

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Příprava a charakterizace dopovaných fotokatalyzátorů na bázi TiO₂

Daniel Kouba

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Daniel Kouba**
Osobní číslo: **C16030**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Příprava a charakterizace dopovaných fotokatalyzátorů na bázi TiO₂**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Vypracujte literární rešerši o problematice fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu. Připravte 3 odlišné typy fotokatalyzátorů, a to Ni-TiO₂, Cu-TiO₂ a Nb-TiO₂. Popište základní strukturní a optické vlastnosti připravených fotokatalyzátorů a srovnajte jejich fotokatalytickou aktivitu. Získané výsledky porovnejte s literaturou.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25. 6. 2019

Daniel Kouba

Poděkování

V první řadě bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské prof. Ing. Liboru Čapkovi, Ph.D., za přínosné poznámky, vstřícný a obětavý přístup, se kterým ke mně přistupoval také za umožnění práce právě na Katedře fyzikální chemie! Dále můj velký dík patří Ing. Ladě Dubnové, Ing. Vendule Meinhardové a Ing. Heleně Drobné, Ph.D., za obětavou pomoc při tvorbě bakalářské práce. A v neposlední řadě taktéž velký dík patří mé rodině za podporu během studia a nejen v něm a mým přátelům za důležité chvíle s nimi strávené.

ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá problematikou fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 , které byly modifikovány mědí, niklem a niobem za účelem zlepšení jejich fotokatalytických vlastností. Všechny materiály byly připraveny metodou sol-gel s obsahem příslušných kovů 0,2 hm. % a 1 hm. %. U připravených fotokatalyzátorů byly studovány strukturní, elektronové a optické vlastnosti, k čemuž bylo využito rentgenové difrakční analýzy (XRD), Ramanovy spektroskopie a difusně-reflexní spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti (UV/VIS). Fotokatalytická aktivita připravených materiálů byla testována na modelové reakci rozkladu vodného roztoku methanolu za působení ultrafialového (UV) záření.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cu-TiO_2 , Ni-TiO_2 , Nb-TiO_2 , rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, difusně-reflexní UV/VIS spektroskopie, fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu.

TITLE

Preparation and characteration of dopped photocatalysts based on TiO₂

ANNOTATION

Bachelor thesis deals with the problems of TiO₂-based photocatalysts, which where dopped by copper, nickel and niobium in order to improve their photocatalytic properties. All materials were prepared by the sol-gel method. Concentrations of metals in materials were 0.2 wt. hm. % and 1 wt. %. Structural, electron and optical properties were studied in prepared photocatalysts, using X-ray diffraction analysis (XRD), Raman spectroscopy and diffusion-reflection spectroscopy in ultraviolet and visible regions (UV / VIS). The photoacatalytic activity of prepared materials was tested in a model reaction of decomposition of methanol-water solution under the action of ultraviolet radiation..

KEYWORDS

Cu-TiO₂, Ni-TiO₂, Nb-TiO₂, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, diffuse-reflective UV/VIS spectroscopy, photocatalytic decomposition of methanol-water solution.

Obsah

ÚVOD.....	13
1. Teoretická část.....	14
1.1. Fotokatalýza.....	14
1.1.1. Historické pozadí	14
1.1.2. Princip fotokatalýzy	14
1.1.3. Využití fotokatalýzy.....	16
1.2. TiO ₂ a jeho vlastnosti.....	16
1.2.1. Fyzikálně chemické vlastnosti TiO ₂	16
1.2.2. Krystalické vlastnosti TiO ₂	16
1.2.3. Fotochemické vlastnosti.....	17
1.2.4. Toxikologické vlastnosti TiO ₂	18
1.3. Ovlivňování fotokatalytické aktivity TiO ₂	19
1.3.1. Cu-TiO ₂ materiály.....	19
1.3.2. Ni-TiO ₂ materiály.....	20
1.3.3. Nb-TiO ₂ materiály.....	20
1.4. Přípravy dopovaných TiO ₂ materiálů metodou sol-gel.	20
1.5. Reakce využívané pro zkoumání fotochemické aktivity dopovaných TiO ₂ materiálů..	21
2. Charakterizační techniky používané k popisu vlastností připravených materiálů.....	22
2.1. Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie (DRS)	22
2.2. Ramanova spektroskopie	23
2.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	23
3. Experimentální část.....	25
3.1. Seznam použitých chemikálií	25
3.2. Příprava TiO ₂ dopovaných materiálů	25
3.3. Charakterizace připravených materiálů	26
3.3.1. Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie	26

3.3.2.	Ramanova spektroskopie	27
3.3.3.	Rentgenová difrakční analýza	27
3.4.	Stanovení fotokatalytické aktivity připravených materiálů	27
4.	Výsledky a diskuze	29
4.1.	Rentgenová difrakční analýza.....	29
4.2.	Ramanova spektroskopie	30
4.3.	Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie.....	33
4.4.	Fotokatalytický rozklad směsi methanol-voda	36
4.5.	Zhodnocení vlastností připravených fotokatalyzátorů.....	38
	Závěr	40
	Seznam použité literatury	42

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma fotoelektrolýzy vody.....	14
Obrázek 2: Krystalické struktury TiO ₂ - anatas (a), rutil (b) a brookit (c)	17
Obrázek 3: Schéma vodiče (a), izolantu (b) a polovodiče (c)	18
Obrázek 4: Mřížka TiO ₂ (a), TiO ₂ dopovaný iontem nahrazeným za Ti ⁴⁺ (b), TiO ₂ dopovaný iontem v mezimřížkovém prostoru (c).....	19
Obrázek 5: Vsádkový reaktor používaný pro uskutečnění reakce rozkladu vodného roztoku methanolu.....	28
Obrázek 6: XRD difraktogramy čistého TiO ₂ a dopovaných materiálů.....	29
Obrázek 7: Ramanova spektra čistého TiO ₂ a dopovaných materiálů.....	32
Obrázek 8: Porovnání změny polohy maxima nejintenzivnějšího pásu Ramanových spekter dopovaných materiálů vůči čistému TiO ₂	32
Obrázek 9: Závislost Kubelka-Munk funkce na energii (A) a závislost $(F(R)hv)^{(1/2)}$ na energii (B) pro materiály s obsahem 0,2 hm. % dopovaného kovu s porovnáním vůči čistému TiO ₂ .	34
Obrázek 10: Závislost Kubelka-Munk funkce na energii (A) a závislost $(F(R)hv)^{(1/2)}$ na energii (B) pro materiály s obsahem 1 hm. % dopovaného kovu s porovnáním vůči čistému TiO ₂	35
Obrázek 11: (A) Výtěžek vodíku v jednotlivých hodinách pro různé fotokatalyzátory, (B) celkový výtěžek vodíku pro jednotlivé fotokatalyzátory.....	37
Obrázek 12: Produkce vodíku na poloze maxima nejintenzivnějšího pásu daného materiálu v Ramanově spektru pro materiály se zastoupením kovu 0,2 hm. %	39

Seznam tabulek

Tabulka 1: Šíře energie zakázaného pásu vybraných polovodičových materiálů	15
Tabulka 2: Tabulka hodnot teplot tání, hustot a tvrdostí jednotlivých fází oxidu titaničitého .	16
Tabulka 3: Přehled použitých chemikálií	25
Tabulka 4: Navážky a objemy složek pro přípravu materiálů	26
Tabulka 5: Výsledky rentgenové difrakční analýzy	30
Tabulka 6: Graficky zjištěná šíře energie zakázaného pásu pro dopované materiály i čistý TiO ₂	35
Tabulka 7: Výtěžky vodíku po 4 hodinách reakce při použití určitého fotokatalyzátoru v jednotkách μmol vodíku na g fotokatalyzátoru	37

Seznam zkratk a symbolů

XDR	rentgenová difrakční analýza
UV/VIS	ultrafialová a viditelná oblast
UV	ultrafialové záření
h^+	díra (kladně nabitá částice)
e^-	elektron (záporně nabitá částice)
λ	vlnová délka
RTG	rentgenové záření
θ	úhel dopadajícího paprsku rentgenového záření
l	kapalné skupenství
l	délka kyvety
g	plynné skupenství
DRS	difusně reflexní UV/VIS spektroskopie
Obr.	obrázek
a, b, c	mřížkové parametry
d	vzdálenost krystalových rovin
m	řád difrakce

ÚVOD

V rámci mé bakalářské práce jsem se na katedře fyzikální chemie zabýval problematikou fotokatalýzy, konkrétně přípravou modifikovaných TiO_2 materiálů připravených metodou sol-gel, dopovanými třemi kovy – mědí, niklem a niobem, charakterizací jejich strukturních, elektronových a optických vlastností a testování fotokatalytické aktivity při rozkladu vodného roztoku methanolu.

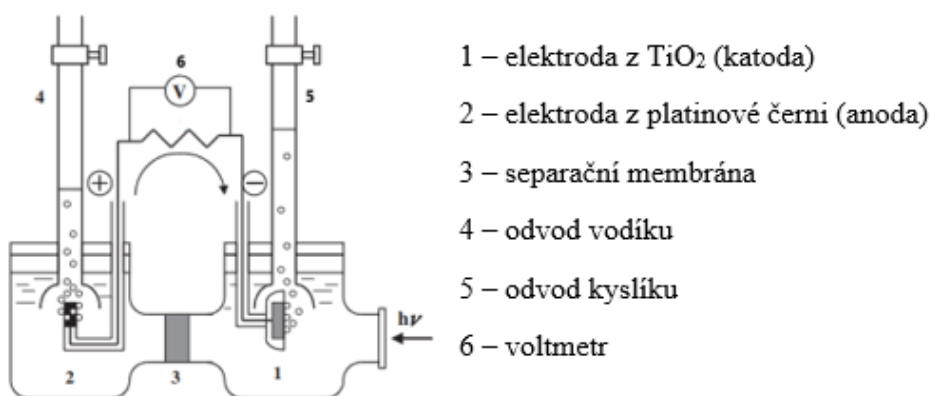
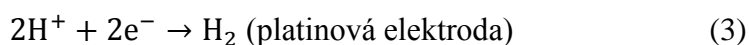
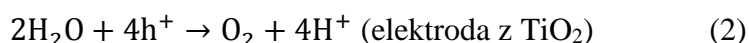
První část bakalářské práce obsahuje literární rešerši, kde je popsána historie a princip fotokatalýzy. Značná část literární rešerše je věnována nejvýznamnějšímu fotokatalyzátoru TiO_2 , zejména jeho vlastnostem a jeho modifikaci dopováním vybranými kovy pro zlepšení fotokatalytických vlastností. Druhá část literární rešerše se zabývá technikami, které byly následně použity pro charakterizaci připravených materiálů, mezi než patří rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie a difusně reflexní UV/VIS spektroskopie. V této části je rovněž popsáno fotokatalytické testování fotokatalyzátorů. Experimentální část popisuje přípravu dopovaných TiO_2 fotokatalyzátorů, připravených metodou sol-gel, a postup charakterizace připravených materiálů a postup realizace fotokatalytických experimentů. Fotokatalyzátory byly charakterizovány rentgenovou difrakční analýzou za účelem zjištění struktury a krystalických vlastností materiálů, Ramanovou spektroskopií pro stanovení struktury a zejména odhalení případných rozdílů v množství kyslíkových defektů v rámci studovaných materiálů a v neposlední řadě difusně reflexní spektroskopií pro studium optických vlastností fotokatalyzátorů, konkrétně za účelem stanovení šíře energie zakázaných pásů TiO_2 materiálů dopovaných mědí, niklem a niobem. Všechny vlastnosti získané zmíněnými technikami pak byly propojeny a diskutovány s výsledky fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu.

1. Teoretická část

1.1. Fotokatalýza

1.1.1. Historické pozadí

První poznatky o reakcích spojených s TiO_2 vyvolaných UV zářením pocházejí již ze začátku 20. století. Výzkumníci zjistili, že se na povrchu TiO_2 materiálu po absorpci UV záření produkuje aktivní kyslík a také nedochází ke změně TiO_2 během fotochemické reakce. V té době se však ještě nehovořilo o fotokatalyzátoru, ale o fotosenzibilizátoru. Větší povědomí o fotokatalýze nastalo až během šedesátých let díky japonskému profesoru Akiru Fujishimu (tehdy studentovi doktorského studia) a profesoru Kenichi Hondovi. Tehdy zjistili, že při fotoelektrolýze vody, v systému tvořeného dvojicí elektrod (Obrázek 1), se na anodě, tvořené platinovou černí, uvolňuje vodík a na katodě, tvořené rutilovou fází TiO_2 , uvolňuje kyslík. Tento proces byl nazván Honda-Fujishimův efekt. Tento proces znázorňují reakce 1 až 3 [1].



Obrázek 1: Schéma fotoelektrolýzy vody [1]

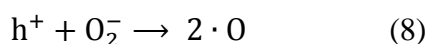
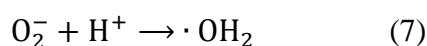
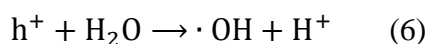
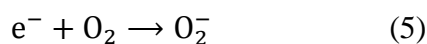
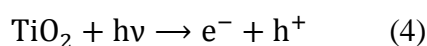
1.1.2. Princip fotokatalýzy

Fotokatalýza je rozkladný proces probíhající za působení záření a za přítomnosti polovodiče jako katalyzátoru (Kapitola 1.2.3.). Po ozáření fotokatalyzátoru zářením o energii vyšší nebo alespoň ekvivalentní než je energie zakázaného pásu, dojde k excitaci elektronů (e^-) z valenčního do vodivostního pásu atomu, přičemž po sobě zanechají prázdnou kladně nabytou díru (h^+). Vzniklé díry mají oxidační schopnosti, zatímco elektrony ve vodivostním pásu mají

redukční vlastnosti. Z toho vyplývá, že na povrchu polovodiče mohou probíhat současně dva děje, oxidace a redukce [2].

Jestliže v systému existují akceptory, které mohou interagovat s elektrony nebo s dírami, nedojde ke zpětnému obsazení díry elektronem, tzv. rekombinaci párů elektron-díra, ale naopak dochází k sérii reakcí. Elektrony redukují substrát na superoxidový anionradikál a díry mohou oxidovat organický substrát přímo nebo přes oxidaci vody pomocí vznikajících hydroxylových radikálů [2], [4].

Reakce 1 až 5 znázorňují konkrétní případ, kdy excitované elektrony reagují s molekulou kyslíku za vzniku superoxidového radikálu a díry interagují s molekulami vody za vzniku hydroxylových radikálů. Jako katalyzátor je použit TiO_2 .



Všechny uvolněné radikálové částice (O_2^- , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}_2$, $\cdot\text{O}$) mohou způsobovat rozkladné reakce organických sloučenin [1]. Konečnými produkty odbourávání organických látek bývá oxid uhličitý a voda [5].

V přírodě existuje obdobný, avšak opačný proces, a tím je fotosyntéza. Při fotosyntéze dochází k syntéze organických sloučenin za působení slunečního záření a přítomnosti katalyzátoru chlorofyl [2].

Díky svým vlastnostem je pro potřeby fotokatalýzy vyhovující TiO_2 (Kapitola 1.2.3.). Příklady dalších možných polovodičů, včetně jejich energie zakázaného pásu, které jsou využívány jako katalyzátory ve fotokatalytických reakcích [40], [41], [42], jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Šíře energie zakázaného pásu vybraných polovodičových materiálů

polovodič	ZnO	ZnS	WO ₃	AgGaS ₂	TiO ₂ (anatas)
energie zakázaného pásu (eV)	3,2 [6]	3,68 [41]	2,7 [6]	2,68 [42]	3,2 eV [13]

1.1.3. Využití fotokatalýzy

S rostoucím znečištěním životního prostředí narůstá význam fotokatalytických materiálů, které díky svým schopnostem odbourávat látky znečišťující životní prostředí získávají na významu. TiO₂ materiály dopované mědí nebo stříbrem mají antibakteriální účinky, fotokatalyzátory mohou najít uplatnění jako interiérové antibakteriální dlaždice v nemocnicích. Velkou oblastí, kde by tyto materiály mohly najít své uplatnění je čištění odpadních vod, pocházejících z domácností, průmyslu nebo zemědělství pro odstraňování pesticidů, reziduí léčiv a dalších [1].

1.2. TiO₂ a jeho vlastnosti

1.2.1. Fyzikálně chemické vlastnosti TiO₂

Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje ve čtyřech krystalických modifikacích, a to jako rutil, anatas a brookit [7] (str.42), [13]. V čisté formě je jasně bílé barvy s molekulovou hmotností 79,89 g/mol. Ve vodě a v organických rozpouštědlech je nerozpustný. Rozpustný je například v HF nebo koncentrované H₂SO₄ [8], [9]. V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty teplot tání, hustot a tvrdostí jednotlivých modifikací:

Tabulka 2: Tabulka hodnot teplot tání, hustot a tvrdostí jednotlivých fází oxidu titaničitého [10] (str. 69), [16]

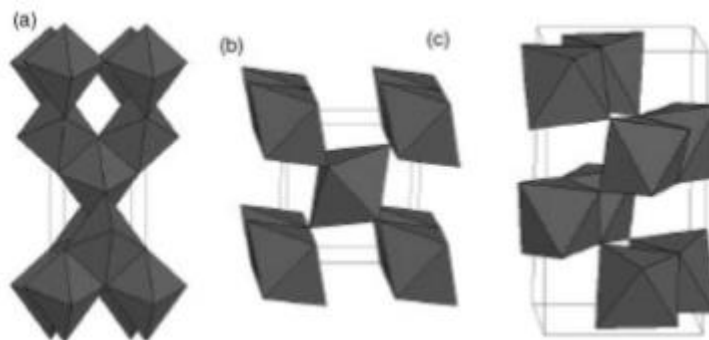
	rutil	anatas	Brookit
Teplota tání (°C)	1870	-	-
Tvrдость (dle Mohsovy stupnice)	7,0 – 7,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Hustota (g/cm ³)	4,27	3,9	4,13

Teplota tání anatasu a brookitu není v tabulce uvedena z toho důvodu, že za vyšších teplot jsou nestabilní a přecházejí v rutil [10] (str. 69), [16].

1.2.2. Krystalické vlastnosti TiO₂

Rutil je nejstabilnější modifikací TiO₂ je tvořen čtverečnou krystalovou soustavou (Obr. 2 (a)) a v přírodě se vyskytuje ve formě tzv. bílého písku s příměsemi různých minerálů. Anatas se

v přírodě vyskytuje méně než rutil, vzniká přeměnou titanových hornin a stejně jako rutil krystalizuje ve čtverečné krystalové formě (Obr. 2 (b)). Brookit se v přírodě téměř nevyskytuje a krystaluje v kosočtverečné soustavě (Obr. 2 (c)). TiO_2 (B) byl v přírodě objeven až v poslední dekádě minulého století a krystaluje v jednoklonné krystalové struktuře [7] (str. 38-43).

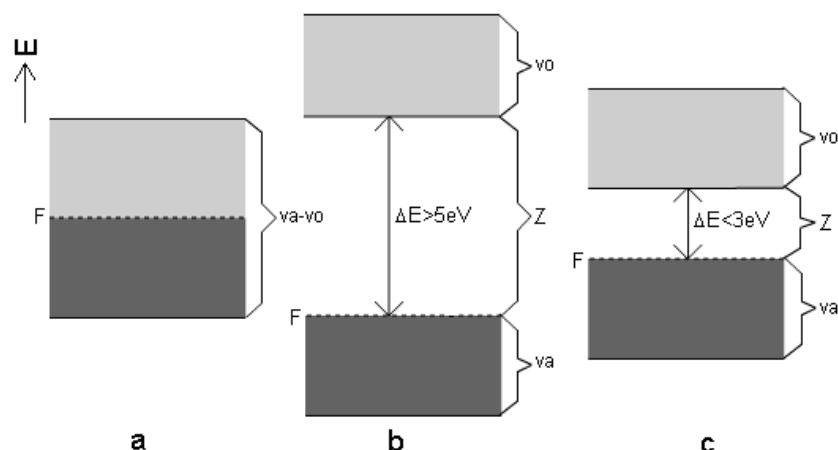


Obrázek 2: Krystalické struktury TiO_2 - anatase (a), rutil (b) a brookit (c) [7] (str. 38-43)]

1.2.3. Fotochemické vlastnosti

Oxid titaničitý má několik vlastností, díky nimž je hojně využíván jako bílý pigment. Mezi tyto vlastnosti patří vysoká transparentnost a velký index lomu. [11] (str. 8)].

Fotochemické vlastnosti oxidu titaničitého spočívají v tom, že patří mezi polovodiče. Ty jsou dle pásového modelu tvořeny třemi pásy – valenční, tzv. zakázaný pás a pás vodivosti. Polovodiče jsou charakteristické tím, že za normálních podmínek není možný přechod elektronu z valenčního do vodivostního pásu, tento přechod je umožněn až po excitaci elektronů dodáním energie z vnějšku, například formou záření. Následující schéma (Obr. 3) znázorňuje uspořádání ve vodiči (Obr. 3 (a)), v izolantu (Obr. 3 (b)) a v polovodiči (Obr. 3 (c)). Vodiče neobsahují zakázaný pás a jejich valenční a vodivostní pásy se prolínají, což umožňuje přesun elektronů mezi těmito pásy bez dodávané energie. Izolanty jsou podobného schématu jako polovodiče s tím rozdílem, že šíře zakázaného pásu je vyšší než 5 eV. V tomto případě nemají elektrony ani po případné excitaci dostatek energie pro překonání zakázaného pásu [12].



Obrázek 3: Schéma vodiče (a), izolantu (b) a polovodiče (c) [12]

Pro charakterizaci zakázaného pásu slouží jeho šíře, což představuje minimální potřebnou energii elektronů pro překonání zakázaného pásu a pro fáze oxidu titaničitého nabývá následujících hodnot: 3,2 eV pro anatas, 3,02 eV pro rutil a 2,96 eV pro brookit [13]. Pro excitaci valenčních elektronů v oxidu titaničitém v anatasové fázi je zapotřebí UV záření ($\lambda \leq 390$ nm), neboť záření s vyšší vlnovou délkou má již nedostatečnou energii pro překonání zakázaného pásu [13] (str. 1-19), [14], [17].

Za neaktivnější modifikaci TiO_2 je považován anatas, protože na rozdíl od ostatních fází je stabilnější a má větší specifický povrch. Bylo zjištěno, že nejvyšší fotokatalytické účinnosti je dosaženo u materiálů obsahující kromě anatasu rovněž malé procentuální zastoupení i rutilové formy TiO_2 [16].

Mezi výhody, pro něž je TiO_2 používán jako fotokatalyzátor, patří například jeho dobrá fotokatalytická aktivita, fotostabilita ve viditelné a infračervené oblasti [11], chemická stabilita, korozivzdornost a cenová dostupnost. Naopak má i jisté nevýhody – vysoká energie zakázaného pásu, která je schopna absorbovat pouze záření z ultrafialové oblasti, nikoli viditelné. Sluneční světlo obsahuje pouze asi 5 hm. % UV záření, což je nedostatečné a nelze proto pro fotokatalýzu použít. Další značnou nevýhodou je rychlá rekombinace páru elektron-díra, což vede ke snížení fotokatalytické aktivity v dané reakci [17] (str. 31-32).

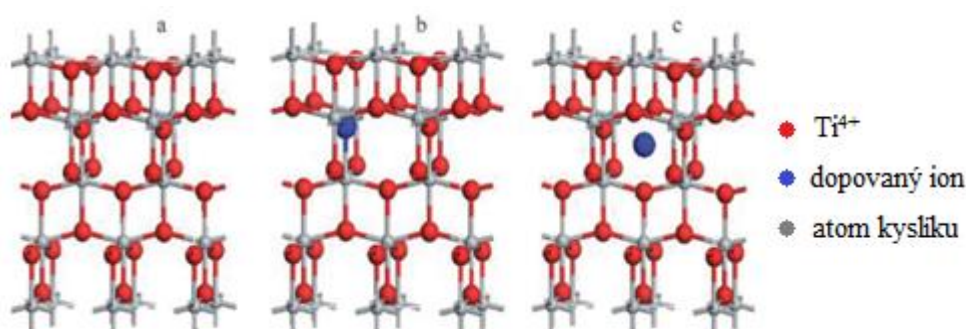
1.2.4. Toxikologické vlastnosti TiO_2

Oxid titaničitý je v dnešní době neodmyslitelnou součástí našeho světa, v některé literatuře je uváděn jako netoxický [18], [19] a nijak nebezpečný pro životní prostředí. V poslední době je však, s ohledem na nanočástice, zastáván jiný názor. Toxický účinek nanočástic je způsoben především oxidačním stresem, který může vést k poškození buněk [20]. Bylo zjištěno, že po

expozici nanočástic TiO_2 během gravidity myších samic, se vyskytovaly shluky TiO_2 v mozku a varlatech potomků [21]. TiO_2 je z hlediska karcinogenity hodnocen jako podezřelý karcinogen pro člověka. O karcinogenitě pro člověka je však nedostatek důkazů. Jsou známy případy, kdy lidé pracující v prostředí s vyšší expozicí TiO_2 onemocněly pneumokoniózou, tzv. zaprášení plic, které přechází ve vážné potíže s dýcháním [22].

1.3. Ovlivňování fotokatalytické aktivity TiO_2

Jedním ze způsobů jak ovlivnit fotokatalytické chování TiO_2 je dopování materiálu kovovými či nekovovými ionty, které mohou být zabudovány na povrch nebo do volných prostor v krystalové mřížce TiO_2 , případně může dojít k náhradě za ion Ti^{4+} (Obr. 4) [17].



Obrázek 4: Mřížka TiO_2 (a), TiO_2 dopovaný iontem nahrazeným za Ti^{4+} (b), TiO_2 dopovaný iontem v mezimřížkovém prostoru (c) [17] (str.15)

Dopováním TiO_2 iontem dochází ke změnám strukturních, elektronových (např. množství kyslíkových vakancí nebo rychlost rekombinace páru elektron-díra), případně optických vlastností (šíře energie zakázaného pásu), které mají za následek změnu aktivity fotokatalyzátoru.

V rámci své bakalářské práce jsem se zaměřil na dopování TiO_2 materiálů kovy, a to mědí, niklem a niobem.

1.3.1. Cu- TiO_2 materiály

Cu- TiO_2 fotokatalyzátory jsou hnědě zbarvené, intenzita zbarvení roste s vyšší koncentrací Cu v materiálu. Měď se zde vyskytuje převážně v mocenství Cu^{2+} případně i Cu^+ [30]. Poloměr Cu^{2+} je 0,73 Å [28] a Ti^{4+} (0,64 Å) [29], obě velikosti nejsou ještě natolik rozdílné, aby nemohlo dojít k zabudování Cu^{2+} do struktury TiO_2 místo Ti^{4+} , ale při vyšších koncentracích mědi

v materiálu, dochází ke vzniku CuO, který deformuje krystalovou mřížku TiO₂ [47]. TiO₂ materiály dopované mědí vykazují oproti jiným materiálům vysokou absorpci záření [31] a měď výrazně posunuje energii zakázaného pásu do oblasti viditelného záření. Zlepšení fotokatalytické aktivity je také pravděpodobně způsobeno zvýšenou separací elektronů a děr, a tím zpomalení rychlosti rekombinace vzniklých elektronů a děr [32].

1.3.2. Ni-TiO₂ materiály

Ni-TiO₂ materiály jsou bílé. Nikl se ve struktuře fotokatalyzátoru vyskytuje výhradně v oxidačním stavu Ni²⁺ [34]. Poloměr Ni²⁺ činí 0,69 Å [46], je tedy jen o něco větší než Ti⁴⁺ (0,64 Å) [29] a snadno může nahradit Ti⁴⁺ krystalové mřížce. Dopování niklem je další možností jak zvýšit fotokatalytickou aktivitu katalyzátoru. Aktivita těchto materiálů odpovídá aktivitě TiO₂ dopovaným platinou či paládiem, ale na rozdíl od nich je nikl podstatně levnější. Ni v TiO₂ prokazatelně snižuje rychlost rekombinace páru elektron-díra na povrchu fotokatalyzátoru [33]. Nikl rovněž posunuje absorpci záření do vyšších vlnových délek směrem k viditelné oblasti a může dojít k výraznému snížení energie zakázaného pásu na přibližně 2,48 eV [34].

1.3.3. Nb-TiO₂ materiály

Nb-TiO₂ materiály mají bílou barvu. Niob se ve struktuře katalyzátoru vyskytuje v oxidačním stavu Nb⁵⁺. Nb⁵⁺ (0,69 Å) [27] je o něco málo větší než Ti⁴⁺ (0,64 Å) [29], a stejně jako v případě niklu, může být neodym jednoduše zanesen do struktury fotokatalyzátoru místo Ti⁴⁺ [35]. V tomto případě proti sobě stojí dva protichůdné názory, některé studie [36], [48] uvádějí, že ionty s uzavřenou elektronovou konfigurací, jako je právě Nb⁵⁺, mají jen nepatrný vliv na snížení šíře energie zakázaného pásu, jiné [35], [49] zastávají názor opačný.

1.4. Přípravy dopovaných TiO₂ materiálů metodou sol-gel.

Metoda sol-gel je jednou z nejvíce používaných technik pro přípravu fotokatalyzátorů na bázi TiO₂. Mezi výhody této metody patří zejména vysoká chemická homogenita, čistota, vysoká hodnota specifického povrchu připravených materiálů a jejich snadná příprava za nízkých teplot. Složení a vlastnosti mikrostruktury, jako je například velikost krystalů, jsou ovlivnitelné použitím vhodného prekurzoru titanu a podmínkami při přípravě. V prvním kroku dochází k rozpuštění prekurzoru dopantu v organickém rozpouštědle. Tento roztok je poté smísen se směsí cyklohexanu, povrchově aktivní látkou (TritonTM X-114) a vody. Do vzniklého roztoku je přidán prekurzor titanu, dochází k hydrolyze tohoto prekurzoru [16], [43], [44]. Po hydrolyze

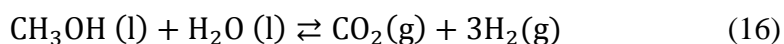
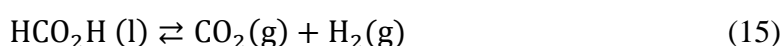
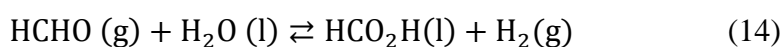
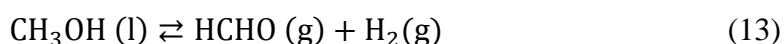
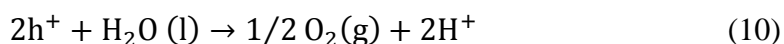
následují polykondenzační reakce, kdy dochází ke vzniku makromolekul za současného odštěpení alkoholu nebo vody. Takto připravený sol se přelije do vhodné formy, kde dochází k odpaření rozpouštědla a částečnému vysušení [23].

Dalším krokem je kalcinace, pomocí níž může být ovlivněna velikost krystalů materiálu. Samotný proces tvorby krystalů ovlivňuje fázi, tvar, velikost a vnější povrch fotokatalyzátoru. V průběhu kalcinace dochází k rozrušení organické struktury, odstranění fyzikálně i chemicky vázané vody [16].

1.5.Reakce využívané pro zkoumání fotochemické aktivity dopovaných TiO₂ materiálů.

V rámci bakalářské práce byla pozornost zaměřena na zkoumání fotokatalytické aktivity rozkladem vodného roztoku methanolu za vzniku vodíku, při působení TiO₂ materiálu a UV záření.

Fotokatalyticky se rozkládají látky, jako jsou organické kyseliny, alkoholy, sírany a siřičitany, jejichž rozklad je velmi účinný a zároveň dochází k snížení rychlosti rekombinace páru elektron-díra. Na druhou stranu, fotokatalytický rozklad samotné vody probíhá v přítomnosti TiO₂ jen s velmi nízkou efektivitou. Pro zlepšení fotokatalytického rozkladu vody jsou do vody přidávána činidla, zejména pak alkoholy, která usnadňují přenos elektronů. V případě alkoholů klesá reaktivita s rostoucím počtem uhlíků, tzn. že nejreaktivnější je methanol a dosahuje tak nejčastěji nejlepších výsledků. Methanol je díky tomu, i přes svoji toxicitu, upřednostňován před méně toxickým ethanolem [24] (str. 45-48). Celý proces rozkladu methanolu se vznikem vodíku je znázorněn na reakcích 9 až 16 [25].



2. Charakterizační techniky používané k popisu vlastností připravených materiálů

Ve své bakalářské práci jsem se zaměřil na optické, elektronové a strukturní vlastnosti připravených materiálů. Pro zjištění optických vlastností byla použita technika difusně reflexní UV/VIS spektroskopie, za účelem zjištění šíře zakázaného pásu. Optické vlastnosti byly měřeny metodou Ramanovy spektroskopie a strukturní vlastnosti byly zjištěny rentgenovou difrakční analýzou.

2.1. Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie (DRS)

Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie je velmi využívanou technikou sloužící k charakterizaci polovodivých materiálů. U pevných materiálu se měří reflektance (odrazivost), vzorek se porovnává se standardem, kterým je BaSO₄ nebo spectralon jako reflexní materiál. Světlo je vzorkem rozptylováno do všech směrů, proto jsou spektrometry vybaveny nejčastěji integrační koulí, jejíž vnitřní povrch je tvořen reflexním materiálem (BaSO₄ nebo spectralon), od jehož povrchu dochází k několikanásobnému odrazu rozptýleného záření, tím dojde k jeho sjednocení a toto záření následně putuje na detektor. Difusně reflexní spektra jsou vyjádřena v jednotkách Kubelka-Munk. Difusně reflexní spektrum se převádí na pseudoabsorpční spektra pomocí Kubelka-Munk rovnice:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = F(R)$$

, kde $F(R_\infty)$ je Kubelka-Munk funkce a R_∞ je reflektance z nekonečně tlusté vrstvy materiálu, S je koeficient rozptylu a K je absorpční koeficient.

Kubelka-Munk rovnici lze použít v případě, že velikost částic je srovnatelná nebo menší než vlnová délka primárního záření a také v případě, že další zvyšování tloušťky vzorku neovlivní hodnotu reflektance [15], [40].

DRS je využívána ke zjištění šíře energie zakázaného pásu fotokatalyzátoru, pro tyto potřeby se využívá přepočtu závislosti Kubelka-Munk dle Tauc pomocí funkce:

$$[\alpha hv]^n$$

, kde n nabývá hodnot 0,5, pro nepřímý elektronový přechod a 2, pro přímý elektronový přechod. Absorpční koeficient α je přibližně roven hodnotě $F(R_\infty)$. Výsledné hodnoty se vynášejí

v závislosti na energii záření. Hodnota šíře energie zakázaného pásu se stanoví extrapolací lineární části křivky [45].

2.2. Ramanova spektroskopie

Tato optická metoda je založena na měření rozptýleného záření, které je výsledkem interakce monochromatického záření s částicemi vzorku. Při interakci záření a molekul dochází ke změně jejich rotačních a vibračních stavů. Rozptyl záření může být dvojího druhu. Prvním je Rayleighův rozptyl. V tomto případě se molekula přebytečné energie, kterou získala od fotonu, zbaví ve formě záření se stejnou vlnovou délkou, ale nižší amplitudou, než mělo původní záření. Druhý rozptyl, který může nastat po interakci záření s molekulami je Ramanův rozptyl. Ramanův rozptyl nastává v případě, kdy vlivem záření došlo ke změně rotačních a vibračních stavů molekul a rozptýlené záření má jinou frekvenci (frekvence závisí na struktuře molekuly, spektrum je tedy charakteristické pro každou molekulu), než mělo původní záření. Pokud je frekvence původního záření vyšší než frekvence rozptýleného záření, mluvíme o tzv. Stokesových pásech, v opačné situaci se jedná o tzv. anti-Stokesovy pásy. Při rozdílných hodnotách frekvencí primárního a rozptýleného záření dochází k tzv. Ramanovu posunu. V Ramanově spektru jsou aktivní vibrace jen ty, u nichž dochází ke změně polarizovatelnosti vazby molekuly, tzn. dochází ke změně rozložení náboje v molekule. Metoda slouží ke kvalitativnímu stanovení [26].

2.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní (bez výměny energie mezi zářením a látkou), která slouží k určení vlastností a struktury krystalických látek. Rozlišují se tzv. ideální krystaly, které jsou homogenní a mají symetricky uspořádané vnitřní částice a reálné krystaly, které mají ve své struktuře spoustu poruch, jako například volná místa či vmezežené částice. Mřížka krystalu je popsána tzv. uzly, tedy množinou bodů se stejným okolím. Dalšími veličinami popisujícími strukturální vlastnosti krystalu jsou mřížkové parametry, což jsou rozměry elementární buňky (a , b , c) a velikost krystalitu [37] (str. 205 – 216).

Stanovením struktury krystalu se rozumí určení souřadnic atomů v krystalové mřížce (elementární buňce) [38]. Pro určení parametrů krystalu je třeba interakce monochromatického rentgenového (RTG) záření se vzorkem, respektive s elektrony v atomech materiálu. Při tomto ději dochází k tzv. pružnému rozptylu primárního (dopadajícího) záření (nedochází ke změně energie záření), a tím vzniká tzv. sekundární (difraktované) záření. Díky tomu, že atomy jsou v materiálu uspořádány v určitém pravidelném systému, dochází po rozptylu záření také k jeho

interferenci, a tím ke vzniku difrakčních maxim (linií), jejichž intenzita, poloha a tvar jsou charakteristické pro různé druhy atomů. Podmínky vzniku difrakčních maxim popsány Braggovým zákonem, který má následující tvar:

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

, kde d je vzdálenost krystalových rovin, θ je Braggův úhel (úhel mezi rovinou vzorku a zdrojem záření), m je řád difrakce a λ je vlnová délka RTG záření [38], [39].

3. Experimentální část

3.1. Seznam použitých chemikálií

V tabulce 3, jsou uvedeny chemikálie využitě na přípravu materiálů na bázi TiO₂ a pro následnou fotokatalytickou reakci rozkladu roztoku methanolu.

Tabulka 3: Přehled použitých chemikálií

název	vzorec	čistota	výrobce
Cyklohexan	C ₆ H ₁₂	p.a.	Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o.
Chlorid niobičný	NbCl ₅	≥ 99,9 hm. %	Sigma-Aldrich spol. s.r.o
Isopropoxid titaničitý	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	97 hm. %	Sigma-Aldrich spol. s.r.o
Triton™ X-114 [(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)fenyl-polyethylen glykol]	(C ₂ H ₄ O) _n C ₁₄ H ₂₂ O	technická čistota	Sigma-Aldrich spol. s.r.o
Trihydrát dusičnanu měďnatého	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	p.a.	Lach-Ner,s.r.o.
Hexahydrát dusičnanu nikelnatého	Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	p.a.	Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o.
Absolutní ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	p.a.	Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o.
Methanol	CH ₃ OH	p.a.	Lach-Ner,s.r.o.

3.2. Příprava TiO₂ dopovaných materiálů

Všechny fotokatalyzátory byly připraveny metodou sol-gel. Prekurzor příslušného kovu (Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O, NbCl₅) byl smíšen s ethanolem a míchán patnáct minut. Vedle toho byl smíšen cyklohexan, Triton™ X-114 a voda a tato směs byla rovněž míchána patnáct minut. Po této době byly oba roztoky slity dohromady a po patnáctiminutovém míchání byl do směsi přidán isopropoxid titaničitý, který byl použit jako prekurzor pro oxid titaničitý, a výsledná směs byla opět patnáct minut míchána. Poté byla převedena na Petriho misky o tloušťce vrstvy přibližně 1 až 2 mm. Po zgelovatění a zrání příslušných roztoků, které trvalo

24 hodin, byl vzniklý sol-gel převeden do žíhacího kelímku a kalcinován v muflové peci při teplotě 450 °C po dobu čtyř hodin s rychlostí ohřevu 5 °C/min. Kalcinované materiály byly v konečné fázi rozmělněny na velikost zrn < 0,16 mm. Navážky a objemy všech komponent potřebných k syntéze materiálů jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Navážky a objemy složek pro přípravu materiálů

Materiál		Cu-TiO ₂		Ni-TiO ₂		Nb-TiO ₂	
Koncentrace dopovaného kovu		0,2 hm. %	1 hm. %	0,2 hm. %	1 hm. %	0,2 hm. %	1 hm. %
Prekurzor kovu		Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O		Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O		NbCl ₅	
Množství jednotlivých složek	Prekurzor kovu	0,0246 g	0,1220 g	0,0315 g	0,1575 g	0,0165 g	0,0829 g
	Ethanol	1,2 ml	1,2 ml	1,2 ml	1,2 ml	1,2 ml	1,2 ml
	Cyklohexan	30 ml	30 ml	30 ml	30 ml	30 ml	30 ml
	Triton™ X-114	13,5 ml	13,5 ml	13,5 ml	13,5 ml	13,5 ml	13,5 ml
	Voda	0,909 ml	0,888 ml	0,903 ml	0,856 ml	0,915 ml	0,915 ml
	Isopropoxid titaničitý	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml

3.3. Charakterizace připravených materiálů

3.3.1. Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie

Měření DR UV/VIS spekter probíhalo na přístroji GBC Cintra 303 od firmy GBC Scientific Equipment (Austrálie). Přístroj byl vybaven integrační koulí, do jejíchž úchytných zařízení se vkládala kyveta ($l = 5$ mm) se vzorkem. Interval vlnových délek byl 190-900 nm, rychlost skenování 100 nm/min, skenovací krok 1 nm a šířka štěrbinu monochromátoru 2 nm. Měřený vzorek byl měřen proti referentnímu materiálu, kterým byl Spectralon jako absolutně reflexní materiál. Naměřená reflektance byla přepočítána Kubelka-Munk rovnicí (Kapitola 2.1.). Následoval přepočet získaných hodnot dle Tauce (Kapitola 2.1.). Výsledkem této operace byly

grafy, pomocí nichž byly odečteny šíře energie zakázaných pásů měřených fotokatalyzátorů. Data byla zpracována v programu Origin.

3.3.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra fotokatalyzátorů byla proměřena pomocí přístroje Nicolet DXR SmartRaman od firmy Thermo Fisher Scientific (USA). Vzorky byly měřeny ve skleněných tubičkách excitačním laserem o vlnové délce záření 532 nm a jeho síla byla stanovena na 1 mW. Spektra byla měřena v intervalu vlnočtu 55 – 800 cm^{-1} a výsledné spektrum vzorku bylo průměrem 200 skenů. Naměřená data byla upravena programem Omnic a poté zpracována v programu Origin.

3.3.3. Rentgenová difrakční analýza

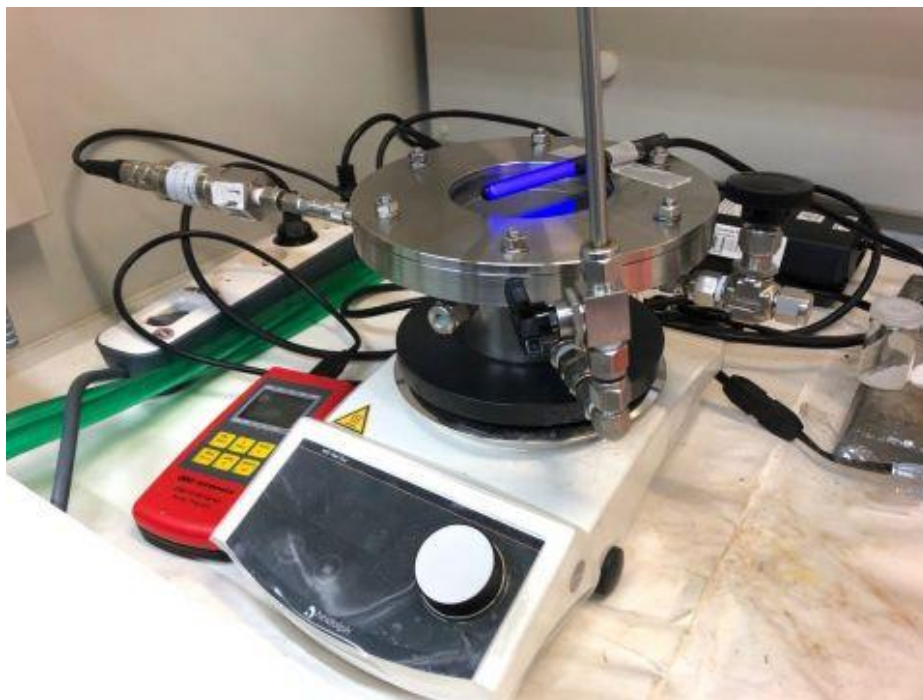
Měření bylo provedeno na přístroji MiniFlex600 od firmy Rigaku (Japonsko) vybaveného detektorem D/teX Ultra a s využitím databázi spekter ICDD-PDF 2. Vzorek materiálu byl nanesen do vybroušeného žlábků, o hloubce 1 mm, ve skleněné destičce a následně umístěn do úchytného zařízení přístroje. Každý vzorek byl proměřován rychlostí 10deg/min s velikostí kroku 0,02° a v rozsahu úhlů 2 θ 10 – 80°. Zdrojem rentgenova záření byla trubice CuK α s napětím 40 kV a proudem 15 mA. Záření procházelo štěrbinou o šířce 10 nm a po průchodu vzorkem dopadalo na detektor. Výsledný signál byl zpracován v programu PDLX 2, kde byl porovnáván s databázi spekter pro zjištění obsahu jednotlivých fází TiO₂ v daném materiálu, určení mřížkových parametrů, velikost krystalitu a fázové složení jednotlivých vzorků. Pro zjištění zastoupení fází TiO₂ ve vzorku byla metoda referenčních intenzivních poměrů (RIR).

3.4. Stanovení fotokatalytické aktivity připravených materiálů

Stanovení fotokatalytické aktivity bylo provedeno na reakci rozkladu vodného roztoku methanolu za působení UV záření. Reakce byla uskutečněna ve vsádkovém reaktoru z nerezové oceli za neustálého míchání. Jako zdroj záření byla použita UV lampa o intenzitě 365 nm. Reaktor je znázorněn na obrázku 5.

Nejdříve bylo do vsádkového reaktoru naváženo 0,1 g vzorku daného materiálu. Následně byl přidán roztok 50 ml methanolu a 50 ml destilované vody (50 obj. %). Reaktor byl uzavřen, bylo zapnuto míchání na 350 otáček/min. Z počátku byl reaktor proplachován inertním plynem, kterým byl použit argon. Po patnácti minutách bylo proplachování přerušeno a byla započata samotná reakce, zapnutím UV lampy. Vzorky uvolněných plynů byly odebírány celkem čtyřikrát, a to vždy po jedné hodině, pomocí plynotěsné injekční stříkačky. Vzorek byl vždy

bezprostředně po odběru analyzován na plynovém chromatografu GC-17A od firmy Shimadzu (Japonsko) pro zjištění množství H_2 uvolněného rozkladnou reakcí.

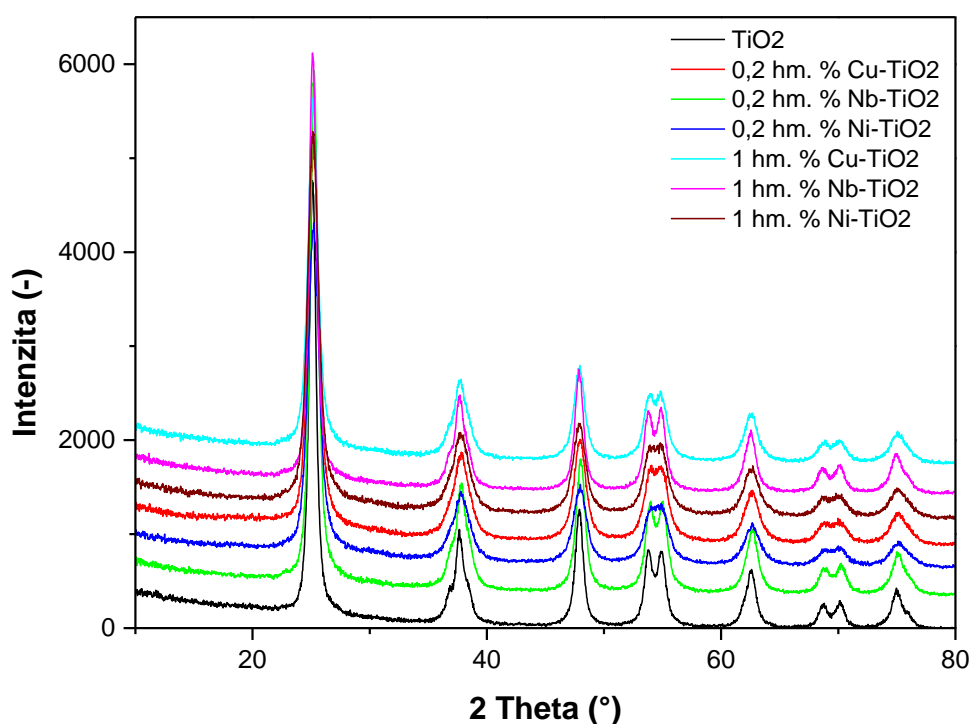


Obrázek 5: Vsádkový reaktor používaný pro uskutečnění reakce rozkladu vodného roztoku methanolu

4. Výsledky a diskuze

4.1. Rentgenová difrakční analýza

XRD analýza byla použita za účelem zjištění velikosti krystalitu, mřížkových parametrů (a , b a c) a zastoupení jednotlivých fází TiO_2 v připravených fotokatalyzátorech. Na obrázku 5 jsou znázorněny difraktogramy čistého TiO_2 a modifikovaných TiO_2 materiálů. Difrakční linie všech materiálů leží při hodnotách $2\theta \approx 25,2; 37,7; 53,8; 54,9; 55,9; 61,2; 62,5; 68,7; 70,1; 75^\circ$, které jsou charakteristické pro odrazy rovin (101), (004), (105), (211), (200), (105), (204), (116), (220), (215) [50], [51], odpovídající anatasové formě (PDF-2, 01-071-1167) TiO_2 . Z těchto zjištěných dat je zřejmé, že ve všech připravených materiálech je zastoupena pouze anatasová forma TiO_2 [47], [52]. Difrakční linie charakteristické pro přítomnost brookitu nebo rutilu nebyly pozorovány. Stejně tak nebyly v měřených materiálech zaznamenány difrakční linie odrážející přítomnost krystalické fáze dopovaných kovů ve formě oxidů [47].



Obrázek 6: XRD difraktogramy čistého TiO_2 a dopovaných materiálů

V tabulce 5 jsou uvedeny mřížkové parametry (a , b a c) jednotlivých materiálů, které byly stanoveny softwarem přístroje (Kapitola 3.3.3.). Mřížkové parametry jednotlivých materiálů se téměř nemění. Z toho je možné usuzovat, že nedošlo k zabudování kovu do mřížky oxidu

titaničitého místo Ti^{4+} , což je zároveň dáno tím, že ionty všech kovů jsou v porovnání s Ti^{4+} (0,64 Å) [29] větší a jejich hodnoty jsou následující 0,73 Å (Cu^{2+}) [28], 0,69 Å (Ni^{2+}) [46] a 0,69 Å (Nb^{2+}) [27]. XRD analýza nezaznamenala v měřených materiálech přítomnost krystalických oxidů dopovaných kovů. Z toho vyplývá, že v připravených materiálech může být tak nízká koncentrace oxidů kovů nacházejících se na povrchu TiO_2 , jenž je pod detekčním limitem XRD, nebo jsou oxidy kovů zastoupeny v amorfní formě či mohou být ve formě dispergovaných částic [51], [52].

V tabulce 5 jsou dále uvedeny velikosti krystalitu, jejichž hodnoty se pohybovaly v intervalu 58-98 Å. Nejvyšší hodnoty velikosti krystalitu 98 Å vykazoval čistý TiO_2 . Modifikace TiO_2 pak vedla k poklesu hodnoty velikosti krystalitu v závislosti na typu a množství kovu.

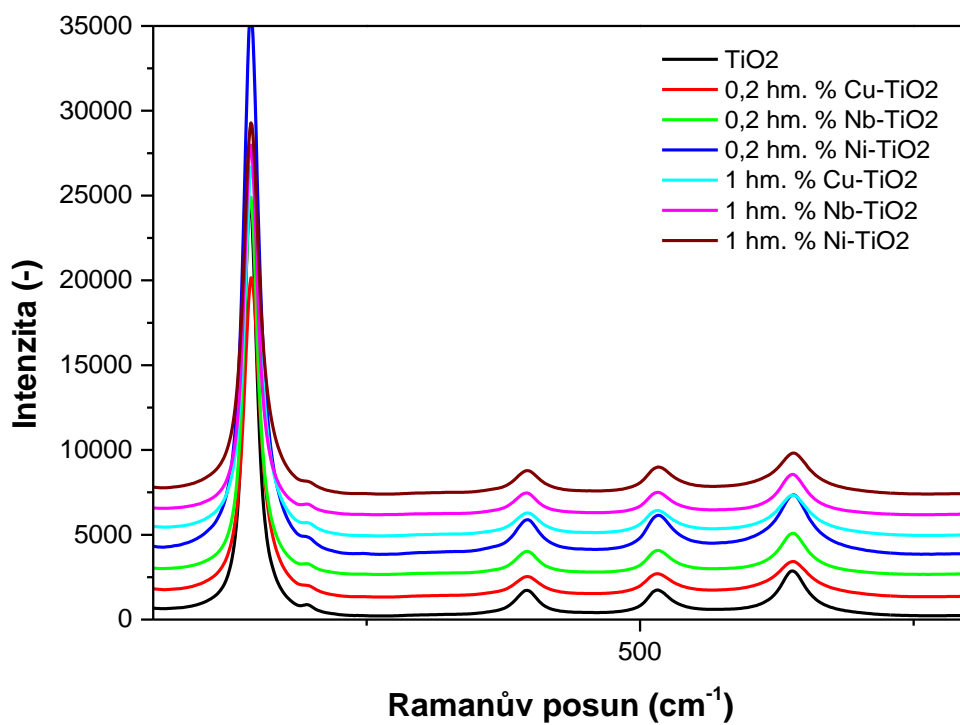
Tabulka 5: Výsledky rentgenové difrakční analýzy

Vzorek	D (Å)	Mřížkové parametry		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)
TiO_2	96	3,7997	3,7997	9,5392
0,2 hm. % Cu- TiO_2	60	3,7967	3,7967	9,4757
0,2 hm. % Nb- TiO_2	70	3,7893	3,7893	9,5073
0,2 hm. % Ni- TiO_2	65	3,7989	3,7989	9,4472
1 hm. % Cu- TiO_2	70	3,7991	3,7991	9,5466
1 hm. % Nb- TiO_2	79	3,8020	3,8020	9,5519
1 hm. % Ni- TiO_2	58	3,8005	3,8005	9,5124

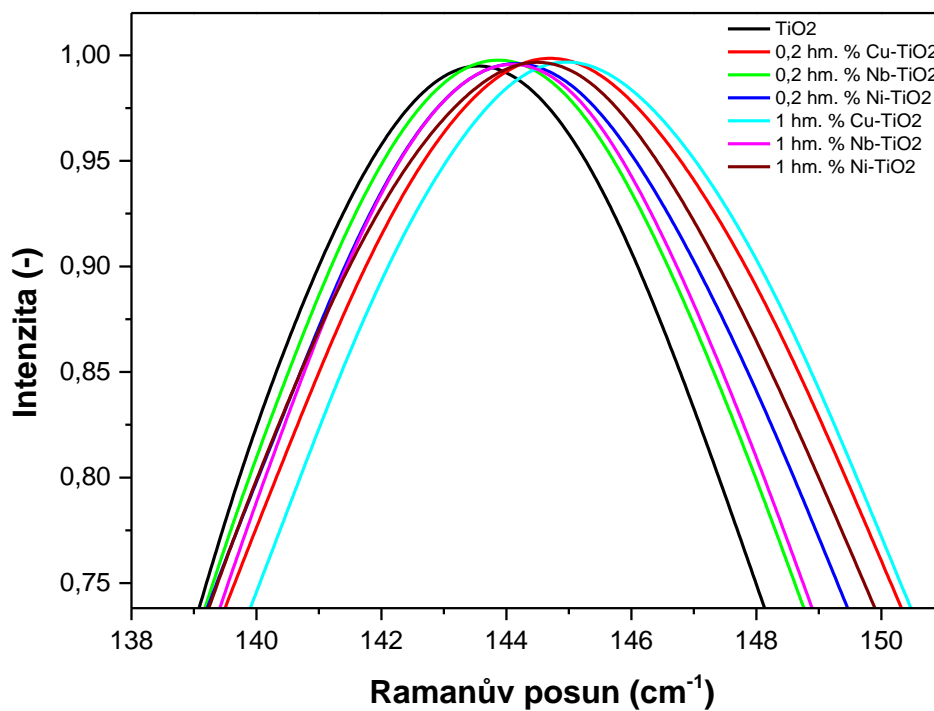
4.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla použita pro zjištění zastoupení fází TiO_2 v materiálu a zjištění rozdílů v množství kyslíkových defektů v rámci studovaných materiálů. Všechna naměřená spektra (Obr. 6) vykazují intenzivní pásy při maximech 144, 396, 516 a 640 cm^{-1} , která jsou charakteristická pro anatasovou formu TiO_2 , což koresponduje s výsledky z XRD analýzy [47]. Pásy charakteristické pro přítomnost brookitu a rutilu nebyly pozorovány.

Obrázek 7 ukazuje nejintenzivnější pás s maximem při 144 cm^{-1} , jehož poloha je dána velikostí částic a přítomností defektů anatasové struktury. Posun daného maxima k nižším hodnotám vlnočtu, tzv. červený posun, je způsobován zvyšující se velikostí krystalitu, posun k vyšším hodnotám, tzv. modrý posun, je způsobován rostoucím počtem kyslíkových vakancí [51]. Z obrázku 7 je patrné, že u všech dopovaných materiálů dochází k posunu k vyšším hodnotám vlnočtu oproti čistému TiO_2 . Tento posun může být ovlivněn snížením velikosti krystalitů daných materiálů oproti čistému TiO_2 , které byly stanoveny na základě výsledků z rentgenové difrakční analýzy (Tabulka 5). Z výsledků XRD je patrné, že u všech materiálů dochází oproti čistému TiO_2 ke snížení velikosti krystalitu (Tabulka 5), to způsobuje posun maxima pásu v Ramanově spektru doprava (Obrázek 8). Avšak modré posuny modifikovaných materiálů oproti TiO_2 jsou výrazné a lze je tedy přisuzovat zvýšenému množství kyslíkových defektů. U materiálů dopovaných mědí a niklem dochází k výraznějším posunům než u materiálů dopovaných niobem, a to i u materiálů s obdobnou hodnotou velikosti krystalitu. Z toho lze usuzovat, že u těchto materiálů je větší množství kyslíkových defektů, které způsobují výraznější posun k vyšším hodnotám vlnočtu, tzv. modrý posun. Modrý posun byl u fotokatalyzátorů detekován v pořadí $\text{TiO}_2 < \text{Nb-TiO}_2 < \text{Ni-TiO}_2 < \text{Cu-TiO}_2$. Nejvyšší množství kyslíkových defektů tedy oproti TiO_2 vykazují materiály dopované mědí, dále materiály dopované niklem a v poslední řadě materiály dopované niobem. V rámci fotokatalyzátorů dopovaných jedním z příslušných kovů má rovněž koncentrace daného kovu vliv na množství kyslíkových defektů.



Obrázek 7: Ramanova spektra čistého TiO_2 a dopovaných materiálů



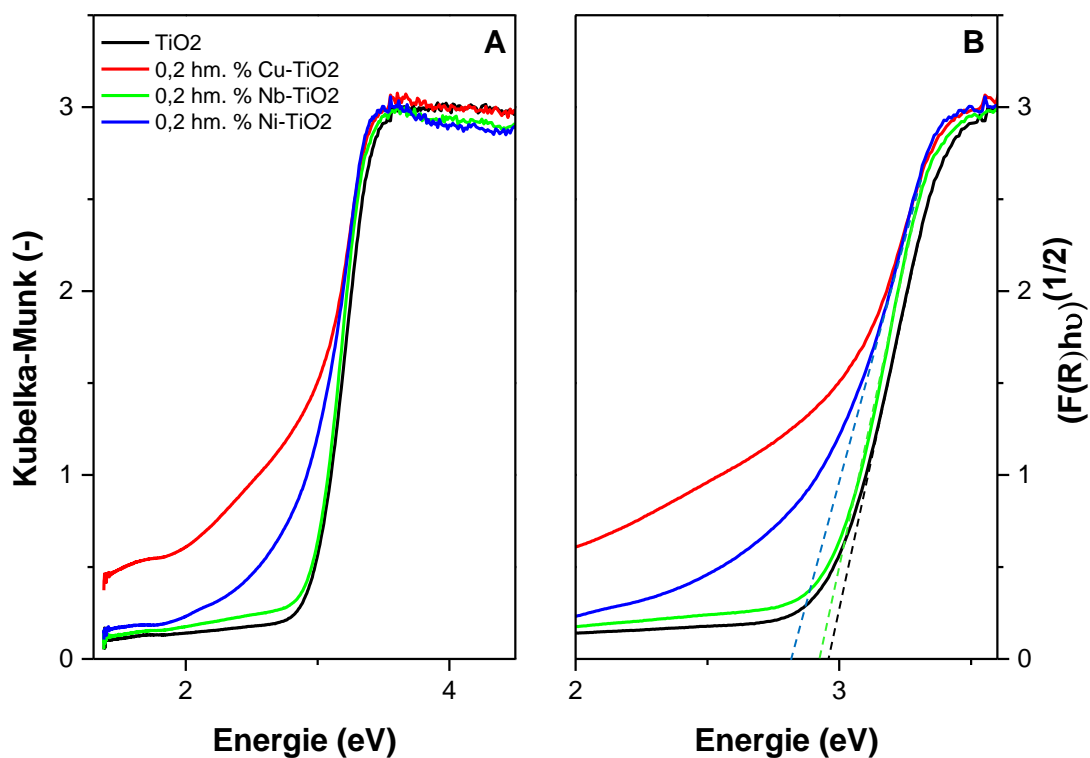
Obrázek 8: Porovnání změny polohy maxima nejintenzivnějšího pásu Ramanových spekter dopovaných materiálů vůči čistému TiO_2

4.3. Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie

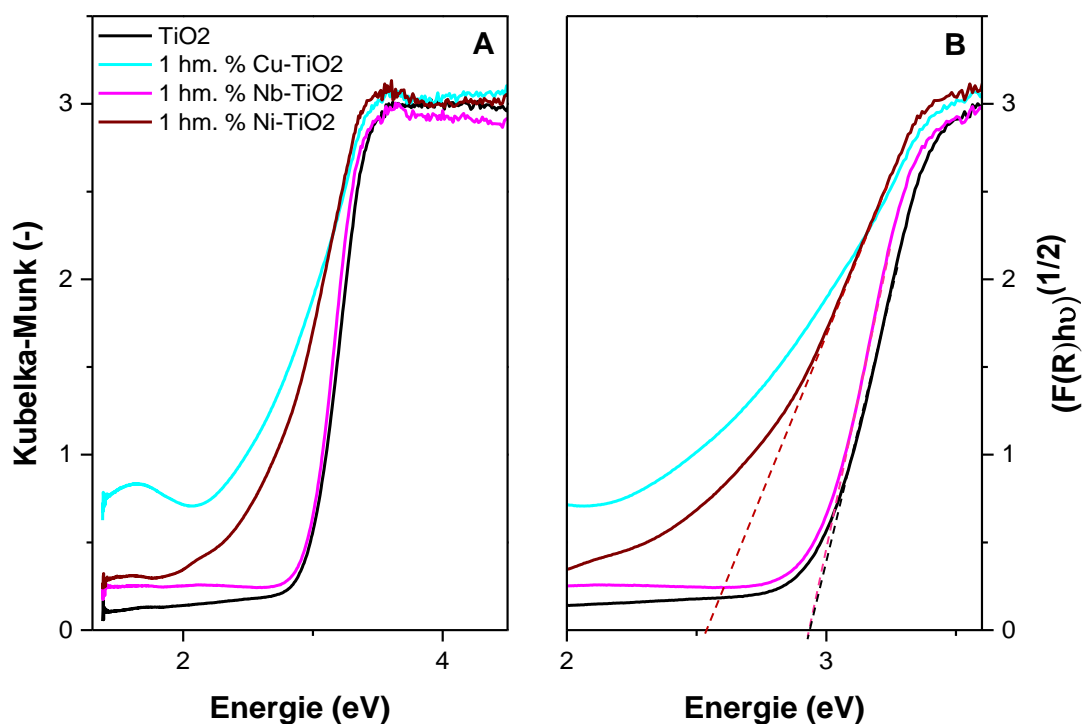
Pomocí DRS byly zkoumány optické vlastnosti připravených materiálů, a především šíře energií zakázaných pásů jednotlivých materiálů.

Následující obrázky ukazují difusně reflexní spektra studovaných fotokatalyzátorů (Obrázek 9 (A) a 10 (A)) a spektra přepočítaná dle Taucze (kapitola 2.1.) (Obrázek 9 (B) a 10 (B)) vynesena proti energii záření. Obrázek 9 (A) ukazuje DR spektra pro materiály, kde dopovaný kov v materiálu byl zastoupen 0,2 hm. % v porovnání s čistým TiO₂. Obrázek 10 (A) ukazuje rovněž DR spektra pro připravené materiály, jen pro koncentraci kovu v materiálu 1 hm. %. Z obrázků 9 (B) a 10 (B) byly odečteny šíře energií zakázaných pásů jednotlivých materiálů, které jsou uvedeny v tabulce 6. Z obrázků 9 a 10 a tabulky 6 je patrné, že přidavkem Cu a Ni do TiO₂ materiálu dochází ke snížení šíře energie zakázaného pásu materiálu oproti čistému TiO₂, jehož šíře energie zakázaného pásu je 2,95 eV připraveného TiO₂ (z literatury zjištěná hodnota 3,2 eV [13]). U materiálů dopovaných niobem, případě 0,2 hm. % Nb-TiO₂ nedošlo k žádné změně v šíři energie zakázaného pásu a u 1 hm. % Nb-TiO₂ došlo pouze k nepatrné změně z 2,95 eV (čistý TiO₂) na 2,92 eV (1 hm. % Nb-TiO₂). V tomto případě, jak již bylo uvedeno v kapitole 1.3.3., proti sobě stojí dva protichůdné názory. Některé studie [35], [49] zastávají názor, že ionty Nb⁵⁺ snižují šíři energie zakázaného pásu. V jiných studiích [36], [48] se uvádí, že vlivem Nb⁵⁺ nedochází ke snížení energie zakázaného pásu, jako je tomu i v tomto případě. Na první pohled dochází k výrazným posunům šíří energií zakázaných pásů směrem k nižším hodnotám v případě materiálů dopovaných mědí, které jsou ovšem spojeny s přítomností oxidů mědi. Pás s maximem při 1,7 eV (Obrázek 9 (A) a 10 (A)) odpovídá přítomnosti oxidu měďnatého [47]. 0,2 hm. % Cu-TiO₂ (Obrázek 9 (A)) obsahuje méně daného oxidu než v případě 1 hm. % Cu-TiO₂ (Obrázek 10 (A)). V oblasti odečtu šíře energie zakázaného pásu by mohl být rovněž přítomen pás s maximem při 2,2 eV odpovídající Cu₂O [47], který však není v oblasti absorpční hrany daných spektrech prokazatelný (Obrázek 9 (A) a 10 (A)). Jelikož CuO ani Cu₂O nebyly stanoveny na základě měření rentgenové difrakční analýzy, jedná se pravděpodobně o jejich amorfní formu, případně jsou zastoupeny v krystalické fázi, ale ve velmi nízké koncentraci, která je pod detekčním limitem analýzy. Tyto oxidy pak mají velký vliv na posun náběhové hrany na odečet šíře energie zakázaného pásu, tudíž tuto hodnotu nelze přisuzovat pouze optickým vlastnostem oxidu titaničitého. U fotokatalyzátorů dopovaných niklem dochází rovněž oproti čistému TiO₂ ke snížení šíře energie zakázaného pásu, a to z hodnoty 2,95 eV na hodnotu 2,81 eV v případě 0,2 hm. % Ni-TiO₂ a 2,5 eV v případě 1 hm. % Ni-TiO₂ (Tabulka 6). U těchto hodnot je rovněž nutné poznamenat,

že v oblasti od 2 eV do 3,5 eV mohou být přítomny Ni částice v oktaedrálním uspořádání a Ni částice v mřížce NiO [53], tudíž mohou mít vliv na posun absorpční hrany. Avšak z obrázků 9 (A) a 10 (A) nejsou pro materiály Ni-TiO₂ v oblasti 2 až 3,5 eV viditelná maxima pásů odpovídající daným částicím.



Obrázek 9: Závislost Kubelka-Munk funkce na energii (A) a závislost $(F(R)hv)^{1/2}$ na energii (B) pro materiály s obsahem 0,2 hm. % dopovaného kovu s porovnáním vůči čistému TiO₂



Obrázek 10: Závislost Kubelka-Munk funkce na energii (A) a závislost $(F(R)hv)^{(1/2)}$ na energii (B) pro materiály s obsahem 1 hm. % dopovaného kovu s porovnáním vůči čistému TiO_2

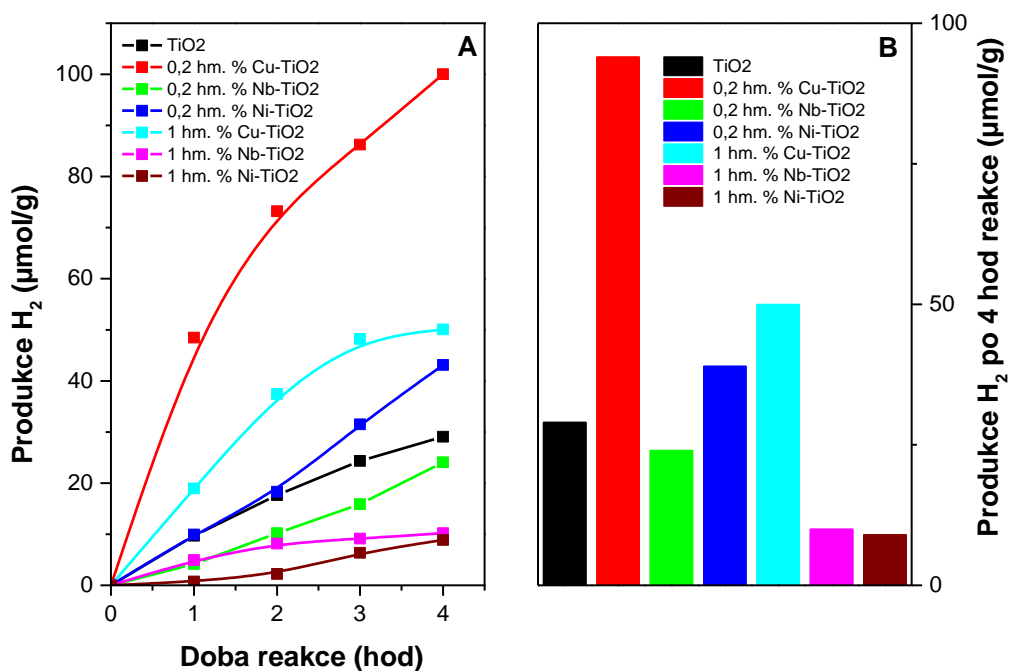
Tabulka 6: Graficky zjištěná šíře energie zakázaného pásu pro dopované materiály i čistý TiO_2

Vzorek	Šíře energie zakázaného pásu (eV)
TiO_2	2,95
0,2 hm. % Cu- TiO_2	-
0,2 hm. % Ni- TiO_2	2,81
0,2 hm. % Nb- TiO_2	2,95
1 hm. % Cu- TiO_2	-
1 hm. % Ni- TiO_2	2,5
1 hm. % Nb- TiO_2	2,92

4.4. Fotokatalytický rozklad směsi methanol-voda

Fotokatalytická aktivita připravených materiálů byla testována na reakci fotokatalytického rozkladu směsi methanol a voda za vzniku vodíku. Na obrázku 11 (A) je znázorněna závislost množství vyprodukovaného vodíku v závislosti na čase pro různé materiály. Z obrázku je patrné, že všechny připravené materiály jsou schopny fotokatalytického rozkladu za vzniku vodíku. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s materiálem 0,2 hm. % Cu-TiO₂ (94 μmol/g). Lepších výsledků, než při použití čistého TiO₂ (29 μmol/g) bylo rovněž dosaženo za použití 1 hm. % Cu-TiO₂ (50 μmol/g) a 0,2 hm. % Ni-TiO₂ (39 μmol/g). Ostatní materiály (1 hm.% Nb-TiO₂ (10 μmol/g), 0,2 hm. % Nb-TiO₂ (24 μmol/g) a 1 hm. % Ni-TiO₂ (9 μmol/g)) vykazovaly nižší množství vznikajícího vodíku než čistý TiO₂. Obrázek 11 (B) ukazuje celkovou produkci vodíku v závislosti na druhu použitého fotokatalyzátoru. I z tohoto grafu je patrné, že nejlepších výsledků bylo dosaženo s materiálem 0,2 hm. % Cu-TiO₂, dále pak s 1 hm. % Cu-TiO₂ a 0,2 hm. % Ni-TiO₂ a horších výsledků, než za použití čistého TiO₂ bylo dosaženo za použití materiálů 1 hm.% Nb-TiO₂, 0,2 hm. % Nb-TiO₂ a 1 hm. % Ni-TiO₂. V tabulce 8 jsou uvedeny celkové výtěžky vodíku (v mikromolech vodíku na gram fotokatalyzátoru) z fotokatalytického rozkladu směsi methanolu s vodou pro dané materiály.

Jednoznačné srovnání dosažených výtěžků vodíku pro studované materiály s těmi již publikovanými je obtížné, neboť mimo jiné závisí na velikosti systému a hodnotě energie použitého záření. Zatímco Ni- a Nb-TiO₂ fotokatalyzátory nebyly ve fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu publikovány, významné pozornosti bylo věnováno Cu-TiO₂ fotokatalyzátorům. Zde je třeba poznamenat, že pro publikované Cu-TiO₂ fotokatalyzátory byla prezentována vyšší hodnota výtěžku vodíku [54], [55]. Avšak v případě bakalářské práce se jedná o prvotní srovnávací testy, bez hlubší optimalizace fotokatalytických vlastností studovaných fotokatalyzátorů.



Obrázek 11: (A) Výtěžek vodíku v jednotlivých hodinách pro různé fotokatalyzátory, (B) celkový výtěžek vodíku pro jednotlivé fotokatalyzátory

Tabulka 7: Výtěžky vodíku po 4 hodinách reakce při použití určitého fotokatalyzátoru v jednotkách µmol vodíku na g fotokatalyzátoru

Vzorek	Výtěžek vodíku po 4 hodinách reakce (µmol/g)
TiO ₂	29
0,2 hm. % Cu-TiO ₂	94
0,2 hm. % Ni-TiO ₂	39
0,2 hm. % Nb-TiO ₂	24
1 hm. % Cu-TiO ₂	50
1 hm. % Ni-TiO ₂	9
1 hm. % Nb-TiO ₂	10

4.5. Zhodnocení vlastností připravených fotokatalyzátorů

Fotokatalytická aktivita obecně odráží vlastnosti modifikovaných TiO₂ materiálů, a to strukturu a fázové složení fotokatalyzátorů, velikosti krystalitů, množství kyslíkových defektů a změnu šíře energie zakázaného pásu.

Všechny připravené materiály obsahovaly pouze anatasovou strukturu, což bylo stanoveno pomocí XRD a Ramanovy spektroskopie. Ostatní výše zmíněné vlastnosti se napříč studovanými vzorky lišily a lze tak předpokládat jejich vzájemný příspěvek k výslednému fotokatalytickému chování.

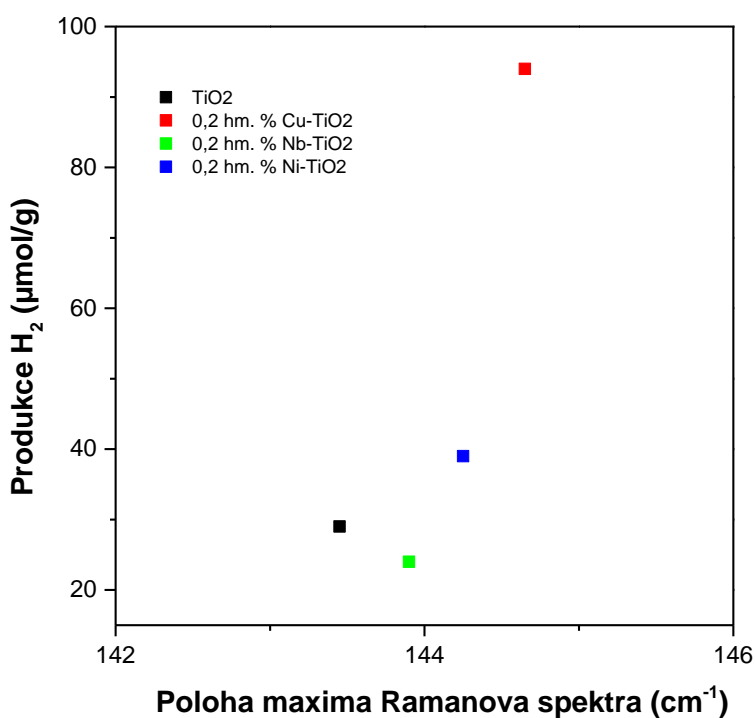
V první řadě je třeba zmínit koncentraci dopantu. Ve všech třech případech (Cu, Nb a Ni) vykazovaly materiály s obsahem kovu 1 hm. % nižší výtěžek vodíku než fotokatalyzátory příslušného dopantu s obsahem kovu 0,2 hm. %. Z uvedených skutečností lze předpokládat, že ve všech třech případech existuje maximum v závislosti výtěžku vodíku na obsahu kovu a přítomnost vyššího množství kovu vede k poklesu výtěžku vodíku.

Šíře energie zakázaného pásu byla stanovena pomocí difusně reflexní spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti. Obecně lze předpokládat, že snížení šíře energie zakázaného pásu by mělo přispět ke zvýšení výtěžku vodíku. Bylo zjištěno, že v případě dopování TiO₂ niobem nedošlo k žádnému posunu daných hodnot, v případě niklu došlo ke snížení šíře energie zakázaného pásu z hodnoty 2,95 eV pro čistý TiO₂ na hodnoty 2,85 eV pro 0,2 hm. % Ni-TiO₂ a 2,5 eV pro 1 hm. % Ni-TiO₂, což značí snížení šíře energie zakázaného pásu se zvyšujícím se množstvím daného dopantu v materiálu. V případě obou Cu-TiO₂ fotokatalyzátorů pak určení hodnot šíře energie zakázaného pásu není jednoznačné, a to z důvodu přítomnosti CuO.

Velikosti krystalů se s přidavkem jednotlivých dopantů nepatrně snížily z hodnoty 96 Å čistého TiO₂ na hodnoty v rozmezí 58-79 Å. Na základě neměnných mřížkových parametrů bylo zjištěno, že ani jeden z dopovaných kovů nebyl zabudován do mřížky TiO₂, ale může být dispergován nebo přítomen ve formě amorfních oxidů na povrchu daného materiálu. V případě Cu-TiO₂ byla přítomnost oxidu měďnatého detekována přítomností pásu příslušejícího daným částicím na základě difusně reflexní spektroskopie.

Ramanova spektroskopie pak byla zaměřena zejména na změnu množství kyslíkových defektů u materiálů dopovaných jednotlivými kovy proti čistému oxidu titaničitému. Nejvyšší množství kyslíkových defektů oproti TiO₂ vykazují materiály dopované mědí, dále materiály dopované niklem a v poslední řadě materiály dopované niobem. Množství kyslíkových defektů má pak pravděpodobně dominantní vliv na produkci vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného

roztoku methanolu. Se zvyšujícím se množstvím defektů roste množství vyprodukovaného vodíku. V rámci materiálů se zastoupením kovu ve fotokatalyzátoru 0,2 hm. % roste produkce vodíku s rostoucí hodnotou polohy maxima pásu daného materiálu v rámci Ramanova spektra (rostoucí množství defektů), a to v řadě 0,2 hm. % Cu-TiO₂ > 0,2 hm. % Ni-TiO₂ > 0,2 hm. % Nb-TiO₂ (Obr. 12).



Obrázek 12: Produkce vodíku na poloze maxima nejintenzivnějšího pásu daného materiálu v Ramanově spektru pro materiály se zastoupením kovu 0,2 hm. %

Je třeba poznamenat, že ve všech třech případech došlo k zásadnímu posunu polohy maxima nejintenzivnějšího pásu příslušejícího anatasové modifikaci oxidu titaničitého již při nízkém obsahu kovu 0,2 hm. %. Maxima pásu spekter fotokatalyzátorů s obsahem kovu 1 hm. % sice byla vždy více posunuta k vyšším hodnotám vlnočtů než spektra fotokatalyzátorů s obsahem daného kovu 0,2 hm. %. Na druhou stranu, ve srovnání s fotokatalyzátory s obsahem kovu 0,2 hm. % vykazovaly všechny fotokatalyzátory s obsahem kovu 1 hm. % nižší výtěžek vodíku, a to i přes pravděpodobné vyšší množství kyslíkatých defektů (jak plyne z posunu maxima pásu k vyšším vlnočtům). Možným vysvětlením by mohlo být to, že při vyšším obsahu kovu je ve fotokatalyzátoru přítomna amorfní fáze oxidu příslušného kovu (prokazatelně detekovaná v Cu-TiO₂), která by mohla zvýšit rychlost rekombinace vzniklého páru elektron-díra a tím snížit množství generovaného vodíku.

Závěr

V rámci bakalářské práce jsem se zabýval problematikou fotokatalýzy se zaměřením na TiO_2 fotokatalyzátory dopované mědí, niklem a niobem. Důraz byl kladen na přípravu a charakterizaci těchto materiálů. V experimentální části byl popsán princip fotokatalýzy, vlastností oxidu titaničitého a materiálů TiO_2 dopovaných mědí, niklem a niobem. Dále se také experimentální část zabývá teorií vybraných technik (XRD, Ramanova spektroskopie a DRS), použitých k charakterizaci materiálů. V experimentální části byl popsán postup při přípravě materiálů metodou sol-gel, pomocí níž byly připraveny veškeré vzorky fotokatalyzátorů, které byly poté podrobeny charakterizacím.

Jak bylo zjištěno z technik XRD a Ramanovy spektroskopie v připravených fotokatalyzátorech se nachází pouze anatasová struktura TiO_2 . Z XRD bylo rovněž zjištěno, že kovy vnášené do oxidu titaničitého, nebyly zabudovány do krystalové mřížky TiO_2 , neboť nedocházelo ke změně mřížkových parametrů, ale mohou být dispergovány nebo přítomny ve formě amorfních oxidů na povrchu daného materiálu. V případě Cu- TiO_2 byl oxid měďný detekován na základě spekter z DRS.

Ačkoli se lze domnívat, že výtěžek vodíku byl ovlivněn hned několika měnicími se vlastnostmi studovaných fotokatalyzátorů, tj. velikosti krystalitů, množstvím kyslíkových defektů a hodnotou šíře energie zakázaného pásu, za dominantní lze označit množství kyslíkatých defektů.

Ramanovou spektroskopií byla u všech dopovaných materiálů zjištěna vyšší koncentrace kyslíkových defektů oproti čistému TiO_2 . Nejvyšší množství těchto defektů bylo zjištěno u materiálů dopovaných mědí, niklem a nakonec u materiálů dopovaných niobem. Ve stejném pořadí pak rostl výtěžek vodíku 0,2 hm. % Cu- TiO_2 (94 $\mu\text{mol/g}$), 0,2 hm. % Ni- TiO_2 (39 $\mu\text{mol/g}$) a 0,2 hm. % Ni- TiO_2 (24 $\mu\text{mol/g}$).

Všechny studované fotokatalyzátory s obsahem kovu 1 hm. % vykazovaly nižší výtěžek vodíku než materiály s obsahem kovu 0,2 hm. %, což ukazuje na existenci fotokatalyzátoru s optimálním obsahem kovu. Pokles výtěžku vodíku pak může být přisouzen zvýšenému množství oxidu v amorfní formě u materiálů obsahujících 1 hm. % dopovaného kovu v materiálu. Amorfní oxidy ve vyšších koncentracích mohou tvořit na povrchu fotokatalyzátoru agregáty, čímž snižují fotokatalytickou aktivitu materiálu.

Závěrem lze říci, že tato bakalářská práce přispěla k vytvoření představy o přípravě Cu-, Nb- a Ni-TiO₂ fotokatalyzátorů, jejich fotokatalytickém chování ve studované modelové reakci, fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu, a do budoucna bych rád získané výsledky obohatil o charakterizace dalšími technikami, které by detailněji popsaly klíčové vlastnosti fotokatalyzátorů odrážející zvýšenou fotokatalytickou aktivitu. Mezi tyto techniky patří například rentgenová fotoelektronová spektroskopie pro zjištění přítomnosti částic kyslíku případně částic kovů na povrchu materiálů nebo photocurrent-fotoproudá spektroskopie a fotoluminiscenční spektroskopie pro zjištění rychlosti rekombinace párů elektron-díra.

Seznam použité literatury

- [1] HASHIMOTO, Kazuhito, Hiroshi IRIE a Akira FUJISHIMA. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2005, 44(12), 8269-8285 [cit. 2019-03-08]. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1347-4065/44/8269>
- [2] NAVRÁTIL, Vladislav a Lukáš PAWERA. *Fotokatalýza v praxi a ve škole*. Brno: Masarykova univerzita, 2014. ISBN 978-80-210-7157-5.
- [3] HRABÁNEK, Pavel, Dalibor KAUCKÝ a Květoslava STEJSKALOVÁ. UČEBNÍ MATERIÁL – SBORNÍK K TÉMATU KATALÝZA. Praha: Národní ústav pro vzdělávání, školské poradenské zařízení a zařízení pro další vzdělávání pedagogických pracovníků, 2015. ISBN 978-80-7481-131-9.
- [4] KONSTANTINOVA, I. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2003, 42(4), 319-335 [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00266-7. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337302002667>
- [5] PŘIDAL, Jaroslav, Jiří PŘIDAL a Antonín URBAN. Membrane Separation Coupled with Photocatalysis – Process and Laboratory Instrumentation Development. *Chemické listy*. 2007, 101(9), 722-729. PŘIDAL,
- [6] YU, Changlin, Kai YANG, Qing SHU, Jimmy C YU, Fangfang CAO a Xin LI. Preparation of WO₃/ZnO Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance. *Chinese Journal of Catalysis* [online]. 2011, 32(3-4), 555-565 [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.1016/S1872-2067(10)60212-4. ISSN 18722067. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872206711603185>
- [7] CARP, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 2004, 32(1-2), 33-177 [cit. 2019-03-09]. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001. ISSN 00796786. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678604000123>

- [8] Titanium Dioxide. In: *PubChem Compound Database* [online]. Bethesda: National Center for Biotechnology Information [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26042#section=Top>
- [9] Lach-Ner, s.r.o. [online]. *Bezpečnostní list, Oxid titaničitý*. 2012 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: http://www.lach-ner.com/files/13463-67-7_Oxid_titanicity_CZ.pdf
- [10] SEPEUR, Stefan. *Nanotechnology: technical basics and applications*. Hannover: Vincentz Network, c2008. European coatings tech files. ISBN 978-3-86630-906-7.
- [11] SAINI, K.K., Sunil Dutta SHARMA, CHANDERKANT, Meenakshi KAR, Davinder SINGH a C.P. SHARMA. Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2007, 353(24-25), 2469-2473 [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.017. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309306013421>
- [12] MORAVEC, Zdeněk. Pásová teorie pevných látek. In: *Web o chemii, elektronice a programování* [online]. Brno [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/elektronika/zaklady-fyziky-polovodicu/pasova-teorie-pevnych-latek/>
- [13] GUPTA, Shipra Mital a Manoj TRIPATHI. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* [online]. 2011, 56(16), 1639-1657 [cit. 2019-03-04]. DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1. ISSN 1001-6538. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11434-011-4476-1>
- [14] JANOTA, Pavel, Marie DVOŘÁČKOVÁ a Ivo KUŘITKA. Testing Method for Photocatalytic Activity of Materials. *Chemické listy* [online]. 2014, 2014, 108(Vol 108 No S1 (2014), s10 - s15. ISSN 1213-7103. Dostupné také z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3274/3238>
- [15] R. López, R. Gómez: *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*. *Journal of sol-gel science and technology*, 2012, 61(1), s. 1-7. 0928-0707. DOI: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- [16] OLA, Oluwafunmilola a M.Mercedes MAROTO-VALER. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2015, 24, 16-42 [cit. 2019-03-06].

DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001. ISSN 13895567. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556715000271>

- [17] HUANG, Fei, Aihua YAN a Hui ZHAO. Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst. CAO, Wenbin, ed. *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications* [online]. InTech, 2016, 2016-08-24 [cit. 2019-03-04]. DOI: 10.5772/63234. ISBN 978-953-51-2484-9. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/semiconductor-photocatalysis-materials-mechanisms-and-applications/influences-of-doping-on-photocatalytic-properties-of-tio2-photocatalyst>
- [18] SPADAVECCHIA, Francesca, Michele CEOTTO, Leonardo Lo PRESTI, Chiara AIETA, Iolanda BIRAGHI, Daniela MERONI, Silvia ARDIZZONE a Giuseppe CAPPELLETTI. Second Generation Nitrogen Doped Titania Nanoparticles: A Comprehensive Electronic and Microstructural Picture. *Chinese Journal of Chemistry* [online]. 2014, **32**(12), 1195-1213 [cit. 2019-03-06]. DOI: 10.1002/cjoc.201400502. ISSN 1001604X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cjoc.201400502>
- [19] ZHENG, Zhanfeng, Jian ZHAO, Yong YUAN, et al. Tuning the Surface Structure of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanofibres-An Effective Method to Enhance Photocatalytic Activities of Visible-Light-Driven Green Synthesis and Degradation. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2013, **19**(18), 5731-5741 [cit. 2019-03-06]. DOI: 10.1002/chem.201203961. ISSN 09476539. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201203961>
- [20] SKOCAJ, Matej, Metka FILIPIC, Jana PETKOVIC a Sasa NOVAK. Titanium dioxide in our everyday life; is it safe?. *Radiology and Oncology* [online]. 2011, **45**(4) [cit. 2019-03-04]. DOI: 10.2478/v10019-011-0037-0. ISSN 1581-3207. Dostupné z: <http://content.sciendo.com/view/journals/raon/45/4/article-p227.xml>
- [21] VRZAL, Radim. *Přednáška č.8 – Látky s nežádoucími vlivy na matku a vyvíjející se plod I.* [online]. In: . s. 33 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/kbb/Dokumenty/Materialy_k_vyuze/TOX_AdvancedTox_Lecture8_Fetal_Mother.pdf

- [22] Human Toxicity Excerpts. In: *PubChem Compound Database* [online]. Bethesda: National Center for Biotechnology Information [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26042#section=Medical-Surveillance>
- [23] EXNAR, Petr. Příprava nanovrstev oxidu titaničitého a oxidu křemičitého metodou sol-gel. Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2016.
- [24] SCHNEIDER, Jenny, Detlef BAHNEMANN, Jinhua YE, Gianluca Li PUMA a Dionysios D. DIONYSIOU, ed. *Photocatalysis: fundamentals and perspectives*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2016. RSC Energy and environment series, no. 14. ISBN 978-1-78262-041-9.
- [25] KOČÍ, Kamila, Martin RELI, Miroslava EDELMANNOVÁ, et al. Photocatalytic hydrogen production from methanol over Nd/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2018, 366, 55-64 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.03.007. ISSN 10106030. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603017316672>
- [26] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [27] ALMESSIERE, M.A., Y. SLIMANI, N.A. TASHKANDI, et al. The effect of Nb substitution on magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ nano-hexaferrites. *Ceramics International* [online]. 2019, 45(2), 1691-1697 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.048. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027288421832844X>
- [28] AKHTAR, Majid Niaz, A.A. KHAN, M.N. AKHTAR, Mukhtar AHMAD a Muhammad Azhar KHAN. Structural refinement, morphological and magnetic features of Cu doped Co Ce nanocrystalline ferrites for high frequency applications. *Physica B: Condensed Matter* [online]. 2019, 561, 121-131 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/j.physb.2019.02.055. ISSN 09214526. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452619301504>
- [29] LIQIANG, Jing, Sun XIAOJUN, Xin BAIFU, Wang BAIQI, Cai WEIMIN a Fu HONGGANG. The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2004, 177(10),

- 3375-3382 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.064. ISSN 00224596. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459604003068>
- [30] KUMARAVEL, Vignesh, Snehamol MATHEW, John BARTLETT a Suresh C. PILLAI. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2019, **244**, 1021-1064 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.11.080. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633731831138X>
- [31] AKO, Rajour Tanyi, Piyaisiri EKANAYAKE, David James YOUNG, et al. Evaluation of surface energy state distribution and bulk defect concentration in DSSC photoanodes based on Sn, Fe, and Cu doped TiO₂. *Applied Surface Science* [online]. 2015, **351**, 950-961 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.015. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215013483>
- [32] AMBROŽOVÁ, Nela, Martin RELI, Marcel ŠIHOR, Piotr KUŚTROWSKI, Jeffrey C.S. WU a Kamila KOČÍ. Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Applied Surface Science* [online]. 2018, **430**, 475-487 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.307. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433217319621>
- [33] CHEN, Wan-Ting, Andrew CHAN, Dongxiao SUN-WATERHOUSE, Jordi LLORCA, Hicham IDRIS a Geoffrey I.N. WATERHOUSE. Performance comparison of Ni/TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in different alcohol-water mixtures. *Journal of Catalysis* [online]. 2018, **367**, 27-42 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.08.015. ISSN 00219517. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951718303270>
- [34] BARMER, Alireza, Mohammad Reza NILFOROUSHAN a Sasan OTROJ. Wetting and photocatalytic properties of Ni-doped TiO₂ coating on glazed ceramic tiles under visible light. *Thin Solid Films* [online]. 2018, **666**, 137-142 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.09.007. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609018305984>
- [35] WU, Ming-Chung, Ting-Han LIN, Jyun-Sian CHIH, Kai-Chi HSIAO a Po-Yeh WU. Niobium doping induced morphological changes and enhanced photocatalytic

- performance of anatase TiO₂. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2017, **56**(4S) [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.7567/JJAP.56.04CP07. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1347-4065/56/i=4S/a=04CP07?key=crossref.909216ebca246b8db77cfb22848bd17f>
- [36] CASTRO, A.L., M.R. NUNES, M.D. CARVALHO, L.P. FERREIRA, J.-C. JUMAS, F.M. COSTA a M.H. FLORÊNCIO. Doped titanium dioxide nanocrystalline powders with high photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2009, **182**(7), 1838-1845 [cit. 2019-04-21]. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.04.020. ISSN 00224596. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459609001819>
- [37] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Druhé. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
- [38] B. Kratochvíl, M. Hušák, J. Brynda, J. Sedláček: *Co nabízí současná RTG strukturní analýza?* Chemické listy, 2008, 102, s. 889-901.
- [39] ŘÍHA, Jan, Denisa BREJCHOVÁ, Petr MENŠÍK, Petr KOSCELNÍK a Ondřej CHVOJKA. Možnosti využití nedestruktivních analýz na bázi RTG záření v archeologii. *AntropoWebzin*. 2013, (3), 111-119. ISSN 1801-8807.
- [40] MORALES, A. Escobedo, E. Sanchez MORA a U. PAL. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA*. 2007, **53**(5), 18-22.
- [41] WANG, Hua-Jie, Ying CAO, Le-Le WU, Sha-Sha WU, Ali RAZA, Nan LIU, Jin-Ye WANG a Teruo MIYAZAWA. ZnS-based dual nano-semiconductors (ZnS/PbS, ZnS/CdS or ZnS/Ag₂S): A green synthesis route and photocatalytic comparison for removing organic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*[online]. 2018, **6**(6), 6771-6779 [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.1016/j.jece.2018.10.034. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343718306444>
- [42] ZHOU, Qin, Shi-Zhao KANG, Xiangqing LI, Lixia QIN a Jin MU. AgGaS₂ nanoplates loaded with CuS: An efficient visible photocatalyst for rapid H₂ evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2015, **40**(11), 4119-4128 [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.143. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915002359>

- [43] MATĚJOVÁ, L., T. CAJTHAML, Z. MATĚJ, O. BENADA, P. KLUSOŇ a O. ŠOLCOVÁ. Super/subcritical fluid extractions for preparation of the crystalline titania. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. 2010, **52**(2), 215-221 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1016/j.supflu.2009.12.008. ISSN 08968446. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844610000021>
- [44] MATĚJOVÁ, Lenka, Zdeněk MATĚJ, Radek FAJGAR, Tomáš CAJTHAML a Olga ŠOLCOVÁ. TiO₂ powders synthesized by pressurized fluid extraction and supercritical drying: Effect of water and methanol on structural properties and purity. *Materials Research Bulletin* [online]. 2012, **47**(11), 3573-3579 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.06.062. ISSN 00255408. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540812005016>
- [45] YOONG, L.S., F.K. CHONG a Binay K. DUTTA. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Energy* [online]. 2009, **34**(10), 1652-1661 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1016/j.energy.2009.07.024. ISSN 03605442. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544209003120>
- [46] AHMED, S.A. Ferromagnetism in Cr-, Fe-, and Ni-doped TiO₂ samples. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2017, **442**, 152-157 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.06.108. ISSN 03048853. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885317309629>
- [47] TASBIHI, Mino, Kamila KOČÍ, Ivana TROPPOVÁ, Miroslava EDELMANNOVÁ, Martin RELI, Libor ČAPEK a Reinhard SCHOMÄCKER. Photocatalytic reduction of carbon dioxide over Cu/TiO₂ photocatalysts. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2018, **25**(35), 34903-34911 [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.1007/s11356-017-0944-8. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-0944-8>
- [48] KHAN, Sovann, Haneol CHO, Donghun KIM, Sang Soo HAN, Kyu Hwan LEE, So-Hye CHO, Taeseup SONG a Heechae CHOI. Defect engineering toward strong photocatalysis of Nb-doped anatase TiO₂: Computational predictions and experimental verifications. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2017, **206**, 520-530 [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.01.039. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337317300486>

- [49] DAS, Chittaranjan, Poulomi ROY, Min YANG, Himendra JHA a Patrik SCHMUKI. Nb doped TiO₂ nanotubes for enhanced photoelectrochemical water-splitting. *Nanoscale* [online]. 2011, **3**(8) [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.1039/c1nr10539f. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1nr10539f>
- [50] HE, Zhiqiao, L. X. Jiang, J. Han, L. N. Wen, J. M. Chen a S. Song. Activity and Selectivity of Cu and Ni Doped TiO₂ in the Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O Under UV-light Irradiation. *Asian Journal of Chemistry*. 2014, **26**(15), 4759-4766. DOI: 10.14233/ajchem.2014.16199.
- [51] DUBNOVÁ, Lada, Magdalena ZVOLSKÁ, Miroslava EDELMANNOVÁ, et al. Photocatalytic decomposition of methanol-water solution over N-La/TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science* [online]. 2019, **469**, 879-886 [cit. 2019-05-24]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.098. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433218331659>
- [52] MATĚJOVÁ, Lenka, Kamila KOČÍ, Martin RELI, Libor ČAPEK, Vlastimil MATĚJKA, Olga ŠOLCOVÁ a Lucie OBALOVÁ. On sol-gel derived Au-enriched TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ photocatalysts and their investigation in photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Applied Surface Science* [online]. 2013, **285**, 688-696 [cit. 2019-05-24]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.08.111. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213016024>
- [53] SMOLÁKOVÁ, Lucie, et al. Precursors of active Ni species in Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34.10: 1905-1913
- [54] H.-J. Choi, M. Kang, Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3841-3848.
- [55] Chen, Wei, et al. "Non-noble metal Cu as a cocatalyst on TiO₂ nanorod for highly efficient photocatalytic hydrogen production." *Applied Surface Science* 445 (2018): 527-534.