

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta chemicko - technologická**

**Modifikované fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého**

**Zdena Rudolfová**

**Bakalářská práce**

**2022**

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

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Zdena Rudolfová**  
Osobní číslo: **C19430**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Téma práce: **Modifikované fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého**  
Téma práce anglicky: **Modified photocatalysts based on titanium dioxide**  
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

## Zásady pro vypracování

Vypracujte literární rešerši týkající se oxidu titaničitého, který je hojně využívaným fotokatalyzátorem, kde se zaměřte na problematiku dopování oxidu titaničitého, jeho modifikací kovy/nekovy či vytváření heterostruktur s jinými polovodiči. Dále uveďte možnosti přípravy fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev. V rámci experimentální práce připravte modifikované fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého a proměřte jejich fotokatalytickou aktivitu produkce vodíku z vodného roztoku metanolu.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Lada Dubnová**  
Katedra fyzikální chemie

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

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

L.S.

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

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Modifikované fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého 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 29.6.2022

Zdena Rudolfová

## **Poděkování**

Ráda bych poděkovala všem svým blízkým, a to především mé rodině, kteří mě podporovali nejen při studiu na Univerzitě Pardubice a bez nichž bych nebyla nikdy tam, kde jsem teď. Velký dík patří mé vedoucí Ing. Ladě Dubnové za trpělivé vedení a pomoc při utváření mé bakalářské práce. Také bych chtěla poděkovat prof. Ing. Liboru Čapkovi, Ph.D., který mi nabídl práci na katedře fyzikální chemie. Nakonec patří dík i Ing. Vendule Meinhardové a Ing. Heleně Drobné, Ph.D. za asistenci a odborné rady při měřeních.

## **Anotace**

Bakalářská práce je zaměřena na studium modifikace TiO<sub>2</sub> materiálu a možnosti zlepšení vlastností TiO<sub>2</sub> jakožto fotokatalyzátoru. Rešeršní část práce je fokusována zejména na způsoby modifikace TiO<sub>2</sub> pomocí dopování nekovy a kovy či jeho spojování v tzv. heterostrukturální fotokatalyzátory a možnosti přípravy fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev. Experimentální část bakalářské práce je pak zaměřena na přípravu a charakterizaci SiC-TiO<sub>2</sub> modifikovaných fotokatalyzátorů a následně na zhodnocení jejich fotokatalytické aktivity během rozkladu vodného roztoku methanolu za účelem produkce vodíku pomocí těchto fotokatalyzátorů.

## **Klíčová slova**

Modifikace TiO<sub>2</sub>, fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu, příprava tenkých vrstev, XRD, Ramanova spektroskopie, DRS UV/Vis, SiC-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory

## **Title**

Modified photocatalysts based on titanium dioxide

## **Annotation**

The bachelor thesis is focused on the study and modification of TiO<sub>2</sub> and the possibility of improving the properties of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. The research part of the work is mainly focused on type of TiO<sub>2</sub> modification by doping of non-metals and metals or its joining into so-called heterojunction photocatalysts and the possibility of preparation photocatalysts in the form of thin films. The experimental part of the bachelor thesis is then focused on the preparation, characterization of SiC-TiO<sub>2</sub> modified photocatalysts and subsequently on the evaluation of their photocatalytic activity during the decomposition of methanol-water solution to produce hydrogen over these photocatalysts.

## **Keywords**

Modification of TiO<sub>2</sub>, photocatalytic decomposition of methanol-water solution, thin layers preparation, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, diffuse reflection spectroscopy in the ultraviolet and visible regions, SiC-TiO<sub>2</sub> photocatalysts

## Obsah

|   |    |
|---|----|
| Úvod.....   | 13 |
| 1. Teoretická část.....   | 15 |
| 1.1. Fotokatalýza .....   | 15 |
| 1.2. Oxid titaničitý.....   | 15 |
| 1.2.1. Fotokatalytické vlastnosti oxidu titaničitého .....  | 16 |
| 1.2.2. Modifikace TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátoru .....   | 17 |
| 1.3. „Water-splitting“ reakce .....   | 19 |
| 1.4. Příprava fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev .....  | 21 |
| 1.4.1. Chemická depozice .....  | 21 |
| 1.4.2. Fyzikální depozice .....   | 24 |
| 1.5. Metody charakterizace .....  | 25 |
| 1.5.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....  | 25 |
| 1.5.2. Ramanova spektroskopie .....   | 26 |
| 1.5.3. Difusně reflexní UV/Vis spektroskopie.....   | 26 |
| 2. Experimentální část .....  | 28 |
| 2.1. Příprava studovaných SiC-TiO <sub>2</sub> materiálů.....   | 28 |
| 2.2. Charakterizace.....  | 29 |
| 2.2.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....  | 29 |
| 2.2.2. Ramanova spektroskopie .....   | 30 |
| 2.2.3. Difusně reflexní UV/Vis spektroskopie.....   | 30 |
| 2.3. Fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu.....   | 30 |
| 3. Výsledky a diskuze .....   | 32 |
| 3.1. Strukturní, elektronové a optické vlastnosti modifikovaných fotokatalyzátorů .....                             | 32 |
| 3.2. Produkce vodíku modifikovanými fotokatalyzátory z fotokatalytického rozkladu<br>vodného roztoku methanolu..... | 38 |
| 3.3. Zhodnocení vlastností modifikovaných fotokatalyzátorů při fotokatalytické produkci<br>vodíku.....              | 40 |
| Závěr .....   | 42 |

## Seznam obrázků

|   |    |
|---|----|
| <b>Obrázek 1:</b> Základní princip fotokatalýzy. Zároveň probíhá rekombinace.....   | 15 |
| <b>Obrázek 2:</b> Porovnání rekombinačních procesů mezi fotogenerovanými elektrony a děrami<br>a) pro nepřímý zakázaný pás a anatasu a b) přímý zakázaný pás u rutilu .....   | 16 |
| <b>Obrázek 4:</b> Princip CVD metody .....  | 22 |
| <b>Obrázek 5:</b> Dip-coater .....  | 23 |
| <b>Obrázek 6:</b> Schéma depozice atomových vrstev .....  | 24 |
| <b>Obrázek 7:</b> Fotografie použitých chemikálií .....   | 29 |
| <b>Obrázek 8:</b> Vsádkový reaktor pro fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu .....  | 31 |
| <b>Obrázek 9:</b> Difraktogramy modifikovaných fotokatalyzátorů 0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 1 % SiC-TiO <sub>2</sub> ,<br>3 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 5 % SiC-TiO <sub>2</sub> a čistého TiO <sub>2</sub> a SiC.....  | 33 |
| <b>Obrázek 10:</b> Ramanova spektra u studovaných modifikovaných fotokatalyzátorů 0,5 % SiC-<br>TiO <sub>2</sub> , 1 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 3 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 5 % SiC-TiO <sub>2</sub> a čistého TiO <sub>2</sub> a SiC.....   | 35 |
| <b>Obrázek 11:</b> Přiblížení Ramanova nejintenzivnějšího pásu oxidu titaničitého pro materiály<br>0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 1 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 3 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 5 % SiC-TiO <sub>2</sub> a čistého TiO <sub>2</sub> .....   | 36 |
| <b>Obrázek 12:</b> DRS UV-Vis spektra (vlevo) a závislost $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (vpravo) na energii pro<br>0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 1 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 3 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 5 % SiC-TiO <sub>2</sub> a čistého TiO <sub>2</sub> .....   | 37 |
| <b>Obrázek 13:</b> Produkce vodíku fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu –<br>produkce vodíku během celé reakce (vlevo) a produkce vodíku po ukončení 5. hodiny reakce<br>(vpravo) pro 0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 1 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 3 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 5 % SiC-TiO <sub>2</sub> a čistého TiO <sub>2</sub> a<br>SiC ..... | 39 |

## Seznam tabulek

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabulka 1:</b> Velikost krystalitu a zastoupení jednotlivých krystalických fází v materiálech 0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 1 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 3 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 5 % SiC-TiO <sub>2</sub> a čistého TiO <sub>2</sub> a SiC stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy..... | 34 |
| <b>Tabulka 2:</b> Mřížkové parametry jednotlivých krystalicky fází v materiálech 0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 1 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 3 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 5 % SiC-TiO <sub>2</sub> a čistého TiO <sub>2</sub> a SiC stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy.....                 | 34 |
| <b>Tabulka 3:</b> Stanovené šíře energie zakázaného pásu na základě DRS UV-Vis pro 0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 1 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 3 % SiC-TiO <sub>2</sub> , 5 % SiC-TiO <sub>2</sub> a čistého TiO <sub>2</sub> a SiC.....   | 38 |
| <b>Tabulka 4:</b> Výsledky produkce vodíku fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu v jednotlivých hodinách reakce .....   | 39 |

## Seznam zkratk a symbolů

|                  |   |
|------------------|---|
| ALD              | depozice atomové vrstvy                         |
| $\alpha_\lambda$ | koeficient absorpce                             |
| B                | konstanta proporcionality                       |
| $\beta$          | výška difrakční linie při polovičním maximu     |
| $c_i$            | koncentrace                                     |
| CVD              | chemická depozice z plynné fáze                 |
| $d$              | příspěvek prostředí vyjádřený $d = l \cdot c_i$ |
| DRS              | difusně reflexní spektroskopie                  |
| $D$              | velikost krystalitu                             |
| E                | energie   |
| $e^-$            | záporně nabitá částice, elektron                |
| EDTA             | ethylendiamintetraoctová kyselina               |
| $E_g$            | hodnota energie zakázaného pásu v eV            |
| eV               | elektronvolty                                   |
| F(R)             | Kubelka-Munk funkce                             |
| $\Phi$           | prošlé záření                                   |
| $\Phi_0$         | primární záření                                 |
| $\Delta G^\circ$ | standartní změna Gibbsovy energie               |
| $h^+$            | kladně nabitá částice, díra                     |
| HOMO             | nejvyšší obsazený molekulový orbital            |
| $h\nu$           | fotonová energie                                |
| $I_a$            | intenzita difrakce                              |
| k                | koeficient absorpce                             |

|            |   |
|------------|---|
| $K_a$      | konstanta zahrnující faktor struktury, polarizace, teploty a další  |
| $\kappa$   | Sherrerova konstanta  |
| $l$        | tloušťka prostředí/kyvety   |
| LUMO       | nejnižší neobsazený molekulový orbital  |
| $\lambda$  | vlnová délka  |
| $\mu$      | absorpční koeficient  |
| $n$        | konstanta vyjadřující typ přechodu elektronů přes zakázaný pás, pro přímý přechod nabývá hodnoty 2 a pro nepřímý přechod je rovna $\frac{1}{2}$ |
| $R$        | reflektance   |
| $\rho_a$   | hustota dané fáze   |
| $s$        | koeficient rozptylu   |
| $S_\alpha$ | Rietveldův faktor   |
| $t$        | tloušťka filmu  |
| $\theta$   | velikost úhlu mezi paprskem dopadajícího záření a rovinou vzorku  |
| UV         | ultrafialové záření   |
| Vis        | viditelné záření  |
| $W_\alpha$ | hmotnostní zlomek dané fáze u Rietveldovy metody  |
| $X_a$      | hmotnostní zlomek fáze  |
| $x$        | mřížková konstanta  |
| XPS        | rentgenová fotoelektronová spektroskopie  |
| XRD        | rentgenová difrakční analýza  |
| Z, M a V   | mřížkové parametry  |

## Úvod

V dnešní době nabývá na významu hledání alternativních zdrojů energie a vodík je jednou z možností, jak tzv. čistou energii získat. Katalyzátory na bázi  $\text{TiO}_2$  jsou pro účely výroby energie z vody v poslední době velmi často předmětem výzkumu. Výhodou je jeho nízká cena, bezpečnost manipulace a nezávadnost pro životní prostředí. Avšak oxid titaničitý není samostatně příliš vhodný kvůli poměrně velké šíři energie zakázaného pásu a absorpci záření především v ultrafialové oblasti a dalších vlastností, které jsou důležité pro fotokatalytickou aktivitu. Z těchto důvodů se hledají různé možnosti zlepšení fotokatalytických vlastností a tím i fotokatalytické aktivity těchto materiálů. Právě této problematice týkající se celkového zdokonalování oxidu titaničitého prostřednictvím jeho modifikování je věnována tato bakalářská práce.

Teoretická část bakalářské práce se zabývá základními informacemi o oxidu titaničitém a možnostem jeho dopování kovy (př.: Au, Pt, Ce, Fe, atd.) i nekovy (př.: C, N, S, atd.) a spojování s jinými polovodiči, se kterými pak může oxid titaničitý tvořit n-n nebo p-n heteropřechody. Dále je pozornost zaměřena na tzv. „water splitting“ neboli fotokatalytickou reakci rozkladu vody na vodík a kyslík za působení světelného záření. V současnosti se do reakce přidávají obětní činidla, která zlepšují celkový průběh reakce. Dále jsou v teoretické části uvedeny a popsány možnosti a typy příprav fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev, které jsou v dnešní době velmi populární, a to za pomoci chemické či fyzikální depozice. Z chemické depozice je zvláštní pozornost věnována chemické depozici z plynné fáze, sol-gel metodě a depozici atomové vrstvy.

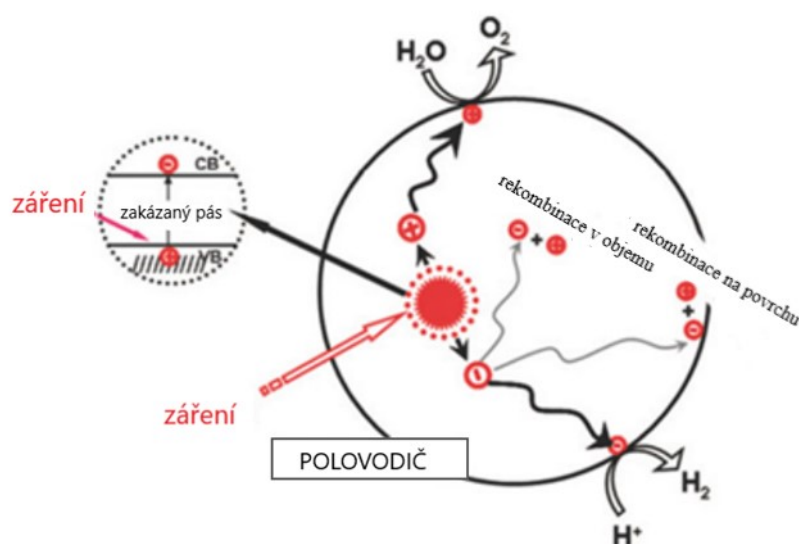
Experimentální část podrobně popisuje modifikaci oxidu titaničitého karbidem křemíku a fokusuje se na impregnační metodu, kterou byly na povrch částic  $\text{TiO}_2$  nanášeny částice SiC. Byla tak připravena koncentrační řada 0,5 %; 1 %; 3 % a 5 % hm. SiC v námi zvoleném katalyzátoru SiC- $\text{TiO}_2$ . Tato praktická část je ze značné části tvořena i charakterizačními technikami. Za účelem prozkoumání krystalické struktury (velikosti krystalitu, mřížkových parametrů) a provedení fázové analýzy byla použita rentgenová difrakční analýza. Pro možnost porovnání množství kyslíkových defektů mezi jednotlivými fotokatalyzátory byla využita Ramanova spektroskopie, pomocí které byla zjištěna rovněž struktura SiC- $\text{TiO}_2$  materiálů. Ke zjištění optických vlastností vzorků, především pak ke stanovení šíři energie zakázaného pásu byla využita difuzně reflexní spektroskopie pracující v ultrafialové a viditelné oblasti. Poslední

část této bakalářské práce se pak zabývá zhodnocením získaných vlastností SiC-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů pomocí jednotlivých technik a jejich fotokatalytické aktivity ve fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu, který je jedním ze zdrojů čisté produkce vodíku.

# 1. Teoretická část

## 1.1. Fotokatalýza

Fotokatalýza je katalytický děj, jenž je spouštěn zářením. Jako katalyzátory jsou používány polovodiče. Princip spočívá v přechodu elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního. Nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) ve valenčním pásu odděluje od nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO) ve vodivostním pásu tzv. band gap neboli pás zakázaných energií (Obrázek 1). Velikost neboli šíře energie zakázaného pásu určuje minimální energii záření, která excituje elektron do vodivostního pásu z valenčního pásu, kde po elektronu zůstane díra. Tato energie je důležitou charakteristikou každého fotokatalyzátoru.



**Obrázek 1:** Základní princip fotokatalýzy. Zároveň probíhá rekombinace.[1]

Vzniklé díry se mohou s elektrony rekombinovat za uvolnění energie v podobě tepla, což má za následek nízkou efektivitu fotokatalýzy, a proto jsou snahy rekombinaci omezit. Právě z tohoto důvodu se fotokatalyzátory modifikují neboli dopují jinými sloučeninami a prvky či spojují s dalšími polovodiči [2]. Probíhá-li vše ideálně, migrují díry i elektrony na povrch, kde způsobují redoxní reakce látek adsorbovaných na povrchu katalyzátoru [3].

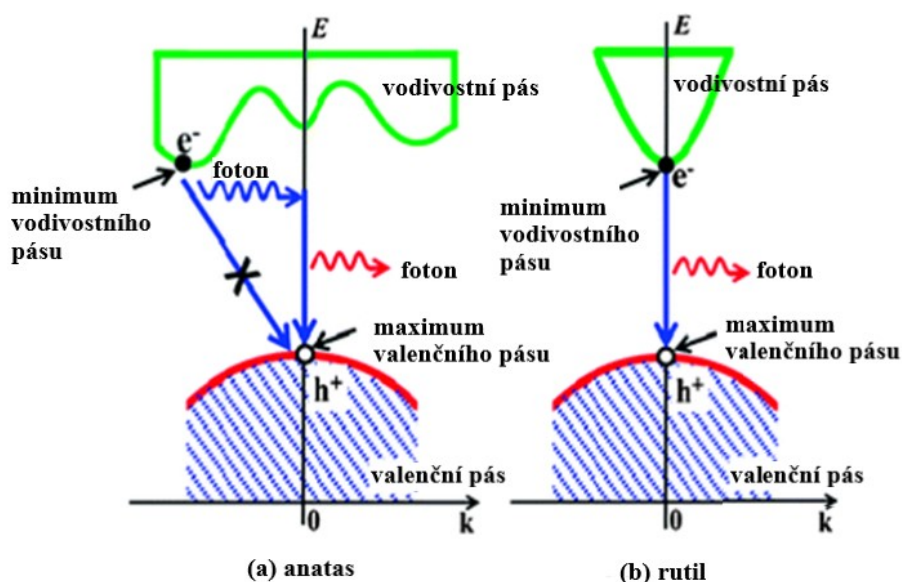
## 1.2. Oxid titaničitý

Oxid titaničitý, též známý pod názvem titanová běloba, je chemicky stálá, nerozpustná, krystalická látka s vysokým bodem lomu. Uplatnění nachází ve formě jemně mletého bílého

prášku. V dnešní době se oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) používá hojně v mnoha průmyslových odvětvích. Využití má především jako pigment v nátěrových hmotách, dezinfekčních nátěrech, papíru, glazurách a plastech, také jako potravinářské barvivo nebo na příklad účinná složka opalovacích krémů [4]. Své využití našel i ve fotokatalýze, kde za účasti UV záření štěpí vodu, degraduje odpadní organické látky nebo redukuje oxid uhličitý. Od objevení jeho fotokatalytických vlastností je tento materiál intenzivně zkoumán pro jeho potenciální využití v energetice a ochraně životního prostředí [2]. Z přírody se nejčastěji získává v podobě minerálu ilmenitu, který se dále upravuje chloridovým nebo sulfátovým procesem [5].

### 1.2.1. Fotokatalytické vlastnosti oxidu titaničitého

Rozlišujeme tři modifikace  $\text{TiO}_2$ : anatas, rutil a brookit. Anatas disponuje větší fotokatalytickou aktivitou než rutil a brookit. Vysoká fotokatalytická aktivita může být způsobena rozdílnou pásovou strukturou, hustotou elektronových stavů a efektivní hmotností fotogenerovaných nosičů náboje. Velikost pásu zakázaných energií je u anatasu 3,2 V, u rutilu 3,0 V a u brookitu 3,11 V [6]. Anatas se chová jako polovodič s nepřímým zakázaným pásem, zatímco rutil a brookit vystupují jako polovodiče s přímým pásem zakázaných energií. U anatasu proto vydrží elektrony excitované déle. Zároveň poskytuje anatas elektrony a díry s nejnižší průměrnou efektivní hmotností, což zajišťuje vyšší rychlost migrace elektronů a děr z vnitřku na povrch a tím pádem i nižší rychlost jejich rekombinace, než je tomu u rutilu či brookitu (Obrázek 2).



**Obrázek 2:** Porovnání rekombinačních procesů mezi fotogenerovanými elektrony a děrami a) pro nepřímý zakázaný pás a anatasu a b) přímý zakázaný pás u rutilu [6]

U rutilu a brookitu je emitován foton pouze po rekombinaci elektronu a díry z důvodu přímého pásu zakázaných energií. Naproti tomu u anatasu je k rekombinaci potřebná i fononová energie mřížky, a proto nedochází k přímé rekombinaci elektronu a díry. V důsledku toho mají elektrony generované světlem u anatasu delší životnost, než je tomu u rutilu a brookitu [6].

### 1.2.2. Modifikace TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru

Ačkoliv je oxid titaničitý pro fotokatalýzu velmi vhodný, má i řadu nevýhod, které by bylo vhodné odstranit. Šíře energie zakázaného pásu anatasu, který je nejvíce fotokatalyticky aktivní je 3,2 eV (387,5 nm) [3], [6] Energie potřebná pro excitaci elektronů odpovídá oblasti ultrafialového záření, což není pro běžný provoz příliš vhodné. Důvodem je to, že UV záření je v celém spektru záření dopadajícího ze slunce obsaženo přibližně z 5 až 7 % a tudíž je celý proces málo efektivní. Pro fotokatalytické využití by bylo tedy žádoucí využívat především viditelnou část spektra, která je významnou složkou slunečního záření. Další nevýhodou anatasové modifikace oxidu titaničitého je nízké procento separace elektronů a děr. Na to úzce navazuje i vyšší rychlost rekombinace těchto párů, která je nežádoucí, jelikož zabraňuje úspěšnému proběhnutí chemické reakce na povrchu fotokatalyzátoru [7].

Za účelem snížení rychlosti rekombinace, zvýšení separace elektronů a děr, snížení energie potřebné pro excitaci elektronů ve fotokatalyzátoru neboli snížení jeho šíře energie zakázaného pásu a celkově zvýšení efektivity celého fotokatalytického procesu se využívá tzv. dopování oxidu titaničitého nebo jiných polovodičů. Dopováním zlepšujeme elektrické a optické vlastnosti polovodičů tak, že do jejich struktury zabudováváme „nečistoty“ v podobě nekovových či kovových prvků nebo jejich polovodivé sloučeniny s nižší energií zakázaného pásu [8].

Nejčastěji používané ionty nekovů jsou: N a C. Dále se používají: S, B, P, I a F. Z kovů se pak nejčastěji využívá iontů: Cu a Ag. Dále se zkoumají: Co, Ni, V, Cr, Mn, Fe, Mo, Nb, Ru, Au a Pt [9]. Pro nekovové dopanty platí, že zvyšují absorpci záření ve viditelné části spektra. Kovové dopanty hromadí kolem sebe elektrony a zvyšují fotokatalytickou aktivitu, zároveň jsou ale méně tepelně stabilní a zvyšují rychlost rekombinace elektronu a díry. Existují tři možnosti při dopování kovy. První z možností je dopování přechodnými kovy jako jsou: Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, V, W, Co a Ru. Tyto kovy dokáží zlepšit reaktivitu katalyzátoru, snižují rychlost rekombinace fotogenerovaného páru elektron – díra a zmenšují velikost zakázaného pásu. Může dojít k překrývání vodivostních pásů a energie zakázaného pásu se tak může snížit v důsledku vzniku nové energetické hladiny mezi vodivostním a valenčním pásem oxidu titaničitého. Dále

přechodné kovy ovlivňují tepelné vlastnosti, velikost povrchu částic i velikost částic samotných. Druhou možností je dopování ušlechtilými kovy: Au, Ag, Pt a Pd. Ušlechtilé kovy zlepšují fotokatalytické vlastnosti  $\text{TiO}_2$  při působení ultrafialového i viditelného záření [8]. Jejich předností je vytvoření Fermiho hladiny mezi valenčním a vodivostním pásem a tím je zjednodušen přesun elektronu mezi oběma pásy. Ušlechtilé kovy tedy zjednodušují a zrychlují transport elektronů. Nejlepší výsledky pro vyvíjení vodíku dle Y. Pan a M. Wen [10] poskytuje dopování stříbrem [10]. Třetí možností je dopování kovy vzácných zemin. Nejčastěji se používá La, ale setkáváme se i s dopováním Ce, Er, Pr, Gd, Nd a Sm. Všechny jmenované se používají jako trojmocné ionty. Ve spojení s oxidem titaničitým vytváří labilní kyslíkové vakance, které působí jako reakční centra s vysokou mobilitou náboje. Ionty kovů vzácných zemin mají větší poloměr než iont titanu, a proto se nachází převážně na povrchu katalyzátoru a aktivní povrch tak zvětšují. Dále tyto ionty působí jako elektronové pasti a záchytem elektronů snižují počet rekombinací elektronů a děr. Nejlepší schopnosti ve tvorbě kyslíkových vakancí má dopování  $\text{La}^{3+}$ , naproti tomu největší snížení zakázaného pásu bylo pozorováno u  $\text{Gd}^{3+}$ . V dnešní době se oba používají na fotokatalytickou degradaci  $\text{NO}_2$  [9].

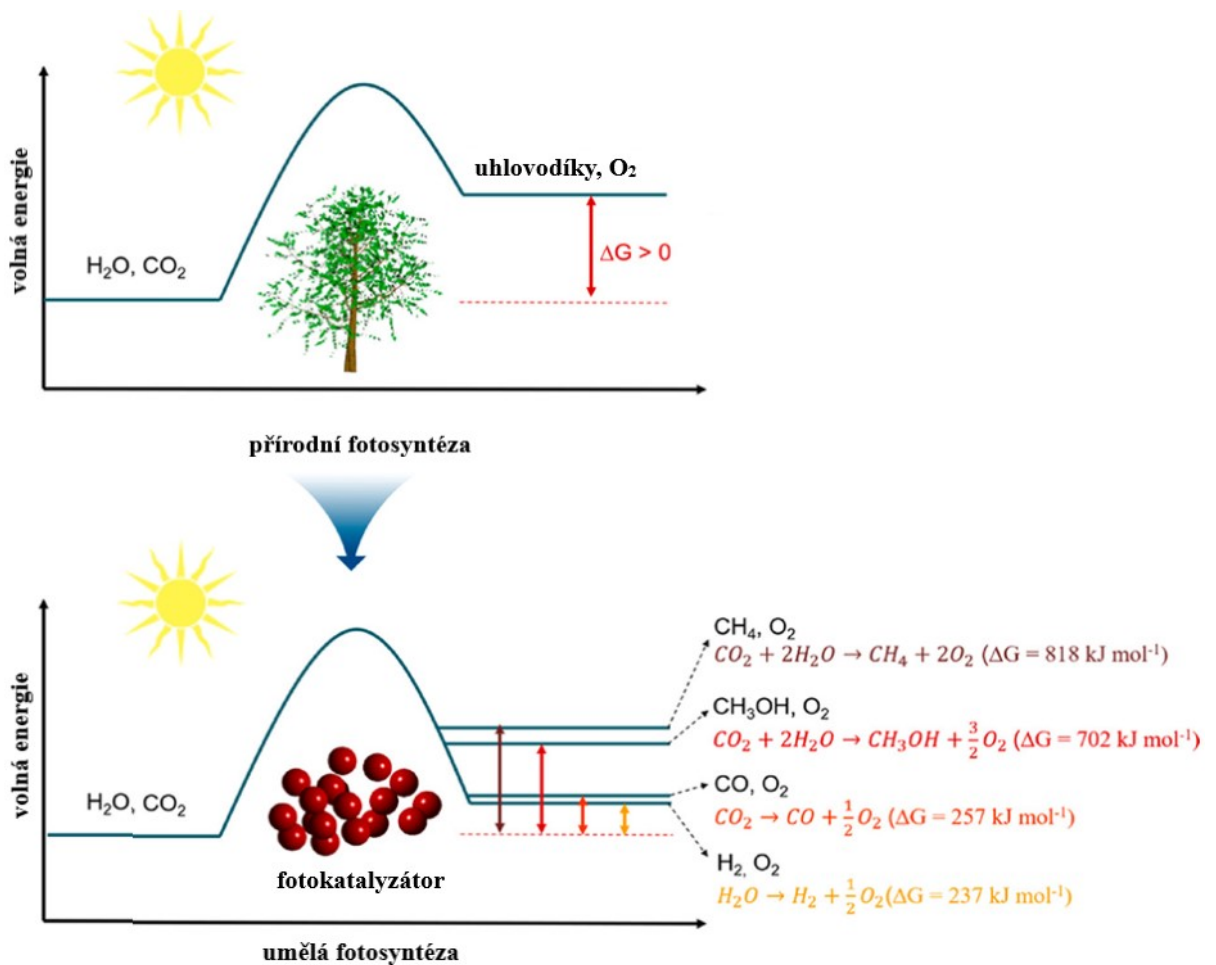
Obecně se dopovaný  $\text{TiO}_2$  připravuje čtyřmi způsoby: namáčení hotových nebo růst nanočástic oxidu titaničitého v roztoku nebo tavenině dopantu, příprava za vyšší teploty v plynné atmosféře dopující látky, naprašování v plynné atmosféře dopující látky, vysokoenergetická implantace iontu dopantu. První z uvedených zahrnuje srážecí, hydrotermální a sol-gel metodu [3].

Fotokatalyzátory je možné modifikovat také pomocí spojení více polovodičů v tzv. heterostrukturální fotokatalyzátory. Rozlišujeme spojení s p-n nebo s n-n heteropřechodem. Pro polovodiče s n-n heteropřechodem platí, že jejich hlavními nositeli náboje jsou záporně nabitě elektrony. Sice dochází k efektivní separaci děr a elektronů, ale elektrostatické odpuzivé síly mezi elektrony zamezují migraci elektronů a děr a tím dochází ke snížení redoxního potenciálu. V současnosti jsou tyto materiály studovány, ale praktické využití zatím nenašly. Jako příklad uvádím  $\text{ZnO-TiO}_2$ ,  $\text{CdS-ZnWO}_4$  a  $\text{CdS-Bi}_2\text{S}_3$  [11]. Polovodiče s p-n přechodem představují systém s velmi účinnou separací elektronů a děr. V blízkosti p-n přechodu migrují kladné díry do polovodiče typu n a záporné elektrony do polovodiče typu p. Utváří se vnitřní potenciál, který zrychluje rozdělování elektronů a děr, což podporuje katalytickou aktivitu. Mezi největší přednosti tohoto spojení patří velmi efektivní separace elektronů a děr, poměrně rychlý transport částic s nábojem a jejich relativně dlouhá životnost [12]. Příkladem p-n polovodiče jsou  $\text{GaP-TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  nebo  $\text{SiC-TiO}_2$ , na který je zaměřena experimentální část práce.

Oxid titaničitý představuje hydrofilní část katalyzátoru, zatímco karbid křemičitý část hydrofobní. Obě dvě sloučeniny lze aktivovat zářením o vlnové délce 365 nm. Elektronů se shromažďují na povrchu  $\text{TiO}_2$ , díry jsou koncentrovány převážně na povrchu SiC. Tímto způsobem mohou probíhat odděleně oxidace i redukce na spojeném fotokatalyzátoru. Materiál SiC- $\text{TiO}_2$  je v poslední době intenzivně zkoumán díky poměrně širokému zakázanému pásu, výborné oxidační a korozní trvanlivosti a chemické i fyzikální stabilitě karbidu křemíku [13].

### **1.3., „Water-splitting“ reakce**

Water splitting nebo také štěpení vody je do budoucna velmi slibnou reakcí především z environmentálního a ekonomického hlediska jako potenciální zdroj čistého vodíku na výrobu čisté energie. Obecně se jedná o fotokatalytický rozklad vody za vývoje vodíku. Štěpení vody vyžaduje velkou pozitivní změnu Gibbsovy energie, konkrétně  $\Delta G^\circ = 238 \text{ kJ/mol}$  a tím pádem i poměrně velký energetický vstup do reakce. Za účelem snížení Gibbsovy energie se přidává tzv. obětní činidlo. Fotokatalyzátor absorbuje fotony o energii alespoň tak velké, jako je velikost jeho pásu zakázaných energií. Následuje excitace elektronů, které po sobě zanechávají ve valenčním pásmu díry. Fotoidukované elektrony a díry usnadňují redukční a oxidační reakce. K rozštěpení molekuly vody musí být minimum vodivého pásma fotokatalyzátoru zápornější než redukční potenciál  $\text{H}/\text{H}_2^+$  a zároveň maximum valenčního pásma musí být větší než oxidační potenciál  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ . To znamená, že z termodynamického hlediska je minimální energie dodaná fotonem potřebná k fotokatalytickému štěpení vody rovna 1,23 eV, což odpovídá vlnové délce přibližně 1000 nm. S ohledem na účinnou přeměnu a využití sluneční energie jsou na katalyzátor kladeny tři základní požadavky: velikost zakázaného pásu menší než 3 eV, vhodná velikost minima vodivostního pásu a maxima valenčního pásu, stabilita během reakce. Vhodným přístupem může být použití dvou různých fotokatalyzátorů v přítomnosti vhodného redoxního mediátoru. Tento postup je inspirován fotokatalýzou probíhající v zelených rostlinách (Obrázek 3) [14].



**Obrázek 3** „Water splitting“ v rostlinách a na umělém fotokatalyzátoru [15]

Pro zvýšení produkce  $H_2$  je nutné do štěpené vody přidat donor elektronů nebo uhličitanové soli pro potlačení zpětné reakce. Donory elektronů nebo také obětní činidla či vycytávače děr mají za úkol nevratně reagovat s fotogenerovanými elektrony valenčního pásu a přispívají tak k lepší separaci elektronů a děr. Vzhledem k tomu, že se donory při reakci spotřebovávají, je nutné je pro udržení produkce vodíku stále do roztoku přidávat. Jako obětní činidla se nejčastěji používají uhlovodíky, protože se snadno oxidují kladnými dírami ve valenčním pásu a ve vodivostním pásu tak zbývají elektrony, které zredukuje protony na molekuly vodíku. Nejefektivnější donory elektronů, které se běžně používají, jsou v pořadí: EDTA, methanol, ethanol a kyselina mléčná. Rozklad uhlovodíků přispívá k produkci vodíku, protože vodík je jedním z produktů jejich rozkladu. Z uhličitanových solí se přidává uhličitan sodný, který významně zvyšuje produkci kyslíku a vodíku a potlačuje jejich zpětné slučování [16]. Sayama a kol. [17] se věnovali přidávání uhličitanů do vody na podporu jejího štěpení na fotokatalyzátoru Pt-TiO<sub>2</sub>. Výsledkem bylo stechiometrické zvýšení produkce  $H_2$  a  $O_2$  [17].

## **1.4. Příprava fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev**

Tenkou vrstvou se rozumí materiál o tloušťce od několika desítek nanometrů až po několik jednotek mikrometrů. Zbylé dva rozměry jsou zpravidla mnohonásobně větší. Největší výhodou tenkých filmů je velmi malý objem v poměru k velkému povrchu. Mechanické a tepelné vlastnosti jsou primárně předurčeny reakčními podmínkami a metodou depozice. Ostatní vlastnosti závisí převážně na struktuře filmu. K povrchovým úpravám materiálů se využívají již řadu let, v poslední době došlo k jejich velkému rozmachu. Využití našli v elektrotechnice, energetice, strojírenství a dalších odvětvích. Existují dva způsoby výroby tenké vrstvy: chemická depozice a fyzikální depozice.

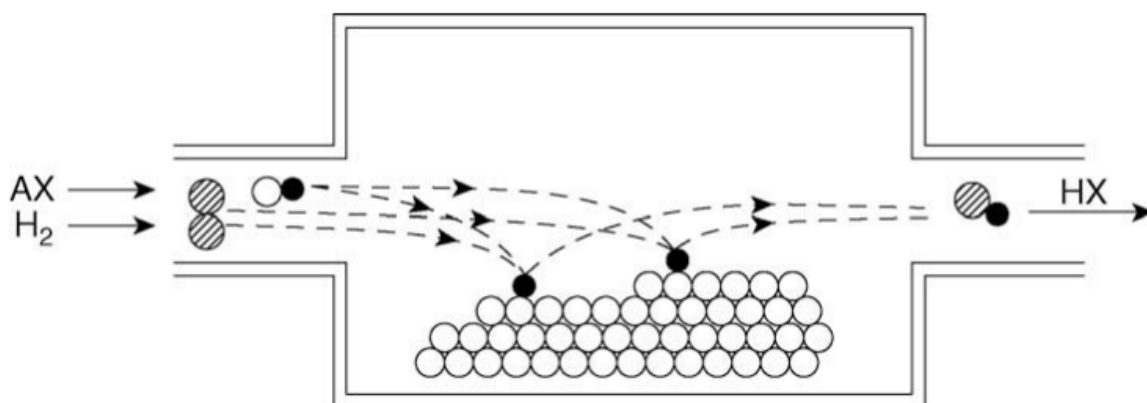
### **1.4.1. Chemická depozice**

Chemické způsoby depozice jsou často využívány díky výhodám, jako jsou vysoká efektivita, velká plocha depozice, nižší reakční teplota a rovnoměrnost depozice, také jsou vytvořené vrstvy odolné proti opotřebení a mají vysokou teplotní stabilitu. Oproti tomu se můžeme setkat i s nevýhodami jako: poměrně velká energetická náročnost nebo práce s toxickými a nebezpečnými plyny. Následující tři odstavce budou zaměřeny na nejdůležitější a nejpoužívanější metody chemické depozice.

#### **1.4.1.1. Chemická depozice z plynné fáze (CVD)**

Jedná se o proces, při kterém plynné látky reagují přímo na povrchu substrátu. Výsledkem je tenká vrstva, prášek nebo krystal. Změnou experimentálních podmínek, jako je například materiál substrátu, teplota substrátu, složení plynné reakční směsi, celkový tlak plynu, můžeme získat širokou škálu materiálů s různými fyzikálními, chemickými a tribologickými vlastnostmi. Hlavní předností CVD metody je její vynikající schopnost pokrýt nepravidelně tvarované objekty, rovnoměrná tloušťka tenké vrstvy, velmi nízká porozita filmu i na substrátech komplikovaného tvaru a možnost selektivní nebo lokální depozice. Chemická depozice z plynné fáze našla v tenkovrstvých aplikacích uplatnění při výrobě dielektrických povlaků, vodičů, pasivních vrstev, oxidačních bariér, vodivých oxidů, tribologických a antikoročních povlaků, teplotně odolných vrstev a epitaxních vrstev pro mikroelektroniku. Z jiných aplikací se využívá při výrobě teplotně odolných materiálů, solárních panelů, vláknitých kompozitů odolných vysokým teplotám a součástí přesně definovaných rozměrů. Na obrázku 4 je možné vidět nákres principu chemické depozice v plynné fázi. Nejprve dochází k termickému rozkladu AX (plynného prekurzoru) na A (pevný materiál) a X (plynný produkt). Dále existují redukční a výměnné reakce. U redukčních reakcí funguje molekula vodíku jako

redukční činidlo a redukuje plynnou sloučeninu AX na A a HX. Výměnné reakce jsou pak charakterizovány elementem E, který reaguje se sloučeninou AX za vzniku AE a X. V neposlední řadě se objevují reakce disproportionační, jejichž obecným schématem je  $n AX \rightarrow n-1 A + AX_n$ . Nejčastějším případem jsou spojené reakce, které zahrnují několik různých reakcí včetně reakcí s meziprodukty a nemají obecnou rovnici. Příkladem poslední zmíněné reakce je:  $2 AlCl_3(g) + 3 CO_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 3 CO(g) + 6 HCl(g)$  [18].



**Obrázek 4:** Princip CVD metody [18]

#### 1.4.1.2. Sol-gel metoda

Sol-gel lze popsat jako koloidní suspenzi (roztok tuhých částic), která se přemění na viskózní gel, a nakonec vyschne na pevný materiál. Jedná se o jednu z čistších a snazších technik, která je známá již delší dobu. Výroba tenké vrstvy zahrnuje tři kroky: příprava roztoku prekurzoru, nanášení solu na substrát pomocí vhodné metody a tepelné zpracování naneseného filmu. Existují dva způsoby ukládání solu na substrát: rotační a ponořovací. Při rotační metodě se podklad umístí na rovnoměrně rotující disk a povlak se utvoří pomocí odstředivé síly. Ponořování se provádí na přístroji zvaném „dip coater“ (Obrázek 5). Rovnoměrný a kvalitní film se získává optimalizací doby ponoření, doby schnutí a počtu cyklů. Vzhledem ke snadnosti provedení našla sol-gel metoda mnohá uplatnění např. v elektronice a polovodičové technice [19]. Tenké filmy vytvořené sol-gel metodou se používají jako světelné bariéry, odrazová skla, zásobní prostředky, vrstvy odolné korozi, vrstvy zlepšující adhezi nebo podporující vodivost. Optické povlaky modifikují reflektanci, absorpci a transmissi záření na povrchu materiálu. Dle A. Dehghanghadikolaei a kol. [20] se na výrobu opticky aktivních barevných tenkých vrstev obvykle používají  $TiO_2$  a  $SiO_2$ . Ochranné antikoroziční vrstvy se obvykle nanášejí na sklo nebo kov, ale jsou již známy i aplikace na plastové a polymerní materiály. V poslední době se zaznamenává rostoucí poptávka po využití sol-gel metody pro kompozitní materiály. Obvykle

se jedná o kompozity vyztužené karbidem křemíku nebo aluminou. Význam má pro aplikace na čepelích turbín a keramické nástroje. Neméně významné aplikace sol-gel připravených organických molekul nacházíme v optických přístrojích, katalyzátorech a senzorech. Poslední z významných využití je výroba vysoce kvalitních práškových katalyzátorů. Za nízkých teplot vzniká materiál s částicemi kontrolovaného tvaru. Pro dosažení výsledků se používají dvě techniky: aerosolová a emulzní. U obou technik je struktura materiálu závislá na velikosti kapky, která je snadno kontrolovatelná nebulizérem nebo vhodným surfaktantem [20].

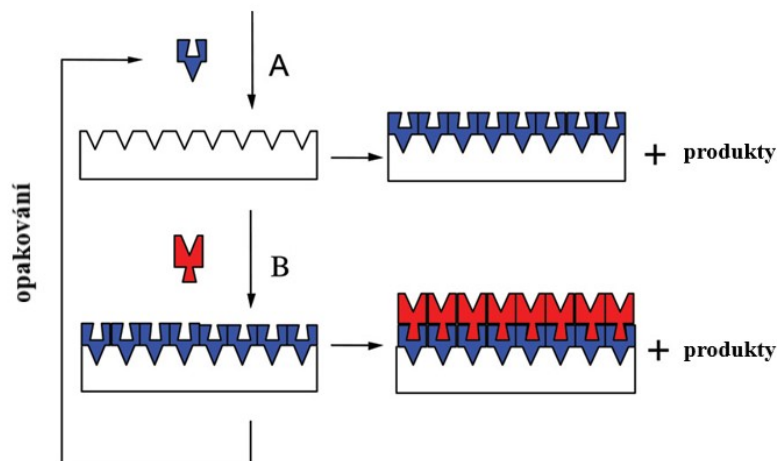


**Obrázek 5:** Dip-coater [21]

#### **1.4.1.3. Depozice atomové vrstvy (ALD)**

Jedná se o poměrně mladou metodu, která se v poslední době dostává do popředí. Rozvoj této techniky souvisí se zmenšováním velikosti polovodičových součástek v elektronice. Největší předností je přesná tloušťka tenké vrstvy, také je film perfektně souvislý bez děr. Tyto vlastnosti předurčují metodu k výrobě vynikajících dielektrických tenkých vrstev. V ALD dominují povrchové reakce prováděné postupně. Používají se dva druhy ALD: tepelná a plasmově nebo radikálově vylepšená. Tepelná ALD je podobná CVD s tím rozdílem, že u depozice atomové vrstvy je substrát vystaven jednotlivým reaktantům jednotlivě a film je tvořen postupně (Obrázek 6). Reakce mají negativní reakční teplo a vyskytují se spontánně, tzn. mohou být prováděny bez přispění plazmy nebo radikálové úpravy. Nejběžnější je tato metoda pro binární

oxidy (např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) a binární nitridy kovů (např.  $\text{TiN}$ ,  $\text{TaN}$ ,  $\text{W}_2\text{N}$ ), dále se pak setkáváme i se sulfidy (např.  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ) nebo fosfidy (např.  $\text{GaP}$ ,  $\text{InP}$ ). Pro jednoprvkové kovové materiály a polovodiče (až na výjimky:  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Cu}$ ) se využívá plazmově nebo radikálově vylepšené depozice atomových vrstev. Radikály či plazma vnáší do reakce energii, bez které by reakce pro některé látky vůbec neprobíhala. V principu je reakce podporována vodíkovými radikály, které jsou utvářeny plazmovými zdroji nebo horkým wolframovým vláknem [22].



**Obrázek 6:** Schéma depozice atomových vrstev [22]

#### 1.4.2. Fyzikální depozice

Fyzikální depozici můžeme provádět dvěma způsoby. Prvním způsobem je napařování. Jedná se o techniku, která je prováděna ve vakuu. Deponovaný materiál působí jako katoda. Pozitivně nabitý ion o vysoké energii pod vlivem elektrického pole bombarduje katodický materiál. V současnosti se využívá magnetronové napařování, reaktivní napařování a napařování pomocí iontového paprsku. Druhým způsobem je napařování. Je to jedna z nejstarších a nejintenzivněji využívaných metod pro průmyslovou výrobu polovodivých tenkých filmů. Stejně jako u napařování probíhá proces napařování ve vakuu [19].

Vedle dlouho používaných metod jako vakuové napařování, napařování elektronovým svazkem a napařování obloukem dostala do popředí pulzní laserová depozice. Nejvhodnější je pro komplexní oxidy. Principem je ablace cílového materiálu po ozáření pulzním laserovým zdrojem. Následně se hmota ve formě plazmatu o vysoké kinetické energii usazuje na substrátu. Mezi přednosti této techniky patří její rychlost a sofistikovanost, regulovatelnost tloušťky filmu, možnost ablace pouze vybrané oblasti a vysoká krystalinita připraveného filmu [19].

## 1.5. Metody charakterizace

### 1.5.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní metoda sloužící k určení struktury krystalických materiálů. Dále nám poskytuje informace o orientaci krystalů a jejich uspořádanosti, o obsahu jednotlivých fází v materiálu, velikosti krystalitu a míře defektů krystalické mřížky. Základní podmínkou XRD je Braggův zákon. Podmínka popisuje difrakci elektromagnetického záření v krystalických látkách pod určitým úhlem:

$$n\lambda = 2x \sin \theta$$

, kde  $n$  je celé číslo,  $\lambda$  vlnová délka,  $x$  je mřížková konstanta a  $\theta$  značí úhel dopadu mezi dopadajícím paprskem a rovinou mřížky. Při dopadu rentgenového záření na částice tvořící krystalovou mřížku dochází k rozptylu tohoto záření. Rozptyl je ovlivněn vlnovou délkou záření a vzdáleností mezi částicemi krystalické mřížky. Záření následně interferuje a utvoří difrakční linie. Pomocí difrakčních linií dokážeme přesně určit, o kterou látku se jedná, protože pro každý materiál jsou difrakční linie charakteristické. Pro určení velikosti krystalitu používáme vztah:

$$D = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

, kde  $D$  vyjadřuje velikost krystalitu,  $\kappa$  je Sherrerova konstanta,  $\lambda$  je značka vlnové délky,  $\beta$  vyjadřuje výšku difrakční linie při polovičním maximu a  $\theta$  zastupuje velikost úhlu mezi paprskem dopadajícího záření a rovinou vzorku [23]. Ke zjištění zastoupení jednotlivých krystalických fází ve vzorku můžeme využít Rietveldovu metodu nebo metodu referenčních intenzitních poměrů (RIR). Hmotnostní zlomek dané fáze u Rietveldovy metody je vyjádřen vztahem:

$$W_{\alpha} = \frac{S_{\alpha} \cdot (ZMV)_{\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^n S_{\alpha} \cdot (ZMV)_{\alpha}}$$

, kde  $S_{\alpha}$  je Rietveldův faktor, což je hlavní určující parametr hmotnostní frakce každé fáze. Hodnoty  $Z$ ,  $M$  a  $V$  vyjadřují mřížkové parametry [24]. Další metodou kvantitativní analýzy je určení referenčních intenzitních poměrů, která slouží k porovnání intenzit difrakce různých materiálů s vnitřním standardem (např. korundem). Měřením intenzity můžeme vypočítat hmotnostní podíl určené fáze podle rovnice:

$$I_a = \frac{K_a \cdot X_a}{\rho_a \cdot \mu}$$

, kde  $I_a$  značí intenzitu difrakce,  $K_a$  je konstanta zahrnující faktor struktury, polarizace, teploty a další,  $X_a$  vyjadřuje hmotnostní zlomek fáze,  $\rho_a$  značí hustotu dané fáze a  $\mu$  znamená absorpční koeficient [25]–[27].

### 1.5.2. Ramanova spektroskopie

Jedná se o nedestruktivní analytickou metodu, která poskytuje informace o molekulárním složení a struktuře materiálu. Své uplatnění našla v materiálovém inženýrství, farmaceutické analýze, biomedicínské analýze a klinické diagnostice a v mnoha dalších oborech. Ramanovo spektrum vzniká při změně rotačních a vibračních stavů molekul po interakci záření s molekulami. Principem metody je interakce monochromatického záření se vzorkem. Na molekulách vzorku dojde k rozptylu záření, které má většinou stejnou frekvenci jako záření primární. Tento jev se nazývá Rayleighův rozptyl. Záření, které se odrazí s jinou frekvencí nese název Ramanův rozptyl. Pro frekvence vyšší od primárního záření používáme název Stokesovy linie. Pokud rozptýlené paprsky mají nižší frekvenci nazýváme je anti-Stokesovy linie. Ramanův posun je označení pro rozdíl frekvencí primárního a rozptýleného záření. Ten existuje dvojího druhu. Červený posun je posun k nižším hodnotám vlnočtů, a naopak modrý posun je posun k vyšším hodnotám vlnočtů [28], [29].

### 1.5.3. Difusně reflexní UV/Vis spektroskopie

Difusně reflexní UV/Vis spektroskopie (DRS UV/Vis) je nedestruktivní často využívaná technika určená k popisu optických a elektronových vlastností práškových materiálů. Pro aktivitu vzorku jsou zásadní elektronové přechody, strukturní uspořádání a přítomnost spektrofotometricky aktivních center jako nepárové elektrony a  $\pi$ -elektrony. Pro absorpci jsou důležité specifické fragmenty molekul a iontů. Jsou to chromofory a auxochromy. První zmíněné jsou nazývány také jako nositelé výrazné absorpce a představují je především nepárové elektrony nebo konjugované systémy. U auxochromů mluvíme o podporovatelích absorpce a zastupují je atomy s volnými elektronovými páry. Pro měření se u této metody využívají UV/Vis spektrofotometry, které měří absorbanci nebo transmitanci jako funkci vlnové délky. Vymezení vlnových délek je pro ultrafialové (UV) záření 200 až 380 nm a pro viditelné záření (Vis) je to 380 až 780 nm. Nejdůležitějším zákonem celé molekulové spektroskopie je Lambert-

Beerův-Bouguerův zákon, který vyjadřuje, jak je elektromagnetické záření zeslabováno v důsledku průchodu prostředím. Matematicky vyjádřeno vztahem:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-(\alpha_\lambda \cdot d)}$$

, kde  $\Phi$  je prošlé záření,  $\Phi_0$  vyjadřuje primární záření,  $\alpha_\lambda$  je koeficient absorpce a  $d$  je příspěvek prostředí vyjádřený:

$$d = l \cdot c_i$$

,  $l$  je tloušťka prostředí/kvety a  $c_i$  je koncentrace. Díky Kubelka-Munk funkci lze zjistit vztah reflektance a absorbance:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

, zde  $F(R)$  představuje Kubelka-Munk funkci,  $R$  je reflektance,  $k$  je koeficient absorpce a  $s$  je koeficient rozptylu. Šíři energií zakázaného pásu spočítáme následovně podle rovnice dle Taucův:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n$$

, kde  $\alpha$  je lineární koeficient absorpce,  $h\nu$  představuje fotonovou energii,  $B$  znázorňuje konstantu proporcionality,  $n$  je konstanta vyjadřující typ přechodu elektronů přes zakázaný pás polovodiče. Pro přímý povolený elektronový přechod nabývá  $n$  hodnoty 2 a pro nepřímý povolený elektronový přechod je rovno  $\frac{1}{2}$ .  $E_g$  je stanovená hodnota šíře energie zakázaného pásu v eV [30] [7]

## 2. Experimentální část

### 2.1. Příprava studovaných SiC-TiO<sub>2</sub> materiálů

Modifikované materiály SiC-TiO<sub>2</sub> byly pro měření připraveny v koncentrační řadě 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10 % SiC, kde procenta představují hmotnostní procenta SiC vůči celkové hmotnosti ve spojení s TiO<sub>2</sub>. Nejprve byl připraven čistý TiO<sub>2</sub> sol-gel metodou a poté z něj byly syntetizovány vzorky SiC-TiO<sub>2</sub> impregnační metodou ve vodném prostředí.

Na přípravu čistého oxidu titaničitého pomocí sol-gel metody bylo nejdříve použito 30 ml cyklohexanu (Lach-Ner) z odměrné byrety a smíseno s 13,5 ml Tritonu (Sigma Aldrich) z širokého odměrného válce a s 0,915 ml destilované vody z automatické pipety (Obrázek 7). Tato směs byla ponechána 15 minut za neustálého míchání intenzitou 300 otáček za minutu v kádince o objemu 400 ml při laboratorní teplotě. Poté bylo přidáno 15 ml isopropoxidu titaničitého (Sigma Aldrich) jednorázovou stříkačkou a opět byla směs míchána za stejných podmínek 15 minut. Následně byl obsah kádinky přelit do Petriho misky, kde se sol sušil dva dny za laboratorních podmínek v digestoři. Po vysušení byl vzniklý gel převeden do kalcinační misky a byl kalcinován po dobu 4 hodin v muflové peci o finální teplotě 450 °C s teplotním gradientem 5 °C za minutu. Zkalcinovaný prášek byl rozmělněn v třecí misce a zhomogenizován.

Technika impregnace byla použita k přípravě koncentrační řady SiC-TiO<sub>2</sub>, kdy pro přípravu byly použity kádinky o objemu 250 ml a impregnace probíhala ve vodném prostředí. Navážka komerčního SiC (Sigma Aldrich) byla v kádince smíchána s příslušnou navázkou TiO<sub>2</sub> připraveného sol-gel metodou, bylo přilito 50 ml destilované vody a přikryto hodinovým sklíčkem kvůli odpařování. Míchání probíhalo na magnetických míchadlech 2,5 hodiny za teploty 70°C. Výsledek byl zfiltrován na Bücherově nálevce a filtrační koláč byl vložen na 12 hodin do sušárny vyhřáté na 80°C. Po vysušení byl materiál převeden do kalcinační misky a byl kalcinován po dobu 4 hodin v muflové peci o finální teplotě 450 °C s teplotním gradientem 5 °C za minutu.

Všechny výsledné materiály byly granulovány při tlaku 60 kN po dobu 15 minut a sítovány na rozměr částic 160-250 μm.



Obrázek 7: Fotografie použitých chemikálií

## 2.2. Charakterizace

### 2.2.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Měření rentgenové difrakční analýzy bylo provedeno na Katedře anorganické technologie Univerzity Pardubice v Technologickém pavilónu v Doubravících. Použitým přístrojem byl Miniflex 600 od společnosti Rigaku z Japonska. Přístroj byl vybaven softwarem PDXL2 s databází ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB). Zařízení využívá jako zdroj záření  $\text{CuK}\alpha$  trubici s napětím 40 kV a hodnotou proudu 15 mA. Měřicí úhel  $2\theta$  byl použit v rozmezí  $10\text{--}80^\circ$  a vzorky byly proměřovány rychlostí  $10^\circ/\text{min}$  s velikostí kroku  $0,02^\circ$ .

### **2.2.2. Ramanova spektroskopie**

K proměření Ramanových spekter byl použit přístroj Nicolet DXR SmartRaman od společnosti Thermo Fisher Scientific z USA. Zařízení bylo vybaveno laserem (Nd:YAG), který emituje paprsek o excitační vlnové délce 532 nm. Maximální výkon laseru je 10 mW. Rozsah proměření spekter byl 50-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Zařízení disponuje programem pro úpravu spekter Omnic, poté byla spektra zpracována v programu Origin.

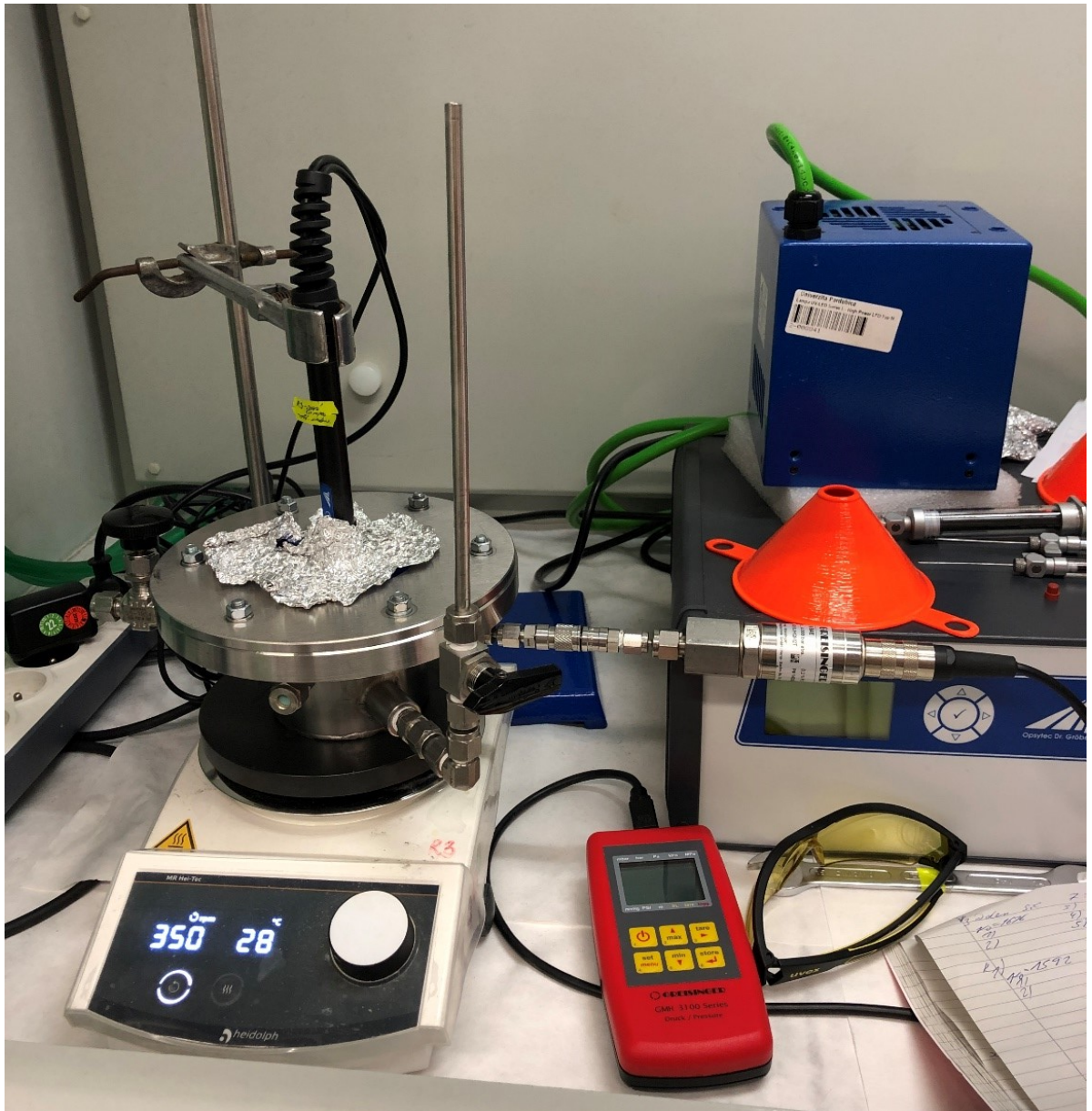
### **2.2.3. Difusně reflexní UV/Vis spektroskopie**

Metoda difusně reflexní spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti byla využita za účelem zjištění informací o velikostech pásů zakázaných energií. Použit byl přístroj Cintra 303 od firmy GBC Scientific Equipment Ltd. z Austrálie. Vzorek byl umístěn do kyvety o délce 0,5 cm a proměřen rychlostí 100 nm/min v rozpětí 190-900 nm. Velikost kroku při pořizování záznamu byla rovna 1 nm. Primární záření pronikalo štěrbinou monochromátoru o šířce 2 nm.

## **2.3. Fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu**

Fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu probíhal ve vsádkovém reaktoru speciálně vyrobeném firmou Nerez Výroba Jež s.r.o. z Petřvaldu (Obrázek 7). Reaktor byl opatřen tlakovým čidlem, vstupem a výstupem pro proplach reaktoru inertním plynem – argonem (Linde gas) a septem pro odběr plynného vzorku. Zdroj UV záření byla LED lampa UV-LED Solo P – 365 nm od firmy Opsytec Dr. Gröbel GmbH z Německa. Plynný vzorek byl odebrán injekční Hamiltonovou plynotěsnou stříkačkou o objemu 1 ml přes septum do plynového chromatografu 7890B GC společnosti Agilent technologies z USA.

Do reaktoru bylo před reakcí vloženo teflonové míchadlo, nasypano 0,1 g katalyzátoru a nalito 50 ml destilované vody a 50 ml methanolu (Lach-Ner). Bylo zapnuto míchání o intenzitě 350 otáček/min. Následoval proplach reaktoru argonem po dobu 15 minut. Po ukončení proplachování byla zapnuta UV lampa a reakce započala. Každou hodinu byl odebírán stříkačkou plynný vzorek. Celkem byl odebrán 5x. Hned po odebrání byl vzorek analyzován plynovým chromatografem, abychom zjistili množství vodíku v plynné směsi, který vznikl za přítomnosti fotokatalyzátoru a UV záření rozkladem vodného roztoku methanolu.



**Obrázek 8:** Vsádkový reaktor pro fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu

### 3. Výsledky a diskuze

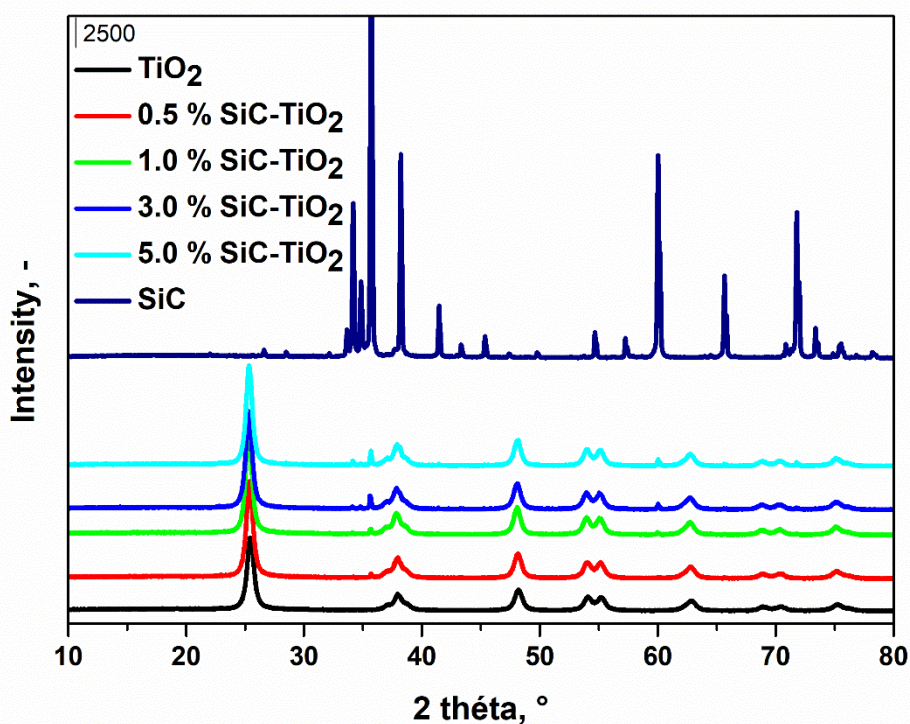
#### 3.1. Strukturní, elektronové a optické vlastnosti modifikovaných fotokatalyzátorů

Strukturní vlastnosti byly stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy, a to za účelem zjištění přítomnosti jednotlivých krystalických fází materiálů a jejich obsahu, velikosti krystalitu a mřížkových parametrů modifikovaných materiálů na bázi oxidu titaničitého. Z difraktogramů (Obrázek 8) je v čistém  $\text{TiO}_2$  a ve všech modifikovaných vzorcích SiC- $\text{TiO}_2$  přítomna čistá anatasová fáze oxidu titaničitého, a to konkrétně nano anatas (ICDD, PDF-2 00-064-0863) charakteristický difrakčními liniemi při  $2\theta$  25,3°; 37°; 37,9°; 38,5°; 48,1°; 53,9°; 55,1°; 62,8°; 68,8°; 70,3°; 75,1°, odpovídající rovinám (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (216), (220) a (215). V případě čistého SiC jsou z difraktogramů (Obrázek 8) znatelné jeho dvě různé nejčastější modifikace, a to SiC 6H (ICDD, PDF-2 01-075-8314) s difrakčními liniemi 34,1°; 35,7°; 38,1°; 41,4°; 45,3°; 54,6°; 59,9°; 60,0°; 65,6°; 71,8° odpovídající rovinám (101), (006), (103), (104), (105), (107), (108), (110), (109), (202) a druhá modifikace SiC 4H (ICDD, PDF-2 01-078-3294) odpovídající difrakčním liniím 33,6°; 34,8°; 35,7°; 38,1°; 43,9°; 57,3°; 60,0°; 65,1°; 71,8°; 73,4° příslušející rovinám (100), (101), (004), (102), (103), (105), (110), (106), (114), (202). Modifikace SiC 6H tvoří 79,7 % materiálu a modifikace SiC 4H tvoří 20,3 % čistého SiC materiálu (Tabulka 1).

Všechny modifikované SiC- $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátory obsahují SiC 6H krystalickou modifikaci karbidu křemíku (Tabulka 1-2). Jediný vzorek 3 % SiC- $\text{TiO}_2$  obsahuje vedle krystalické modifikace SiC 6H také modifikaci 4H. Přednostní výskyt SiC 6H modifikace je pravděpodobně způsoben tím, že již komerčně dostupný SiC obsahuje z naprosté většiny právě tuto modifikaci a modifikace SiC 4H je zde zastoupena výrazně méně. Modifikace SiC 4H tak může být během XRD měření i na hraně detekce daného přístroje. S rostoucím množstvím teoretického SiC v připravených SiC- $\text{TiO}_2$  materiálech, roste i jeho zastoupení stanovené na základě fázové analýzy rentgenové difrakce. U všech vzorků je reálné zastoupení SiC stanovené na základě metody XRD mnohem vyšší (Tabulka 2) než jeho teoretická hodnota, což značí, že na povrchu materiálu bude více SiC než v jeho objemu. Vyšší obsah karbidu křemíku na povrchu může být způsoben přípravou – impregnací SiC na  $\text{TiO}_2$ , jelikož během impregnace může pravděpodobně přednostně docházet k postupnému rozmístění impregnovaného materiálu SiC po povrchu částic oxidu titaničitého.

Pomocí XRD byla stanovena i velikost krystalitu (Tabulka 2) jednotlivých fází. Velikost krystalitu fáze anatasu je téměř neměnná od 92 Å do 105 Å až na vzorek 5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, který má velikost krystalitu 132 Å. V případě čistého SiC je velikost krystalitu u první fáze s vyšším zastoupením SiC 6H vyšší (1074 Å) než velikost krystalitu druhé fáze SiC 4H (737 Å).

Vedle velikosti krystalitu byly pomocí XRD stanoveny i mřížkové parametry (Tabulka 3) anatasu a obou modifikací čistého SiC materiálu. Velikost mřížkových parametrů pro anatasovou fázi oxidu titaničitého je:  $a = b = 3,7854$  Å a  $c = 9,4936$  Å. U fáze 6H jsou velikosti mřížkových parametrů:  $a = b = 3,0810$  Å a  $c = 15,1248$  Å, pro druhou fázi 4H karbidu křemíku vypadají mřížkové parametry takto:  $a = b = 3,0815$  Å a  $c = 10,0614$  Å.



**Obrázek 9:** Difraktogramy modifikovaných fotokatalyzátorů 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> a čistého TiO<sub>2</sub> a SiC.

**Tabulka 1:** Velikost krystalitu a zastoupení jednotlivých krystalických fází v materiálech 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> a čistého TiO<sub>2</sub> a SiC stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy

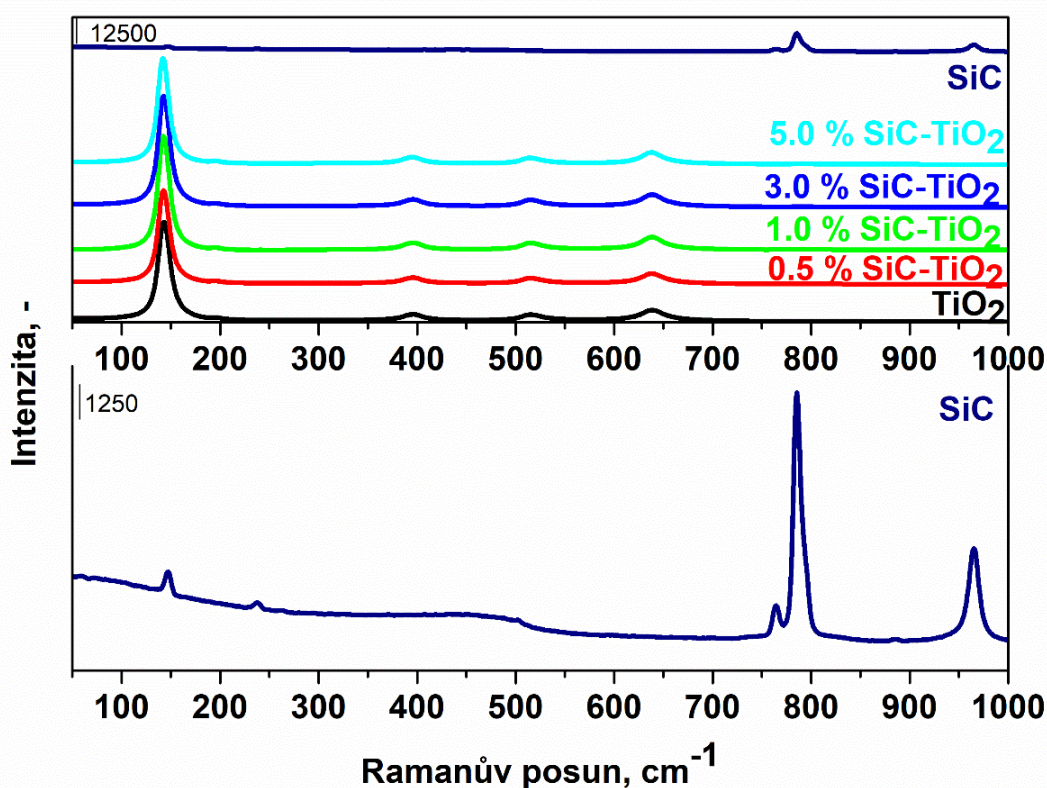
| Krystalická fáze           |        |       |                    |       |                    |       |
|----------------------------|--------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|
| Vzorek                     | Anatas |       | Moissanite-6H, syn |       | Moissanite-4H, syn |       |
|                            | Hm %   | D (Å) | Hm %               | D (Å) | Hm %               | D (Å) |
| TiO <sub>2</sub>           | 100    | 103   | -                  |       | -                  |       |
| 0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 97,2   | 92    | 2,8                | 70    | -                  |       |
| 1,0 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 96,5   | 105   | 3,5                | 87    | -                  |       |
| 3,0 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 91,8   | 101   | 6,7                | 76    | 1,45               | 76    |
| 5,0 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 90,1   | 132   | 9,9                | 127   | -                  |       |
| SiC                        | -      |       | 79,7               | 737   | 20,3               | 1074  |

**Tabulka 2:** Mřížkové parametry jednotlivých krystalicky fází v materiálech 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> a čistého TiO<sub>2</sub> a SiC stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy

| Mřížkové parametry krystalických fází |        |        |                    |         |                    |         |
|---------------------------------------|--------|--------|--------------------|---------|--------------------|---------|
| Vzorek                                | Anatas |        | Moissanite-6H, syn |         | Moissanite-4H, syn |         |
|                                       | a (Å)  | c (Å)  | a (Å)              | c (Å)   | a (Å)              | c (Å)   |
| TiO <sub>2</sub>                      | 3.7724 | 9.4858 | -                  |         | -                  |         |
| 0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub>            | 3.7809 | 9.5097 | 3.0772             | 15.0876 | -                  |         |
| 1,0 % SiC-TiO <sub>2</sub>            | 3.7868 | 9.5257 | 3.0821             | 14.9300 | -                  |         |
| 3,0 % SiC-TiO <sub>2</sub>            | 3.7835 | 9.5124 | 3.0814             | 15.1421 | 3.0801             | 10.0805 |
| 5,0 % SiC-TiO <sub>2</sub>            | 3.7816 | 9.4910 | 3.0800             | 15.1214 | -                  |         |
| SiC                                   | -      |        | 3.0838             | 15.1250 | 3.0836             | 10.0874 |

Na obrázku 9 je vidět záznam Ramanových spekter čistého TiO<sub>2</sub> a SiC materiálu a modifikovaných SiC-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů. Ve vzorcích TiO<sub>2</sub>, 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> jsou viditelné pásy s maximy při 143; 395; 520 a 642 cm<sup>-1</sup>, které jsou charakteristické pro přítomnost čisté anatasové fáze v TiO<sub>2</sub> materiálech [31], což koresponduje s výsledky, které nám již poskytla XRD metoda. Dále měření ukázalo, že čistý

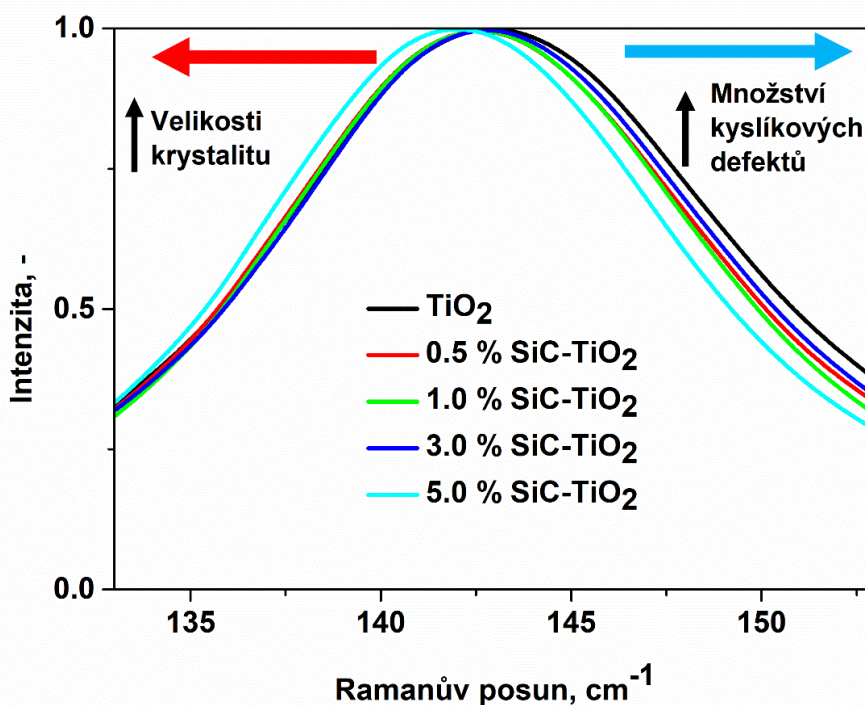
karbid křemíku vykazuje pásy s maximy 145; 240; 765; 786 a 965  $\text{cm}^{-1}$ . Pásy s maximy 240, 765 a 965  $\text{cm}^{-1}$  lze přiřadit SiC modifikaci 4H, kterou charakterizuje zejména samostatně přítomný pás při maximu 240  $\text{cm}^{-1}$ . Oproti tomu pásy s maximy při 145; 786 a 965  $\text{cm}^{-1}$  přiřazujeme k SiC modifikaci 6H, ale charakteristický je hlavně pás s maximem při 145  $\text{cm}^{-1}$  [32]. Tato informace opět podporuje výsledky XRD analýzy, ze které rovněž vyplynulo, že je použitý SiC materiál tvořen dvěma různými modifikacemi. V jednotlivých studovaných SiC-TiO<sub>2</sub> vzorcích bohužel nejsou znatelné pásy SiC, což je pravděpodobně následkem vysoké intenzity anatasových pásů v Ramanově spektru oproti pásům jednotlivých modifikací SiC.



**Obrázek 10:** Ramanova spektra u studovaných modifikovaných fotokatalyzátorů 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> a čistého TiO<sub>2</sub> a SiC.

Při fotokatalytických měřeních může být v případě přítomnosti anatasové fáze oxidu titaničitého ve srovnávaných materiálech Ramanova spektroskopie nápomocná i ve srovnání množství kyslíkových defektů mezi jednotlivými vzorky, a to konkrétně pomocí hlavního Ramanova pásu anatasu při maximu 143-144  $\text{cm}^{-1}$ . Zároveň také na změnu pozice zmíněného pásu působí velikost krystalitu anatasové fáze oxidu titaničitého v daném materiálu. Posun maxima tohoto hlavního anatasového pásu k nižším vlnočtům, nazýván také červený posun,

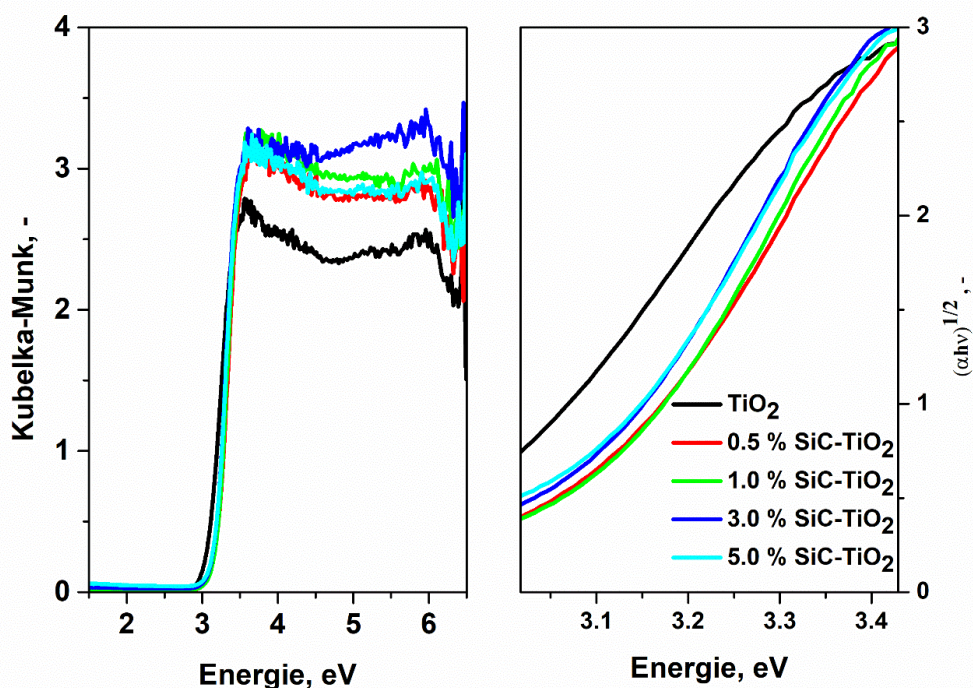
značí zvýšení velikosti krystalitu nebo zmenšení počtu kyslíkových defektů. Naopak posun k vyšším vlnočtům, označován jako modrý posun, může znamenat zvýšení počtu kyslíkových vakancí nebo snížení velikosti krystalitu [33, 34]. Tento jev můžeme pozorovat na obrázku 10, kde je zobrazen Ramanův hlavní pás anatasové fáze oxidu titaničitého čistého  $\text{TiO}_2$  a všech  $\text{SiC-TiO}_2$  fotokatalyzátorů. Z obrázku 11 je patrný alespoň nepatrný červený posun u všech  $\text{SiC-TiO}_2$  modifikovaných materiálů oproti čistého oxidu titaničitému. Největší červený posun je viditelný v případě 5 %  $\text{SiC-TiO}_2$ , který pravděpodobně bude dán větší velikosti krystalitu anatasové fáze oproti čistému  $\text{TiO}_2$ , což bylo zjištěno na základě rentgenové difrakční analýzy. U 0,5 %  $\text{SiC-TiO}_2$ , 1 %  $\text{SiC-TiO}_2$  a 3 %  $\text{SiC-TiO}_2$  materiálů je mírný posun rovněž k nižším vlnočtům. Avšak velikost krystalitu, stanovená na základě měření XRD (Tabulka 1) anatasu pro 1 %  $\text{SiC-TiO}_2$  a 3 %  $\text{SiC-TiO}_2$  je shodná s velikostí krystalitu anatasu čistého  $\text{TiO}_2$ . V případě stejné hodnoty velikosti krystalitu může být tento mírný červený posun způsoben pouze malým snížením počtu kyslíkových defektů. Toto snížení kyslíkových defektů je pravděpodobně výraznější u 0,5 %  $\text{SiC-TiO}_2$ , kde na jedné straně dochází ke snížení velikosti krystalitu (Tabulka 1), tudíž by mělo docházet k mírnému modrému posunu k vyšším vlnočtům, avšak maximum pásu anatasu tohoto materiálu je přibližně na stejné úrovni jako u 1 % a 3 % vzorků [35, 36].



**Obrázek 11:** Přiblížení Ramanova nejintenzivnějšího pásu oxidu titaničitého pro materiály 0,5 %  $\text{SiC-TiO}_2$ , 1 %  $\text{SiC-TiO}_2$ , 3 %  $\text{SiC-TiO}_2$ , 5 %  $\text{SiC-TiO}_2$  a čistého  $\text{TiO}_2$ .

Na obrázku 11 pozorujeme difusně reflexní spektra UV/Vis oblasti 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> a čistého TiO<sub>2</sub>. Na obrázku 11 (vlevo) je závislost Kubelka-Munk funkce na energii záření pro všechny zmiňované fotokatalyzátory. Pro všechny modifikované SiC-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory a pro čistý oxid titaničitý jsou znatelné pásy v rozmezí mezi 3 až 6,5 eV. Tato oblast je charakteristická pro Ti<sup>4+</sup> v tetraedrické koordinaci (TiO<sub>4</sub>) a Ti<sup>4+</sup> v oktaedrické koordinaci (TiO<sub>6</sub>). Ti<sup>4+</sup> v tetraedrické koordinaci (TiO<sub>4</sub>) se nachází většinou u pásu s maximem při 4,73 eV a Ti<sup>4+</sup> v oktaedrické koordinaci (TiO<sub>6</sub>) jsou charakteristické pro pásy s maximem při 4,25 eV [37].

Na obrázku 11 (vpravo) byly DR spektra přepočtena dle Tauců pro nepřímý povolený přechod a je zde závislost  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  (vpravo) na energii pro všechny SiC-TiO<sub>2</sub> materiály a čistý TiO<sub>2</sub>. Grafickou analýzou, konkrétně extrapolací lineární části difusně reflexního spektra, můžeme jsme stanovili hodnoty energií pásů zakázaných energií (Tabulka 3). Z obrázku 11 i tabulky 3 je patrné, že s přidáním SiC do TiO<sub>2</sub> materiálu šíře zakázaného pásu lehce vzrostla, a to z hodnoty 2,93 eV pro čistý TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátor na hodnoty 3,07-3,11 eV pro SiC-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory. Čistý SiC materiál není záměrně uveden na obrázku 11, jelikož se jedná o černý materiál, u kterého v čistém stavu nelze proměřit difusně-reflexní spektrum vzhledem k měření proti absolutně reflexnímu bílému materiálu, kterým je v našem případě Spektralon.



**Obrázek 12:** DRS UV-Vis spektra (vlevo) a závislost  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  (vpravo) na energii pro 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> a čistého TiO<sub>2</sub>.

**Tabulka 3:** Stanovené šíře energie zakázaného pásu na základě DRS UV-Vis pro 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> a čistého TiO<sub>2</sub> a SiC

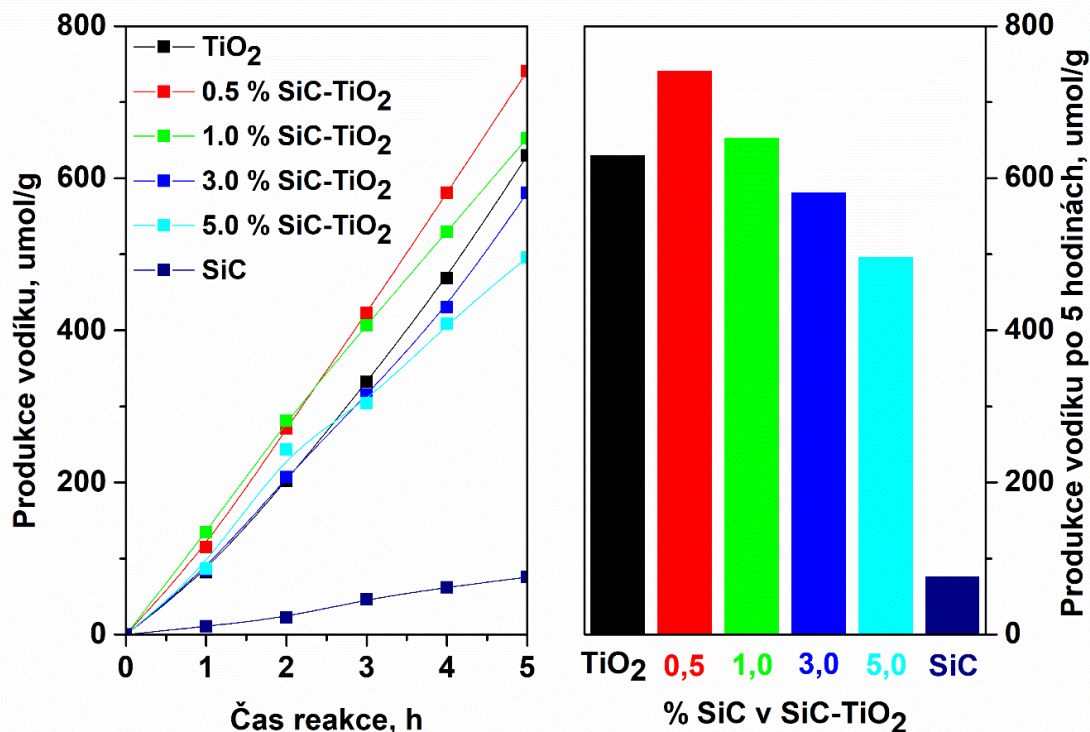
| Vzorek                     | Energie, eV |
|----------------------------|-------------|
| TiO <sub>2</sub>           | 2,93        |
| 0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 3,09        |
| 1,0 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 3,11        |
| 3,0 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 3,09        |
| 5,0 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 3,07        |
| SiC                        | -           |

### 3.2. Produkce vodíku modifikovanými fotokatalyzátory z fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu

Modifikované SiC-TiO<sub>2</sub> materiály byly studované v reakci fotokatalytickým rozkladu vodného roztoku methanolu. Čistý oxid titaničitý po 5 hodinách reakce vykazoval produkci vodíku 630 μmol/g (Obrázek 13, Tabulka 4). Impregnací SiC na povrch oxidu titaničitého došlo ke zvýšení fotokatalytické aktivity, jelikož produkce vodíku pro 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub> vzorek stoupla na hodnotu 750 μmol/g (Tabulka 4) oproti 630 pro čisté TiO<sub>2</sub>. S vyšším přídatkem SiC produkce vodíku bohužel poklesla, až pod hodnotu samotného oxidu titaničitého. Fotokatalyzátory 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub> vykazovaly vyšší produkci vodíku než čistý TiO<sub>2</sub> a fotokatalyzátory 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> byly již méně aktivnější než čistý TiO<sub>2</sub> (Obrázek 13). Při proměření fotokatalytické aktivity čistého SiC jsme po 5 hodinách měření získali pouze 76 μmol/g vodíku (Tabulka 4), všechny studované SiC-TiO<sub>2</sub> materiály tak měly mnohem vyšší aktivitu než čistý SiC. Jak můžeme vidět na obrázku 13, samotný SiC je fotokatalyticky téměř neaktivní. Celková produkce vodíku po pěti hodinách je v pořadí vzorku 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub> > 1 % SiC-TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > 3 % SiC-TiO<sub>2</sub> > 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> (Tabulka 4). Ze sloupcového grafu (Obrázek 13), zaměřeného na produkci vodíku po 5 hodinách, je evidentní, že v případě nízkých koncentrací SiC bude pravděpodobně existovat optimum koncentrace SiC v TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru, které je ideální pro produkci vodíku z vodného roztoku methanolu za daných podmínek. V našem případě bylo toto optimální množství stanoveno na 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>.

Dané zlepšení vedoucí ze spojení karbidu křemíku s oxidem titaničitým, může být způsobeno synergií mezi těmito polovodiči a tím zlepšit některé fotokatalytické vlastnosti obou látek, což

se následně odráží v produkci vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu.



**Obrázek 13:** Produkce vodíku fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu – produkce vodíku během celé reakce (vlevo) a produkce vodíku po ukončení 5. hodiny reakce (vpravo) pro 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 1 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 3 % SiC-TiO<sub>2</sub>, 5 % SiC-TiO<sub>2</sub> a čistého TiO<sub>2</sub> a SiC

**Tabulka 4:** Výsledky produkce vodíku fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu v jednotlivých hodinách reakce

| Vzorek                     | Produkce vodíku v jednotlivých hodinách reakce, $\mu\text{mol/g}$ |          |          |          |          |          |
|----------------------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
|                            | 0.hodina  | 1.hodina | 2.hodina | 3.hodina | 4.hodina | 5.hodina |
| TiO <sub>2</sub>           | 0   | 82       | 202      | 332      | 469      | 630      |
| 0,5 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 0   | 115      | 271      | 423      | 581      | 741      |
| 1,0 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 0   | 134      | 281      | 407      | 530      | 653      |
| 3,0 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 0   | 85       | 207      | 315      | 430      | 581      |
| 5,0 % SiC-TiO <sub>2</sub> | 0   | 87       | 243      | 304      | 409      | 496      |
| SiC                        | 0   | 11       | 23       | 46       | 62       | 76       |

### 3.3. Zhodnocení vlastností modifikovaných fotokatalyzátorů při fotokatalytické produkci vodíku

V rámci této bakalářské práce byly porovnány vlastnosti a fotokatalytická aktivita všech námi vytvořených fotokatalyzátorů na bázi SiC-TiO<sub>2</sub> v koncentrační řadě 0,5 %; 1 %; 3 % a 5 % SiC s čistým TiO<sub>2</sub> a čistým SiC.

U vzorků SiC-TiO<sub>2</sub> a čistého TiO<sub>2</sub> byla pozorována struktura pouze anatasové fáze TiO<sub>2</sub>, která je ze tří nejčastějších fází nejvíce fotokatalyticky aktivní díky lepší pásové struktuře a nižší rychlosti rekombinace, než je tomu u rutilu či brookitu. Šíře energie zakázaného pásu u anatasu je dle teoretické části rovna 3,2 eV [6] v experimentální části studie od Li a kol. [38] naměřili šíři energie zakázaného pásu 3,01 eV. V této práci jsme připravili anatas s šíří energie zakázaného pásu dokonce jen 2,93 eV (Tabulka 3), což je výhodné vzhledem k posunutí energie zakázaného pásu do viditelné oblasti světelného spektra, což může mít pozitivní vliv na průběh fotokatalytických reakcí. Modifikace oxidu titaničitého karbidem křemičitým měla za následek zvýšení šíře energie zakázaného pásu, což může být způsobeno odlišnou pásovou strukturou SiC.

V námi studovaných SiC-TiO<sub>2</sub> optimální obsah SiC v TiO<sub>2</sub> materiálu u nižšího obsahu SiC, konkrétně 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub>. Tento modifikovaný materiál vykazoval vůči ostatním SiC-TiO<sub>2</sub> materiálům a čistým matricím nižší velikost krystalitu anatasové části oxidu titaničitého, snížení počtu kyslíkových defektů a vyšší velikosti šíře energie zakázaného pásu vůči čistému TiO<sub>2</sub>.

Pro průběh fotokatalytických reakcí je obecně vhodná právě malá velikost krystalitu, vyšší počet kyslíkových defektů, dobrá separace náboje elektronů a děr, s tím související rychlý transport náboje a nízká míra rekombinace.

Spojením SiC s TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorem a s tím spojeným zlepšením produkce vodíku se zabývali Li a kol. [38], kteří dosáhli během 5 hodin dvojnásobné produkce vodíku u 1 % SiC-TiO<sub>2</sub> oproti čistému TiO<sub>2</sub> při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku ethanolu. Stejně jako v našem případě Li a kol. [38] vyšel čistý SiC neaktivní. Nejlepších výsledků dosáhli s fotokatalyzátorem obsahující 5 % SiC, kdy po 5 hodinách reakce produkce dosáhla 65 μmolu H<sub>2</sub>. S ohledem na rozdílné obětní činidlo využitě v reakci a rozdílné podmínky fotokatalytického experimentu nelze objektivně porovnat výsledky Li a kol. [38] s našimi výsledky pro SiC-TiO<sub>2</sub>. Avšak v obou případech došlo k významnému zlepšení fotokatalytické aktivity vlivem modifikace TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru SiC polovodičem. Li a kol. [38] toto zlepšení přisuzují přídavku aktivity SiC k TiO<sub>2</sub>, jelikož SiC je polovodič, který může využívat i

viditelnou oblast světla viditelného světla nebo v druhém případě pohyb generovaných elektronů a děr v úročitém směru.

SiC-TiO<sub>2</sub> nebyly dále zkoumány ve fotokatalytickém rozkladu vodných roztoků alkoholů, avšak Zou a kol. [39] studovali TiO<sub>2</sub>/SiC nanokompozitní fotokatalyzátory v mineralizaci toluenu fotokatalytickou degradací, kdy výrazné zlepšení TiO<sub>2</sub>/SiC materiálů vysvětlují synergickým účinkem heterospojení hydrofilního TiO<sub>2</sub> a hydrofobního SiC, heterostruktury shromažďují generované elektrony na TiO<sub>2</sub> a díry na SiC energetických pásech, což způsobilo potlačení jisté míry rekombinace elektronů a děr.

Hao a kol. [40] rovněž studovali spojení těchto dvou typů polovodičů a zjistili, že při fotokatalytické degradaci aminobenzensulfonové kyseliny vykazuje nejvyšší aktivitu TiO<sub>2</sub> imobilizovaný na určité SiC pěn, což rovněž vysvětlují vytvořením p-n heterostruktury, která je schopna lepší separace a přenosu náboje.

V našem případě bohužel nelze jednoznačně poukázat na zlepšení fotokatalytické aktivity ve fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu vlivem vniku heterostruktury mezi SiC a TiO<sub>2</sub> polovodičem u SiC-TiO<sub>2</sub> modifikovaných materiálů, jelikož v rámci bakalářské práce nebyl prostor na využití jiných charakterizačních technik, které právě ostatní výzkumné skupiny využily k podpoře svých tvrzení, a to: emisní rastrovací elektronové mikroskopie, fotoluminiscence [39], povrchové fotoproudé spektroskopie nebo XPS [40].

## Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá modifikovanými katalyzátory na bázi oxidu titaničitého jakožto fotokatalyzátoru, konkrétně je modifikací pomocí karbidu křemíku, a možným zlepšením jejich vlastností, které by mohly přispět ke zvýšení aktivity ve fotokatalytických reakcích, kde byl pro tuto práci zvolen fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu.

V teoretické části bakalářské práce jsem vypracovala rešerši, ve které jsem se zabývala oxidem titaničitým a jeho možnými modifikacemi pomocí dopování nejrůznějšími kovy/nekovy nebo spojováním s jinými polovodiči. Dále byla v této části pozornost zaměřena na štěpení vody nebo rozklad vodného roztoku methanolu za účelem získání čistého vodíku, a to z důvodu stále větší popularity této reakce z hlediska získávání čisté energie. Kvůli rostoucí popularitě fotokatalyzátorů ve formě tenkých vrstev byla věnována kapitola i přípravám tenkovrstvých polovodičů. Na závěr této části byly stručně popsány charakterizační techniky (XRD, Ramanova a DR spektroskopie), které byly použity k získání strukturních, elektronových a optických vlastností modifikovaných fotokatalyzátorů v rámci experimentální části bakalářské práce.

V praktické části jsem připravila koncentrační řadu SiC-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů (0,5 %; 1 %; 3 % a 5 % SiC v SiC-TiO<sub>2</sub>), a to impregnací karbidu křemičitého na povrch částic oxidu titaničitého ve vodě. Pro zjištění strukturních vlastností, zejména velikosti krystalitu a zastoupení fází, jsme použili rentgenovou difrakční analýzu na základě, které jsme stanovili, že oxid titaničitý obsažen v SiC-TiO<sub>2</sub> a čistém TiO<sub>2</sub> byl tvořen pouze anatasovou fází. Karbid křemičitý se zas skládal ze dvou jeho krystalických struktur, a to 79,7 % ze SiC 6H struktury a ze zbylé části ze SiC 4H struktury SiC. Dále byly SiC-TiO<sub>2</sub> materiály charakterizovány Ramanovou spektroskopií, která potvrdila přítomnost anatasové v SiC-TiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub> materiálech a SiC 6H a SiC 4H fázi v čistém SiC. Tato technika byla využita i pro porovnání množství kyslíkových vakancí mezi SiC-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory a čistým TiO<sub>2</sub>. Pro stanovení šíře energie zakázaného pásu studovaných fotokatalyzátorů byla využita difusně reflexivní spektroskopie v UV/Vis oblasti. Hodnoty šíře energie zakázaného pásu s přidáním SiC do TiO<sub>2</sub> materiálu mírně vzrostly, a to z hodnoty 2,93 eV na hodnotu od 3,07 po 3,11 eV pro SiC-TiO<sub>2</sub>.

V poslední části pak byla pozornost zaměřena na fotokatalytický rozklad vodného roztoku methanolu. Nejaktivnějším fotokatalyzátorem byl 0,5 % SiC-TiO<sub>2</sub> s produkcí vodíku po 5 hodinách reakce 741 μmol/g vodíku oproti čistému TiO<sub>2</sub> s produkcí vodíku 630 μmol/g nebo čistému SiC s produkcí vodíku 76 μmol/g. Zvýšená fotokatalytická aktivita při produkci vodíku

z fotokatalyckého rozkladu vodného roztoku methanolu pravděpodobně souvisela s optimální 0,5 hm. % koncentrací karbidu křemíku v SiC-TiO<sub>2</sub>, při které docházelo k synergickému efektu mezi SiC a TiO<sub>2</sub> polovodiči, což mohlo být způsobeno vznikem heterostruktury.

Budoucí studium SiC-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů bych ráda zaměřila na dopování TiO<sub>2</sub> nízkými koncentracemi SiC, které se v rámci bakalářské práce ve fotokatalytickém rozklad vodného roztoku methanolu ukázalo nejzajímavější a zároveň bych se vedle toho zaměřila na charakterizační techniky hojně využívané ve fotokatalýze, které by mohly detailněji vysvětlit synergický efekt mezi SiC a TiO<sub>2</sub>, a to například: fotoproudá spektroskopie či XPS.

## Seznam použité literatury

- [1] J. B. Lingzhiwangg· and M. Juyingglei, "Lecture Notes in Chemistry 100 Photocatalysis Fundamentals, Materials and Applications." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/632>
- [2] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7. pp. 2891–2959, Jul. 2007. doi: 10.1021/cr0500535.
- [3] Y. C. Nah, I. Paramasivam, and P. Schmuki, "Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 13. Wiley-VCH Verlag, pp. 2698–2713, 2010. doi: 10.1002/cphc.201000276.
- [4] S. al Jitan, G. Palmisano, and C. Garlisi, "Synthesis and surface modification of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for the conversion of CO<sub>2</sub>," *Catalysts*, vol. 10, no. 2. MDPI, Feb. 01, 2020. doi: 10.3390/catal10020227.
- [5] S. Mohammad Ali, "Production of Nanosized Synthetic Rutile from Ilmenite Concentrate by Sonochemical HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Leaching," 2014.
- [6] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4cp02201g.
- [7] OLA, Oluwafunmilola a M.Mercedes MAROTO-VALER. Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2015, 24, 16-42 [cit. 2021-5-24]. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001
- [8] 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," *Applied Materials Today*, vol. 27, p. 101500, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2022.101500.
- [9] N. us Saqib, R. Adnan, and I. Shah, "A mini-review on rare earth metal-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic remediation of wastewater," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, no. 16, pp. 15941–15951, Aug. 2016, doi: 10.1007/s11356-016-6984-7.
- [10] Y. Pan and M. Wen, "Noble metals enhanced catalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> for hydrogen evolution reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 49, pp. 22055–22063, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.093.
- [11] H. Wang *et al.*, "Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 15. Royal Society of Chemistry, pp. 5234–5244, Aug. 07, 2014. doi: 10.1039/c4cs00126e.

- [12] H. Wang *et al.*, "Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 15. Royal Society of Chemistry, pp. 5234–5244, Aug. 07, 2014. doi: 10.1039/c4cs00126e.
- [13] T. Zou, C. Xie, Y. Liu, S. Zhang, Z. Zou, and S. Zhang, "Full mineralization of toluene by photocatalytic degradation with porous TiO<sub>2</sub>/SiC nanocomposite film," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 552, pp. 504–510, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.061.
- [14] A. Miyoshi, S. Nishioka, and K. Maeda, "Water Splitting on Rutile TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts," *Chemistry - A European Journal*, vol. 24, no. 69. Wiley-VCH Verlag, pp. 18204–18219, Dec. 10, 2018. doi: 10.1002/chem.201800799.
- [15] Q. Wang and K. Domen, "Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies," *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 2. American Chemical Society, pp. 919–985, Jan. 22, 2020. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00201.
- [16] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 3. pp. 401–425, Apr. 2007. doi: 10.1016/j.rser.2005.01.009.
- [17] K. Sayama and H. Arakawa, "Significant Effect of Carbonate Addition on Stoichiometric Photodecomposition of Liquid Water into Hydrogen and Oxygen from Platinum-Titanium(1v) Oxide Suspension," 1992.
- [18] J. O. Carlsson and P. M. Martin, "Chemical Vapor Deposition," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier Inc., 2010, pp. 314–363. doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7.
- [19] R. S. Pedanekar, S. K. Shaikh, and K. Y. Rajpure, "Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review," *Current Applied Physics*, vol. 20, no. 8. Elsevier B.V., pp. 931–952, Aug. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cap.2020.04.006.
- [20] A. Dehghanhadikolaei, J. Ansary, and R. Ghoreishi, "Sol-gel process applications: A mini-review," *Proceedings of the Nature Research Society*, vol. 2, p. 02008, 2018, doi: 10.11605/j.pnrs.201802008.
- [21] Ossila, "Dip-coater." <https://www.ossila.com/en-eu/products/dip-coater> (accessed Jun. 25, 2022).
- [22] S. M. George, "Atomic layer deposition: An overview," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, Jan. 2010, doi: 10.1021/cr900056b.
- [23] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 6. Wiley-Liss Inc., pp. 1255–1266, Jun. 01, 2020. doi: 10.1002/cjce.23747.
- [24] F. Guirado and S. Galí, "Quantitative Rietveld analysis of CAC clinker phases using synchrotron radiation," *Cement and Concrete Research*, vol. 36, no. 11, pp. 2021–2032, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2006.05.019.

- [25] X. Zhou *et al.*, “XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review,” *Solid Earth Sciences*, vol. 3, no. 1. Guangzhou Institute of Geochemistry, pp. 16–29, Mar. 01, 2018. doi: 10.1016/j.sesci.2017.12.002.
- [26] “Reference Intensity Ratio (RIR) for Quantitative Analysis.”
- [27] X. Zhou *et al.*, “XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review,” *Solid Earth Sciences*, vol. 3, no. 1. Guangzhou Institute of Geochemistry, pp. 16–29, Mar. 01, 2018. doi: 10.1016/j.sesci.2017.12.002.
- [28] E. Cordero, “In-vivo Raman spectroscopy: from basics to applications,” *Journal of Biomedical Optics*, vol. 23, no. 07, p. 1, Jun. 2018, doi: 10.1117/1.jbo.23.7.071210.
- [29] L. Andre Lyon, C. D. ine King, A. P. Fox, and B. E. Ba, “Ra m a n Spe c t rosc o py,” 1998.
- [30] T. Lopez, E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas, and R. Gomez, “FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) characterization of TiO<sub>2</sub> sol-gel 141 spectroscopic,” 1992.
- [31] B. Choudhury, B. Borah, and A. Choudhury, “Ce-Nd codoping effect on the structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles,” *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 178, no. 4, pp. 239–247, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.mseb.2012.11.017.
- [32] S. Lafon-Placette *et al.*, “Tribological characterization of silicon carbide and carbon materials Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO) Tribological characterization of silicon carbide and carbon materials,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 35, no. 4, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.038i.
- [33] JASCO Corporation, “Evaluation of semiconductor materials by Raman spectroscopy - Crystal polymorphism and carrier density of Silicon power semiconductor device.”
- [34] S. Lafon-Placette *et al.*, “Tribological characterization of silicon carbide and carbon materials Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO) Tribological characterization of silicon carbide and carbon materials,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 35, no. 4, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.038i.
- [35] 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.
- [36] A. Li Bassi *et al.*, “Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 7, Oct. 2005, doi: 10.1063/1.2061894.
- [37] J. N. Díaz de León *et al.*, “New Insight on the Formation of Sodium Titanates 1D Nanostructures and Its Application on CO<sub>2</sub> Hydrogenation,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, Nov. 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00750.
- [38] Y. Li, Y. Li, Z. Yu, and J. Meng, “Enhancing the activity of a SiC-TiO<sub>2</sub> composite catalyst for photo-stimulated catalytic water splitting,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 10, pp. 3898–3904, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.077.

- [39] T. Zou, C. Xie, Y. Liu, S. Zhang, Z. Zou, and S. Zhang, "Full mineralization of toluene by photocatalytic degradation with porous TiO<sub>2</sub>/SiC nanocomposite film," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 552, pp. 504–510, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.061.
- [40] D. Hao, Z. Yang, C. Jiang, and J. Zhang, "Photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> coated on different semiconductive SiC foam supports," *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 29, no. 11, pp. 1074–1078, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jmst.2013.08.021.