou dle elipsometrických měření vzorky o srovnatelné tloušťce vrstvy. Tento pik je rovněž ovlivněn zejména vyšší velikosti krystalitu 4 vrstev  $\text{Cu-TiO}_2$  (2,12 nm, Tabulka 3) oproti 3 vrstvám  $\text{TiO}_2$  (1,44 nm, Tabulka 3), jelikož je zde evidentní zúžení tohoto pásu  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátoru se 4 vrstvami oproti  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátoru se 3 vrstvami [45].



Obrázek 13: Porovnání hlavního Ramanova pásu v přiblížení pro 3 vrstvy  $\text{TiO}_2$  a 4 vrstvy 1 %  $\text{Cu-TiO}_2$

### 3.1.4. SEM-EDX analýza $\text{TiO}_2$ a $\text{Cu-TiO}_2$ fotokatalyzátorů

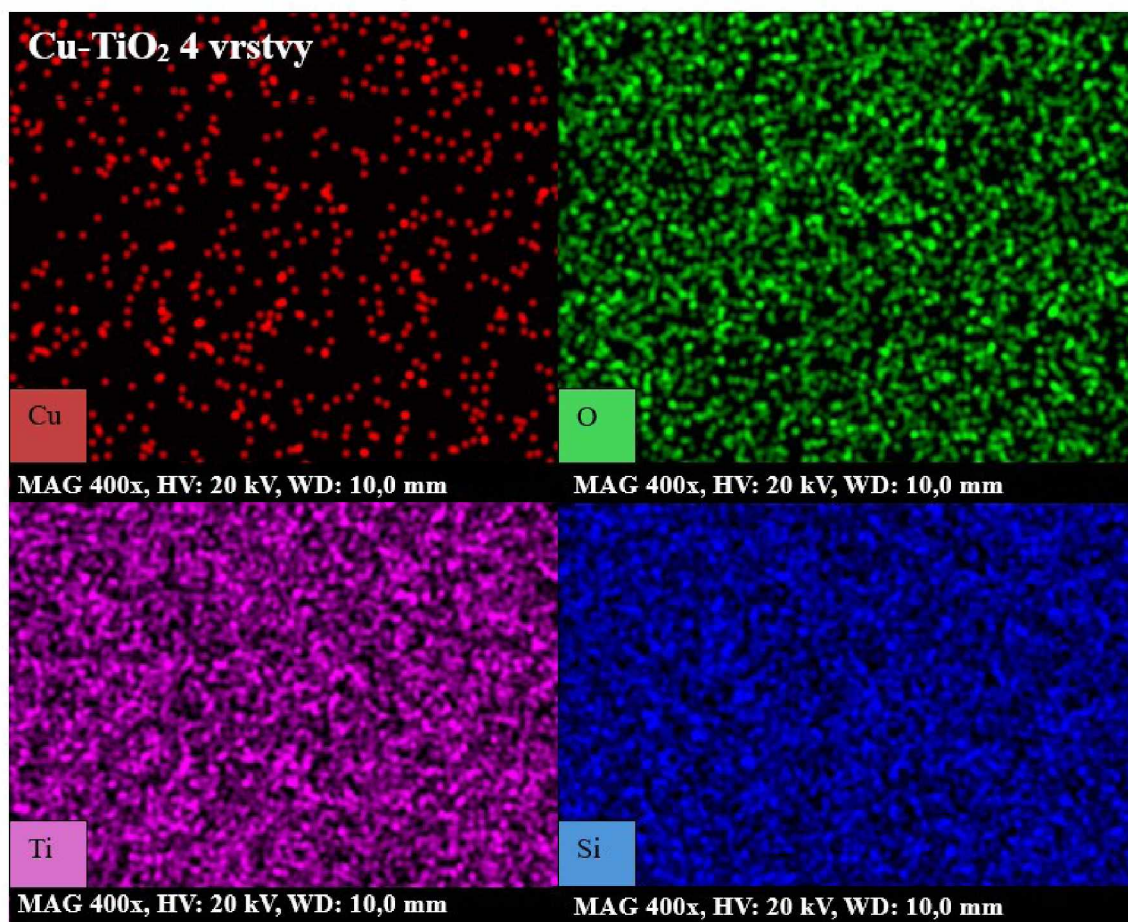
Metoda EDX je vybrána za účelem získání hodnot vypovídajících o prvkovém složení fotokatalyzátorů imobilizovaných v tenké vrstvě a také ověření homogenity nanosené vrstvy. V Tabulce 5 pozorujeme pro fotokatalyzátor  $\text{TiO}_2$  rostoucí trend ohledně množství titanu v tenkém filmu s rostoucí tloušťkou filmu až k hodnotě 25,06 % pro 3 vrstvy  $\text{TiO}_2$ . Zároveň pozorujeme snižování množství křemíku s rostoucí tloušťkou vrstvy, což je způsobeno menším vlivem skleněného substrátu při zvyšování tloušťky vrstvy fotokatalyzátoru. Množství křemíku se snižuje s narůstajícím počtem vrstev od 31,4 % pro 1 vrstvu  $\text{TiO}_2$  až po 7,77 % pro 3 vrstvy  $\text{TiO}_2$ . Vrstvy  $\text{TiO}_2$  obsahují množství uhlíku pocházejícího nejpravděpodobněji z organických

prekurzorů použitých při sol-gel metodě, a to 14 až 19 %. Výjimkou je 1 vrstva  $\text{TiO}_2$ , která obsahuje pouze 3,87 % uhlíku. Obsah titanu u  $\text{Cu-TiO}_2$  katalyzátoru se pohybuje mezi 11,43 % a 28,37 %. Množství křemíku je mezi 5,09 % a 25,55 %, přičemž nevykazuje rostoucí nebo klesající trend. Stejně tak obsah uhlíku v  $\text{Cu-TiO}_2$  materiálech je mezi 12,79 % a 21,47 %. Obsah kyslíku se pro katalyzátory  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  pohybuje v rozmezí 39,41 % a 61,35 %. Pro porovnání obou katalyzátorů můžeme tvrdit, že 4 vrstvy  $\text{Cu-TiO}_2$  katalyzátoru obsahují srovnatelné množství titanu jako 3 vrstvy  $\text{TiO}_2$ , a to v pořadí 28,37 % a 25,06 %. Ke stejnému závěru dospějeme při porovnání množství uhlíku ve 4 vrstvách  $\text{Cu-TiO}_2$  (12,79 %) a 3 vrstvách  $\text{TiO}_2$  (14,53 %). Obsah dopující mědi v katalyzátoru  $\text{Cu-TiO}_2$  se pohybuje mezi 0,38 až 1,34 %, kdy odchylky od teoretického obsahu 1 % Cu mohou být zapříčiněny výběrem místa na tenké vrstvě nebo rozdílným vlivem skleněného substrátu během měření fotokatalyzátorů ve formě tenkého filmu. Prvkové analýze je podroben i skleněný substrát, který obsahuje 53,70 % kyslíku a 39,12 % křemíku. Dále se ve skleněném substrátu vyskytují malá množství sodíku, draslíku a hliníku, jejichž obsah se ve stopové míře nachází i v prvkové analýze tenkých  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  tenkých filmů katalyzátorů nanesených na skleněném substrátu.

Tabulka 5: Výsledky EDX-SEM analýzy udávající hmotnostní zastoupení prvků vyskytujících se v  $\text{TiO}_2$  nebo  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátorech

Prvkové složení	$\text{TiO}_2$ (1 vrstva)	$\text{TiO}_2$ (2 vrstvy)	$\text{TiO}_2$ (3 vrstvy)	$\text{Cu-TiO}_2$ (2 vrstvy)	$\text{Cu-TiO}_2$ (3 vrstvy)	$\text{Cu-TiO}_2$ (4 vrstvy)
	w (%)	w (%)	w (%)	w (%)	w (%)	w (%)
C	3,87	18,58	14,53	19,84	21,47	12,79
O	60,44	46,09	52,07	40,85	61,35	39,41
Si	32,40	16,45	7,77	25,55	5,09	17,90
Ti		17,43	25,06	12,44	11,43	28,37
Cu				0,95	0,38	1,34

Na Obrázku 14 EDX-SEM mapování povrchu materiálu ověřuje homogenitu rozmístění prvků v tenké vrstvě  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátoru obsahující 4 vrstvy. Vrstvy nevykazují shluky částic, nýbrž rovnoměrné rozmístění částic po celém povrchu. Na Obrázku 14 jsou zobrazeny výsledky mapování, kde vidíme měď (vlevo nahoře), kyslík (vpravo nahoře), titan (vlevo dole) a křemík (vpravo dole).

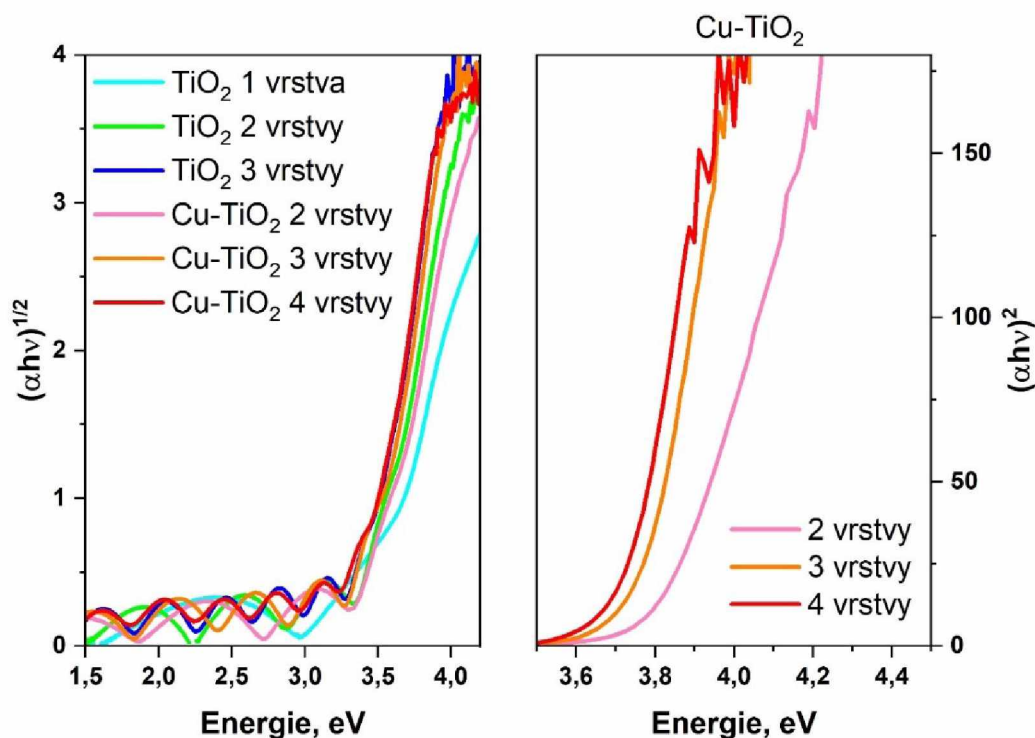


Obrázek 14: SEM EDX mapování prvků (Cu, O, Ti, Si) ve fotokatalyzátoru Cu-TiO<sub>2</sub> (4 vrstvy)

### 3.1.5. UV-Vis spektroskopie TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů

Na Obrázku 15 vidíme spektra získaná transmisí metodou UV/Vis spektroskopie pro fotokatalyzátory TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> nanesené na skleněný substrát ve formě tenké vrstvy. Oba grafy (Obrázek 15) jsou závislostí přepočtu dle Taucze pro nepřímý povolený přechod  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  fotokatalyzátorů TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> (vlevo) a pro přímý povolený přechod  $(\alpha h\nu)^2$  fotokatalyzátoru Cu-TiO<sub>2</sub> (vpravo) na energii. Oxid titaničitý je polovodič s nepřímým povoleným přechodem, zatímco oxidy mědi vykazují přímý povolený přechod [42]. V Obrázku 15 (vlevo) jsou vidět interference související s tloušťkou vrstvy, jelikož se zvyšováním tloušťky vrstvy se postupně zvyšuje množství interferencí. Z důvodu interference související s tloušťkou vrstvy nelze pro vzorky ve formě tenké vrstvy jednoznačně vyhodnotit metodou UV/Vis spektroskopie širší pásu

zakázaných energií tak, abychom získali spolehlivé výsledky. Nicméně pro srovnání využitých technik jsme se pokusili dle dané metody získat hodnoty šíří zakázaných pásů (Tabulka 6).



Obrázek 15: Vyhodnocení měření UV/Vis spektroskopie pro tenké vrstvy všech šesti fotokatalyzátorů ve formě tenké vrstvy jako nepřímý polovodič (vlevo) a pro Cu-TiO<sub>2</sub> ve formě tenké vrstvy jako přímý polovodič (vpravo)

V Tabulce 6 vidíme hodnoty šíří pásu zakázaných energií odečtené z dvojgrafu na Obrázku 15. Hodnoty šíře pásu zakázaných energií stanovené pro nepřímý polovodič (vlevo) jsou v rozmezí od 3,43 do 3,48 eV a pro přímý polovodič (vpravo) se pohybují od 3,72 do 3,82 eV (Tabulka 6). Výsledky odečtené pro nepřímý polovodič se blíží hodnotám získaným z elipsometrického měření, které jsou stanoveny bez ohledu na typ elektronového přechodu přes pás zakázaných energií. Vlivem nízké koncentrace dopující mědi, pouze 1 hm. %, se modifikovaný fotokatalyzátor chová spíše jako oxid titaničitý, tedy jako nepřímý polovodič.



Tabulka 6: Výsledky UV/Vis spektroskopie – hodnoty šíře pásů zakázaných energií

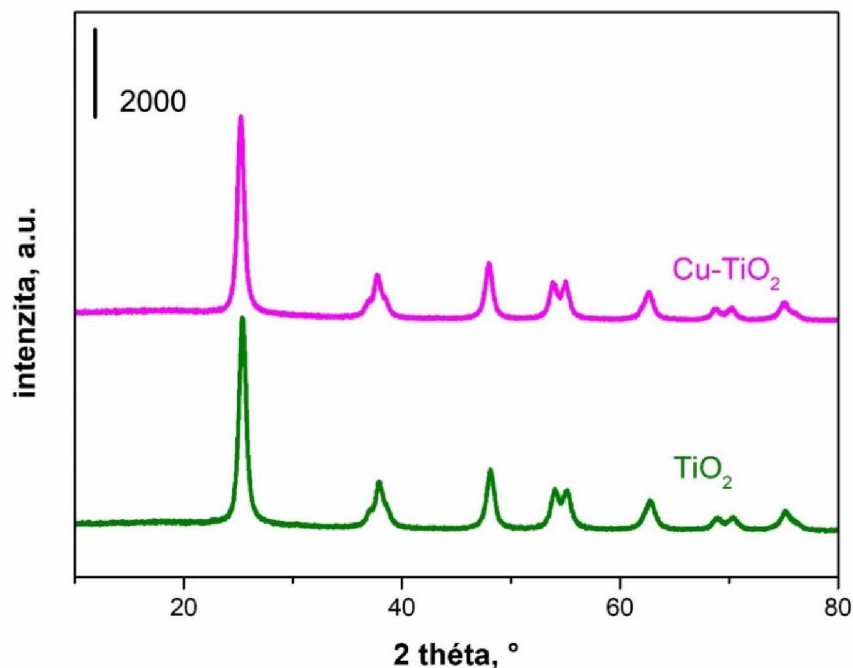
počet vrstev	TiO <sub>2</sub>			Cu-TiO <sub>2</sub>		
	1	2	3	2	3	4
Eg (eV) - nepřímý polovodič	3,43	3,46	3,46	3,46	3,48	3,43
Eg (eV) - přímý polovodič	-	-	-	3,82	3,76	3,72

## 3.2. Strukturní, elektronové a optické vlastnosti práškových fotokatalyzátorů

### 3.2.1. Rentgenová difrakční analýza TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů

Rentgenová difrakční analýza u práškových fotokatalyzátorů je měřena za účelem identifikace krystalické fáze přítomné v materiálu, změření velikosti krystalitu a určení rozměrů příslušných mřížkových parametrů. Na Obrázku 16 vidíme difraktogramy dvou připravených práškových fotokatalyzátorů, a to TiO<sub>2</sub> a 1 % Cu-TiO<sub>2</sub>. Za povšimnutí stojí především nejintenzivnější difrakční linie při přibližně 2 theta: 25,2 ° pro Cu-TiO<sub>2</sub> i pro TiO<sub>2</sub>, která přísluší anatasové krystalické struktuře, konkrétně anatasu nano (ICDD, PDF-2, 00-064-0863) a odráží se v rovině (101). Zaznamenány jsou i další difrakční linie pro oba práškové materiály charakteristické pro anatas: 2 theta: 37 °; 48 °; 54 °; 55°; 62,7 °; 68,9 °; 70,2 ° a 75,1 °. Tyto linie příslušejí odrazům rovin hkl: (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) a (215). Jiné krystalické struktury než anatas nejsou z Obrázku 16 evidentní. Z Obrázku 16 je vidět, že difraktogramy 1 % Cu-TiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub> se prakticky neliší a z toho plyne, že ani krystalické struktury příslušející mědi a jejím sloučeninám nejsou zjištěny. To může být způsobeno nižší koncentrací mědi než je mez detekce přístroje.

V Tabulce 7 vidíme rozměry mřížkových parametrů a velikosti krystalitu pro oba TiO<sub>2</sub> i Cu-TiO<sub>2</sub> práškové fotokatalyzátory. U práškového katalyzátoru TiO<sub>2</sub> pozorujeme mírně nižší hodnoty mřížkových parametrů než u Cu-TiO<sub>2</sub>. Dále v Tabulce 7 pozorujeme již zmiňovanou velikost krystalitu. Pro TiO<sub>2</sub> je velikost krystalitu vyšší (8,4 nm) než pro Cu-TiO<sub>2</sub> (7,5 nm).



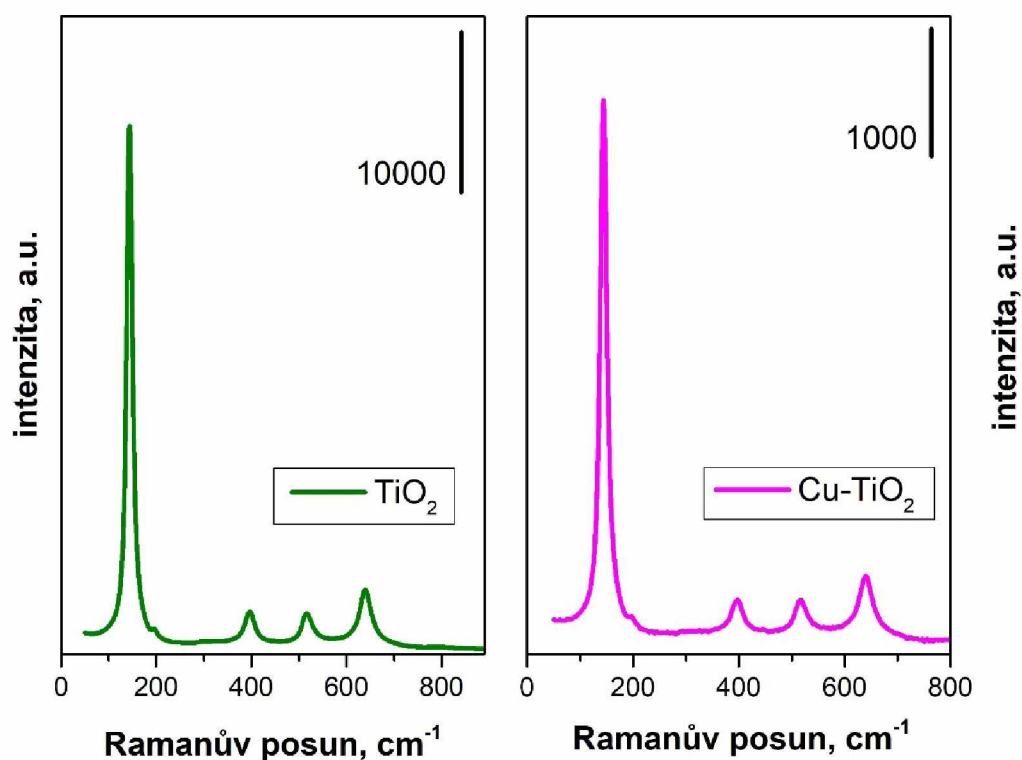
Obrázek 16: Difraktogramy práškových fotokatalyzátorů TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub>

Tabulka 7: Mřížkové parametry a velikost krystalitu práškových katalyzátorů TiO<sub>2</sub> a 1 % Cu-TiO<sub>2</sub> stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy

Fotokatalyzátor	Mřížkové parametry			Velikost krystalitu
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D (nm)
TiO <sub>2</sub>	3,7854	3,7854	9,4936	8,4
1 % Cu-TiO <sub>2</sub>	3,7918	3,7918	9,5134	7,5

### 3.2.2. Ramanova spektroskopie TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů

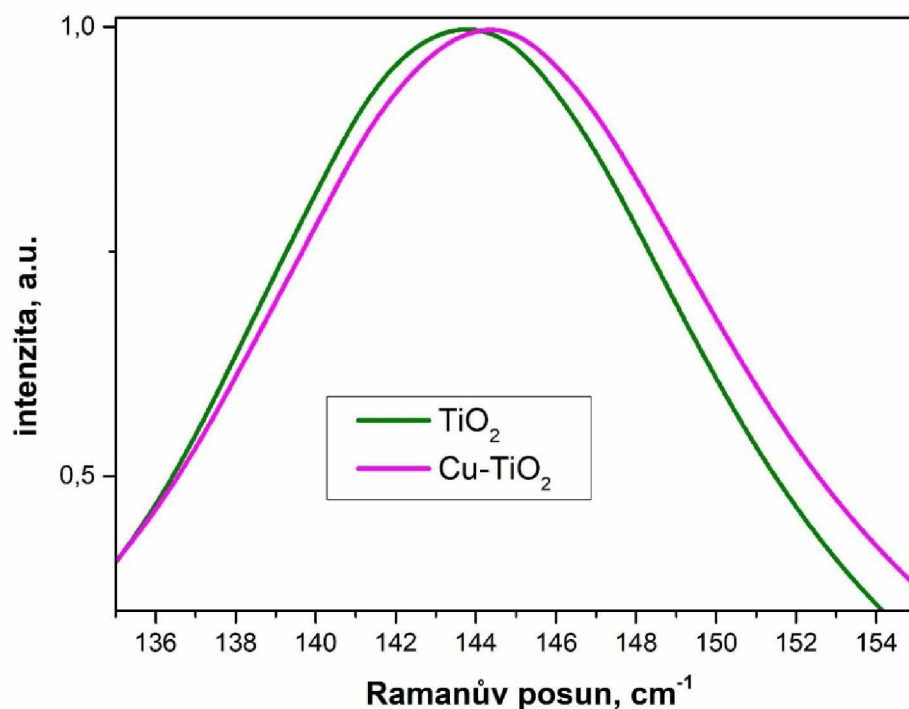
Na Obrázku 17 vidíme dvojgraf zobrazující Ramanova spektra dvou práškových katalyzátorů TiO<sub>2</sub> (vlevo) a 1 % Cu-TiO<sub>2</sub> (vpravo). Oba fotokatalyzátory vykazují stejné hodnoty maxim Ramanových pásů. Hlavní nejintenzivnější pík nese hodnotu 144 cm<sup>-1</sup>. Další méně intenzivní maxima jsou: 196; 397; 516 a 640 cm<sup>-1</sup>. Dle Sahoo [45] charakterizuje těchto pět maxim anatasovou krystalickou modifikaci, což je plně v souladu se zjištěními z metody XRD.



Obrázek 17: Ramanova spektra práškových fotokatalyzátorů

Pomocí Ramanovy spektroskopie jsme schopni porovnat množství kyslíkových defektů a velikost krystalitu mezi různými materiály. K popisu výsledků porovnání je používán modrý a červený posun. Modrým posunem značíme posunutí hodnoty maxima hlavního Ramanova pásu k vyšším hodnotám vlnočtů, což bývá způsobeno zvýšením počtu kyslíkových vakancí nebo také zmenšení velikosti krystalitu. Naopak červeným posunem je myšlen posun maxima nejintenzivnějšího Ramanova píku k nižším hodnotám vlnočtů, který bývá nejčastěji způsoben nižším počtem kyslíkových vakancí nebo zvětšením velikosti krystalitu [45].

Na Obrázku 18 vidíme přibližný nejintenzivnější Ramanův pík s maximem  $144\text{ cm}^{-1}$ . Modifikovaný fotokatalyzátor Cu-TiO<sub>2</sub> vykazuje mírný modrý posun a rozšíření pásu vůči katalyzátoru TiO<sub>2</sub>. Modrý posun může být způsoben snížením velikosti krystalitu na 7,5 nm pro Cu-TiO<sub>2</sub> oproti 8,4 nm pro TiO<sub>2</sub> a zároveň by zde mohl být efekt zvýšení množství kyslíkových vakancí Cu oproti TiO<sub>2</sub>, ovšem vzhledem k zúžení pásu vlivem mírného snížení velikosti krystalitu to nelze jasně říci.



Obrázek 18: Přiblížení hlavního Ramanova pásu práškových katalyzátorů

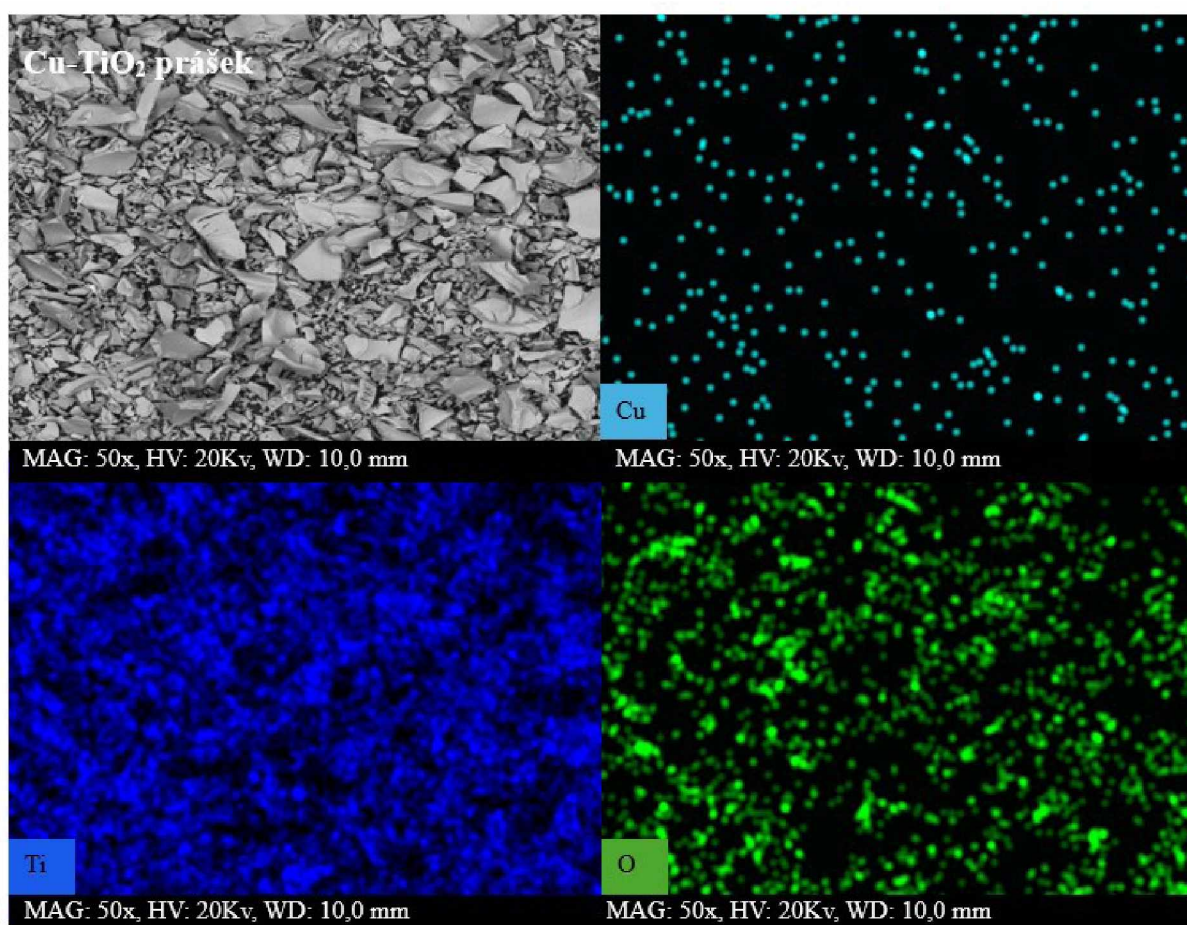
### 3.2.3. SEM-EDX analýza $\text{TiO}_2$ a $\text{Cu-TiO}_2$ fotokatalyzátorů

Metoda EDX slouží k získání informací o prvkovém složení a rovnoměrnosti rozmístění prvků po povrchu částic fotokatalyzátoru. Dle Tabulky 8 tvoří částice titanu u obou práškových fotokatalyzátorů více než polovinu hmotnostních % katalyzátorů. Pro  $\text{TiO}_2$  je to 57,31 % a v  $\text{Cu-TiO}_2$  je titanu 50,23 %. Množství uhlíku se pohybuje mezi 3,62 % ( $\text{TiO}_2$ ) a 5,31 % ( $\text{Cu-TiO}_2$ ). Tento uhlík pravděpodobně pochází z prekurzorů pro sol-gel syntézu práškových katalyzátorů, avšak jeho část může odrážet i uhlíkovou pásku použitou při měření. Ve fotokatalyzátoru  $\text{Cu-TiO}_2$  identifikujeme pouze 0,19 % Cu, což může být způsobeno ztrátou prekurzoru během syntézy nebo tím, že se můžeme pohybovat na hranici detekce daného přístroje, a navíc je do daného zastoupení započítán i uhlík.

Obrázky 19 EDX-SEM mapování povrchu materiálu ověřují homogenitu rozmístění prvků  $\text{Cu-TiO}_2$  práškového fotokatalyzátoru, kde materiál nevykazuje shluky částic, nýbrž rovnoměrné rozmístění částic, zejména mědi, po celém povrchu. Na Obrázku 19 jsou zobrazeny výsledky prvkové analýzy z mapování, kde vidíme: obrázek snímané oblasti povrchu materiálu (vlevo nahoře), měď (vpravo nahoře), titan (vlevo dole) a kyslík (vpravo dole).

Tabulka 8: Prvkové složení práškových fotokatalyzátorů

Prvkové složení	TiO <sub>2</sub> (w (%))	Cu-TiO <sub>2</sub> (w (%))
C	3,62	5,31
O	39,08	44,28
Ti	57,31	50,23
Cu	-	0,19

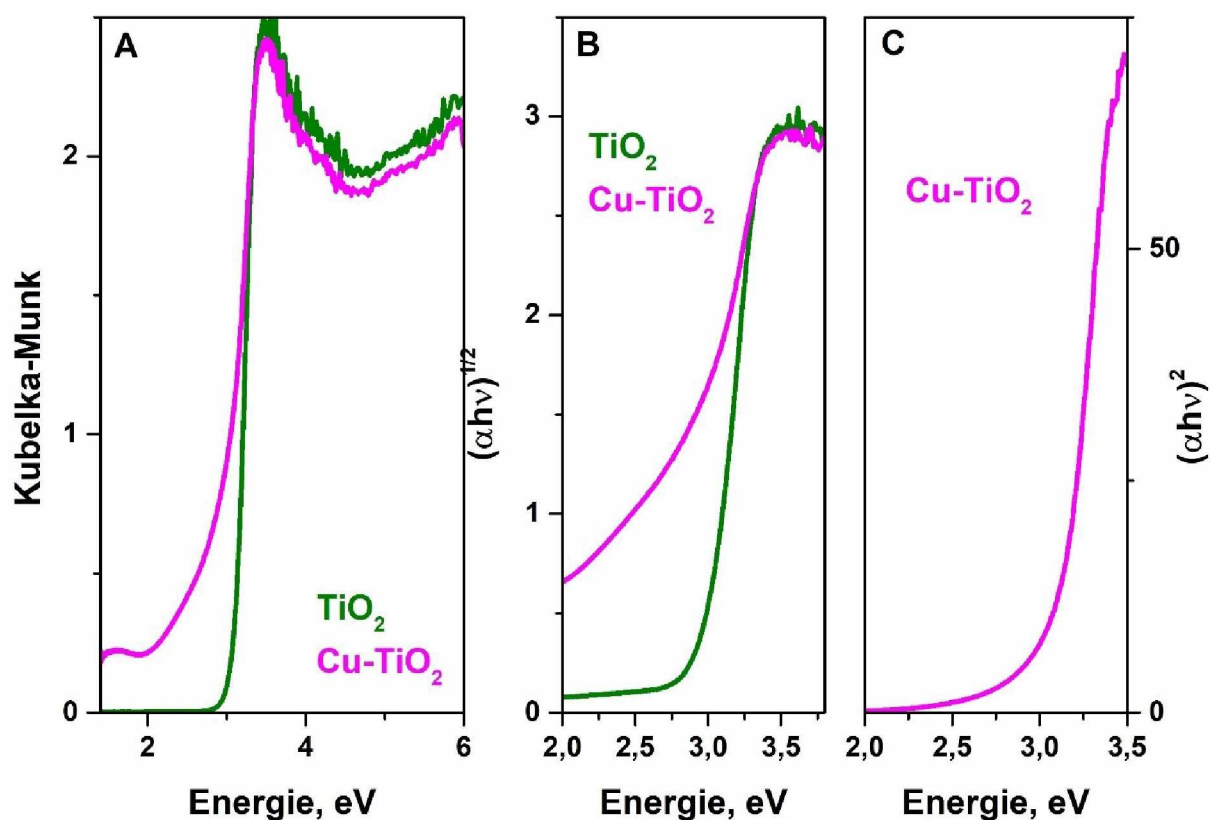


Obrázek 19: Rozložení chemických prvků na povrchu práškového fotokatalyzátoru Cu-TiO<sub>2</sub> pořízené metodou SEM-EDX

### 3.2.4. Difusně reflexní spektroskopie v UV/Vis TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů

Na Obrázku 20 vidíme DR UV/Vis spektra práškových fotokatalyzátorů TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> získaná metodou difusně-reflexní spektroskopie. Vlevo vidíme Obrázek 20A, na kterém je graf závislosti Kubelka-Munk funkce na energii záření. V Obrázku 20A pro fotokatalyzátor Cu-TiO<sub>2</sub> vidíme pás s maximem při přibližně 1,6 eV, který je charakteristický pro d-d přechody Cu<sup>2+</sup> iontů, což naznačuje přítomnost sloučeniny CuO v materiálu. Další oblastí nacházející se v Obrázku 20A pro Cu-TiO<sub>2</sub> katalyzátor je oblast 2-3 eV přiřazovaná rovněž sloučenině CuO [46]. Zároveň však v Obrázku 20A pro fotokatalyzátor Cu-TiO<sub>2</sub> je třeba obezřetnosti, jelikož Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátor je zabarven a není čistě bílý. Spektrum je měřeno proti bílému pozadí spektralonu, proto je v tomto případě pravděpodobně spektrum zatíženo zvýšeným pozadím.

Na Obrázcích 20B a 20C je závislost přepočtu dle Taucze na energii pro nepřímý povolený přechod  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  fotokatalyzátorů TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> (Obrázek 20B) a pro přímý povolený přechod  $(\alpha h\nu)^2$  fotokatalyzátoru Cu-TiO<sub>2</sub> (Obrázek 20C). U Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru z důvodu přítomnosti částic příslušejících CuO a zvýšenému pozadí spektra se musí za účelem zjištění energie pásu zakázaných energií odečítat způsobem dle Macyka a kol. [39]. Graf C na Obrázku 20 vyjadřuje závislost přepočtu dle Taucze na hodnotě energie pro polovodič s přímým přechodem, který zobrazuje pouze křivku příslušející fotokatalyzátoru Cu-TiO<sub>2</sub>, protože sloučeniny mědi jsou polovodiče s přímým povoleným přechodem. Na základě uvedených informací jsou určeny širší pásu zakázaných energií pro TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> práškové fotokatalyzátory (Tabulka 9), a to 2,98 eV pro katalyzátor TiO<sub>2</sub> a 3 eV pro katalyzátor Cu-TiO<sub>2</sub> v případě nepřímého elektronového přechodu a 3,11 eV pro Cu-TiO<sub>2</sub> v případě přímého elektronového přechodu. Z důvodu nízké koncentrace mědi v katalyzátoru Cu-TiO<sub>2</sub> (pouze 1 %), můžeme tvrdit, že tento zmíněný katalyzátor se chová spíše jako nepřímý polovodič – oxid titaničitý.



Obrázek 20: DR spektra TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů: Závislost Kubelka-Munk na energii záření (A), vyhodnocení šíře pásu zakázaných energií pro přímý (B) a nepřímý polovodič (C)

Tabulka 9: Hodnoty šíří pásu zakázaných energií pro polovodič s přímým a s nepřímým přechodem pro materiály TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub>

	TiO <sub>2</sub>	Cu-TiO <sub>2</sub>
E <sub>g</sub> (eV) - nepřímý přechod	2,98	3
E <sub>g</sub> (eV) - přímý přechod	0	3,11

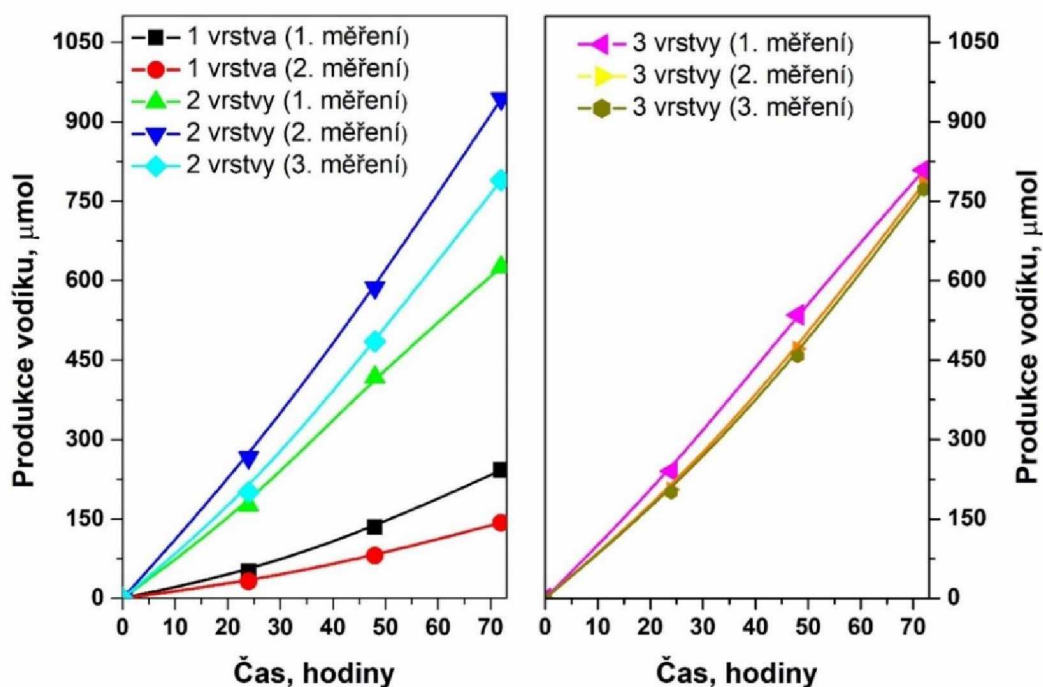
### 3.3. Fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu

#### 3.3.1. TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory v tenké vrstvě

Fotokatalyzátory TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> ve formě tenké vrstvy jsou studovány za účelem ověření jejich fotokatalytického účinku na rozklad vodného roztoku methanolu. Pro studium fotokatalytické reakce rozkladu vodného roztoku methanolu za účasti fotokatalyzátoru imobilizovaného v tenké vrstvě je zvolen mikroreaktor (Kapitola 2.5.1). Na Obrázku 21 (vlevo) vidíme, že 1 vrstva TiO<sub>2</sub> nekatalyzuje produkci vodíku stabilně. Při prvním měření je získáno 242 μmol vodíku, zatímco po druhém měření je vyrobeno pouze 143 μmol vodíku, oboje po reakci trvající 72 hodin (Tabulka 10). Z Obrázku 21 (vlevo) usuzujeme, že stabilní a reprodukovatelné výsledky nevykazuje ani TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátor o 2 vrstvách, neboť při prvním měření jsme po 72 hodinách dostali 623 μmol, po druhém měření bylo získáno 943 μmol a po třetím měření 790 μmol vodíku (Tabulka 10). Z Obrázku 21 (vpravo) můžeme konstatovat, že fotokatalyzátor složený ze 3 vrstev TiO<sub>2</sub> už vykazuje stabilní a reprodukovatelné výsledky v produkci vodíku, protože množství vodíku vyprodukované po 72 hodinách se pro jednotlivá měření lišilo jen bezvýznamně. Po 72 hodinách při prvním měření je vyprodukováno 809 μmol vodíku, při druhém 784 μmol a při třetím 773 μmol vodíku (Tabulka 10).



### TiO<sub>2</sub> ve formě tenkého filmu



Obrázek 21: Produkce vodíku fotokatalytickým rozkladem vodného roztoku methanolu při použití TiO<sub>2</sub> imobilizovaného v tenké vrstvě

Tabulka 10: Výsledky produkce vodíku pro tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru (1, 2 a 3 vrstvy)

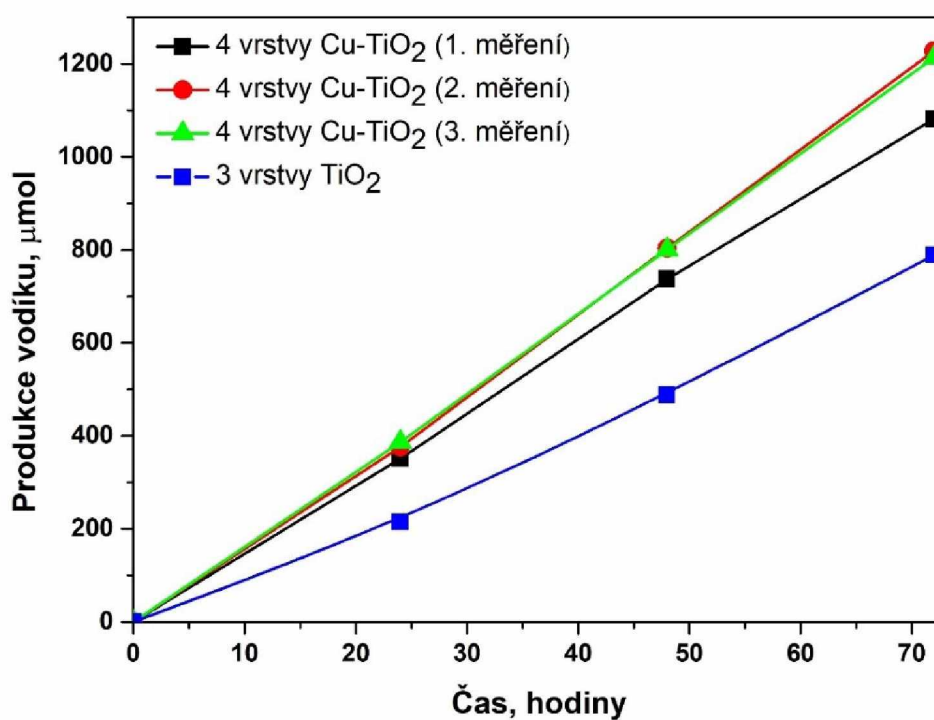
počet vrstev TiO <sub>2</sub>	1		2			3		
měření	1	2	1	2	3	1	2	3
čas (hodiny)	produkce vodíku (μmol)							
0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	51	32	176	266	201	240	206	200
48	134	80	718	587	485	534	472	458
72	242	143	626	943	790	809	784	773

Katalytický rozklad methanolu pro Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátor je studován pouze pro 4 vrstvy Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru s ohledem na stejnou tloušťku Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru se 4 vrstvami a TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru se 3 vrstvami (stanoveno elipsometricky). Dle Obrázku 22 vykazují 4 vrstvy Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru převážně stabilní a reprodukovatelné výsledky v produkci vodíku. Při druhém a třetím měření Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátor o 4 vrstvách vykazuje po 72 hodinách stejnou produkci vodíku, a to 1227 μmol a 1213 μmol vodíku (Tabulka 11).

Pouze první měření vykazuje nepatrně nižší hodnotu v produkci vodíku po uplynutí 72 hodin, a to 1081  $\mu\text{mol}$  vodíku.

Tabulka 11: Výsledky produkce vodíku pro tenké vrstvy Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru (4 vrstvy)

Počet vrstev Cu-TiO <sub>2</sub>	4		
měření	1	2	3
čas (hodiny)	produkce vodíku ( $\mu\text{mol}$ )		
0	0	0	0
24	352	376	387
48	737	803	800
72	1081	1227	1213

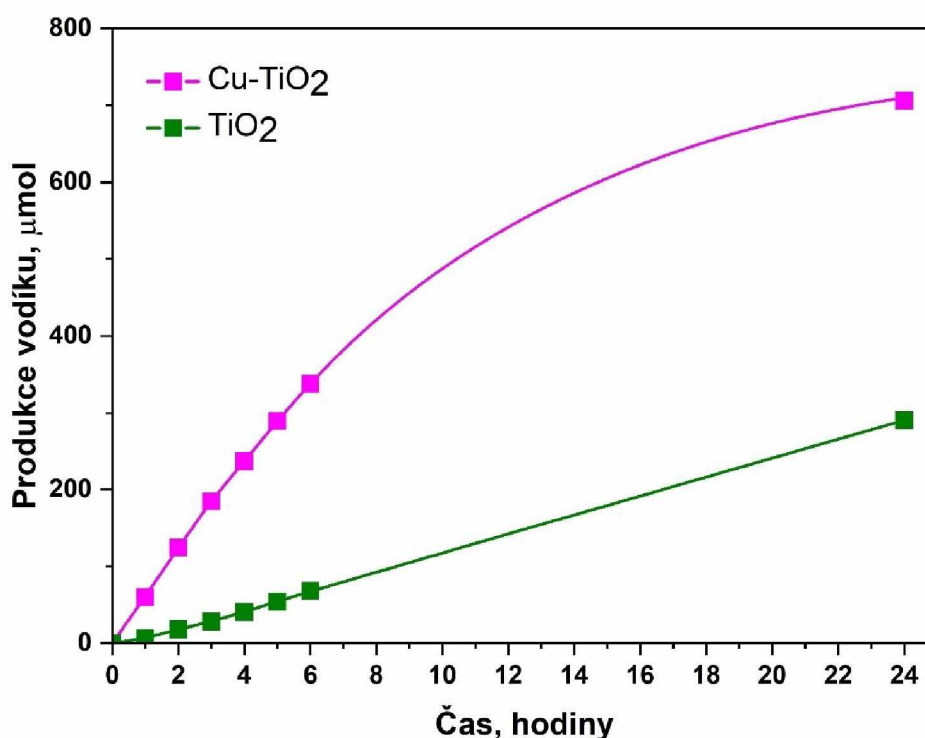


Obrázek 22: Produkce vodíku fotokatalytickým rozkladem vodného roztoku methanolu při použití fotokatalyzátoru Cu-TiO<sub>2</sub> imobilizovaného v tenké vrstvě

Z Obrázku 22 je také evidentní, že fotokatalyzátor  $\text{TiO}_2$  (3 vrstvy) vykazuje nižší produkci vodíku (s průměrnou produkcí  $789 \mu\text{mol}$  vodíku, Tabulka 10) než  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátor (4 vrstvy) (s průměrnou produkcí  $1174 \mu\text{mol}$  vodíku (Tabulka 11). Z výsledků vyplývá, že dopování oxidu titaničitého mědí má pozitivní vliv na zvýšení fotokatalytické produkce vodíku.

### 3.3.2. $\text{TiO}_2$ a $\text{Cu-TiO}_2$ fotokatalyzátory v práškové formě

Práškové  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátory jsou studovány za účelem ověření jejich fotokatalytické aktivity na rozklad vodného roztoku methanolu. V případě práškových fotokatalyzátorů byl ke studiu fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu použit klasický vsádkový reaktor (Kapitola 2.5.2). Z Obrázku 23 vidíme množství vodíku vyrobeného  $\text{TiO}_2$  práškovým fotokatalyzátorem až na hodnotu  $291 \mu\text{mol}$  po skončení reakce po 24 hodinách (Tabulka 12). Po 24 hodinách je fotokatalyzátorem  $\text{Cu-TiO}_2$  vyrobeno mnohem větší množství vodíku než u samotného  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátoru, a to  $706 \mu\text{mol}$  (Tabulka 12).



Obrázek 23: Graf zobrazující hodnoty produkce vodíku získaného fotokatalytickým rozkladem vodného roztoku methanolu za účasti práškových  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátorů

Tabulka 12: Výsledky produkce vodíku pro práškové TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory

	Produkce vodíku pomocí TiO <sub>2</sub>	Produkce vodíku pomocí Cu-TiO <sub>2</sub>
čas (hod)	μmol	μmol
0	0	0
1	7	60
2	18	125
3	28	185
4	41	237
5	54	290
6	68	338
24	291	706

Z Obrázku 23 je možné si povšimnout, že křivka popisující výsledky katalytické produkce vodíku za účasti Cu-TiO<sub>2</sub> práškového katalyzátoru limituje k výsledné hodnotě, což značí, že v tomto případě nejde o reakci nultého řádu. Jelikož až při vyšší produkci vodíku a delším času reakce dochází k limitaci výsledné hodnoty produkce vodíku, může jít například o reakci prvního řádu.

### **3.3.3. Srovnání fotokatalytických výsledků TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů ve formě tenkých filmů v mikroreaktoru s fotokatalyzátory ve formě prášků v klasickém vsádkovém reaktoru**

Pro porovnání získaných výsledků produkce vodíku při využití TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů ve formě tenkého filmu v mikroreaktoru oproti produkci vodíku při použití TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů ve formě práškového materiálu s využitím běžného vsádkového reaktoru je třeba uvést, že oba reaktory byly optimalizovány v rámci předchozích výzkumů [44] na rozdílné podmínky a jedná se tedy nejen o rozdílné systémy, ale v obou případech jsou využité i rozdílné reakční podmínky i typy lamp.

V případě porovnání absolutních hodnot produkce vodíku TiO<sub>2</sub> vykazuje fotokatalyzátor imobilizovaný v tenké vrstvě o 3 vrstvách průměrně 215 μmol (Tabulka 10) vyprodukovaného vodíku, což je nižší hodnota produkce vodíku, než kterou vyprodukuje práškový TiO<sub>2</sub>

fotokatalyzátor, a to 291  $\mu\text{mol}$  (Tabulka 12) po 24 hodinách reakce fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu. U Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru dochází v případě fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev i fotokatalyzátorů ve formě prášku k výraznějšímu zlepšení fotokatalytické produkce vodíku oproti TiO<sub>2</sub> v příslušné formě, což v obou případech dokazuje zlepšení fotokatalytické aktivity TiO<sub>2</sub> vlivem dopování mědí. 4 vrstvy Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru vykazují průměrně 372  $\mu\text{mol}$  produkci vodíku za 24 hodin (Tabulka 11) oproti Cu-TiO<sub>2</sub> práškovému fotokatalyzátoru, který vykazuje produkci vodíku 706  $\mu\text{mol}$  (Tabulka 12) za 24 hodin. Nicméně, u fotokatalýzy na tenké vrstvě TiO<sub>2</sub> (Obrázek 21) i Cu-TiO<sub>2</sub> (Obrázek 22) v mikroreaktoru se setkáváme s přímkovou závislostí produkce vodíku na čase, která ani po 3 dnech nelimituje k nějaké určité hodnotě jako v případě klasického vsádkového reaktoru a práškových TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů (Obrázek 23). To je pravděpodobně způsobeno neustálým recirkulováním nezreagované reakční směsi do prostoru mikroreaktoru, kde probíhá fotokatalytická reakce, a zároveň fokusací vzniklého vodíku v části mikroreaktoru - zásobníku reakční směsi, která v případě mikroreaktoru představuje vsádku. Naopak u fotokatalýzy na práškovém Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru můžeme říci, že se o přímkovou závislost produkce vodíku na čase nejedná (Obrázek 23). Výsledky produkce vodíku na práškovém fotokatalyzátoru 1 % Cu-TiO<sub>2</sub> limitují k určité hodnotě. Dá se předpokládat, že podobná situace nastane i u práškového fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub> avšak po delším průběhu reakce.

Jelikož celková výsledná produkce vodíku na tenké vrstvě Cu-TiO<sub>2</sub> (průměrně 1174  $\mu\text{mol}$  po 72 hodinách, Tabulka 11) je mnohem vyšší než u Cu-TiO<sub>2</sub> v práškové formě (706  $\mu\text{mol}$  po 24 hodinách, Tabulka 12) lze předpokládat, že v případě mikroreaktoru poroste produkce vodíku stále lineárně až do vyčerpání reakční směsi nutné pro průběh reakce.

Vzhledem ke komplexnosti celého reakčního systému nelze jednoduše určit řád reakce. Podle Kočí a kol. [50] vzniká vodík rychlostí reakce nultého řádu. Dle Yakamata a kol. [47], [48] přísluší rozpad páru elektron – díra a jejich následná rekombinace do reakcí prvního řádu. Zatímco dle Kafizas a kol. [49] fotoindukovaný vznik děr a volných elektronů souvisí s hodnotou pH, kdy při vyšší hodnotě pH (13,6) je vznik děr řízen kinetikou třetího řádu a při hodnotě pH neutrální (6,7) a kyselá (0,6) je vznik děr popisován kinetikou druhého řádu.

Nelze opomenout výhody využití mikroreaktoru než klasického vsádkového reaktoru, a to zejména snadné separace fotokatalyzátoru na skleněném substrátu z reakční směsi oproti práškovému materiálu ve vsádkovém reaktoru, kdy by bylo nutné odfiltrovat a vysušit použitý fotokatalyzátor, během čeho by pravděpodobně došlo i k jeho ztrátě. Tyto skutečnosti souvisí s další výhodou využití fotokatalyzátoru v tenkém filmu v mikroreaktoru, a to s několikanásobným použitím stejného fotokatalyzátoru ve fotokatalytické reakci.

### **3.4. Porovnání a diskuze získaných vlastností TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> ve formě tenkého filmu a v práškové formě s ohledem na fotokatalytickou produkci vodíku**

Fotokatalyzátory TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> imobilizované v tenké vrstvě připravené namáčením skleněného substrátu do solu i práškové TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory připravené kalcinací stejného solu po jeho zgelovatění vykazují v obou případech dobrou fotokatalytickou produkci vodíku zvýšenou dopováním TiO<sub>2</sub> mědí.

Fotokatalyzátory v tenké vrstvě nejsou zcela krystalické a obsahují značné množství amorfni fáze. Oproti tomu práškové TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory jsou zcela krystalické. V případě TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> v tenké vrstvě i v prášku je krystalická fáze stanovena jako anatas nano. Hlavními rozdíly mezi TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory v tenkém filmu a jejich práškovou formou jsou tím pádem velikosti krystalitu, kdy tenká vrstva fotokatalyzátoru disponuje velikostí krystalitů 1,44 nm (3 vrstvy TiO<sub>2</sub>) a 2,12 nm (4 vrstvy Cu-TiO<sub>2</sub>). Oproti tomu je velikost krystalitu práškových fotokatalyzátorů výrazně větší, a to 8,4 nm (TiO<sub>2</sub>) a 7,5 nm (Cu-TiO<sub>2</sub>). Rozdíl velikosti krystalitu může být zapříčiněn velmi tenkou vrstvou fotokatalyzátoru v tenké vrstvě a také rozdílnou teplotou kalcinace, kdy vzorky s tenkou vrstvou fotokatalyzátoru jsou kalcinovány na 400 °C a práškové vzorky na 450 °C. Je prokázáno, že s vyšší teplotou kalcinace vzrůstá i velikost krystalitu [51].

Dále jsou zkoumány energie pásu zakázaných energií. Elipsometricky stanovené hodnoty šíře pásu zakázaných energií jsou pro všechny vrstvy TiO<sub>2</sub> stanoveny na 3,37 eV a pro vrstvy Cu-TiO<sub>2</sub> jsou 3,34 eV. Metoda UV/Vis poskytuje pro vzorky nanesené v tenké vrstvě vyšší hodnoty (vyšší než 3,43 eV) než poskytuje metoda elipsometrie. To může být způsobeno zhoršením odečítání šíře energie zakázaného pásu kvůli interferencím spojených s vícevrstevným materiálem. Avšak je třeba uvést, že reakce úspěšně probíhá u všech fotokatalyzátorů při využití záření o vlnové délce 365 nm, což odpovídá 3,4 eV. To znamená, že všechny fotokatalyzátory musí mít nižší hodnoty šíře pásu zakázaných energií, než je tato hodnota, jinak by fotokatalytická reakce nemohla probíhat. Z toho lze poznamenat, že v případě několikanásobných tenkých vrstev fotokatalyzátorů UV/Vis spektroskopie neposkytuje zcela přesné výsledky a je třeba být obezřetný při jejím vyhodnocení. V případě několikanásobných tenkých vrstev poskytuje přesnější výsledky o šíři pásu zakázaných energií elipsometrie, u které navíc nezáleží na typu elektronového přechodu. U práškových TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> je rovněž nutná obezřetnost při využití DR UV/Vis spektroskopie, kdy odlišná barva vzorků a oxidy mědi zvyšují pozadí spektra a hodnota šíře pásu zakázaných energií musí být odečítána způsobem

dle Macyka [39]. Metodou UV/Vis je také potvrzena přítomnost mědi ve formě jejího oxidu CuO. Šíře pásu zakázaných energií pro práškové vzorky získané metodou DRS UV/Vis se shodují s výsledky uváděnými v literatuře, a to 2,97 až 3 eV [52]. Z uvedených informací je možné vyvodit, že přidání 1 hm. % Cu do TiO<sub>2</sub> nemá v případě tenkého filmu i v případě práškového materiálu vliv na velikost šíře pásu zakázaných energií. Vzhledem k nízké koncentraci dopující mědi je na základě porovnání výsledků z elipsometrie a UV/Vis spektroskopie tenkých vrstev zhodnoceno, že se fotokatalyzátor Cu-TiO<sub>2</sub> o 1 hm. % mědi chová jako nepřímý polovodič stejně jako samotné TiO<sub>2</sub>.

Metodou SEM je zjištěno rovnoměrné rozmístění mědi po povrchu Cu-TiO<sub>2</sub> katalyzátorů v tenké vrstvě i ve formě prášku a potvrzen obsah mědi od 0,19 až po 1,34 hm.% v závislosti na místě měření a druhu vzorku.

Porovnání fotokatalytického účinku námi připravených vzorků TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> ve formě tenkého filmu a prášku nelze jednoduše porovnat zejména kvůli rozdílnosti systému (typ reaktoru) a podmínek (lampa, objem reakční směsi) využitých při průběhu fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu. V rámci fotokatalytických testů jsou zhodnoceny výhody využití mikroreaktoru oproti klasickému vsádkovému reaktoru, a to zejména snadné separace fotokatalyzátoru na skleněném substrátu z reakční směsi oproti práškovému materiálu ve vsádkovém reaktoru, kdy by bylo nutné odfiltrovat a vysušit použitý fotokatalyzátor, během čeho by pravděpodobně došlo i k jeho ztrátě. Tyto skutečnosti souvisí s další výhodou využití fotokatalyzátoru v tenkém filmu v mikroreaktoru, a to s několikanásobným použitím stejného fotokatalyzátoru ve fotokatalytické reakci.

## 4. Závěr

Tato diplomová práce byla zaměřena na fotokatalyzátor na bázi oxidu titaničitého a možné zlepšení jeho fotokatalytických vlastností při dopování mědí, a to zejména s ohledem na přípravu těchto fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev.

V teoretické části byla vypracována rešerše na téma oxidu titaničitého a jeho vlastností. Ohled byl brán zejména na tenké vrstvy oxidu titaničitého, způsoby jejich přípravy i charakterizace a možnosti jejich použití v praktických aplikacích. Způsoby přípravy tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  byly zaměřeny na metodu sol-gel, která byla využita v experimentální části. Podařilo se popsat různé metody nanášení solů na podložku pro přípravu tenkých vrstev fotokatalyzátorů, kde jsme zdůraznili metodu namáčení podložky do solů pomocí dipcoateru, která vyniká univerzalitou použitého substrátu a řízením tloušťky vzniklé vrstvy fotokatalyzátoru pomocí definované rychlosti namáčení a řízené doby setrvání podložky v solu. Druhá část teoretické rešerše byla zaměřena na modifikaci oxidu titaničitého nekovy a kovy (zejména mědí) s ohledem na zlepšení fotokatalytické aktivity oproti samotnému  $\text{TiO}_2$ .

V experimentální části bylo popsáno, jakým způsobem a za jakých podmínek byly připraveny pomocí sol-gel metody a dipcoatingu tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  (1, 2 a 3 vrstvy) a  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátorů (2, 3 a 4 vrstvy). Odlišný počet vrstev byl připraven z toho důvodu, že během přípravy  $\text{Cu-TiO}_2$  solů bylo použito větší množství rozpouštědel, tudíž byl výsledný sol tekutější než sol  $\text{TiO}_2$ . Na základě čehož byla předpokládána menší tloušťka výsledné vrstvy  $\text{Cu-TiO}_2$  než  $\text{TiO}_2$ . Tento předpoklad byl potvrzen pomocí elipsometrie, kdy byla stanovena stejná tloušťka vrstvy v případě fotokatalyzátoru 3 vrstvy  $\text{TiO}_2$  (805 nm) a fotokatalyzátoru 4 vrstvy  $\text{Cu-TiO}_2$  (802 nm). Vedle toho byly ze stejné metody připraveny i  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  práškové fotokatalyzátory, a to pro srovnání získaných vlastností i fotokatalytické produkce vodíku.

Pro určení strukturních vlastností byly tenké vrstvy i prášky  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Cu-TiO}_2$  charakterizovány pomocí XRD analýzy, kde bylo zjištěno, že tenké vrstvy fotokatalyzátorů jsou výrazně méně krystalické než práškové fotokatalyzátory. S pomocí Ramanovy spektroskopie bylo určeno, že všechny fotokatalyzátory obsahují čistou anatasovou modifikaci oxidu titaničitého.

SEM-EDX metodou byla potvrzena rovnoměrnost rozmístění částic ve fotokatalyzátorech s tenkou vrstvou i v prášku a ověřena přítomnost mědi ve fotokatalyzátorech.

Na základě elipsometrie a UV/Vis spektroskopie bylo zhodnoceno, že  $\text{Cu-TiO}_2$  fotokatalyzátory se chovají spíše jako  $\text{TiO}_2$  tedy polovodiče s přímým elektronovým přechodem. Rovněž bylo zhodnoceno, že UV/Vis spektroskopie může vykazovat limitace při



vyhodnocení šíře pásu zakázaných energií v případě fotokatalyzátorů v tenké vrstvě a je tedy pro tento typ materiálů za tímto účelem vhodnější využití elipsometrie. Pro všechny fotokatalyzátory ve formě tenké vrstvy byla šíře zakázaného pásu energií stanovena elipsometricky cca na 3,35 eV bez ohledu na počet vrstev oproti práškovým fotokatalyzátorům, kdy byly šíře pásu zakázaných energií u fotokatalyzátorů stanoveny metodou DRS UV/Vis na cca 3 eV. Dopování mědi o 1 hm. % tedy nemělo vliv na šíři pásu zakázaných energií. Pomocí DRS UV/Vis bylo stanoveno, že měď se ve fotokatalyzátorech může vyskytovat ve formě CuO. Pro účely porovnání fotokatalytické aktivity fotokatalyzátorů TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> ve formě tenké vrstvy i prášku byla zvolena reakce fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu za účelem produkce čistého vodíku.

Fotokatalyzátory TiO<sub>2</sub> a Cu-TiO<sub>2</sub> imobilizované v tenké vrstvě byly testovány v mikroreaktoru a fotokatalyzátory ve formě prášku byly testovány v klasickém vsádkovém reaktoru. Podařilo se nám dokázat, že v tenkých vrstvách i v prášcích poskytovalo dopování 1 hm. % mědi u Cu-TiO<sub>2</sub> lepší fotokatalytickou aktivitu než čistý TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátor. V rámci fotokatalytické produkce vodíku byly úspěšně zhodnoceny výhody využití mikroreaktoru s fotokatalyzátorem v tenké vrstvě oproti klasickému vsádkovému reaktoru s práškovým fotokatalyzátorem, a to zejména snadná separace fotokatalyzátoru z reakční směsi a jednoduché několikanásobné použitím stejného fotokatalyzátoru ve fotokatalytické reakci.

## 5. Seznam použité literatury

- [1] N. Rahimi, R. A. Pax, and E. M. A. Gray, “Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 44, no. 3. Elsevier Ltd, pp. 86–105, Sep. 01, 2016. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002.
- [2] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, and S. A. Rashid, “Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 389, no. 1–2. Elsevier B.V., pp. 1–8, Dec. 01, 2010. doi: 10.1016/j.apcata.2010.08.053.
- [3] “Boschloo\_1997\_J.\_Electrochem.\_Soc.\_144\_1311”.
- [4] W. Que, A. Uddin, and X. Hu, “Thin film TiO<sub>2</sub> electrodes derived by sol-gel process for photovoltaic applications,” *J Power Sources*, vol. 159, no. 1 SPEC. ISS., pp. 353–356, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.009.
- [5] H. Long, A. Chen, G. Yang, Y. Li, and P. Lu, “Third-order optical nonlinearities in anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 19, pp. 5601–5604, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.01.133.
- [6] F. Rupp *et al.*, “Multifunctional nature of UV-irradiated nanocrystalline anatase thin films for biomedical applications,” *Acta Biomater*, vol. 6, no. 12, pp. 4566–4577, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2010.06.021.
- [7] H. Nagai *et al.*, “Rutile thin film responsive to visible light and with high UV light sensitivity,” *J Mater Sci*, vol. 44, no. 3, pp. 861–868, Feb. 2009, doi: 10.1007/s10853-008-3185-x.
- [8] J. Molina *et al.*, “Low-temperature processing of thin films based on rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles for UV photocatalysis and bacteria inactivation,” *J Mater Sci*, vol. 49, no. 2, pp. 786–793, Jan. 2014, doi: 10.1007/s10853-013-7761-3.
- [9] S. K. Gupta *et al.*, “Synthesis, phase to phase deposition and characterization of rutile nanocrystalline titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) thin films,” *Appl Surf Sci*, vol. 264, pp. 737–742, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.113.
- [10] S. K. Kim, K. M. Kim, D. S. Jeong, W. Jeon, K. J. Yoon, and C. S. Hwang, “Titanium dioxide thin films for next-generation memory devices,” *J Mater Res*, vol. 28, no. 3, pp. 313–325, Feb. 2013, doi: 10.1557/jmr.2012.231.

- [11] A. Di Paola, M. Addamo, M. Bellardita, E. Cazzanelli, and L. Palmisano, "Preparation of photocatalytic brookite thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 7–8, pp. 3527–3529, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.10.114.
- [12] H. H. Do *et al.*, "Controllable fabrication of photocatalytic TiO<sub>2</sub> brookite thin film by 3D-printing approach for dyes decomposition," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 43, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102319.
- [13] R. Mechiakh, N. Ben Sedrine, R. Chtourou, and R. Bensaha, "Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 3. Elsevier B.V., pp. 670–676, Nov. 15, 2010. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.08.008.
- [14] "Smáčecí zařízení, společnost IDLab s.r.o. [online]. [cit. 18.04.2024]. Dostupné z: [http://www.idlab.cz/contact\\_cz.html](http://www.idlab.cz/contact_cz.html)."
- [15] R. N. Maurani, D. Purnamasari, and R. Zainul, "Preparation of TiO<sub>2</sub> thin layer on ceramics using dip coating method for degradation humic acid," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, May 2020. doi: 10.1088/1742-6596/1481/1/012033.
- [16] Y. U. Ahn, E. J. Kim, H. T. Kim, and S. H. Hahn, "Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films with catalyst concentration and calcination temperature," *Mater Lett*, vol. 57, no. 30, pp. 4660–4666, Dec. 2003, doi: 10.1016/S0167-577X(03)00380-X.
- [17] R. Mechiakh and R. Bensaha, "Variation of the structural and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films with different treatment temperatures," *CR Phys*, vol. 7, no. 3–4, pp. 464–470, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.crhy.2006.05.002.
- [18] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, C. Trapalis, and G. Kordas, "Optical properties of very thin-100 nm sol-gel TiO films," 1998.
- [19] N. Negishi, K. Takeuchi, and T. Ibusuki, "The surface structure of titanium dioxide thin film photocatalyst," 1997.
- [20] A. S. Bakri *et al.*, "Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties," in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., Jan. 2017. doi: 10.1063/1.4968283.
- [21] J. C. Yu, J. Lin, D. Lo, and S. K. Lam, "Influence of thermal treatment on the adsorption of oxygen and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>," *Langmuir*, vol. 16, no. 18, pp. 7304–7308, Sep. 2000, doi: 10.1021/la000309w.

- [22] K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne, and I. R. M. Kottegoda, “dhenwlef Journal of Photochemistry and Photobiology A:cn~asr~ ELSEVIER Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO<sub>2</sub> supported on polythene films,” 1995.
- [23] A. H. Fostier, M. do S. S. Pereira, S. Rath, and J. R. Guimarães, “Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub> immobilized in PET bottles,” *Chemosphere*, vol. 72, no. 2, pp. 319–324, May 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.01.067.
- [24] A. Fernhdez *et al.*, “Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification,” 1995.
- [25] C. W. Dunnill and I. P. Parkin, “Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films: Photocatalytic applications for healthcare environments,” *Dalton Transactions*, vol. 40, no. 8, pp. 1635–1640, Feb. 28, 2011. doi: 10.1039/c0dt00494d.
- [26] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, and M. H. Cho, “Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO<sub>2</sub>) for visible light photocatalysis,” *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 4. Royal Society of Chemistry, pp. 3000–3009, Apr. 01, 2016. doi: 10.1039/c5nj03478g.
- [27] K. G. Grigorov *et al.*, “Optical and morphological properties of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films,” *Surf Sci*, vol. 605, no. 7–8, pp. 775–782, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.susc.2011.01.017.
- [28] S. W. Park and J. E. Heo, “Characteristics of N-doped titanium oxide prepared by the large scaled DC reactive magnetron sputtering technique,” *Sep Purif Technol*, vol. 58, no. 1, pp. 200–205, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2007.07.033.
- [29] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, and T. Ohwaki, “Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects,” *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19. American Chemical Society, pp. 9824–9852, Oct. 08, 2014. doi: 10.1021/cr5000738.
- [30] L. Hua, Z. Yin, and S. Cao, “Recent advances in synthesis and applications of carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials,” *Catalysts*, vol. 10, no. 12. MDPI, pp. 1–16, Dec. 01, 2020. doi: 10.3390/catal10121431.
- [31] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, and M. Matsumura, “Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light,” *Appl Catal A Gen*, vol. 265, no. 1, pp. 115–121, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.01.007.

- [32] N. Lu, H. Zhao, J. Li, X. Quan, and S. Chen, "Characterization of boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by electrochemical method and its visible light activity," *Sep Purif Technol*, vol. 62, no. 3, pp. 668–673, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.03.021.
- [33] K. Yang, Y. Dai, and B. Huang, "Understanding photocatalytic activity of S- And P-doped TiO<sub>2</sub> under visible light from first-principles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 51, pp. 18985–18994, Dec. 2007, doi: 10.1021/jp0756350.
- [34] L. Xu, C. Q. Tang, J. Qian, and Z. Bin Huang, "Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of P-doped TiO<sub>2</sub>," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 9. Elsevier, pp. 2668–2671, Feb. 15, 2010. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.11.046.
- [35] S. Mathew *et al.*, "Cu-Doped TiO<sub>2</sub>: Visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 8, no. 11, Oct. 2018, doi: 10.3390/app8112067.
- [36] K. Bhattacharyya, G. P. Mane, V. Rane, A. K. Tripathi, and A. K. Tyagi, "Selective CO<sub>2</sub> Photoreduction with Cu-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst: Delineating the Crucial Role of Cu-Oxidation State and Oxygen Vacancies," *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c08441.
- [37] A. N. Pestryakov, V. P. Petranovskii, A. Kryazhov, O. Ozhereliev, N. Pfänder, and A. Knop-Gericke, "Study of copper nanoparticles formation on supports of different nature by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy," *Chem Phys Lett*, vol. 385, no. 3–4, pp. 173–176, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2003.12.077.
- [38] A. Rubino, R. Zanoni, P. G. Schiavi, A. Latini, and F. Pagnanelli, "Two-Dimensional Restructuring of Cu<sub>2</sub>O Can Improve the Performance of Nanosized n-TiO<sub>2</sub>/p-Cu<sub>2</sub>O Photoelectrodes under UV-Visible Light," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 40, pp. 47932–47944, Oct. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c13399.
- [39] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 23. American Chemical Society, pp. 6814–6817, Dec. 06, 2018. doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [40] B. Moongraksathum, J. Y. Shang, and Y. W. Chen, "Photocatalytic antibacterial effectiveness of Cu-doped TiO<sub>2</sub> thin film prepared via the peroxo sol-gel method," *Catalysts*, vol. 8, no. 9, Sep. 2018, doi: 10.3390/catal8090352.

- [41] S. Wang, K. K. Meng, L. Zhao, Q. Jiang, and J. S. Lian, "Superhydrophilic Cu-doped TiO<sub>2</sub> thin film for solar-driven photocatalysis," *Ceram Int*, vol. 40, no. 4, pp. 5107–5110, May 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.09.028.
- [42] R. Vidhya, M. Sankareswari, and K. Neyvasagam, "EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CU-TIO<sub>2</sub> THIN FILM," 2016. [Online]. Available: [www.ijtra.com](http://www.ijtra.com)
- [43] D. Kanakaraju, F. D. anak Kutiang, Y. C. Lim, and P. S. Goh, "Recent progress of Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization," *Appl Mater Today*, vol. 27, p. 101500, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2022.101500.
- [44] V. Meinhardová, L. Dubnová, H. Drobná, L. Matějová, K. Kočí, and L. Čapek, "Role of lamp type in conventional batch and micro-photoreactor for photocatalytic hydrogen production," *Front Chem*, vol. 11, 2023, doi: 10.3389/fchem.2023.1271410.
- [45] S. Sahoo, A. K. Arora, and V. Sridharan, "Raman line shapes of optical phonons of different symmetries in anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 39, pp. 16927–16933, 2009, doi: 10.1021/jp9046193.
- [46] M. Lenglet, K. Kartouni, and D. Delahaye, "Characterization of copper oxidation by linear potential sweep voltammetry and UV-Visible-NIR diffuse reflectance spectroscopy," 1991.
- [47] A. Yamakata, T. A. Ishibashi, and H. Onishi, "Kinetics of the photocatalytic water-splitting reaction on TiO<sub>2</sub> and Pt/tiO<sub>2</sub> studied by time-resolved infrared absorption spectroscopy," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 199, no. 1–2. Elsevier, pp. 85–94, May 16, 2003. doi: 10.1016/S1381-1169(03)00021-9.
- [48] A. Yamakata, T. A. Ishibashi, and H. Onishi, "Water- and oxygen-induced decay kinetics of photogenerated electrons in TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>: A time-resolved infrared absorption study," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 30, pp. 7258–7262, Aug. 2001, doi: 10.1021/jp010802w.
- [49] A. Kafizas *et al.*, "Water Oxidation Kinetics of Accumulated Holes on the Surface of a TiO<sub>2</sub> Photoanode: A Rate Law Analysis," *ACS Catal*, vol. 7, no. 7, pp. 4896–4903, Jul. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01150.
- [50] M. Edelmannová, M. de los Milagros Ballari, M. Příbyl, and K. Kočí, "Experimental and modelling studies on the photocatalytic generation of hydrogen during water-splitting over a commercial TiO<sub>2</sub> photocatalyst P25," *Energy Convers Manag*, vol. 245, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2021.114582.

- [51] P. Górska *et al.*, “TiO<sub>2</sub> photoactivity in vis and UV light: The influence of calcination temperature and surface properties,” *Appl Catal B*, vol. 84, no. 3–4, pp. 440–447, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.04.028.
- [52] L. Dubnová *et al.*, “Photocatalytic decomposition of methanol-water solution over N-La/TiO<sub>2</sub> photocatalysts,” *Appl Surf Sci*, vol. 469, pp. 879–886, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.098.