

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Studium strukturních, texturních a elektronových vlastností fotokatalyzátorů
s heteropřechodem

Daniel Kouba

Diplomová práce

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniel Kouba**
Osobní číslo: **C19558**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Téma práce: **Studium strukturních, texturních a elektronových vlastností fotokatalyzátorů s heteropřechodem**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma fotokatalyzátorů s heteropřechodem. Svou pozornost zaměřte na možnosti syntézy GaP-, GaN-, Ta₃N₅- a ZnO-TiO₂ fotokatalyzátorů, reakce, v nichž tyto materiály již byly využity a rovněž na informaci o stěžejních vlastnostech, určujících jejich fotokatalytické chování.
2. Připravte nejperspektivnější z uvedených fotokatalyzátorů a zhodnoťte jejich potenciál v rámci fotokatalytického rozkladu vody.
3. U připravených fotokatalyzátorů se zaměřte na strukturní (XRD, Ramanova spektroskopie), texturní (N₂-adsorpce), optické (UV-vis) a elektronové vlastnosti (fotoproud).
4. Proměřte fotokatalytickou aktivitu připravených materiálů při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu.
5. Proveďte diskusi naměřených výsledků a zhodnoťte potenciál materiálů s heteropřechodem na bázi TiO₂ pro využití ve fotokatalytických procesech.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

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

Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem *Studium strukturních, texturních a elektronových vlastností fotokatalyzátorů s heteropřechodem* jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne

Daniel Kouba v. r.

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat všem, kteří mě podporovali během studia na vysoké škole, mé rodině a blízkým, bez nichž by tato práce vznikala jen stěží. Velký dík samozřejmě patří prof. Ing. Liboru Čapkovi, Ph.D. za vedení, cenné rady, trpělivost a pomoc při tvorbě této diplomové práce, Ing. Ladě Dubnové, za odbornou pomoc při samotné práci v laboratoři a při následném zpracování získaných informací. A rovněž bych chtěl poděkovat Ing. Vendule Meinhardové a Ing. Heleně Drobné, Ph.D. za pomoc při měřeních.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá čtyřmi heterostrukturálními fotokatalyzátory: GaP-, GaN-, Ta₃N₅- a ZnO-TiO₂ s detailnějším zaměřením na syntézy GaP-, GaN- a ZnO-TiO₂ materiálů. Na základě vypracované rešerše bylo vybráno několik metod, pomocí nichž byly následně materiály připraveny, tj. zejména mechanické míšení a impregnační metody v případě materiálů GaP- a GaN-TiO₂ a precipitační a sol-gel metody v případě ZnO-TiO₂. Větší pozornost byla zaměřena na materiály GaP-TiO₂. Po zvolení vhodné metody byly tyto materiály připraveny v koncentrační řadě 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10 hm. % GaP ve výsledném GaP-TiO₂ materiálu. U připravených materiálů byly provedeny charakterizace za účelem získání informací o strukturních vlastnostech (pomocí rentgenové difrakční analýzy, Ramanovy spektroskopie), texturních vlastnostech (pomocí fyzikální adsorpce dusíku) a optických vlastnostech (pomocí difuzně reflexní spektroskopie).

Klíčová slova

Syntéza fotokatalyzátorů, GaP-TiO₂, GaN-TiO₂, ZnO-TiO₂, Ta₃N₅-TiO₂, fotokatalytické štěpení vody, rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, fyzikální adsorpce dusíku, difuzně reflexní UV/VIS spektroskopie.

Title

Study of the structural, textural and electronic properties of photocatalysts with heterojunction.

Annotation

This diploma thesis focused on four photocatalysts with heterojunction: GaP-, GaN-, Ta₃N₅- and ZnO-TiO₂. In detail, the synthesis of GaP-, GaN- and ZnO-TiO₂ materials were studied in experimental part. Based on the created research, several methods were selected, by which the materials were prepared. More specifically, mechanical mixing and impregnation methods in case of the GaP- and GaN-TiO₂ and precipitation and sol-gel methods in case of the ZnO-TiO₂. GaP-TiO₂ materials were prepared and studied in detail. After selecting the best method for synthesis, the GaP-TiO₂ materials were prepared in concentration 0.5; 1; 3; 5; 7 and 10 wt. % of GaP in GaP-TiO₂ material. Characterization methods were performed to obtain information about structural (using of rentgen diffraction analysis and Raman spectroscopy), textural (using of physical adsorption of nitrogen) and optical properties (using of diffuse reflectance spectroscopy).

Keywords

Synthesis of photocatalysts, GaP-TiO₂, GaN-TiO₂, ZnO-TiO₂, Ta₃N₅-TiO₂, fotocatalytic water splitting, rentgen diffraction analysis, Raman spectroscopy, physical adsorption of nitrogen, diffuse reflectance UV/VIS spectroscopy.

Obsah

ÚVOD	19
1. Teoretická část	20
1.1. Fotokatalýza	20
1.1.1. Faktory ovlivňující aktivitu fotokatalyzátorů	20
1.1.2. TiO ₂ jako fotokatalyzátor	22
1.2. Heterostrukturální fotokatalyzátory	22
1.2.1. Fotokatalyzátory s <i>n-n</i> heteropřechodem	26
1.2.2. Fotokatalyzátory s <i>p-n</i> heteropřechodem	26
1.3. Water splitting reakce v přítomnosti alkoholu	27
1.4. Způsoby příprav heterostrukturálních fotokatalyzátorů	29
1.4.1. Mechanické míšení	29
1.4.2. Sol-gel metoda	29
1.4.3. Impregnační metoda	30
1.4.4. Precipitační a koprecipitační metoda	30
1.4.5. Hydrotermální a solvotermální metody	30
1.5. Studované materiály	31
1.5.1. GaP-TiO ₂	31
1.5.2. GaN-TiO ₂	31
1.5.3. Ta ₃ N ₅ -TiO ₂	32
1.5.4. ZnO-TiO ₂	32
1.5.5. Souhrnné informace k uvedeným materiálům	33
1.5.6. Studium fotokatalytické aktivity studovaných fotokatalyzátorů	34
1.6. Techniky sloužící k charakterizaci materiálů	35
1.6.1. Difuzně reflexní UV/VIS spektroskopie	35
1.6.2. Rentgenová difrakční analýza	36
1.6.3. Ramanova spektroskopie	38

1.6.4.	Fyzikální adsorpce dusíku.....	38
1.6.5.	Fotoproudá spektroskopie.....	39
2.	Experimentální část.....	41
2.1.	Seznam použitých chemikálií.....	41
2.2.	Příprava studovaných materiálů.....	41
2.2.1.	Čistý TiO ₂ (SG).....	43
2.2.2.	GaP-TiO ₂	43
2.2.3.	GaN-TiO ₂	45
2.2.4.	ZnO-TiO ₂	48
2.2.5.	Finální úprava materiálů.....	50
2.3.	Charakterizace připravených materiálů.....	51
2.3.1.	Difuzně reflexní UV/VIS spektroskopie.....	51
2.3.2.	Rentgenová difrakční analýza.....	51
2.3.3.	Ramanova spektroskopie.....	51
2.3.4.	Fyzikální adsorpce dusíku.....	52
2.3.5.	Test fotokatalytické aktivity.....	52
3.	Výsledky a diskuze.....	54
3.1.	ZnO-TiO ₂	54
3.1.1.	Rentgenová difrakční analýza.....	54
3.1.2.	Ramanova spektroskopie.....	56
3.1.3.	Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie.....	59
3.1.4.	Zhodnocení přípravy ZnO-TiO ₂	60
3.1.	GaN-TiO ₂	60
3.1.1.	Rentgenová difrakční analýza.....	60
3.1.2.	Ramanova spektroskopie.....	64
3.1.3.	Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie.....	67
3.1.4.	Zhodnocení přípravy GaN-TiO ₂	69

3.2.	GaP-TiO ₂	70
3.2.1.	Výběr vhodné metody přípravy GaP-TiO ₂ materiálů	70
3.2.1.1.	Rentgenová difrakční analýza	70
3.2.1.2.	Ramanova spektroskopie	75
3.2.1.3.	Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie	76
3.2.2.	Zhodnocení přípravy GaP-TiO ₂	78
3.2.3.	Studium GaP-TiO ₂ materiálů dle vybrané metody přípravy	79
3.2.3.1.	Rentgenová difrakční analýza	79
3.2.3.2.	Ramanova spektroskopie	82
3.2.3.3.	Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie	84
3.2.3.4.	Fyzikální adsorpce dusíku	86
3.2.3.5.	Test fotokatalytické aktivity	87
	ZÁVĚR	89
	Seznam použité literatury (Citace)	91

Seznam obrázků

Obrázek 1: Přehled fotokatalyzátorů s možným rozložením jejich oxidačních a redukčních potenciálů vůči rozložení oxidačnímu a redukčnímu potenciálu určité reakce. A) fotokatalyzátor umožňující oxidaci i redukci částic dané reakce, B) fotokatalyzátor umožňující pouze redukci částic dané reakce, C) fotokatalyzátor umožňující pouze oxidaci částic dané reakce, D) fotokatalyzátor není schopen oxidace ani redukce částic dané reakce [4, 9, 10, 11, 12].	21
Obrázek 2: Schéma fotokatalyzátoru typu I A), fotokatalyzátoru typu II B) a fotokatalyzátoru typu III C) [7].	25
Obrázek 3: Schéma fotokatalyzátoru s p-n heteropřechodem [29].	27
Obrázek 4: Princip XRD [98].	37
Obrázek 5: Reaktor pro testování fotokatalytické aktivity.	53
Obrázek 6: XRD difraktogramy ZnO-TiO ₂ materiálů připravených sol-gel metodou (SG_Wang) a precipitační metodou (Prec) a oběma metodami připravených TiO ₂ .	55
Obrázek 7: Ramanova spektra ZnO-TiO ₂ materiálů připravených sol-gel metodou (SG_Wang) a precipitační metodou (Prec) a oběma metodami připravených TiO ₂ .	57
Obrázek 8: Pozorování změny polohy nejintenzivnějšího pásu Ramanova spektra ZnO-TiO ₂ materiálů připravených sol-gel metodou (SG_Wang) a precipitační metodou (Prec) a oběma metodami připravených TiO ₂ .	58
Obrázek 9: Závislost $[\alpha h\nu]^{1/2}$ na energii ZnO-TiO ₂ materiálů připravených sol-gel metodou (SG_Wang) a precipitační metodou (Prec) a oběma metodami připravených TiO ₂ .	59
Obrázek 10: XRD difraktogramy GaN-TiO ₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaN (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO ₂ a čistých materiálů TiO ₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaN.	62
Obrázek 11: Ramanova spektra GaN-TiO ₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaN (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO ₂ a čistých materiálů TiO ₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaN.	64
Obrázek 12: Pozorování změny polohy nejintenzivnějšího pásu Ramanova spektra GaN-TiO ₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaN (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO ₂ a čistých materiálů TiO ₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaN.	66

Obrázek 13: Závislost $[\alpha h\nu]^{1/2}$ na energii GaN-TiO ₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaN (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO ₂ a čistých materiálů TiO ₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaN.....	68
Obrázek 14: XRD difraktogramy GaP-TiO ₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaP (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO ₂ , impregnace GaP (KM) v ethanolu na sol-gel metodou připravený TiO ₂ (ImpSG-EtOH) a přidavkem GaP v suspenzi s ethanolem v průběhu sol-gel syntézy TiO ₂ (SG-GaP(s)) a čistých materiálů TiO ₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaP.....	73
Obrázek 15: Ramanova spektra GaP-TiO ₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaP (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO ₂ a přidavkem GaP v suspenzi s ethanolem v průběhu sol-gel syntézy TiO ₂ (SG-GaP(s)) a čistých materiálů TiO ₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaP.	75
Obrázek 16: Závislost $[\alpha h\nu]^{1/2}$ na energii GaP-TiO ₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaP (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO ₂ , impregnací komerčního GaP na sol-gel metodou připravený TiO ₂ v ethanolu (ImpSG-EtOH) a přidavkem GaP v suspenzi s ethanolem v průběhu sol-gel syntézy TiO ₂ (SG-GaP(s)) a čistých materiálů TiO ₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaP.....	77
Obrázek 17: XRD difraktogramy GaP-TiO ₂ materiálů připravených impregnací komerčního GaP (KM) na TiO ₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (ImpSG-EtOH) a čistých materiálů TiO ₂ a GaP.....	80
Obrázek 18: Ramanova spektra GaP-TiO ₂ materiálů připravených impregnací komerčního GaP (KM) na TiO ₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (ImpSG-EtOH) a čistých materiálů TiO ₂ a GaP.....	82
Obrázek 19: Pozorování změny polohy maxima nejintenzivnějšího pásu Ramanova spektra GaP-TiO ₂ materiálů připravených impregnací komerčního GaP (KM) na TiO ₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (ImpSG-EtOH) a čistých materiálů TiO ₂ a GaP.....	84
Obrázek 20: Závislost $[\alpha h\nu]^{1/2}$ na energii pro GaP-TiO ₂ materiály připravené impregnací komerčního GaP (KM) na TiO ₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (ImpSG-EtOH) a čistých materiálů TiO ₂ a GaP.....	85

Obrázek 21: a) Závislost výtěžku vodíku na čase při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu pro jednotlivé fotokatalyzátory. b) Celkový výtěžek vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu po páté hodině pro jednotlivé fotokatalyzátory.88

Seznam tabulek

Tabulka 1: Příklady materiálů pro různé typy heteropřechodů.	23
Tabulka 2: Hodnoty optických vlastností studovaných materiálů.	34
Tabulka 3: Seznam použitých chemikálií.	42
Tabulka 4: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaP-TiO ₂ mechanickým míšením.	43
Tabulka 5: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaP-TiO ₂ impregnační metodou.	44
Tabulka 6: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaN-TiO ₂ mechanickým míšením.	45
Tabulka 7: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaN-TiO ₂ impregnační metodou.	46
Tabulka 8: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaN-TiO ₂ sol-gel metodou dle XiaoBo a kol.	47
Tabulka 9: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů ZnO-TiO ₂ sol-gel metodou dle Wang a kol.	48
Tabulka 10: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů ZnO-TiO ₂ sol-gel metodou dle Hussein a kol [75].	49
Tabulka 11: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů ZnO-TiO ₂ sol-gel metodou dle Teruel a kol.	50
Tabulka 12: Výsledky XRD analýzy ZnO-TiO ₂ materiálů připravených sol-gel metodou (SG_Wang) a precipitační metodou (Prec) a oběma metodami připravených TiO ₂	56
Tabulka 13: Hodnoty šíří pásů zakázaných energií ZnO-TiO ₂ materiálů připravených sol-gel metodou (SG_Wang) a precipitační metodou (Prec) a oběma metodami připravených TiO ₂	60
Tabulka 14: Výsledky XRD analýzy TiO ₂ (KM), TiO ₂ (SG), GaN (KM) a GaN-TiO ₂ materiálů (MS), (ImpKM) a (ImpSG).	63
Tabulka 15: Hodnoty šíří pásů zakázaných energií čistého TiO ₂ (KM), TiO ₂ (SG), GaN (KM) a materiálů GaN-TiO ₂ (MS), (ImpKM) a (ImpSG).	69
Tabulka 16: Výsledky XRD analýzy čistého TiO ₂ (KM), TiO ₂ (SG), GaP (KM) a materiálů GaP-TiO ₂ (MS), (ImpKM), (ImpSG), (ImpSG-EtOH) a (SG-GaP(s)).	74
Tabulka 17: Hodnoty šíří pásů zakázaných energií čistého TiO ₂ (KM), TiO ₂ (SG), GaP (KM) a materiálů GaP-TiO ₂ (MS), (ImpKM), (ImpSG), (ImpSG-EtOH) a (SG-GaP(s)).	78

Tabulka 18: Výsledky XRD analýzy čistého TiO ₂ (SG), GaP (KM) a materiálů GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH).....	81
Tabulka 19: Hodnoty šíří pásů zakázaných energií GaP-TiO ₂ materiálů připravených impregnací komerčního GaP (KM) na TiO ₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (ImpSG-EtOH) a čistých materiálů TiO ₂ a GaP.....	86
Tabulka 20: Hodnoty specifického povrchu pro materiály GaP-TiO ₂ připravené impregnací v ethanolu.....	87

Seznam zkratk a symbolů

a, b, c	mřížkové parametry
α	absorpční koeficient
B	konstanta proporcionality
BET	Brunauer, Emmet a Tellerova metoda
β	hodnota výšky difrakční linie
C	konstanta vyjadřující míru interakce mezi adsorbátem a adsorbentem
D	velikost krystalitu
d	vzdálenost krystalových rovin
DRS	difusně reflexní UV/VIS spektroskopie
e^-	elektron (záporně nabitá částice)
E_{bg}	šíře pásu zakázaných energií, tzv. band gap
EtOH	ethanol
$F(R_\infty)$	Kubelka-Munk funkce
ΔG°	standardní Gibbsova volná energie (J/mol)
h	Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{Hz}^{-1}$ [92]) ($\text{Hz}^{-1} \approx \text{s}$)
h^+	díra (kladně nabitá částice)
ImpKM	materiál připravený impregnací na komerční TiO_2
ImpSG	materiál připravený impregnací na TiO_2 (připravený sol-gel metodou)
ImpSG-EtOH	materiál připravený impregnací na TiO_2 (připravený sol-gel metodou) v ethanolu
KM	komerční materiál
kol.	kolektiv
κ	Scherrerova konstanta

λ	vlnová délka záření
λ_{\min}	minimální vlnová délka záření potřebná k excitaci elektronů
M	molární hmotnost fáze
MS	mechanická směs
n	řád difrakce
n_a	adsorbované množství látky v monovrstvě
N_A	Avogadrova konstanta ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [109])
n_{ads}	adsorbované množství látky
p.	pás
p.a.	pro analýzu
Prec	materiál připravený precipitační metodou dle postupu od Teluer a kolektivu
R_{∞}	absolutní reflektance
S	Rietveldův faktor
S_{BET}	specifický povrch
SG	materiál připravený sol-gel metodou
SG-GaP(s)	materiál GaP-TiO ₂ připravený tak, že TiO ₂ byl syntetizován sol-gel metodou a v průběhu syntézy byl přidán pevný GaP
SG_Wang	materiál připravený sol-gel metodou dle postupu od Wang a kolektivu
σ	velikost plochy jedné naadsorbované molekuly
θ	Braggův úhel
UV	záření z ultrafialové oblasti
UV/VIS	záření z ultrafialové a viditelné oblasti
V	objem buňky
val.	valenční pás

VIS	záření z viditelné oblasti
vod.	vodivostní pás
w_p	hmotnostní zlomek fáze
XRD	rentgenová difrakční analýza
Z	počet jednotek dané fáze

ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá tzv. heterostrukturními fotokatalyzátory neboli fotokatalyzátory s heteropřechodem typu *n-n* a *p-n*. Tyto materiály jsou pro potřeby fotokatalýzy velice atraktivní a v současné době často studované. V rámci této diplomové práce je pozornost zaměřena na materiály GaP-, GaN-, Ta₃N₅- a ZnO-TiO₂.

V teoretické části této diplomové práce je nejprve ve zkratce popsán princip fotokatalýzy, značná část je věnována problematice materiálů s heteropřechodem a vlastnostem studovaných materiálů. V rámci teoretické části je uveden výčet a stručný popis metod používaných pro přípravu heterostrukturních fotokatalyzátorů a technik sloužících pro jejich charakterizaci, zejména k získání informací o strukturních, texturních, optických a elektronových vlastnostech.

V experimentální části jsou detailně popsány provedené metody syntéz fotokatalyzátorů, které byly na základě vypracované rešerše v teoretické části vybrány pro přípravu studovaných materiálů. V této části je rovněž popsáno provedení charakterizačních technik a realizace testu fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu, na němž je studována fotokatalytická aktivita připravených materiálů. Připravené materiály byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, Ramanovy spektroskopie, difuzně reflexní UV/VIS spektroskopie a fyzikální adsorpce dusíku. Rentgenová difrakční analýza byla provedena za účelem zjištění informací o krystalické struktuře, obsahu a typu fází. Ramanova spektroskopie byla provedena za účelem ověření strukturních informací získaných z rentgenové difrakční analýzy a dále pro získání informací o množství kyslíkových vakancí. Pomocí difuzně reflexní UV/VIS spektroskopie byly studovány optické vlastnosti, zejména širší pásu zakázaných energií a pomocí fyzikální adsorpce dusíku byly získány informace o velikosti specifického povrchu materiálů.

Poslední část je diskusí k získaným výsledkům a propojuje informace získané z charakterizačních technik a výsledků z testů fotokatalytické aktivity vybraných materiálů.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Fotokatalýza

Fotokatalýzou se rozumí oxidačně-redukční chemická reakce, ke které dochází za přítomnosti fotokatalyzátoru a působení záření o vhodné vlnové délce. Jako fotokatalyzátory jsou využívány polovodiče. Absorbuje-li takový materiál záření o energii, která je vyšší, než je hodnota šíře pásu zakázaných energií polovodiče neboli tzv. band gap (E_{bg}), dochází k excitaci elektronů (e^-) v pásu valenčním a jejich následné excitaci do pásu vodivostního. Elektrony, které přejdou do vodivostního pásu mají redukční vlastnosti a zároveň po sobě zanechávají ve valenčním pásu prázdné díry (h^+), které mají naopak oxidační vlastnosti [1, 2, 3].

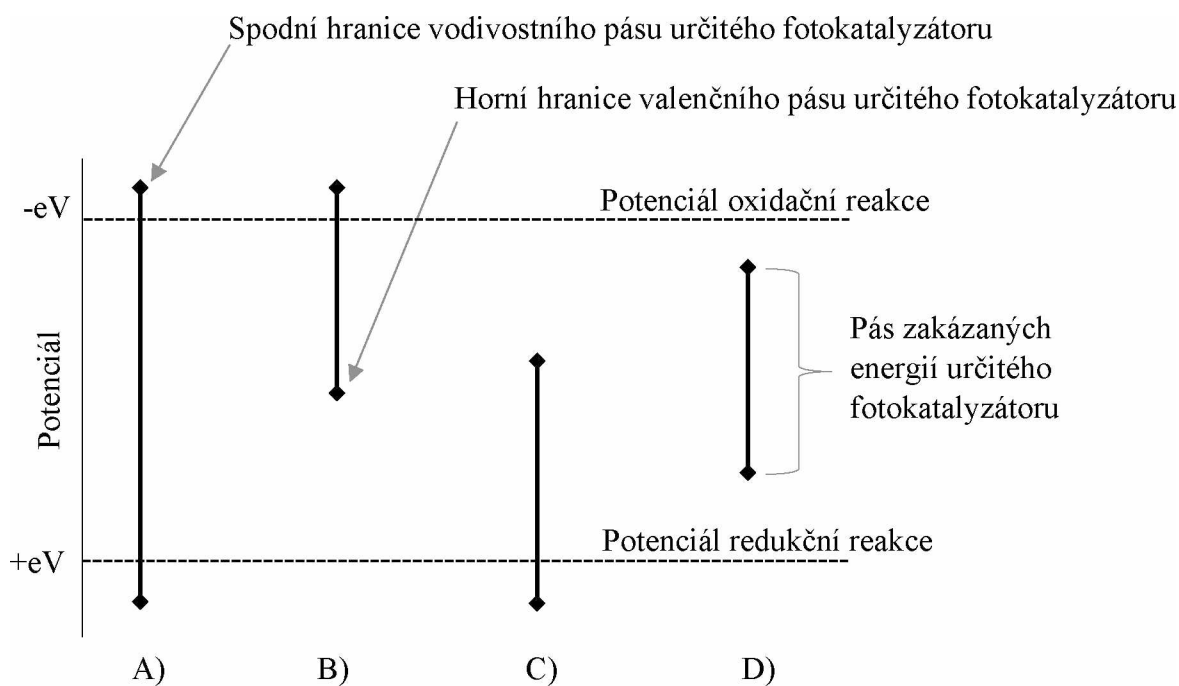
1.1.1. Faktory ovlivňující aktivitu fotokatalyzátorů

Fotokatalytická aktivita materiálů závisí na dvou hlavních bodech: fyzikálně-chemických vlastnostech materiálů a uspořádání chemického reaktoru. Mezi fyzikálně-chemické vlastnosti materiálů patří vlastnosti optické, elektronické, texturní. Dále pak jde o teplotu, tlak a pH chemické reakce [4].

Optickou vlastností, která určuje, zda materiál může být fotokatalyticky aktivní, je hodnota šíře pásu zakázaných energií. Ideální fotokatalyzátor má hodnotu šíře pásu zakázaných energií co možná nejnižší, protože v tomto případě postačuje pro excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu záření o nízké energii. Pro použití viditelného záření jako excitačního záření, by hodnota šíře pásu zakázaných energií materiálů měla být v intervalu 2 až 2,2 eV [4, 5].

Mezi elektronové vlastnosti materiálu patří například separace elektronů a děr a s tím související rychlost rekombinace párů elektron-díra. Pro průběh fotokatalytické reakce je také důležitá pozice valenčního a vodivostního pásu. Redukční potenciál excitovaných elektronů je určen energií na spodní hranici vodivostního pásu a oxidační potenciál je určen hodnotou energie horní hranice valenčního pásu. Vodivostní pás musí mít více negativní hodnotu redukčního potenciálu, než je redukční potenciál akceptorů elektronů (redukovaných částic) a valenční pás musí mít více pozitivní hodnotu potenciálu, než je potenciál donorů elektronů (oxidovaných částic) (Obrázek 1) [4].

Optické a elektronické vlastnosti materiálu lze ovlivnit různými modifikacemi materiálů, mezi něž patří dopování materiálů kovovým či nekovovým prvkem nebo vytvoření materiálů s heteropřechodem mezi dvěma různými materiály [4, 5, 6, 7, 8].



Obrázek 1: Přehled fotokatalyzátorů s možným rozložením jejich oxidačních a redukčních potenciálů vůči rozložení oxidačnímu a redukčnímu potenciálu určité reakce. A) fotokatalyzátor umožňující oxidaci i redukci částic dané reakce, B) fotokatalyzátor umožňující pouze redukci částic dané reakce, C) fotokatalyzátor umožňující pouze oxidaci částic dané reakce, D) fotokatalyzátor není schopen oxidace ani redukce částic dané reakce [4, 9, 10, 11, 12].

Texturní vlastnosti materiálu, jako je povrchová a vnitřní struktura, velikost částic, morfologie a obsah různých fází mají rovněž velký vliv na fotokatalytickou aktivitu materiálů. Velikost částic má vliv na interakci katalyzátoru s rekcními činidly a na interakci katalyzátoru se zářením. Menší částice v menší míře odrážejí dopadající záření, mají větší specifický povrch, díky čemuž částice disponují více aktivními místy umožňující redoxní reakce a v menších částicích dochází k rychlejšímu transportu náboje. Tyto vlastnosti lze ovlivnit formou (prášek, filmy, vlákna atd.), v jaké bude materiál použit při chemické reakci. Tyto vlastnosti lze rovněž ovlivnit způsobem přípravy materiálu a podmínkami při jeho syntéze [4].

V případě reaktoru a jeho vlivu na reakci je určující typ použitého reaktoru, podle čehož se volí i forma fotokatalyzátorů. Ve vsádkových reaktorech je fotokatalyzátor nejčastěji dispergován v kapalně reakční směsi ve formě prášku. V průtokových reaktorech může být fotokatalyzátor ve formě filmů, vláken, případně může být zakotven na pevném nosiči [4].

1.1.2. TiO₂ jako fotokatalyzátor

Vedle výše uvedených vlastností by ideální fotokatalyzátor měl být chemicky inertní, stabilní vůči záření, netoxický a levný. Některé z těchto požadavků splňuje TiO₂, který je jedním z nejvíce studovaných fotokatalyzátorů. TiO₂ má silné redoxní schopnosti, je chemicky stabilní, odolný vůči degradaci vlivem záření a je levný [3, 9, 13, 14, 15]. Avšak kvůli jeho poměrně širokému intervalu energií zakázaného pásu (3,2 eV pro anatasovou formu TiO₂ [16] a 3,0 eV pro rutilovou formu [17]) mohou být elektrony excitovány pouze ultrafialovým zářením (UV), které je ve viditelném záření obsaženo pouze asi z pěti procent [14, 18]. Mezi další vlastnosti mající negativní vliv na fotokatalytickou aktivitu TiO₂ patří nedostatečná separace volných elektronů a děr s čímž úzce souvisí i další vlastnost a tou je vysoká rychlost rekombinace páru elektron-díra, čímž dochází ke ztrátě nabitých částic, potřebných k oxidačním a redukčním reakcím [14, 16, 19, 20, 21]. Pro minimalizaci těchto vlivů, které se týkají i ostatních čistých materiálů, například ZnO [22] nebo oxidů mědi [23], jsou materiály modifikovány: dopování materiálů kovovým či nekovovým prvkem nebo vytvoření materiálů s heteropřechodem mezi dvěma různými polovodivými materiály [4, 5, 6, 7, 8].

1.2. Heterostrukturní fotokatalyzátory

V rámci této diplomové práce byla pozornost zaměřena na heterostrukturní fotokatalyzátory, které představují jednu z možností, jak zvýšit separaci volných elektronů a děr.

Pro popis jednotlivých skupin heterostrukturních fotokatalyzátorů je vhodné nejprve objasnit teorii, na které jsou tyto materiály postaveny. Obecně lze heterostrukturní fotokatalyzátor definovat jako materiál vzniklý spojením dvou různých polovodičů s rozdílnou pásovou strukturou (s odlišnými šířemi pásů zakázaných energií), které se ve výsledku mohou překrývat a jsou schopny zvyšovat separaci volných elektronů a děr. Při spojení dvou polovodičů lze získat materiály, které je možno rozdělit do tří základních skupin: s heteropřechodem typu I, typu II a typu III [7]. V Tabulce 1 jsou pro lepší orientaci rozseparovány příklady materiálů pro jednotlivé typy heteropřechodů.

Tabulka 1: Příklady materiálů pro různé typy heteropřechodů.

Heteropřechod typu I	P(černý)-MoTe ₂ [24]	
Heteropřechod typu II	<i>n-n</i> heteropřechod	ZnO-TiO ₂ [25], CdS-ZnWO ₄ [26], CdS-Bi ₂ S ₃ [26], GaN-TiO ₂ [25, 27], Ta ₃ N ₅ -TiO ₂ [25, 28]
	<i>p-n</i> heteropřechod	GaP-TiO ₂ [25], Cu ₂ O-TiO ₂ [25]
	Z-schéma	Si-TiO ₂ [25], ZnFe ₂ O ₄ -TiO ₂ [25]
	uhlíkový materiál-polovodič	g-C ₃ N ₄ -TiO ₂ [25]
Heteropřechod typu III	P(černý)-ReS ₂ [24]	

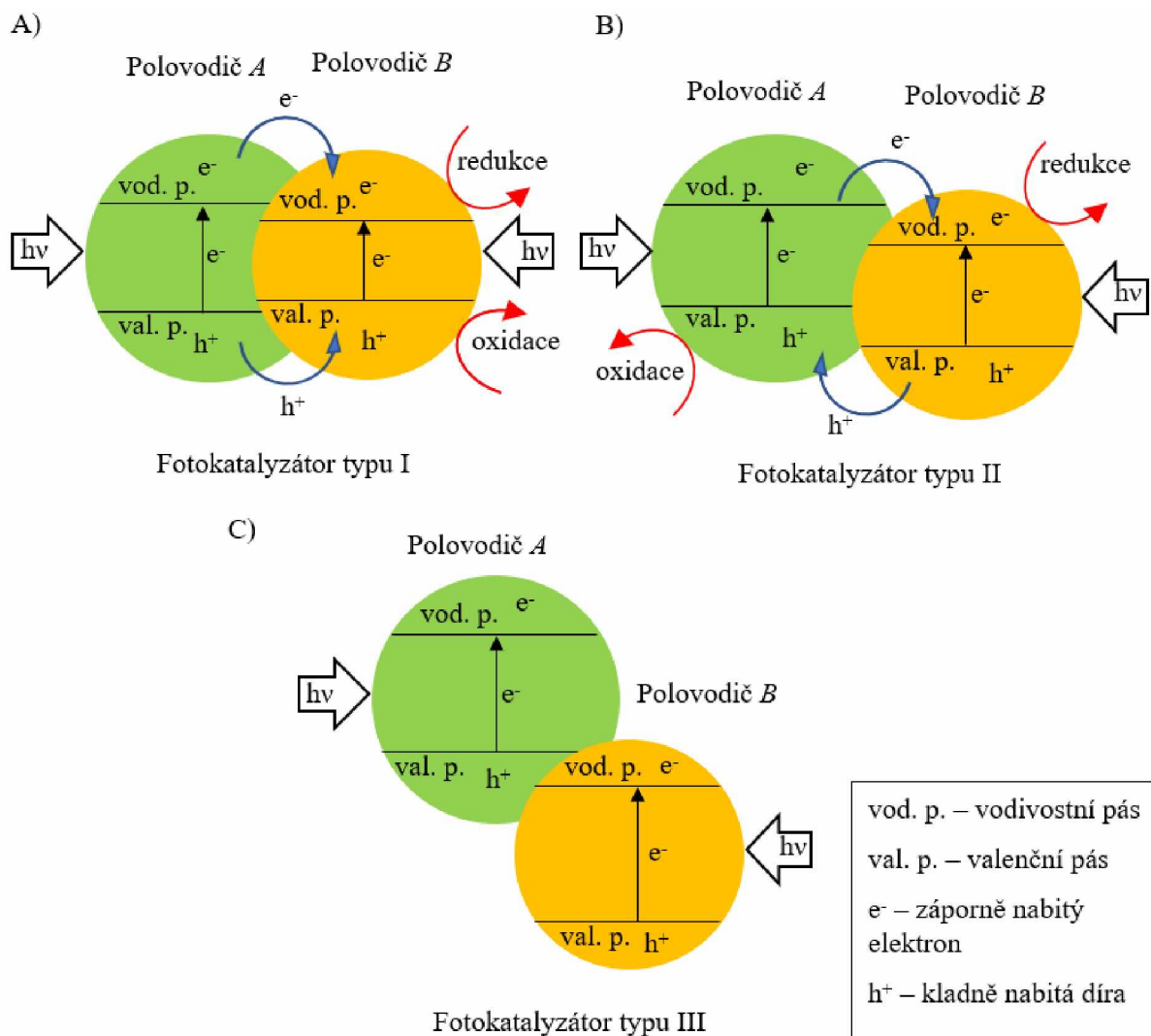
Heteropřechod typu I (Obrázek 2 A)) je konstruován tak, že valenční pás polovodiče *A* je níže než valenční pás polovodiče *B* a vodivostní pás polovodiče *A* je výše než vodivostní pás polovodiče *B*. Po expozici záření na tento materiál dojde k migraci excitovaných elektronů do vodivostního pásu polovodiče *B* a k migraci volných děr do valenčního pásu polovodiče *B*, kvůli čemuž probíhá oxidace i redukce na polovodiči *B*. Protože se elektrony a díry akumulují na stejném polovodiči, není v tomto případě separace elektronů a děr efektivní, a navíc redoxní reakce probíhají na polovodiči s nižším redoxním potenciálem, což snižuje redoxní schopnost materiálu. Příkladem materiálu s heteropřechodem typu I je spojení černého fosforu s telluridem molybdeničitým P(černý)-MoTe₂ [24].

U heteropřechodu typu II (Obrázek 2 B)) je valenční a vodivostní pás polovodiče *A* výše v porovnání s polovodičem *B*. Po expozici záření dochází k akumulaci elektronů ve vodivostním pásu polovodiče *B* a díry se akumulují ve valenčním pásu polovodiče *A*. Výsledkem je, že oxidační reakce probíhají na polovodiči *A* a redukční reakce probíhají na polovodiči *B*. Zároveň je dosaženo vysokého stupně separace párů elektron-díra. Obecně je fotokatalyzátor s heteropřechodem typu II schopen efektivní separace volných elektronů a děr, rychlého transportu hmoty a je schopen adsorbovat excitační záření v širokém intervalu vlnových délek. Nevýhodou materiálů tohoto typu však je, že i jako u materiálů

s heteropřechodem typu I jsou sníženy redoxní schopnosti těchto materiálů, protože oxidační reakce probíhají na polovodiči s nižším oxidačním potenciálem a redukční reakce probíhají na polovodiči s nižším redukčním potenciálem. Příkladem materiálu s heteropřechodem typu II je $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ nebo spojení anatasové a brookitové fáze TiO_2 [7].

Stavba heteropřechodu typu III (Obrázek 2 C)) je obdobná jako u heteropřechodu typu II. Valenční i vodivostní pásy polovodiče *B* jsou níže než valenční a vodivostní pásy polovodiče *A*. Na druhou stranu vzdálenost mezi valenčním pásem polovodiče *A* a polovodiče *B* a vzdálenost mezi vodivostním pásem polovodiče *A* a polovodičem *B* jsou natolik velké, že nedochází k migraci elektronů a děr mezi polovodiči a nedochází tak ani k nutné separaci elektronů a děr [7]. Příkladem materiálu s heteropřechodem typu III je spojení černého fosforu se sulfidem rheničitým P(černý)- ReS_2 [24].

Protože k účinné separaci elektronů a děr dochází pouze u materiálů s heteropřechodem typu II, jsou při dalším studiu pro potřeby fotokatalýzy využívány právě materiály tohoto typu. Kromě dostatečné separace elektronů a děr jsou materiály s heteropřechodem typu II schopny absorbovat záření z širokého intervalu vlnových délek. Heterostrukturální fotokatalyzátor nemusí být vždy tvořen pouze dvěma odlišnými polovodiči (CdS/ZnO , $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ a další). K vytvoření heteropřechodu může dojít i při spojení dvou fází stejného materiálu, jako je tomu v případě tzv. TiO_2 P25, který obsahuje anatasovou i rutilovou fázi TiO_2 [7]. V současné době neexistuje žádné jednotné dělení heterostrukturálních fotokatalyzátorů. V principu však je možné tyto materiály rozdělit do těchto skupin: *p-n* heteropřechod, *n-n* heteropřechod, Z-schéma a spojení polovodiče s uhlíkovým materiálem [7, 25, 29].



Obrázek 2: Schéma fotokatalyzátoru typu I A), fotokatalyzátoru typu II B) a fotokatalyzátoru typu III C) [7].

Heterostrukturální fotokatalyzátor typu Z-schéma je vždy tvořen dvěma odlišnými polovodiči. V závislosti na nosiči náboje, který se vyskytuje v materiálu se Z-schéma dále dělí na tři typy: konvenční Z-schéma, all-solid-state a přímé Z-schéma. Speciálně v případě přímého Z-schématu je docíleno vyšší absorpce záření, dokonalejší separace excitovaný elektronů a volných děr a silnějšího redoxního potenciálu, díky čemuž mají fotokatalyzátory s tímto typem heteropřechodu vyšší fotokatalytickou aktivitu [7, 30, 31]. Příkladem heterostrukturálních fotokatalyzátorů toho typu je Si/TiO₂ či ZnFe₂O₄/TiO₂ [25].

Spojení polovodiče a uhlíkové materiálu představuje další typ materiálů v rámci heterostrukturálních fotokatalyzátorů. Tyto materiály jsou schopny zlepšovat separaci volných elektronů a děr v materiálu a zároveň dokážou potlačovat jejich rekombinaci [25]. Jedná

se především o spojení polovodiče s uhlíkovými nanotrubicemi, spojení s grafenem (jednovrstevnatý útvar složený z uhlíkových atomů uspořádaných do hexagonů) nebo jinými typy uhlíkových materiálů [7, 25, 29]. Konkrétním příkladem může být $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$, tedy spojení grafitického nitridu uhlíku ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) s TiO_2 [25].

Tato diplomová práce je zaměřena na heterostrukturní fotokatalyzátory s $p\text{-}n$ a $n\text{-}n$ heteropřechody.

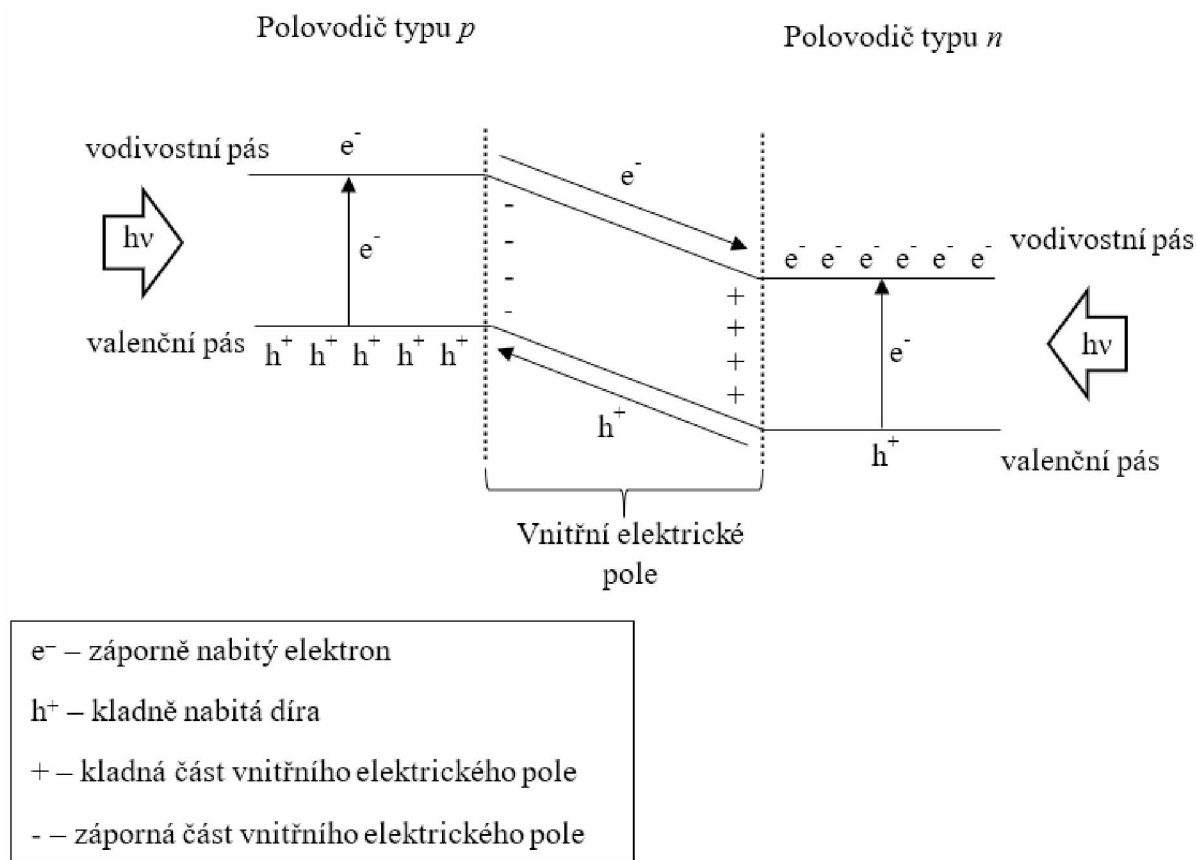
1.2.1. Fotokatalyzátory s $n\text{-}n$ heteropřechodem

$n\text{-}n$ heteropřechod představuje spojení dvou polovodičů typu n (hlavními nositeli náboje jsou volné elektrony [32]) a patří do skupiny fotokatalyzátorů typu II [26]. I když fotokatalyzátory tohoto typu vykazují dobrou separaci elektronů a děr, stále mají negativní vlastnosti, které omezují jejich praktické využití. Mezi tyto vlastnosti patří například migrace elektronů a děr. Tato je z fyzikálního hlediska velice omezená, a to kvůli elektrostatickým odpudivým silám mezi stejně nabitými částicemi. Tato vlastnost snižuje redoxní potenciál materiálů tohoto typu [7]. I přes tyto problémy jsou však fotokatalyzátory s $n\text{-}n$ heteropřechodem často studovanými materiály. Příkladem takového materiálu je ZnO-TiO_2 [25], CdS-ZnWO_4 [26], $\text{CdS-Bi}_2\text{S}_3$ [26].

1.2.2. Fotokatalyzátory s $p\text{-}n$ heteropřechodem

Fotokatalyzátory s $p\text{-}n$ heteropřechodem (Obrázek 3) představují spojení polovodiče typu n a polovodiče typu p (hlavními nosiči náboje jsou prázdné díry [32]). Při expozici záření přecházejí elektrony z polovodiče typu n , v blízkosti $p\text{-}n$ rozhraní, do polovodiče typu p a zanechávají po sobě v polovodiči typu n kladně nabitě díry. Současně s tím dochází k migraci kladně nabitých děr, v blízkosti $p\text{-}n$ rozhraní, z polovodiče typu p do polovodiče typu n a zanechávají po sobě v polovodiči typu p záporně nabitě elektrony. Toto se děje až do té doby, dokud se neustanoví rovnováha. Výsledkem tohoto děje je vznik vnitřního elektrického pole, které urychluje separaci nábojů, díky čemuž dochází ke zvýšení fotokatalytické aktivity. Při expozici záření s energií srovnatelnou nebo vyšší, než jsou šíře pásů zakázaných energií obou polovodičů v materiálu dojde ke vzniku párů elektron-díra. Elektrony a díry jsou následně rychle separovány díky vnitřnímu elektrickému poli, které se nachází na rozhraní p a n polovodiče. Elektrony jsou transportovány do vodivostního pásu polovodiče typu n a díry jsou transportovány do valenčního pásu polovodiče typu n . Mezi výhody fotokatalyzátorů s $p\text{-}n$ heteropřechodem patří zejména efektivnější separace elektronů a děr oproti fotokatalyzátorům

s *n-n* heteropřechodem, rychlý transport těchto nabitých částic v materiálu a jejich delší životnost [7, 29]. Příklady materiálů s *p-n* heteropřechodem: GaP-TiO₂, Cu₂O-TiO₂ [25].



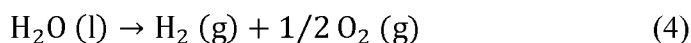
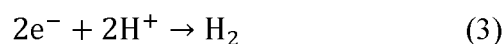
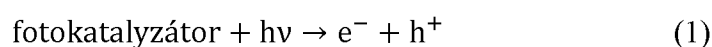
Obrázek 3: Schéma fotokatalyzátoru s *p-n* heteropřechodem [29].

1.3. Water splitting reakce v přítomnosti alkoholu

Uspokojení stále rostoucí poptávky po množství energie a zároveň redukcí fosilních paliv využívaných k jejímu získávání je jednou z největších výzev 21. století. Pro tento účel se tzv. water splitting (rozklad vody) reakce jeví jako velice atraktivní, neboť využívá přírodní a obnovitelné zdroje, jimiž jsou voda a sluneční záření [33]. V současné době je však tento proces v praxi nepoužitelný. UV záření, které má dostatek energie na excitaci elektronů ve fotokatalyzátoru, je ve slunečním záření zastoupeno v asi pěti procentech [14]. Proces by tak byl za použití slunečního záření neefektivní a v případě použití samotného UV záření ekonomicky nevýhodný. Proto se výzkum v oblasti water splitting zaměřuje na nalezení fotokatalyzátoru, který bude levný, stabilní vůči záření a bude aktivní i při slunečním záření,

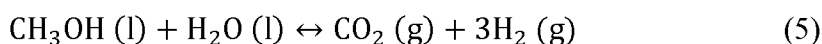
tzn. že jeho šíře pásu zakázaných energií bude tak nízká (ideálně v intervalu 1,23 – 3 eV [34]), aby energie fotonů ze slunečního záření stačila na excitaci elektronů ve fotokatalyzátoru [33].

Fotokatalytický rozklad vody probíhá ve třech krocích. V prvním kroku (Rovnice 1) dojde vlivem excitačního záření k uvolnění elektronů (e^-) a děr (h^+), které se účastní následujících dvou reakčních kroků. Kladně nabitě volné díry reagují s molekulami vody za vzniku kyslíku a vodíkových protonů, jedná se tedy o oxidaci molekul vody (Rovnice 2). V dalším kroku (Rovnice 3) dochází k redukci protonu vzniklého ve druhém kroku záporně nabitým elektronem za vzniku jedné molekuly vodíku. Rovnice 4 znázorňuje úhrnnou reakci rozkladu vody za vzniku vodíku a kyslíku. Celý tento proces je znázorněn v následujícím schéma [13]:



Z termodynamického hlediska je však úhrnná water splitting reakce (Rovnice 4) neuskutečnitelná, protože její standardní Gibbsova volná energie ΔG° je přibližně 237 kJ/mol [33, 34, 35] a fotony excitačního záření by museli mít energii alespoň 1,23 eV. Tato energie je pak označována jako rozkladná energie nebo „splitting“ energie [35].

V případě použití tzv. sacrificial reagents dochází ke zvýšení aktivity katalyzátoru vlivem usnadnění přenosu elektronů a současně dochází k potlačení rekombinace elektronů a děr [18, 34, 36]. Mezi tato činidla patří například alkoholy [34, 35, 37, 38]. V případě primárních jednosytných alkoholů jejich aktivita klesá s rostoucí délkou řetězce [38]¹, to souvisí s tím, že pro řetězce s vyšším počtem uhlíků je třeba více energie na rozštěpení vazeb uhlík-uhlík [39]. Z tohoto důvodu je velmi často využíván methanol, jehož rozkladná energie je pouze 0,7 eV [35]. Úhrnná reakce (Rovnice 5) rozkladu methanolu je ve tvaru [35]:



Standardní Gibbsova volná energie této reakce je $\Delta G^\circ = 16,1$ kJ/mol [35, 37]. S methanolem, jako sacrificial reagentem, je dosahováno lepších výsledků, tj. vyšších výtěžků vodíku, ve fotokatalytických testech, než například s ethanolem [40, 41]. Proto je i přes svoji toxicitu

¹ V rámci této citace bylo čerpáno ze stran 45 až 48.

velmi často využívaný a upřednostňovaný, než například ethanol [6, 35, 37], jehož rozkladná energie je 0,76 eV [42].

S přidavkem alkoholu do vody však vzniká několik problémů. Water splitting reakce se změnila na redoxní reakci vody a alkoholu a nejedná se už o rozklad samotné vody. Produktem rozkladu alkoholu pak je CO₂, čímž se tento proces stává více zatěžující pro životní prostředí [43].

Na výtěžek water splitting reakce, tedy na množství vzniklého vodíku má vliv typ a množství použitého fotokatalyzátoru a typ a koncentrace sacrificial reagents (s rostoucí koncentrací sacrificial reagents roste produkce vodíku, ale pouze do určité koncentrace, s dalším zvyšováním koncentrace sacrificial reagents produkce vodíku klesá [8]) [40, 44], pH, teplota reakční směsi, tlak, velikost částic fotokatalyzátorů a uspořádání chemického reaktoru [4, 8].

1.4. Způsoby příprav heterostrukturních fotokatalyzátorů

Na aktivitu fotokatalyzátorů mají vliv fyzikální vlastnosti jako je krystalická struktura, velikost částic, velikost specifického povrchu a hustota povrchových hydroxylových skupin. Volbou vhodného způsobu syntézy fotokatalyzátoru lze tyto parametry ovlivnit. Mezi nejvýznamnější metody příprav heterostrukturních fotokatalyzátorů patří mechanické míšení, sol-gel metoda, impregnační metoda, precipitace a koprecipitace, hydrotermální a solvotermální metody [45, 46]. V následujících kapitolách jsou tyto metody podrobněji rozepsány.

1.4.1. Mechanické míšení

Mechanickým míšením se rozumí smísení již hotových polovodičů tvořících výsledný heteropřechod s použitím mechanické síly například v kulovém mlýně. Vstupní suroviny se v případě použití kulového mlýnu smísí s mlecími tělesy. Následně je proveden proces mletí, pro dosažení požadované homogenizace. Metoda je velice jednoduchá, ale vzniklý materiál vykazuje širokou distribuci velikostí částic [46, 47].

1.4.2. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda je široce používanou metodou pro syntézu nanomateriálů na bázi oxidů, nitridů, karbidů atd. kovů. Tato metoda umožňuje připravit materiály s vysokým specifickým povrchem, vysokou čistotou a homogenitou. Jako prekurzory jsou používány anorganické soli kovů (chloridy, sírany a dusičnany) nebo organické soli kovů (alkoxidy, acetylacetonáty a karboxyláty). Prvními kroky celého procesu jsou hydrolýza a následná kondenzace za vzniku homogenní směsi nazývané sol (obecně koloidní suspenze prekurzoru kovu, vody, alkoholu). Dalším krokem je polykondenzace solu za vzniku gelu (obecně třídímenzionální zesíťovaná struktura s kov-oxo-kov nebo kov-hydroxy-kov vazbami). Gel je viskózní koloidní systém

tvořený pevnou fází a rozpouštědlem. Následuje odstranění rozpouštědla sušením a kalcinace kdy dochází k odstranění povrchových hydroxy skupin. Morfologie (velikost a tvar částic) vzniklých nanočástic závisí na koncentraci prekurzoru, pH, typu rozpouštědla, teplotě při reakcích [48].

1.4.3. Impregnační metoda

Další metodou použitelnou pro přípravu heterostrukturních fotokatalyzátorů je impregnační metoda, kdy dochází ke kontaktu matrice s materiálem (prekurzorem), který se impregnuje na povrch matrice. Impregnaci materiálů je možné provádět tzv. mokrou cestou, kdy dochází ke kontaktu matrice s prekurzorem v rozpouštědle. Pevná fáze je následně z roztoku separována a zbylé rozpouštědlo je odstraněno sušením. Druhý možný způsob této metody je provedení pouze s malým množstvím rozpouštědla, kdy dochází pouze k zaplnění pórů materiálu rozpouštědlem a metoda je tak nazývána „suchá“ impregnace. Rovněž v tomto případě je přebytečné rozpouštědlo odstraněno sušením. V obou případech jsou materiály následně kalcinovány. Mezi faktory, které ovlivňují vlastnosti výsledného materiálu, patří především koncentrace prekurzorů a reakční teplota, která ovlivňuje rozpustnost prekurzorů v rozpouštědlech a viskozitu rozpouštědla [49].

1.4.4. Precipitační a koprecipitační metoda

Precipitace je hojně využívaná metoda pro přípravu fotokatalyzátorů a je využitelná i pro přípravu heterostrukturních fotokatalyzátorů. Zjednodušeně se jedná o vysrážení pevné fáze z roztoku. Celý proces precipitace se skládá z následujících kroků: a) rozpuštění prekurzoru ve vhodném rozpouštědle pro získání homogenní směsi, b) samotná precipitace, tedy vysrážení, čehož je dosaženo změnou pH roztoku nebo rozpustností prekurzoru, c) filtrace a d) sušení [49]. O koprecipitaci se jedná v případě srážení dvou a více různých kovových iontů [50].

Precipitace není kontrolovatelný proces, proto není možné získat částice s přesně definovanými rozměry. Mezi výhody precipitace patří vysoká homogenita produktu, jednoduchost provedení metody bez nutnosti speciálního vybavení a nízké náklady na provedení [49]. Vlastnosti materiálů připravených precipitací, jako je velikost částic, krystalinita či složení závisí především na pH, použitém precipitačním činidlem, rozpouštědle, teplotě a složení směsi [51].

1.4.5. Hydrotermální a solvotermální metody

Hydrotermální syntéza představuje další možnost, jak syntetizovat krystalické nanomateriály. Syntéza probíhá v autoklávu za vysokého tlaku a při teplotách v rozmezí 100 až 250 °C. Rozdíl mezi hydrotermální a solvotermální syntézou je ten, že při hydrotermální syntéze je jako

rozpouštědlo prekurzorů používána voda a v případě solvotermálních syntéz jsou používány organická rozpouštědla [52, 53]. Při hydrotermálních a solvotermálních syntézách je možné ovlivňovat velikost vznikajících částic, povrchové vlastnosti a krystalické fáze, a to především reakční teplotou a tlakem, složením reakční směsi, použitým rozpouštědlem, reakční dobou případně i samotným typem reaktoru [54].

1.5. Studované materiály

V rámci diplomové práce jsou studovány tyto materiály: GaP-TiO₂, GaN-TiO₂, Ta₃N₅-TiO₂, ZnO-TiO₂. Pozornost je zaměřena především na možné způsoby příprav a studium fyzikálních a fotokatalytických vlastností těchto materiálů. Materiály na bázi GaP, GaN a Ta₃N₅ jsou na Katedře fyzikální chemie v rámci skupiny Heterogenní katalýzy připravovány poprvé, proto je pozornost zaměřena i na možné způsoby syntéz těchto materiálů, aby byly nalezeny vhodné metody pro další studium.

1.5.1. GaP-TiO₂

GaP je materiál s širší páso zakázaných energií o hodnotě 2,26 eV [55] a zároveň se jedná o polovodič typu *p* [55, 56]. Díky spojení s TiO₂ (polovodič typu *n* [25]) vznikne fotokatalyzátor typu II a typu *p-n*, který představuje vhodné řešení pro zlepšení separace volných elektronů a děr. Kromě relativně nízké hodnoty širě pásu zakázaných energií má GaP lepší transport nosičů náboje, než například některé polovodičové oxidy [55].

GaP-TiO₂ v současné době patří mezi méně studované materiály. Naprostá většina publikací, popisující syntézu materiálu GaP-TiO₂ využívá toxické prekurzory a speciální aparatury.

V běžné laboratoři byla popsána syntéza GaP-TiO₂ materiálu následujícími způsoby. GaP-TiO₂ materiál lze snadno připravit mechanickým smísením komerčně dostupných GaP a TiO₂ materiálů [47]. Další možnou přípravou GaP-TiO₂ materiálu je sol-gel metoda. Zde byla popsána syntéza galiem a dusíkem dopovaného TiO₂ [57] a syntéza vytvářející GaP reakcí GaCl₃ s Na₃P [58]. Další možná metoda je založena na hydrolýze močoviny, kde je jako prekurzor Ga použit Ga(NO₃)₃ [59] a pro vznik GaP použita reakce GaCl₃ s Na₃P [58].

1.5.2. GaN-TiO₂

GaN je dalším materiálem použitelným pro fotokatalytické potřeby. Jedná se o stabilní materiál s podobnou širší páso zakázaných energií (3,4 eV [60]) jako TiO₂ (3,2 eV pro anatasovou formu [16]). Rekombinace volných elektronů a děr je však v tomto materiálu významná, a proto není možné použití tohoto materiálu samostatně. V případě spojení s TiO₂ se jedná o fotokatalyzátor typu II a o spojení dvou polovodičů typu *n* [27, 61].

GaN-TiO₂ stejně jako GaP-TiO₂ není v současné době příliš využívaným materiálem ve fotokatalytických testech. Proto ani v tomto případě není mnoho publikací popisující přípravu toho materiálu. Nicméně samotný GaN je využíván poměrně hojně a je proto více metod na jeho přípravu. Může tak být provedena syntéza GaN a TiO₂ separovaně, a to například pomocí sol-gel metody [6] nebo [62] (metody popsané v citacích [6] a [62] slouží pro přípravu čistého TiO₂). Následně pak může pomocí mechanického smísení již hotových materiálů být vytvořen heteropřechod mezi oběma materiály.

V literatuře byla popsána syntéza GaN-ZnO, a to nitridací směsi Ga₂O₃ a ZnO amoniakem [60]. Stejný postup [60] by tak bylo možné aplikovat i pro syntézu GaN-TiO₂ materiálu, přičemž by došlo k nitridaci směsi Ga₂O₃ a TiO₂ amoniakem.

Dále uvedené metody slouží pouze pro syntézu GaN, který by byl následně mechanicky smísen s TiO₂. GaN lze syntetizovat sol-gel metodou a jako prekurzor GaN může být použit Ga₂O₃ [63] nebo Ga(NO₃)₃ [64]. GaN lze připravit i slovo termální syntézou vycházející z acetonátu gália [65], případně z Ga₂Cl₄ [66].

1.5.3. Ta₃N₅-TiO₂

Ta₃N₅ je zajímavým materiálem pro potřeby fotokatalýzy. Jeho širší pásu zakázaných energií je 2,1 eV [67]. Nicméně jeho fotokatalytická aktivita je snižována významnou rekombinací elektronů a děr [67]. Jedná se polovodič typu *n* [28].

Podobně jako v případě GaP-TiO₂ a GaN-TiO₂ ani Ta₃N₅-TiO₂ není v současné době často studovaným materiálem. V publikacích je však často řešena syntéza Ta₃N₅. Možným řešením tak je samostatná syntéza Ta₃N₅ a následné míšení s TiO₂, které může být realizováno mechanickým smísením nebo hydrotermální syntézou [67].

Ta₃N₅ je možné připravit nitridací Ta₂O₅ amoniakem [28, 68, 69] nebo KTaO₃ [70]. Jednotlivé postupy se liší teplotou a dobou kalcinace a průtokem amoniaku. Další možnou metodou je reakce TaCl₅ s močovinou a následnou nitridací amoniakem [71].

1.5.4. ZnO-TiO₂

Spojení ZnO a TiO₂ a jejich využití ve fotokatalytických reakcích je velice atraktivní díky jejich vlastnostem. Oba materiály jsou levné, nezatežující životní prostředí, jsou chemicky a tepelně stabilní a mají podobné širší pásu zakázaných energií: ZnO 3,4 eV [72] a anatasová forma TiO₂ 3,2 eV [16]. Z uvedeného plyne, že se příliš neliší požadavky na minimální energii excitačního

záření [73]. Materiál ZnO-TiO₂ je fotokatalyzátor typu II. Jedná se o spojení dvou polovodičů typu *n* [25, 72, 74].

V případě ZnO-TiO₂ existuje větší množství publikací zabývajících se jejich přípravou.

ZnO-TiO₂ lze syntetizovat sol-gel metodou, kde je jako prekurzor TiO₂ využíván butoxid titaničitý [73, 75, 76, 77] a jako prekurzor pro ZnO je využíván dihydrát octanu zinečnatého [73, 76] nebo hexahydrát dusičnanu zinečnatého [75]. Rovněž se v jednotlivých studiích liší i podmínky reakce, jako je například rychlost a doba míchání i podmínky kalcinace. Další možný způsob přípravy je impregnace zinečnatých solí na TiO₂ [78, 79]. Při impregnačních metodách lze použít komerčně dostupný TiO₂ [78] nebo je možné syntetizovat matici TiO₂ i jiným způsobem, než běžně využívanou sol-gel metodou [79]. A jako prekurzor pro ZnO je při impregnačních technikách využíván dihydrát octanu zinečnatého [78] nebo hexahydrát dusičnanu zinečnatého [79]. ZnO-TiO₂ je také možné připravit metodou homogenní hydrolyzy, kde je jako prekurzor TiO₂ použit butoxid titaničitý a jako prekurzor ZnO je použit octan zinečnatý [80].

1.5.5. Souhrnné informace k uvedeným materiálům

V Tabulce 2 jsou přehledně uvedeny hodnoty šíří pásů zakázaných energií studovaných materiálů a minimální hodnoty vlnových délek záření potřebné pro excitaci elektronů v polovodičích. Hodnotu minimální vlnové délky záření lze získat z rovnice [81]:

$$\lambda_{min} = \frac{1240}{E_{bg}}$$

, kde λ_{min} je minimální hodnota vlnové délky záření potřebná pro excitaci elektronů a E_{bg} je hodnota šíře pásu zakázaných energií [81]. Nejnižší hodnotu šíře pásu zakázaných energií má Ta₃N₅ (2,1 eV [67]) a pro excitaci elektronů z jeho valenčního pásu postačuje záření o vlnové délce 590,5 nm. Následuje GaP s 2,26 eV [55], čemuž odpovídá 548,7 nm. Dále rutilová forma TiO₂ (3,0 eV [17]; 413,3 nm) a anatasová forma TiO₂ (3,2 eV [16]; 387,5 nm). Nejširší pás zakázaných energií ze studovaných materiálů mají srovnatelně GaN [60] a ZnO [72]. Hodnota šíře pásu zakázaných energií v obou případech dosahuje 3,4 eV [60, 72]. Pro excitaci elektronů v těchto materiálech je nutné záření o vlnové délce maximálně 364,7 nm.

Tabulka 2: Hodnoty optických vlastností studovaných materiálů.

Materiál	Šíře pásu zakázaných energií (eV)	Minimální vlnová délka záření potřebná k excitaci elektronů (nm)
TiO ₂	3,2 (anatasová forma) [16]	387,5 (anatasová forma)
	3,0 (rutilová forma) [17]	413,3 (rutilová forma)
GaP	2,26 [55]	548,7
GaN	3,4 [60]	364,7
Ta ₃ N ₅	2,1 [67]	590,5
ZnO	3,4 [72]	364,7

1.5.6. Studium fotokatalytické aktivity studovaných fotokatalyzátorů

Fotokatalyzátory na bázi GaP byly dle informací získaných v publikacích studovány na rozkladu oxidu uhličitého [47], rozkladu vodného roztoku methanolu [57], rozkladu methylenové modři [59], případně v rozkladu vodného roztoku jodidu draselného [56].

V případě materiálů na bázi GaN byla fotokatalytická aktivita publikována v rámci rozkladu barviva Oranž II [82], rozkladu vodného roztoku methanolu [83, 84] a rozkladu barviva Methylenová modř [85, 86, 87].

Fotokatalytická aktivita materiálů na bázi Ta₃N₅ byla publikována v rozkladu vodných roztoků léčiv [67], rozkladu barviva Rhodamin B [68], rozkladu vodného roztoku AgNO₃ [28], rozkladu vodného roztoku methanolu [69, 70, 88] a rozkladu methylenové modři [71].

Fotokatalytická aktivita materiálů ZnO-TiO₂ byla publikována v rámci rozkladu methylenové modři [73], rozkladu vodného roztoku methanolu [75], rozkladu methylenové oranži [76, 77, 80] a rozkladu vodného roztoku Rhodaminu B [78].

1.6. Techniky sloužící k charakterizaci materiálů

V rámci výzkumu efektivity fotokatalyzátorů je vždy potřeba zaměřit pozornost na studium jejich optických, strukturních, elektrických a texturních vlastností. K tomuto účelu je zásadní volba vhodných charakterizačních technik. V rámci této diplomové práce byly využity difusně reflexní UV/VIS spektroskopie, rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, fyzikální adsorpce dusíku a fotoproudá spektroskopie. Principy těchto technik jsou uvedeny v rámci této kapitoly. Všechny výše uvedené techniky byly zvoleny na základě publikací zabývajících se touto problematikou, tak aby výsledky získané v rámci této diplomové práce byly porovnatelné s dostatečným množstvím dat.

1.6.1. Difuzně reflexní UV/VIS spektroskopie

Difuzně reflexní UV/VIS (primární záření je z oblasti ultrafialové (UV) a viditelné (VIS)) spektroskopie (DRS) je hojně využívaná technika sloužící pro popis optických a elektronových vlastností fotokatalyzátorů. DRS udává informace o přechodu elektronů mezi různými orbitály v materiálu. Při absorpci záření polovodičným materiálem dochází k excitaci elektronů z valenčního pásu a následně dochází k jejich přechodu do pásu vodivostního, což je doprovázeno zvýšením absorpce při dané vlnové délce. Důležitým parametrem popisujícím elektronové vlastnosti fotokatalyzátorů je šíře pásu zakázaných energií (rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem). Pro zjištění hodnoty E_{bg} je využívána tzv. Kubelka-Munk funkce:

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

, kde $F(R_{\infty})$ je Kubelka-Munk funkce, R_{∞} je absolutní reflektance (poměr reflektance vzorku a standardu) [89, 90].

Tento model platí pouze v případě, že velikost částic je srovnatelná nebo menší než vlnová délka dopadajícího záření a také v případě, kdy tloušťka vrstvy materiálu nemá vliv na hodnotu reflektance [91].

Pro zjištění hodnoty E_{bg} (eV) je využívána závislost dle Tauc, kdy se vynáší $[\alpha hv]^n$ proti hv , kde α je absorpční koeficient, u něhož se předpokládá shoda s hodnotou $F(R_{\infty})$, h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{Hz}^{-1}$ [92]), ν je frekvence záření (s^{-1}) a n je konstanta nabývající různých hodnot podle typu přechodu elektronů přes pás zakázaných energií, pro nepřímý přechod nabývá hodnoty $\frac{1}{2}$ a pro přímý nabývá hodnoty 2 [89].

Při určení hodnoty E_{bg} se předpokládá, že absorpční koeficient může být vyjádřen rovnicí [89, 91]:

$$[\alpha h\nu]^n = B(h\nu - E_{bg})$$

, kde B je konstanta, někdy nazývaná jako konstanta proporcionality a její hodnota nezávisí na energii záření [89, 91, 93, 94, 95].

Hodnota šíře pásu zakázaných energií je odečtena tak, že je provedena extrapolace lineární části křivky závislosti $[\alpha h\nu]^{1/2}$ na $h\nu$ a samotná hodnota E_{bg} je získána odečtením hodnoty průniku extrapolační přímky s osou x pro $y = 0$ [89].

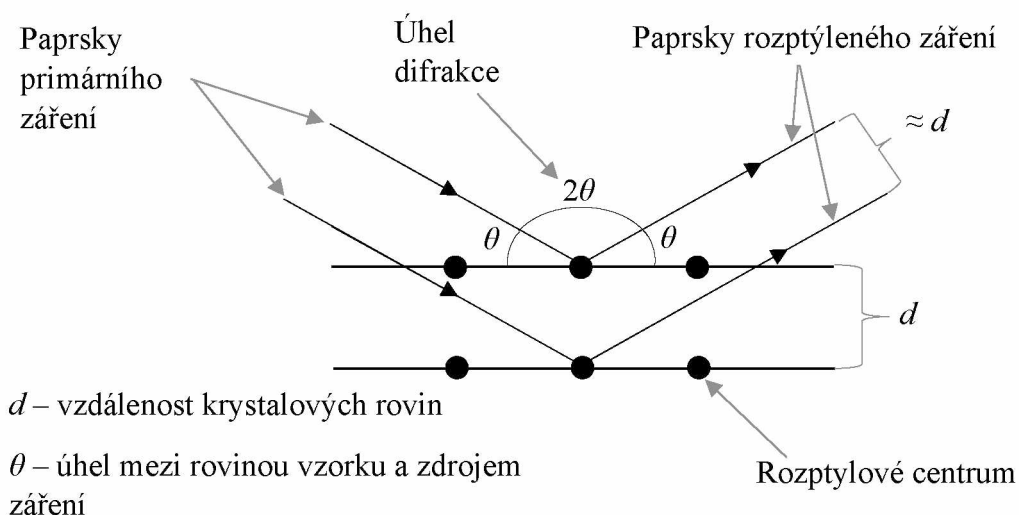
1.6.2. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je nedestruktivní technika sloužící k charakterizaci krystalických materiálů, konkrétně k získání informací o struktuře, textuře (orientace krystalů), obsahu fází, velikosti částic, krystalinitě (míra uspořádanosti krystalů) a obsahu defektů v mřížce. Po ozáření materiálu svazkem monochromatického rentgenova záření, dojde k interakci záření s elektrony v materiálu a následnému rozptylu záření, který závisí jak na krystalické struktuře materiálu, tak i na vlnové délce primárního záření. XRD difrakční linie jsou výsledkem interference tohoto rozptýleného záření. Intenzita, poloha a tvar jednotlivých difrakčních linií jsou charakteristické pro jednotlivé atomy [96, 97, 98, 99].

K rozptylu primárního záření dochází na tzv. rozptylových centrech, která leží na mřížce materiálu. Rozptyl rentgenova záření (Obrázek 4) je popisován pomocí Braggova zákona, který je ve tvaru [98]:

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

, kde d je vzdálenost krystalových rovin, θ je úhel mezi rovinou vzorku a paprskem dopadajícího záření, tzv. Braggův úhel, λ je vlnová délka záření a n je řád difrakce. 2θ (Obrázek 4) je úhel mezi primárním a rozptýleným zářením a nazývá se úhel difrakce (rozptylu) [98].



Obrázek 4: Princip XRD [98].

Velikost krystalitu je dána vztahem [97, 98]:

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

, kde D je velikost krystalitu (průměr částic), κ je Scherrerova konstanta, jejíž hodnota závisí na tvaru částic [97, 100] (pro kulové částice nabývá hodnoty 0,9 [97, 98, 100]), λ je vlnová délka primárního záření, β je hodnota výšky difrakční linie v jeho polovině v radiánech a θ je úhel mezi rovinou vzorku a paprskem dopadajícího záření [97, 98].

Pro kvantifikaci fází ve studovaném materiálu se nejčastěji používá tzv. Rietveldova metoda. Po identifikaci fází je možné vypočítat hmotnostní zlomky přítomných fází. Výpočet je proveden dle následujícího vztahu [101]:

$$w_p = \frac{S_p \cdot Z \cdot M \cdot V}{\sum_{i=1}^n (S_i \cdot Z \cdot M \cdot V)}$$

, kde w_p je hmotnostní zlomek dané fáze, S je Rietveldův faktor, Z je počet jednotek dané fáze na jednotku buňky, M je molární hmotnost fáze a V je objem buňky [101].

1.6.3. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je založena na interakci monochromatického záření s molekulami vzorku, na nichž dochází k rozptylu tohoto záření. Při interakci primárního záření s molekulami dojde k rozptylu záření, převážná část tohoto rozptýleného záření má stejnou frekvenci jako primární záření (Rayleighův rozptyl). Zbylá část záření podléhá tzv. Ramanovu rozptylu, kdy frekvence rozptýleného záření je odlišná od frekvence primárního záření. Ramanův rozptyl je dvojího druhu, pokud je frekvence primárního záření vyšší než frekvence rozptýleného záření, jedná se o tzv. Stokesovy linie. V případě, kdy je frekvence primárního záření menší, než je frekvence rozptýleného záření, jedná se o tzv. anti-Stokesovy linie. Rozdíl frekvencí primárního a rozptýleného záření se nazývá Ramanův posun a nezávisí na vlnové délce primárního záření, na rozdíl od Ramanova rozptylu, který na hodnotě vlnové délky primárního záření závisí [102]. Při Ramanově posunu může dojít k posunu k nižším hodnotám vlnočtů (červený posun) i k vyšším hodnotám vlnočtů (modrý posun). Červený posun je způsoben rostoucí velikostí krystalitu a klesajícím počtem kyslíkových vakancí. Modrý posun je způsoben klesající velikostí krystalitu a rostoucím počtem kyslíkových vakancí [103].

Nezbytnou podmínkou vzniku Ramanova spektra je, aby při interakci záření se vzorkem došlo ke změně rotačních a vibračních stavů molekul a tím pádem i ke změně rozložení náboje v molekulách. Rozptýlené záření se měří kolmo na zdroj záření. Jedná se o nedestruktivní metodu používanou pro kvalitativní analýzu a v případě kvantitativní analýzy pouze pro poměrové zastoupení jednotlivých fází [102].

1.6.4. Fyzikální adsorpce dusíku

Studium morfologických parametrů materiálů, jako je specifický povrch, objem pórů a jejich distribuce podle velikosti, dává zpětnou vazbu o připravených katalyzátorech a jejich modifikaci. Na základě znalosti morfologických parametrů je možné porovnávat chování katalyzátorů během reakce. Pro studium morfologických parametrů materiálů je nejvíce využívanou metodou adsorpce dusíku při teplotě jeho bodu varu (77 K) a s následným vyhodnocením pomocí metody vyvinuté Brunauerem, Emmetem a Tellerem, tzv. BET metody [104].

Důležitým krokem je určení adsorpční izotermy, která vyjadřuje množství naadsorbovaného dusíku v závislosti na relativním tlaku p/p_0 . Tvar získané izotermy závisí na strukturních vlastnostech studovaného materiálu a s ohledem na IUPAC klasifikaci existuje celkem šest typů izoterem, ale pouze čtyři jsou využívány při charakterizaci materiálů [104].

BET metoda je založena na Langmuirově popisu adsorpce, tzn. že všechna adsorpční místa na povrchu materiálu jsou si rovna a dochází k jejich náhodnému obsazování molekulami adsorbentu. Adsorbované molekuly se nijak navzájem neovlivňují, pravděpodobnost obsazování adsorpčních center je všude stejná. Na rozdíl od Langmirovy teorie probíhá adsorpce i do vyšších vrstev, naadsorbované molekuly jsou zároveň adsorpčním místem pro další molekuly a adsorpce do vyšších vrstev probíhá dříve, než je vytvořena celistvá monovrstva [105]. BET izoterma je popisována následující rovnicí [104, 106, 107]:

$$n_{ads} = n_a \cdot \frac{C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0}\right]}$$

, kde n_{ads} vyjadřuje množství adsorbované látky, n_a je množství látky, které se může adsorbovat do monovrstvy, C vyjadřuje míru interakce mezi adsorbátem a adsorbentem a p/p_0 je relativní tlak [104, 107]. Rovnice je použitelná pouze pro látky, které neobsahují mikropóry a v intervalu relativních tlaků 0,05 – 0,35 [104].

Ze znalosti hodnoty n_a , která vyjadřuje maximální možný počet naadsorbovaných molekul v monovrstvě, lze vypočítat specifický povrch materiálu S_{BET} [107, 108]:

$$S_{BET} = N_A \cdot \sigma \cdot n_a$$

, kde N_A je Avogadrova konstanta ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [109]), σ je velikost plochy jedné naadsorbované molekuly (pro N_2 je využívána hodnota $0,162 \text{ nm}^2$ [108]) [107, 108].

1.6.5. Fotoproudá spektroskopie

Fotoproudá spektroskopie je nedestruktivní, citlivá technika sloužící ke studiu elektronových vlastností materiálů. Při absorpci záření pevnou látkou může dojít k excitaci elektronů a současně s tím dochází ke vzniku volných děr a tento jev současně umožňuje generovat tzv. fotoproudý (elektrický proud uvnitř fotocitlivého materiálu [110]). Fotoproudá spektroskopie je založena na měření elektrické odezvy na záření o dané vlnové délce. V případě kovů dochází k rekombinaci volných elektronů a děr rychle a jejich kvantová účinnost (poměr počtu excitovaných elektronů a počtu fotonů excitačního záření [111]) je proto malá. U polovodičů probíhá rekombinace volných elektronů a děr výrazně pomaleji, a to kvůli pásu zakázaných energií. Elektrony při excitaci přecházejí do vodivostního pásu, kde se mohou účastnit redukčních procesů. Vzniklé volné díry mohou migrovat k povrchu materiálů, kde se mohou účastnit oxidačních reakcí, a právě tento děj umožňuje vznik fotoproudu [112]. Pomocí této

metody je možné sledovat transport nábojů mezi komponentami heterostrukturálních fotokatalyzátorů a rychlost rekombinace elektronů a děr [113, 114, 115].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Seznam použitých chemikálií

V Tabulce 3 jsou uvedeny chemikálie, které byly použity při přípravě studovaných materiálů a při fotokatalytických testech rozkladu vodného roztoku methanolu.

2.2. Příprava studovaných materiálů

Studované heterostrukturní fotokatalyzátory byly připraveny o koncentracích 1 a 5 hm. % GaP, GaN nebo ZnO v celkové hmotnosti daného materiálu ve spojení s TiO₂. GaP-TiO₂ materiály byly rovněž připraveny impregnací komerčního GaP na TiO₂ (připravený sol-gel metodou) za použití ethanolu jako rozpouštědla (disperzního prostředí). Tyto materiály byly připraveny v koncentrační řadě 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10 hm. % GaP v GaP-TiO₂.

Z důvodu velkého množství vzorků připravených různými postupy byl pro jednodušší zápisy a lepší orientaci v připravených materiálech vytvořen jednoduchý systém značení těchto materiálů. Vždy je nejprve uvedeno chemické složení daného materiálu například TiO₂ (daný vzorek obsahuje pouze TiO₂) nebo 1% GaP-TiO₂ (daný vzorek teoreticky obsahuje 99 hm. % TiO₂ a 1 hm. % GaP) a následně je v závorce uveden ve zkratce způsob přípravy: *KM* (komerční materiál, v případě TiO₂ se jedná o TiO₂ Reagent Plus), *SG* (materiál byl připraven sol-gel metodou (Kapitola 2.2.1)), *MS* (materiál byl připraven mechanickým míšením komerčních materiálů), *ImpKM* (materiál byl připraven impregnací komerčního GaP nebo GaN na komerční TiO₂), *ImpSG* (materiál byl připraven impregnací komerčního GaP nebo GaN na TiO₂ připravený sol-gel metodou), *ImpSG-EtOH* (takto jsou značeny materiály GaP-TiO₂ připravené impregnací na TiO₂ (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (EtOH)), *SG-GaP(s)* (materiál byl připraven přidáním komerčního GaP ve směsi s absolutním ethanolem v průběhu syntézy TiO₂ sol-gel metodou (Kapitola 2.2.2)), *SG_Wang* (materiál byl připraven sol-gel metodou dle postupu převzatého od Wang a kolektiv (kol.) [76] Kapitola 2.2.4, jedná se o materiály ZnO-TiO₂), *Prec* (materiál byl připraven precipitační metodou, jedná se o materiály připravené dle postupu převzatého od Teruel a kol. [116] Kapitola 2.2.4. Finální označení vzorku může tedy vypadat takto: „1% GaP-TiO₂ (*ImpSG*)“ (tento materiál obsahuje teoreticky 1 hm. % GaP a 99 hm. % TiO₂ a byl připraven impregnací komerčního GaP na TiO₂, který byl připraven sol-gel metodou.

Tabulka 3: Seznam použitých chemikálií.

Název látky	Chemický vzorec	Číslo CAS	Čistota	Výrobce
Argon	Ar	7440-37-1	5.0	Linde
Butoxid titaničitý	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	5593-70-4	97 %	SIGMA
Cyklohexan	C ₆ H ₁₂	110-82-7	p.a.	Lach-Ner
Dusičnan gallitý hydrát	Ga(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	69365-72-6	99,9 %	SIGMA
Dusičnan zinečnatý hexahydrát	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	10196-18-6	p.a.	PENTA
Ethanol absolutní	C ₂ H ₆ O	64-17-5	p.a.	PENTA
Ethoxid titaničitý	C ₈ H ₂₀ O ₄ Ti	3087-36-3	technická kvalita	SIGMA
Fosfid gallitý	GaP	12063-98-8	99,99 %	SIGMA
Glycerin bezvodý	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5	p.a.	Lach-Ner
Chlorid zinečnatý bezvodý	ZnCl ₂	7646-85-7	p.a.	PENTA
Isopropoxid titaničitý	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	546-68-9	97 %	SIGMA
Kyselina chlorovodíková	HCl	7647-01-0	p.a.	PENTA
Methanol	CH ₄ O	67-56-1	p.a.	Lach-Ner
Močovina	CH ₄ N ₂ O	57-13-6	99 %	Lach-Ner
Nitrid gallitý	GaN	25617-97-4	99,9 %	SIGMA
Oxid titaničitý (Reagent Plus®)	TiO ₂	13463-67-7	≥ 99 %	SIGMA
Octan zinečnatý dihydrát	C ₄ H ₆ O ₄ Zn · 2H ₂ O	5970-45-6	p.a.	PENTA
TMEDA	C ₆ H ₁₆ N ₂	110-18-9	99 %	SIGMA
Triton™ X-114	(C ₂ H ₄ O) _n C ₁₄ H ₂₂ O , n = 7 nebo 8	9036-19-5	laboratorní čistota	SIGMA

V Tabulce 3 jsou uvedeny pouze zkrácené názvy společností, celé obchodní názvy společností jsou následující: Linde Gas a.s. (Linde), SIGMA-ALDRICH spol. s r.o. (SIGMA), Ing. Petr Švec – PENTA (PENTA), Lach-Ner, s.r.o (Lach-Ner).

2.2.1. Čistý TiO₂ (SG)

TiO₂ byl syntetizován sol-gel metodou [6].

30 ml cyklohexanu bylo smíseno s 13,5 ml přípravku Triton™ X-114 a 0,915 ml destilované vody. Tento roztok byl míchán (250 otáček/min) po dobu patnácti minut při laboratorní teplotě v kádince o objemu 400 ml. Následně bylo přidáno 15 ml isopropoxidu titaničitého a vzniklá směs byla po patnáctiminutovém míchání za stejných podmínek rozlita na Petriho misky, kde byl tento vzniklý sol ponechán při laboratorní teplotě sušen po dobu čtyřiceti osmi hodin a vzniklý gel byl kalcinován, granulován a síťován, podrobněji je tento postup rozepsán v Kapitole 2.2.5.

2.2.2. GaP-TiO₂

Pro přípravu materiálů GaP-TiO₂ byly použity následující metody: mechanické míšení komerčního GaP a TiO₂, impregnace komerčního GaP na komerčního TiO₂ (Reagent Plus®) a na TiO₂ připraveného sol-gel metodou a sol-gel metoda, při které byl takto syntetizován TiO₂ a krystalický GaP byl přidán do směsi během této syntézy.

Mechanické míšení:

Potřebné množství komerčního GaP a komerčního TiO₂ (Tabulka 4), bylo míseno v třecí misce pomocí tloučku po dobu dvaceti minut. Vzniklá směs byla kalcinována, granulována a síťována (Kapitola 2.2.5). Takto byly připraveny materiály s označením (MS), tj. 1% GaP-TiO₂ (MS) a 5% GaP-TiO₂ (MS).

Tabulka 4: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaP-TiO₂ mechanickým míšením.

Látka	Množství dané látky pro vytvoření materiálu GaP-TiO ₂ o určité koncentraci GaP	
	1 %	5 %
GaP	0,05 g	0,25 g
TiO ₂ (komerční (KM))	4,95 g	4,75 g

Impregnační metoda:

Impregnace byly realizovány v kádinkách o objemu 250 ml a ve vodní lázni v rozpouštědle (voda nebo ethanol). Impregnace komerčního GaP na komerční TiO₂ nebo na TiO₂ připravený sol-gel metodou (použité částice o průměru menší než 0,16 mm), byly realizovány ve vodě (50 ml) při teplotě 70 °C a tato směs byla míchána po dobu dvou a půl hodin. Vzniklá směs byla filtrována přes Büchnerovu nálevku, filtrát byl následně sušen při 70 °C po dobu dvanácti hodin a následovala kalcinace, granulace a síťování (Kapitola 2.2.5). Takto byly připraveny materiály s označením (*ImpKM*) a (*ImpSG*), tj. 1% GaP-TiO₂ (*ImpKM*), 5% GaP-TiO₂ (*ImpKM*) a 1% GaP-TiO₂ (*ImpSG*), 5% GaP-TiO₂ (*ImpSG*). Impregnace v ethanolu (EtOH) byly realizovány při 50 °C v kádince zakryté hodinovým sklem, pro minimalizaci odpařování ethanolu a se zachováním ostatních podmínek procesu, takto byly připraveny materiály GaP-TiO₂ (impregnace komerčního GaP na TiO₂ připravený sol-gel metodou) o koncentracích 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10 hm. % GaP v GaP-TiO₂. Takto byly připraveny materiály s označením (*ImpSG-EtOH*), tj. 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10% GaP-TiO₂ (*ImpSG-EtOH*). Navážky pro přípravu všech materiálů připravených touto metodou jsou uvedeny v Tabulce 5.

Tabulka 5: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaP-TiO₂ impregnační metodou.

Látka	Množství dané látky pro vytvoření materiálu GaP-TiO ₂ o určité koncentraci GaP					
	0,5 %	1 %	3 %	5 %	7 %	10 %
GaP	0,025 g	0,05 g	0,15 g	0,25 g	0,35 g	0,5 g
TiO ₂ (komerční/připravený sol-gel metodou (<i>SG</i>))	4,975 g	4,95 g	4,85 g	4,75 g	4,65 g	4,5 g

Sol-gel metoda:

40 ml cyklohexanu bylo smíseno s 18 ml přípravku TritonTM X-114 a 1,22 ml destilované vody (roztok A). Tento roztok byl míchán (250 otáček/min) po dobu patnácti minut při laboratorní teplotě v kádince o objemu 400 ml. Zároveň bylo vedle tohoto míseno po dobu patnácti minut požadované množství komerčního GaP (0,069 g pro vytvoření materiálu s 1 hm. % GaP a 0,358 g pro vytvoření materiálu s 5 hm. % GaP) s 1,6 ml absolutního (bezvodém) ethanolu

(roztok B). Poté byl roztok B přidán do roztoku A a do této vzniklé směsi bylo po patnáctiminutovém míchání (250 otáček/min) přidáno 20 ml isopropoxidu titaničitého a vzniklá směs byla po patnáctiminutovém míchání za stejných podmínek, jako roztok A, rozlita na Petriho misky, kde byl tento vzniklý sol sušen při laboratorní teplotě po dobu dvaceti čtyř hodin a vzniklý gel byl kalcinován, granulován a síťován (Kapitola 2.2.5). Takto byly připraveny materiály s označením (*SG-Ga(s)*), tj. 1% GaP-TiO₂ (*SG-Ga(s)*) a 5% GaP-TiO₂ (*SG-Ga(s)*).

2.2.3. GaN-TiO₂

Mechanické míšení:

Množství komerčního GaN a komerčního TiO₂ potřebné k vytvoření materiálu s 1 a 5 hm. % GaN, bylo míseno v třecí misce pomocí tloučku po dobu dvaceti minut. Vzniklá směs byla kalcinována, granulována a síťována (Kapitola 2.2.5). Potřebné navážky výchozích surovin jsou uvedeny v Tabulce 6. Takto byly připraveny materiály s označením (*MS*), tj. 1% GaN-TiO₂ (*MS*) a 5% GaN-TiO₂ (*MS*).

Tabulka 6: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaN-TiO₂ mechanickým míšením.

Látka	Množství dané látky pro vytvoření materiálu GaN-TiO ₂ o určité koncentraci GaN	
	1 %	5 %
GaN	0,05 g	0,25 g
TiO ₂ (komerční (<i>KM</i>))	4,95 g	4,75 g

Impregnační metoda:

Impregnace byly realizovány v kádinkách o objemu 250 ml a ve vodní lázni. Impregnace komerčního GaN na komerční TiO₂ nebo na TiO₂ připravený sol-gel metodou (použité částice o průměru menší než 0,16 mm), byly realizovány ve vodě (50 ml) při teplotě 70 °C a tato směs byla míchána po dobu dvou a půl hodin. Vzniklá směs byla filtrována přes Büchnerovu nálevku, filtrát byl následně sušen při 70 °C po dobu dvanácti hodin a následovala kalcinace, granulace a síťování (Kapitola 2.2.5). V Tabulce 7 jsou uvedena potřebná množství výchozích surovin.

Takto byly připraveny materiály s označením (*ImpKM*) a (*ImpSG*), tj. 1% GaN-TiO₂ (*ImpKM*), 5% GaN-TiO₂ (*ImpKM*) a 1% GaN-TiO₂ (*ImpSG*), 5% GaN-TiO₂ (*ImpSG*).

Tabulka 7: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaN-TiO₂ impregnační metodou.

Látka	Množství dané látky pro vytvoření materiálu GaN-TiO ₂ o určité koncentraci GaN	
	1 %	5 %
GaN	0,05 g	0,25 g
TiO ₂ (komerční/připravený sol-gel metodou (<i>SG</i>))	4,95 g	4,75 g

Sol-gel metody:

V případě přípravy sol-gel metod pro přípravu materiálů GaN-TiO₂ bylo zvoleno několik odlišných postupů. Jednotlivé metody se lišily především prekuzory dusíku a podmínkami při reakcích. Jako prekuzor Ga byl shodně u všech provedených metod použit dusičnan gallitý. Provedené metody jsou podrobněji rozepsány níže.

V prvním případě byla zvolena metoda obdobná metodě použité při přípravě GaP-TiO₂ (Kapitola 2.2.2). Pro zanesení atomu dusíku do materiálu byly použity močovina, pyridin nebo TMEDA. 30 ml cyklohexanu bylo smíšeno s 13,5 ml přípravku TritonTM X-114 a 0,915 ml destilované vody. Tento roztok byl míchán (250 otáček/min) po dobu patnácti minut při laboratorní teplotě v kádince o objemu 400 ml. Současně s tím byl připraven roztok 0,214 g dusičnanu gallitého s 1,2 ml absolutního ethanolu (v případě přídatku přípravku TMEDA bylo přidáno 6 ml absolutního ethanolu), vzniklá směs byla míchána patnáct minut a následně byl do této směsi přidán prekuzor dusíku (močovina – 0,015 g, TMEDA – 0,038 ml, pyridin – 0,041 ml), tato směs byla míchána dalších patnáct minut. Obě směsi byly následně smíšeny a míchány dalších patnáct minut. Následně bylo přidáno 15 ml isopropoxidu titaničitého a vzniklá směs byla po patnáctiminutovém míchání za stejných podmínek rozlita na Petriho misky, kde byl tento vzniklý sol ponechán při laboratorní teplotě sušen po dobu čtyřiceti osmi hodin a vzniklý gel byl kalcinován, granulován a síťován (Kapitola 2.2.5). Dle tohoto postupu byly vytvořeny pouze materiály s obsahem 1 hm. % GaN. V případě použití

přípravku TMEDA jako prekurzoru dusíku došlo ke vzniku sraženiny po přidavku této látky do směsi dusičnanu gallitého s ethanolem, proto bylo navýšeno množství absolutního ethanolu na 6 ml oproti ostatním dvěma případům. V tomto množství již nedocházelo ke vzniku sraženiny.

Pro další přípravu materiálů GaN-TiO₂ byl použit postup inspirovaný postupem provedeným XiaoBo a kolektivem [57]. Jako prekurzor dusíku byla v tomto případě použita močovina. Reakce byla prováděna za laboratorní teploty. Potřebné množství dusičnanu gallitého a močoviny bylo rozpuštěno v absolutním ethanolu a vzniklá směs byla míchána patnáct minut (250 otáček/min), po této době bylo do směsi postupně přikapáváno potřebné množství isopropoxidu titaničitého tak, aby se na hladině za neustálého míchání nepřetržitě tvořila pěna. Poté bylo pomocí několika kapek koncentrované HCl upraveno pH na hodnotu 3. Vzniklý sol byl sušen po dobu čtyřiceti osmi hodin na Petriho miskách při laboratorní teplotě a vzniklý gel byl kalcinován, granulován a síťován (Kapitola 2.2.5). Rovněž byl tímto postupem připraven čistý TiO₂ pro následné porovnání materiálů. Příprava čistého TiO₂ se lišila pouze absencí dusičnanu gallitého a močoviny během přípravy. Potřebná množství látek použitých při této přípravě jsou uvedena v Tabulce 8.

Tabulka 8: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů GaN-TiO₂ sol-gel metodou dle XiaoBo a kol.

Látka	Množství dané látky pro vytvoření materiálu GaN-TiO ₂ o určité koncentraci GaN		
	0 % (čistý TiO ₂)	1 %	5 %
Dusičnan gallitý	-	0,153 g	0,764 g
Močovina	-	0,036 g	0,179 g
Ethanol absolutní	45 ml	45 ml	45 ml
Isopropoxid titaničitý	18,5 ml	18,3 ml	17,6 ml

2.2.4. ZnO-TiO₂

Sol-gel metody:

První sol-gel metoda byla provedena dle postupu publikovaného Wang a kol. [76]. Proces byl prováděn za laboratorní teploty. Roztok A byl připraven smísením potřebného množství butoxidu titaničitého, absolutního ethanolu a 35% HCl, směs byla míchána patnáct minut (250 otáček/min). Roztok B byl připraven smísením potřebného množství dihydrátu octanu zinečnatého, vody a absolutního ethanolu, roztok byl míchán za stejných podmínek jako roztok A. Roztok B byl poté během třicet minut přikapáván do roztoku A za současného míchání (250 otáček/min). Vzniklá směs byla míchána ještě dalších patnáct minut, tato směs byla poté sušena na Petriho miskách za laboratorní teploty po dobu dvaceti čtyř hodin. Vzniklý gel byl následně kalcinován, granulován a síťován (Kapitola 2.2.5). Pro následné porovnání čistých a modifikovaných materiálů byl rovněž připraven čistý TiO₂ touto metodou, postup byl totožný s tím rozdílem, že roztok B tvořila pouze destilovaná voda. Potřebná množství výchozích látek jsou uvedena v Tabulce 9. Takto byly připraveny materiály s označením (*SG_Wang*), tj. TiO₂ (*SG_Wang*), 1% ZnO-TiO₂ (*SG_Wang*) a 5% ZnO-TiO₂ (*SG_Wang*).

Tabulka 9: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů ZnO-TiO₂ sol-gel metodou dle Wang a kol.

Látka	Množství dané látky pro vytvoření materiálu ZnO-TiO ₂ o určité koncentraci ZnO		
	0 % (čistý TiO ₂)	1 %	5 %
Butoxid titaničitý	21,3 ml	21,1 ml	20,3 ml
Ethanol absolutní	61 ml	60,4 ml	58 ml
HCl (35%)	0,477 ml	0,472 ml	0,453 ml
Dihydrát octanu zinečnatého	-	0,135 g	0,674 g
Voda	1,5 ml	1,5 ml	1,5 ml
Ethanol absolutní	-	20 ml	25 ml

Druhá metoda byla realizována dle postupu provedeného Hussein a kol. [75]. Celý proces byl realizován za laboratorní teploty. Butoxid titaničitý (roztok A) a dusičnan zinečnatý (roztok B) byly odděleně rozpuštěny v absolutním ethanolu. Roztok A navíc obsahoval přípravek TritonTM X-114. Oba roztoky byly míchány (250 otáček/min) deset minut a poté byla do roztoku A přidána koncentrovaná HCl (35%) a tento roztok byl míchán dalších deset minut za stejných podmínek. Poté byl roztok B pomalu přikapáván do roztoku A za neustálého míchání (250 otáček/min) a tato směs byla míchána dalších šedesát minut za stejných podmínek. Po této době byl vzniklý sol sušen na Petriho miskách za v sušárně při 80 °C po dobu dvanácti hodin. Touto metodou se však nepodařilo ani při opakování (za přidavku většího množství vody – 10 a 15 ml) připravit materiál gelovité povahy, a proto není této metodě věnováno více pozornosti. Použitá množství výchozích surovin jsou uvedena v Tabulce 10.

Tabulka 10: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů ZnO-TiO₂ sol-gel metodou dle Hussein a kol [75].

Látka	Množství dané látky pro vytvoření materiálu ZnO-TiO ₂ o určité koncentraci ZnO	
	1 %	5 %
Butoxid titaničitý	16,2 ml	16,2 ml
Ethanol absolutní	42 ml	42 ml
Triton TM X-114	7,9 ml	7,9 ml
HCl (35%)	1,8 ml	1,8 ml
Dusičnan zinečnatý	0,089 g	0,466 g
Ethanol absolutní	2,1 ml	10,9 ml
Voda	0,859 ml	0,859 ml

Precipitační metoda:

Materiály ZnO-TiO₂ byly pomocí této metody připraveny dle postupu převzatého od Teruel a kol. [116]. Chlorid zinečnatý ethoxid titaničitý byly smíseny s vodným roztokem močoviny. Tato směs byla intenzivně míchána při teplotě 100 °C po dobu 48 hodin. Reakce byla realizována v trojhrdlé baňce opatřené chladičem, teploměrem a míchadlem a baňka byla umístěna v glycerinové lázni. Po uplynutí doby reakce byla směs po vychladnutí přefiltrována přes Büchnerovu nálevku, filtrát byl následně sušen po dobu dvanácti hodin při teplotě 70 °C. Produkt byl poté kalcinován, granulován a síťován (Kapitola 2.2.5). Pro následné porovnání modifikovaných materiálů s čistými, byl rovněž připraven čistý TiO₂ se stejným postupem bez přídavku chloridu zinečnatého. Navážky použitých surovin jsou uvedeny v Tabulce 11. Takto byly připraveny materiály s označením (*Prec*), tj. TiO₂ (*Prec*), 1% ZnO-TiO₂ (*Prec*) a 5% ZnO-TiO₂ (*Prec*).

Tabulka 11: Navážky výchozích látek pro vytvoření materiálů ZnO-TiO₂ sol-gel metodou dle Teruel a kol.

Látka	Množství dané látky pro vytvoření materiálu ZnO-TiO ₂ o určité koncentraci ZnO		
	0 % (čistý TiO ₂)	1 %	5 %
Chlorid zinečnatý	-	0,181 g	0,907 g
Ethoxid titaničitý	10 ml	10 ml	10 ml
Močovina	33,03 g	33,03 g	33,03 g
Voda	475 ml	475 ml	475 ml

2.2.5. Finální úprava materiálů

Veškeré materiály byly po samotných syntézách kalcinovány v muflové peci při teplotě 450 °C po dobu čtyř hodin s rychlostí ohřevu 5 °C/min. Výsledné materiály byly granulovány (v lisu při tlaku 50 kN po dobu patnácti minut) a prosety na sítích na velikost částic 0,16 – 0,25 mm (tato frakce byla použita pro testy fotokatalytické aktivity) a na částice menší jak 0,16 mm (tato frakce byla použita pro studium fyzikálních vlastností materiálů).

2.3. Charakterizace připravených materiálů

2.3.1. Difuzně reflexní UV/VIS spektroskopie

Difuzně reflexní UV/VIS spektroskopie byla provedena za účelem získání informací o optických vlastnostech (šíře pásů zakázaných energií) měřených materiálů. Měření bylo provedeno na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice pomocí přístroje Cintra 303 od společnosti GBC Scientific Equipment Ltd. (Austrálie). Přístroj byl vybaven integrační koulí, jejíž vnitřní povrch je pokryt vysoce reflexním materiálem (spectralon), díky čemuž je detektor schopen snímat veškeré záření odražené od měřeného vzorku v jednom paprsku. Integrační koule byla vybavena úchyty pro měření standardu a kyvet se vzorky. Jako standard byl při měření používán spectralon (polymer na bázi polytetrafluorethylenu [96, 117]) oproti jemuž byly měřeny připravené materiály. Vzorky byly měřeny v kyvetách dlouhých 5 mm v intervalu vlnových délek excitačního záření 190 až 900 nm, rychlost skenování byla 100 nm/min, skenovací krok činil 1 nm a šířka štěrbinu monochromátoru byla nastavena na 2 nm. Změřené reflektance byly přepočítány pomocí Kubelka-Munk funkce (Kapitola 1.6.1), získané hodnoty byly přepočítány závislostí dle Tauce (Kapitola 1.6.1) pro získání hodnot šíří pásů zakázaných energií. Přepočty dat pomocí Kubelka-Munk funkce a závislostí dle Tauce byly provedeny v programu Origin.

2.3.2. Rentgenová difrakční analýza

XRD analýza byla provedena na Katedře anorganické technologie Univerzity Pardubice v Technologickém pavilónu v Doubravících na přístroji MiniFlex600 vyrobený společností Rigaku (Japonsko). Metoda byla použita ke zjištění obsahu jednotlivých fází ve vzorcích, k čemuž byla použita metoda referenčních intenzitních poměrů, tzv. RIR metoda. Přístroj byl vybaven detektorem D/teX Ultra a databází práškových difrakčních záznamů PDF-2 ICDD. Všechny vzorky byly proměřovány rychlostí 10 °/min s velikostí kroků 0,02 ° a v rozsahu úhlů 2θ 10 – 80 °. Zařízení využívá jako zdroj záření trubici $\text{CuK}\alpha$ s napětím 40 kV a proudem 15 mA, šíře štěrbinu, kterou procházelo primární záření byla 10 nm. Získané signály byly zpracovány v programu PDLX 2 a následně upraveny v programu Origin.

2.3.3. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla použita pro zjištění struktury materiálů, konkrétně ke stanovení obsahu jednotlivých fází. Ramanova spektra připravených materiálů byla proměřena na přístroji Nicolet DXR SmartRaman od společnosti Thermo Fisher Scientific (USA) na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice. Přístroj je vybaven laserovým zdrojem (Nd:YAG) s vlnovou délkou excitačního záření 532 nm. Přístroj umožňuje použít záření s maximálním výkonem

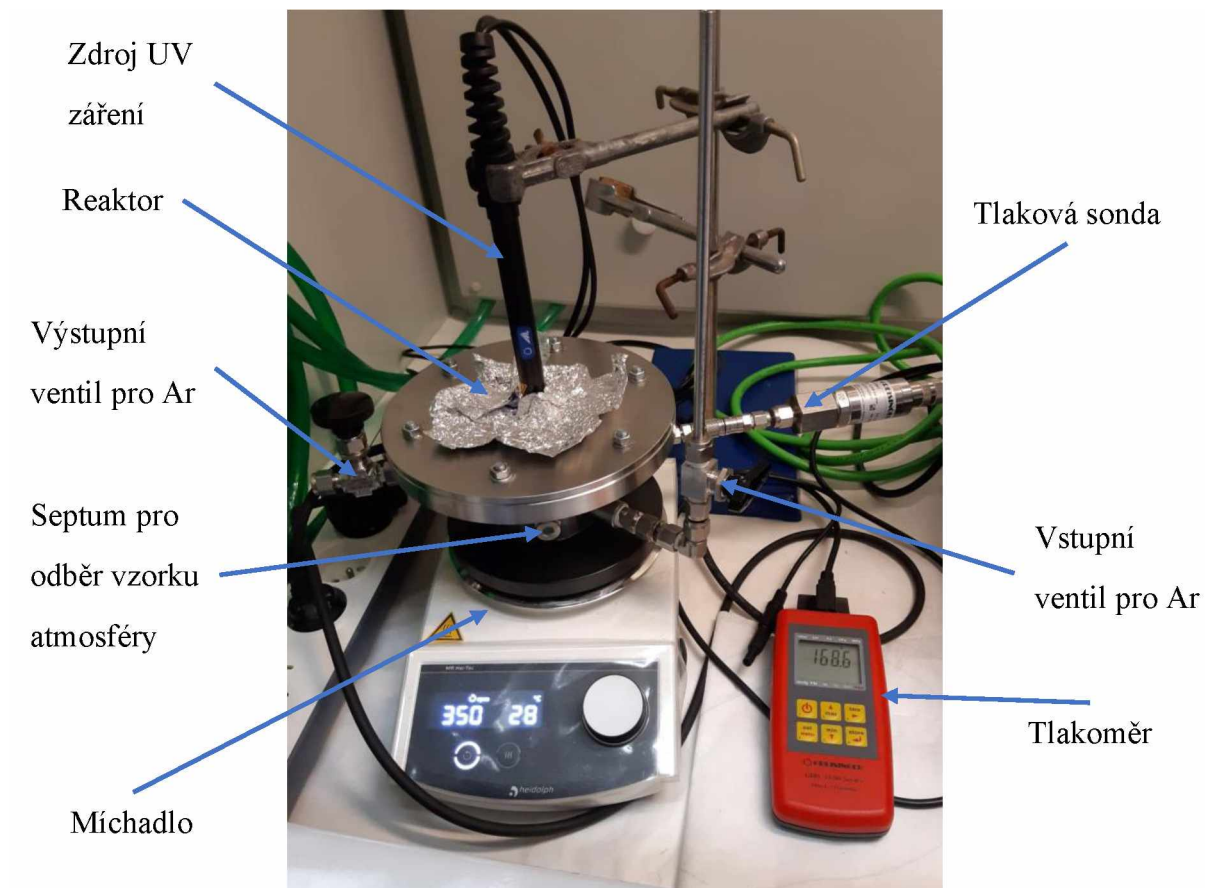
10 mW. Štěrbina propouštějící excitační záření byla široká 25 nebo 50 μm v závislosti na daném vzorku. Získaná spektra byla výsledkem dvou set načtení každého vzorku, záznam spekter byl v rozmezí 55 až 3500 cm^{-1} . Spektra naměřená přístrojem byla nejdříve zpracována pomocí programu Omnic a následně byla upravena v programu Origin.

2.3.4. Fyzikální adsorpce dusíku

Fyzikální adsorpce dusíku byla realizována z důvodu získání informací o velikostech specifických povrchů připravených materiálů. Fyzikální adsorpce dusíku byla měřena na přístroji TriStar III od společnosti Micromeritics (USA) na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice. Odplynění vzorků bylo realizováno při teplotě 150 $^{\circ}\text{C}$ pomocí přístroje Smart VacPrep od společnosti Micromeritics (USA). Samotné měření bylo realizováno při teplotě 77 K (teplota varu dusíku). Velikosti specifických povrchů byly vypočteny pomocí tzv. BET teorie (Kapitola 1.6.4) v rozsahu relativních tlaků 0,05 až 0,3.

2.3.5. Test fotokatalytické aktivity

Stanovení fotokatalytické aktivity bylo realizováno na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice ve vsádkovém reaktoru opatřeném tlakovou sondou, ventily umožňující proplach reaktoru argonem, septum pro odběr vzorku atmosféry reaktoru pomocí Hemiltonovy stříkačky a zdrojem UV záření (LED lampa UV-LED Solo P s optikou paraller beam) o vlnové délce 365 nm. Reaktor je zobrazen na Obrázku 5. Měření bylo prováděno na 100 ml vodného roztoku methanolu (1:1) s 0,1 g testovaného fotokatalyzátorů. Po naplnění reaktoru reakční směsí (vodný roztok methanolu a fotokatalyzátor) byl reaktor uzavřen, bylo zapnuto míchání (350 otáček/min) a před samotným započítáním reakce byl reaktor dvacet minut proplachován argonem pro odstranění veškerého vzduchu. Následně byla započata fotokatalytická reakce zapnutím zdrojem UV záření. Vzorky atmosféry reaktoru byly odebírány celkem pětkrát, tj. po první až páté hodině a ihned byly analyzovány na plynovém chromatografu 7890B GC Systém od společnosti Agilent Technologies (USA) pro zjištění množství vodíku, který vznikl při rozkladu vodného roztoku methanolu vlivem UV záření za přítomnosti fotokatalyzátorů.



Obrázek 5: Reaktor pro testování fotokatalytické aktivity.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci praktické části diplomové práce byla pozornost zaměřena zejména na možnosti a typy syntéz heterostrukturních fotokatalyzátorů, které byly důkladně rozebrány v teoretické části diplomové práce. Konkrétně se jedná o syntézy heterostrukturních fotokatalyzátorů ZnO-TiO₂ a GaN-TiO₂, kde se předpokládá spojení dvou různých polovodičů typu *n*, a syntézy fotokatalyzátorů GaP-TiO₂, kde je předpoklad spojení polovodiče typu *n* a polovodiče typu *p*. V případě každého typu jednotlivých fotokatalyzátorů byly vyzkoušeny a zhodnoceny vždy minimálně tři typy syntéz, které byly již důkladně popsány v experimentální části. Dále byla pozornost zaměřena na charakterizaci strukturních vlastností fotokatalyzátorů pomocí rentgenové difrakční analýzy a Ramanovy spektroskopie a optických vlastností pomocí difuzně reflexní UV/VIS spektroskopie. V případě fotokatalyzátorů GaP-TiO₂ byly tyto charakterizace doplněny o charakterizaci texturních vlastností pomocí adsorpce N₂ a zhodnocení fotokatalytické aktivity při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu.

3.1. ZnO-TiO₂

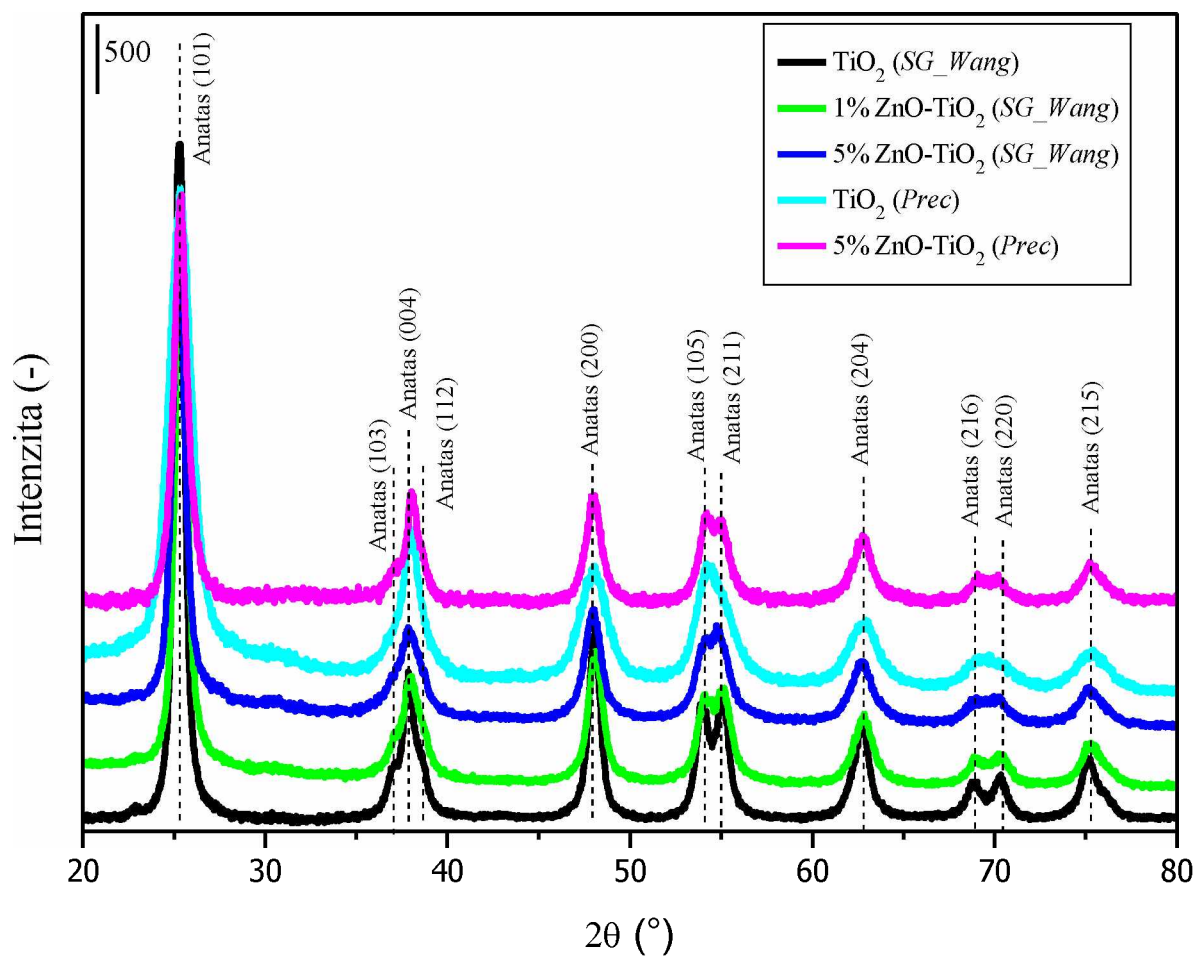
3.1.1. Rentgenová difrakční analýza

Obrázek 6 ukazuje XRD difraktogramy materiálů TiO₂ (*SG_Wang*), 1% ZnO-TiO₂ (*SG_Wang*), 5% ZnO-TiO₂ (*SG_Wang*), TiO₂ (*Prec*) a 5% ZnO-TiO₂ (*Prec*). V difraktogramech těchto materiálů jsou patrné difrakční linie při $2\theta \approx 25,3; 37; 37,9; 38,5; 48,1; 53,9; 55,1; 62,8; 68,8; 70,3; 75,1^\circ$, které jsou charakteristické pro odrazy rovin (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (216), (220) a (215). Z těchto dat je patrné, že v připravených materiálech se nachází TiO₂ v krystalické formě, a to pouze jeho anatasová fáze (PDF-2, 00-064-0863) [103, 118]. Difrakční linie při $2\theta \approx 31,7; 34,3; 36,1; 47,4; 56,5; 62,7; 66,3; 67,9; 69,0; 72,5^\circ$, které jsou charakteristické pro odrazy rovin (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) a (004) dokazující přítomnost ZnO [119] nejsou v difraktogramech patrné, z toho lze usuzovat, že v připravených materiálech je obsažena amorfni fáze ZnO, obsah krystalické fáze ZnO je pod detekční limit XRD, respektive intenzita difrakčních linií ZnO je překryta difrakčními liniemi TiO₂.

Z Tabulky 12 je patrné, že velikosti krystalitu pro TiO₂ (*SG_Wang*) činila 8,7 nm a pro TiO₂ (*Prec*) 4,8 nm. V případě materiálu 1% ZnO-TiO₂ (*SG_Wang*) došlo k zanedbatelnému snížení velikosti krystalitu TiO₂ fáze na 8,4 nm. V případě materiálu 5% ZnO-TiO₂ (*SG_Wang*) došlo ke snížení velikosti krystalitu na hodnotu 6,3 nm, velikost krystalitu ZnO fáze v tomto materiálu

činila 2,45 nm. Na druhou stranu, materiál 5% ZnO-TiO₂ (*Prec*) vykazoval vyšší hodnotu velikosti krystalitu TiO₂ než čistý TiO₂ (*Prec*) a tato hodnota činila 7,9 nm.

Z Tabulky 12 je dále patrné, že mřížkové parametry *a*, *b* a *c* nevykazují u připravených materiálů pro TiO₂ fázi žádnou změnu oproti čistým TiO₂, tj. TiO₂ (*SG_Wang*) a TiO₂ (*Prec*).



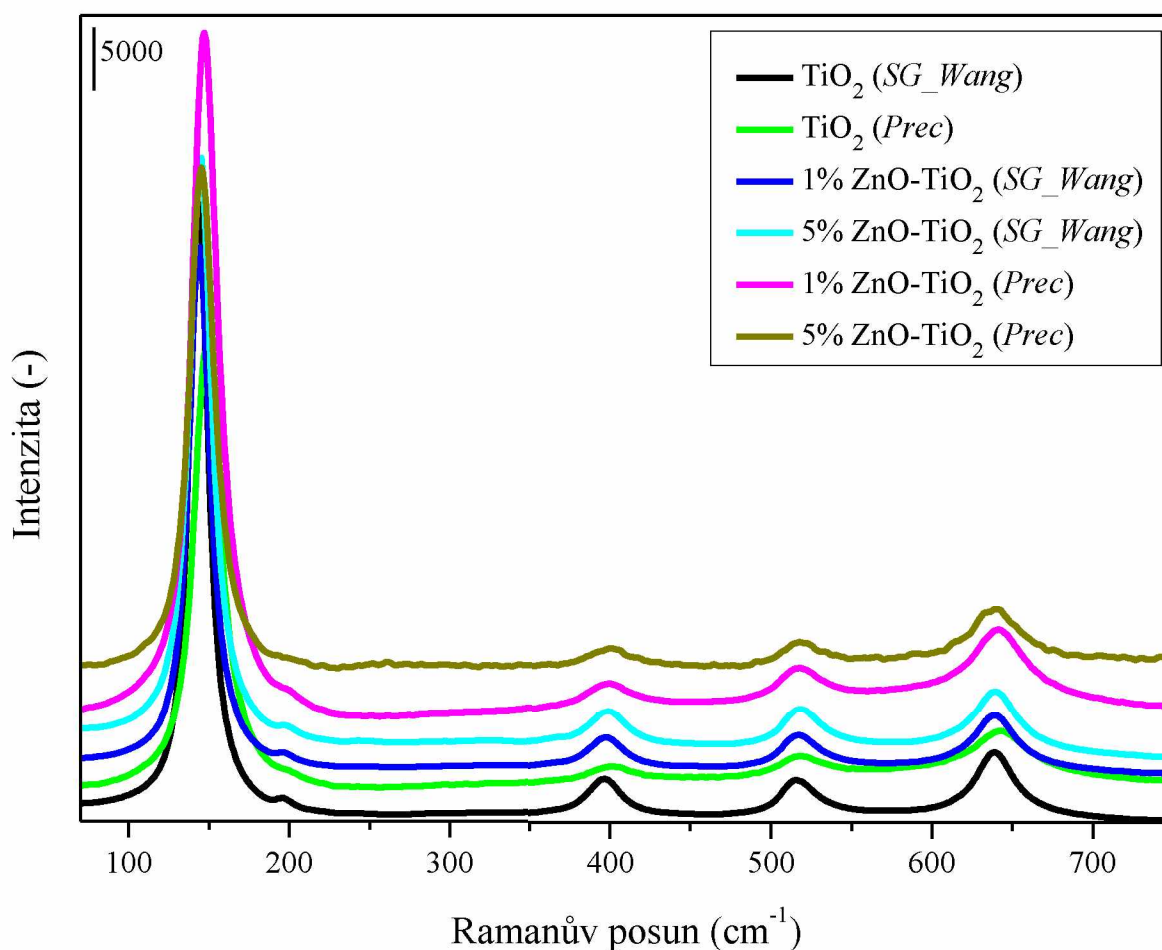
Obrázek 6: XRD difraktogramy ZnO-TiO₂ materiálů připravených sol-gel metodou (*SG_Wang*) a precipitační metodou (*Prec*) a oběma metodami připravených TiO₂.

Tabulka 12: Výsledky XRD analýzy ZnO-TiO₂ materiálů připravených sol-gel metodou (SG_Wang) a precipitační metodou (Prec) a oběma metodami připravených TiO₂.

Materiál	Fáze	Velikost krystalitu (nm)	Mřížkové parametry (Å)			Obsah fáze (%)
			a	b	c	
TiO ₂ (SG_Wang)	TiO ₂	87	3,7857	3,7857	9,5101	100
1% ZnO-TiO ₂ (SG_Wang)	TiO ₂	84	3,7792	3,7792	9,4963	100
	ZnO	-	-	-	-	0
5% ZnO-TiO ₂ (SG_Wang)	TiO ₂	63	3,7921	3,7921	9,4678	91,9
	ZnO	24,5	3,3252	3,3252	5,0926	8,1
TiO ₂ (Prec)	TiO ₂	48	3,7825	3,7825	9,4443	100
5% ZnO-TiO ₂ (Prec)	TiO ₂	79	3,7855	3,7855	9,4571	100
	ZnO	-	-	-	-	0

3.1.2. Ramanova spektroskopie

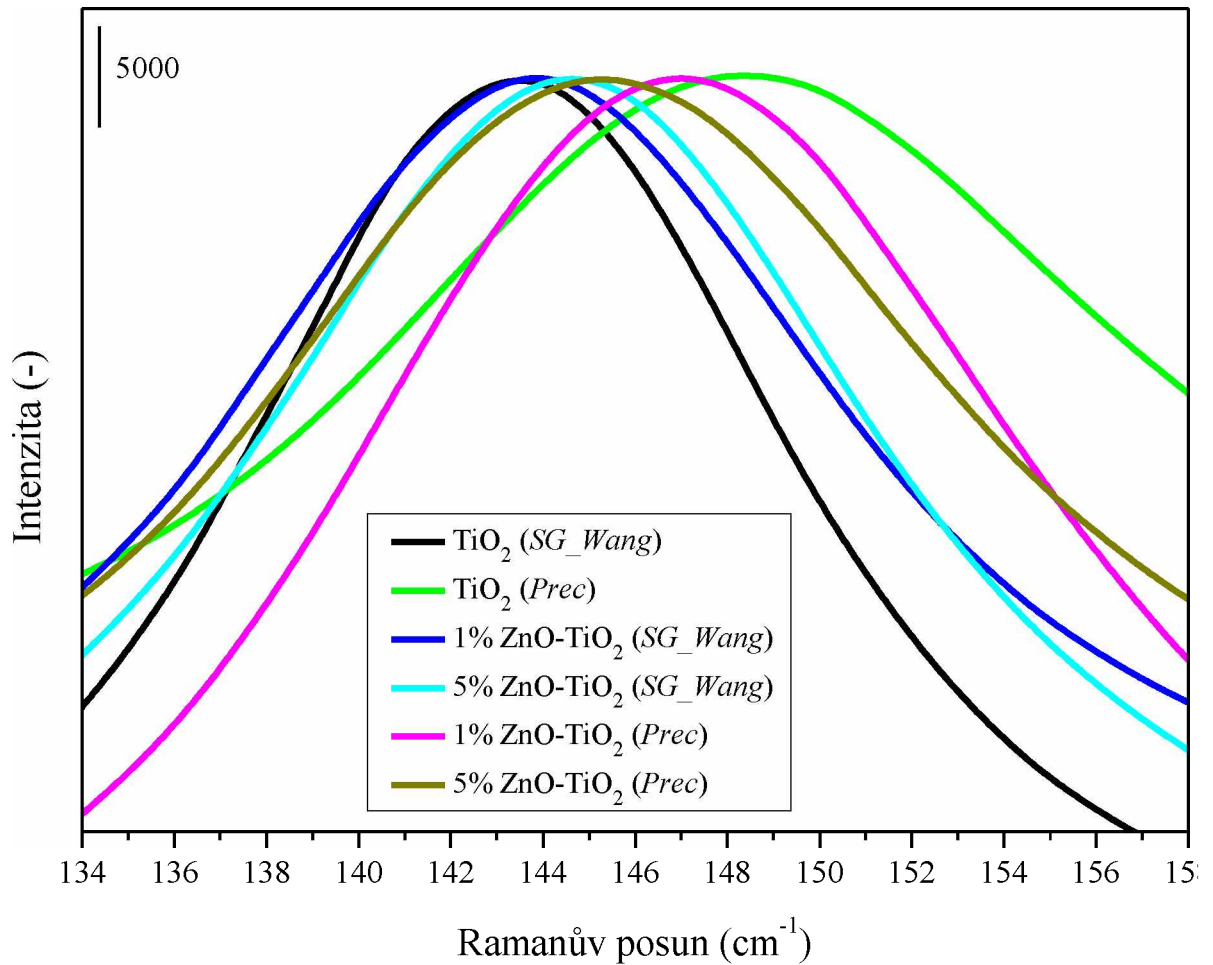
Obrázek 7 ukazuje Ramanova spektra materiálů TiO₂ (SG_Wang), 1% ZnO-TiO₂ (SG_Wang), 5% ZnO-TiO₂ (SG_Wang), TiO₂ (Prec), 1% ZnO-TiO₂ (Prec) a 5% ZnO-TiO₂ (Prec). Je zřejmé, že všechny tyto připravené materiály vykazovaly ve spektrech přítomnost pásů při vlnočtech přibližně 143; 395; 515 a 639 cm⁻¹, které odpovídají anatasové fázi TiO₂ [75]. Přítomnost dvou nejintenzivnějších pásů při vlnočtech přibližně 99 a 438 cm⁻¹ [120], které jsou charakteristické pro ZnO nebyly v naměřených Ramanových spektrech na Obrázku 7 přítomny. To však může souviset s typem použitého laseru, který se využívá pro měření TiO₂. V tomto případě byl použit laser o vlnové délce 532 nm (Kapitola 2.3.3), který v případě měření oxidu zinečnatého nemusí být zcela vhodný. Naměřená spektra ZnO pak mohou být zašuměná a pásy charakteristické pro ZnO nejsou tak intenzivní jako v případě oxidu titaničitého [121]. Pro ZnO by bylo lepší použít laser o nižší vlnové délce, a tedy vyšší energii záření, a to 488 nm [122] či 514 nm [122, 123].



Obrázek 7: Ramanova spektra ZnO-TiO₂ materiálů připravených sol-gel metodou (SG_Wang) a precipitační metodou (Prec) a oběma metodami připravených TiO₂.

Obrázek 8 ukazuje polohu nejintenzivnějších pásů Ramanových spekter připravených materiálů. Je zřejmé, že u materiálů ZnO-TiO₂ s označením (SG_Wang) dochází k posunu polohy maxima nejintenzivnějšího pásu směrem k vyšším vlnovým, tzv. modrý posun (Kapitola 1.6.3) a tento posun je výraznější u materiálu 5% ZnO-TiO₂ (SG_Wang). Tento posun lze vysvětlit snižující se velikostí krystalitu TiO₂ fáze u obou těchto materiálů (výraznější pokles velikosti krystalitu je u materiálu 5% ZnO-TiO₂ (SG_Wang)) oproti TiO₂ (SG_Wang) (Tabulka 12). V principu by změna maxima pásu mohla ještě souviset se změnou kyslíkových vakancí v TiO₂, kdy by se mohlo jednat o zvýšení obsahu kyslíkových vakancí. Nicméně vzhledem ke zřejmé korelaci pozice maxima pásu s velikostí krystalitu je tato skutečnost nepravděpodobná, a tím i dopad na změnu maxima pásu by byl marginální.

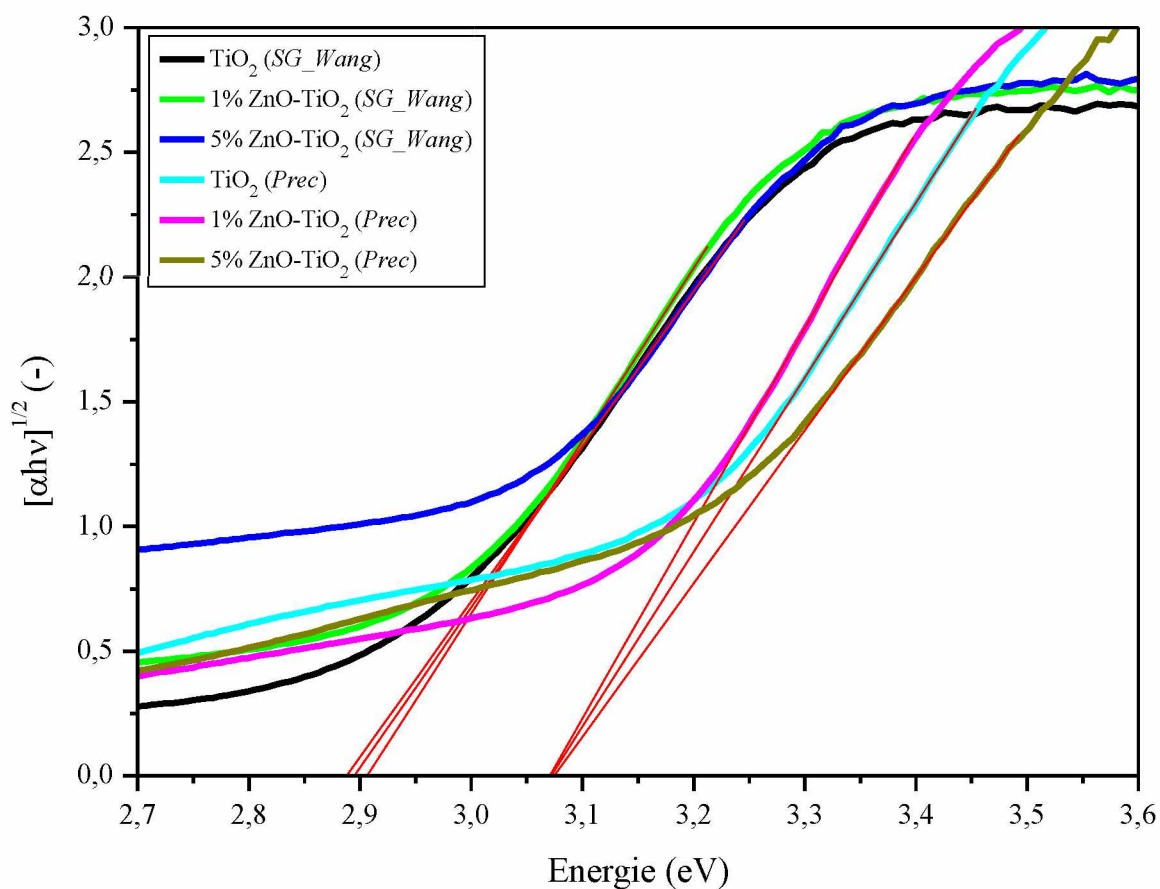
U materiálů ZnO-TiO_2 s označením (*Prec*) dochází naopak k posunu polohy maxima nejintenzivnějšího pásu Ramanova spektra těchto materiálů k nižším hodnotám vlnočtů a výraznější posun je u materiálu 5% ZnO-TiO_2 (*Prec*). To by bylo možné vysvětlit rostoucí velikostí krystalitu u materiálu 5% ZnO-TiO_2 (*Prec*) oproti TiO_2 (*Prec*), avšak výsledky XRD analýzy pro materiál 1% ZnO-TiO_2 (*Prec*) nejsou známy.



Obrázek 8: Pozorování změny polohy nejintenzivnějšího pásu Ramanova spektra ZnO-TiO_2 materiálů připravených sol-gel metodou (*SG_Wang*) a precipitační metodou (*Prec*) a oběma metodami připravených TiO_2 .

3.1.3. Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie

Obrázek 9 ukazuje spektra přepočítaná dle Taucce (Kapitola 1.6.1) pro materiály TiO_2 (*SG_Wang*), 1% ZnO-TiO_2 (*SG_Wang*), 5% ZnO-TiO_2 (*SG_Wang*), TiO_2 (*Prec*), 1% ZnO-TiO_2 (*Prec*) a 5% ZnO-TiO_2 (*Prec*). V Tabulce 13 jsou uvedeny odečtené hodnoty E_{bg} těchto materiálů z Obrázku 9. Materiál TiO_2 (*SG_Wang*) vykazuje stejně jako ZnO-TiO_2 (*SG_Wang*) materiály hodnotu E_{bg} 2,89 – 2,91 eV. Materiál TiO_2 (*Prec*) vykazuje stejně jako ZnO-TiO_2 materiály vycházející z této přípravy mírně vyšší hodnotu E_{bg} , tj. 3,07 eV.



Obrázek 9: Závislost $[\alpha h\nu]^{1/2}$ na energii ZnO-TiO_2 materiálů připravených sol-gel metodou (*SG_Wang*) a precipitační metodou (*Prec*) a oběma metodami připravených TiO_2 .

Tabulka 13: Hodnoty šíří pásů zakázaných energií ZnO-TiO₂ materiálů připravených sol-gel metodou (SG_Wang) a precipitační metodou (Prec) a oběma metodami připravených TiO₂.

Materiál	Šíře pásu zakázaných energií (eV)
TiO ₂ (SG_Wang)	2,90
1% ZnO-TiO ₂ (SG_Wang)	2,91
5% ZnO-TiO ₂ (SG_Wang)	2,89
TiO ₂ (Prec)	3,07
1% ZnO-TiO ₂ (Prec)	3,07
5% ZnO-TiO ₂ (Prec)	3,07

3.1.4. Zhodnocení přípravy ZnO-TiO₂

Závěrem lze konstatovat, že byly nastíněny možnosti syntézy ZnO-TiO₂ materiálů. Ze tří různých příprav, které byly zvoleny, se podařilo připravit materiály ZnO-TiO₂ prostřednictvím dvou syntéz, a to ZnO-TiO₂ dle Wang a kol. [76] a ZnO-TiO₂ dle Teruel a kol. [116]. Oba typy takto připravených materiálů mají podobné strukturní a optické vlastnosti a obě zvolené metody syntézy se tedy pro další výzkum jeví velmi atraktivní. Třetí zvolenou metodou byla příprava dle Hussein a kol. [75]. V tomto případě se však nepodařilo připravit požadovaný sol, který by následně vytvořil požadovaný gel a mohl vést k žádoucím práškovým ZnO-TiO₂ materiálům.

3.1. GaN-TiO₂

3.1.1. Rentgenová difrakční analýza

Obrázek 10 ukazuje XRD difraktogramy čistého GaN a TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a materiálů GaN-TiO₂ připravených mechanickým míšením (MS) komerčního GaN a komerčního TiO₂, impregnací komerčního GaN na komerční TiO₂ (ImpKM) a TiO₂ připravený sol-gel metodou (ImpSG). V difraktogramech těchto materiálů jsou patrné difrakční linie při $2\theta \approx 25,3; 37; 37,9; 38,5; 48,1; 53,9; 55,1; 62,8; 68,8; 70,3; 75,1$ °, které jsou charakteristické pro odrazy rovin (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (216), (220) a (215). Z těchto dat je patrné, že v připravených materiálech se nachází TiO₂ v krystalické formě, a to pouze jeho anatasová fáze (PDF-2, 00-064-0863) [103, 118]. Dále jsou

v difraktogramech patrné difrakční linie při $2\theta \approx 32,3; 34,5; 36,8; 48,0; 57,7; 63,4; 67,7; 69,0; 70,4; 72,9; 78,3^\circ$ odpovídající krystalické formě GaN, které jsou charakteristické pro odrazy rovin (100), (002), (101), (102), (110), (103), (202), (112), (201), (004) a (202) (PDF-2, 01-073-7289) [64, 65]. Přítomnost jiných krystalických fází nebyla v těchto materiálech pomocí XRD zjištěna.

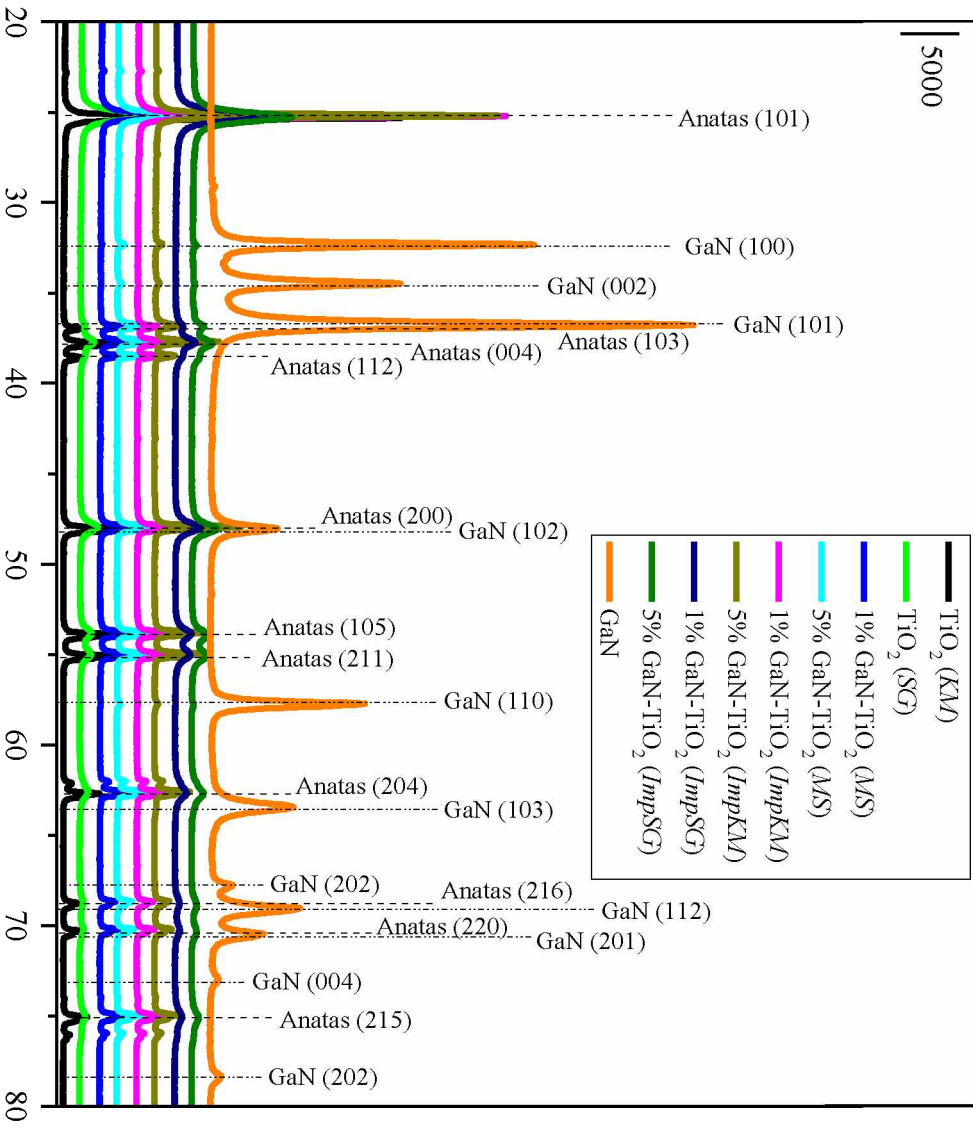
Z Tabulky 14 je patrné, že velikost krystalitu komerčního a sol-gel metodou připraveného TiO₂ se značně liší, pro komerční TiO₂ velikost krystalitu činila 238,2 nm a pro TiO₂ připraveného sol-gel metodou v tomto případě činila 13,1 nm. Velikost krystalitu čistého GaN byla 23,1 nm. Lze pozorovat, že přidávkem GaN do komerčního TiO₂ (*KM*) dochází ke snížení velikosti krystalitu TiO₂ fáze a tento efekt značně závisí na koncentraci GaN, neboť při vyšších koncentracích GaN došlo k výraznějšímu snížení velikosti krystalitu, a to na hodnoty 162,0 nm pro 1% GaN-TiO₂ (*MS*), 13,7 nm pro 5% GaN-TiO₂ (*MS*), 186,7 nm pro 1% GaN-TiO₂ (*ImpKM*) a 42,3 nm pro 5% GaN-TiO₂ (*ImpKM*). Z těchto hodnot je patrné, že mechanické směsi (*MS*) TiO₂ a GaN vykazovali nižší hodnoty velikosti krystalitu, než materiály připravené impregnací (*ImpKM*) na komerční TiO₂. Toto je pravděpodobně způsobeno větším mechanickým namáháním při přípravě mechanických směsí. Nejnižší hodnoty velikosti krystalitu jsou patrné pro GaN-TiO₂ připravené impregnací na TiO₂ (*ImpSG*). Toto vychází z vlastností čistého GaP a TiO₂. V případě materiálů GaN-TiO₂ připravených impregnací na TiO₂ (*SG*) nedošlo k výraznější změně velikosti krystalitu TiO₂ fáze oproti čistému TiO₂ a GaN. Obsahy GaN fáze (Tabulka 14) se ve všech připravených GaN-TiO₂ materiálech blíží teoretickému obsahu, s výjimkou materiálů 1% GaN-TiO₂ (*ImpKM*) a 1% GaN-TiO₂ (*ImpSG*), kde nebyla pozorována přítomnost GaN fáze. To může být vysvětleno tím, že obsah krystalické GaN fáze je v těchto materiálech na hraně detekce XRD nebo je zastoupen pouze v amorfnní formě.

Mřížkové parametry a , b a c všech GaN-TiO₂ materiálů (Tabulka 14) jsou shodné s hodnotami odpovídajícími čistým TiO₂ materiálům.

Obrázek 10: XRD difraktoqramy GaN-TiO₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaN (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metódou (ImpSG) připravený TiO₂ a čistých materiálů TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metódou) a GaN.

Intenzita (-)

5000

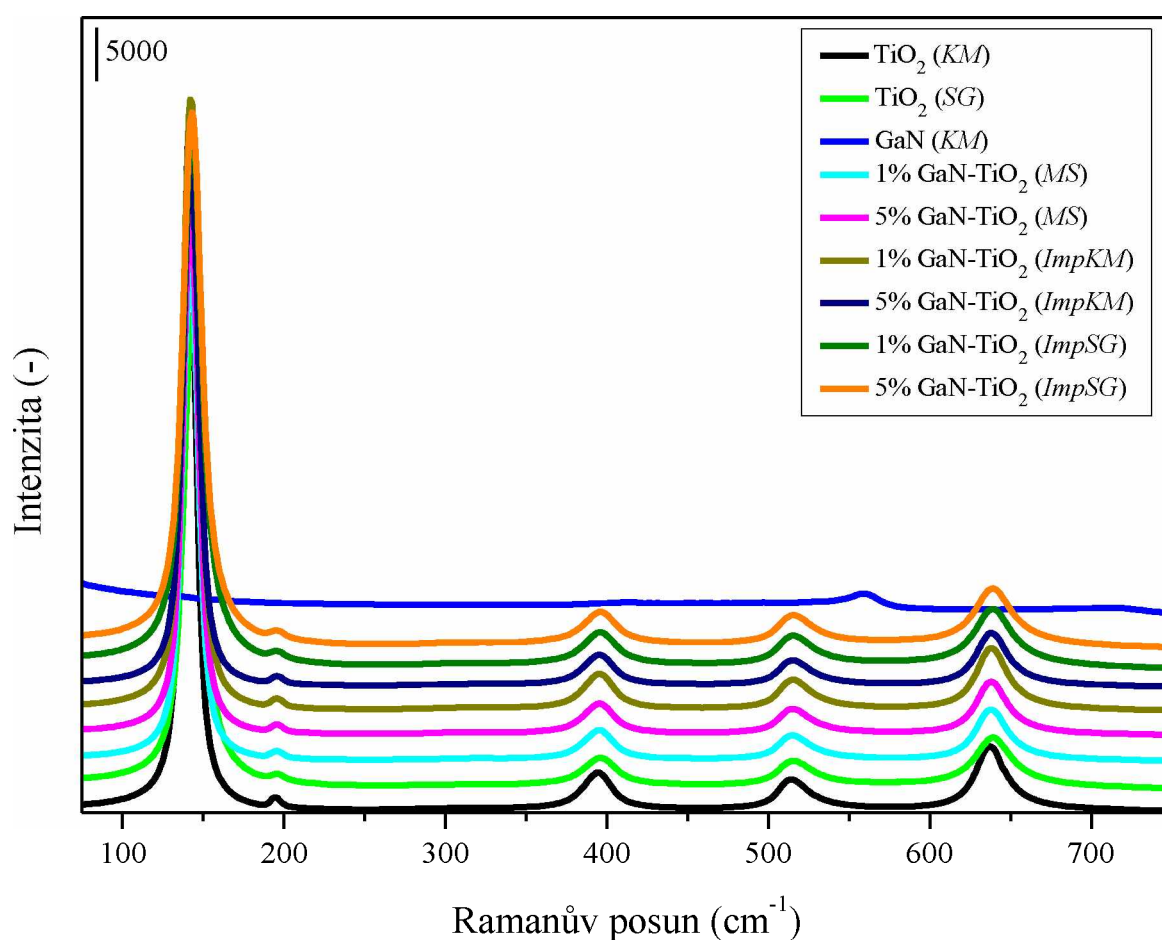


Tabulka 14: Výsledky XRD analýzy TiO_2 (KM), TiO_2 (SG), GaN (KM) a GaN- TiO_2 materiálů (MS), (ImpKM) a (ImpSG).

Materiál	Fáze	Velikost krystalitu (nm)	Mřížkové parametry (Å)			Obsah fáze (%)
			a	b	c	
TiO_2 (KM)	TiO_2	238,2	3,7843	3,7843	9,5141	100
TiO_2 (SG)	TiO_2	13,1	3,7947	3,7947	9,5310	100
GaN (KM)	GaN	23,1	3,1884	3,1884	5,1854	100
1% GaN - TiO_2 (MS)	TiO_2	162,0	3,7914	3,7914	9,5297	98,9
	GaN	30,2	3,1963	3,1963	5,2032	1,15
5% GaN - TiO_2 (MS)	TiO_2	13,7	3,7876	3,7876	9,5142	95,2
	GaN	10,2	3,1927	3,1927	5,1889	4,8
1% GaN- TiO_2 (ImpKM)	TiO_2	186,7	3,7911	3,7911	9,5288	100
	GaN	-	-	-	-	0
5% GaN- TiO_2 (ImpKM)	TiO_2	42,3	3,7925	3,7925	9,5323	94,9
	GaN	22,9	3,1958	3,1958	5,1925	5,1
1% GaN- TiO_2 (ImpSG)	TiO_2	13,2	3,7923	3,7923	9,5271	100
	GaN	-	-	-	-	0
5% GaN- TiO_2 (ImpSG)	TiO_2	13,7	3,7876	3,7876	9,5142	95,2
	GaN	10,2	3,1927	3,1927	5,1889	4,8

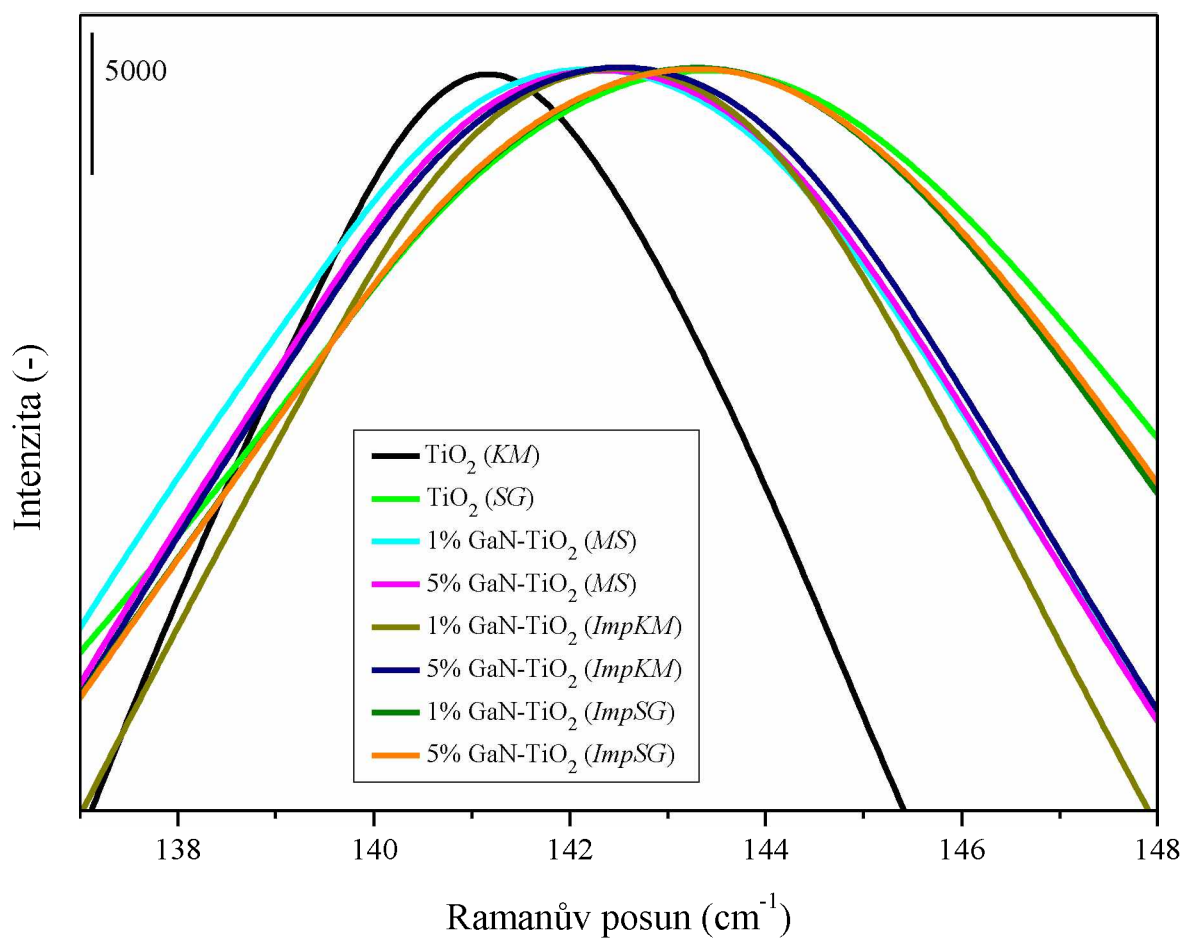
3.1.2. Ramanova spektroskopie

Obrázek 11 ukazuje Ramanova spektra čistého GaN a TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a materiálů GaN-TiO₂ připravených mechanickým míšením (MS) komerčního GaN a komerčního TiO₂, impregnací komerčního GaN na komerční TiO₂ (ImpKM) a TiO₂ připravený sol-gel metodou (ImpSG). Je zřejmé, že všechny GaN-TiO₂ materiály vykazovali ve spektrech přítomnost pásů při vlnočtech přibližně 143; 395; 515 a 639 cm⁻¹, které odpovídají anatasové fázi TiO₂ [75]. Přítomnost pásu při vlnočtu přibližně 558 cm⁻¹, který je charakteristický pro přítomnost GaN [124], byl pozorován pouze v případě čistého komerčního GaN. Přítomnost jiných fází nebyla potvrzena.



Obrázek 11: Ramanova spektra GaN-TiO₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaN (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO₂ a čistých materiálů TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaN.

Obrázek 12 ukazuje nejintenzivnější pás Ramanova spektra pro čisté TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a materiálů GaN-TiO₂ připravených mechanickým míšením (*MS*) komerčního GaN a komerčního TiO₂, impregnací komerčního GaN na komerční TiO₂ (*ImpKM*) a TiO₂ připravený sol-gel metodou (*ImpSG*). Maximum nejintenzivnějšího pásu komerčního TiO₂ leží přibližně při hodnotě vlnočtu 141 cm⁻¹ a sol-gel metodou připraveného TiO₂ (*SG*) přibližně při hodnotě vlnočtu 143 cm⁻¹, což pravděpodobně odráží nižší velikost krystalitu TiO₂ připraveného sol-gel metodou. V případě materiálů připravených mechanickým míšením (*MS*) a impregnací na komerční TiO₂ (*ImpKM*) dochází k posunu maxima nejintenzivnějších pásů těchto materiálů na hodnotu přibližně 142 cm⁻¹, tj. dochází k tzv. modrému posunu (Kapitola 1.6.3) vůči čistému komerčnímu TiO₂. Tento jev je způsoben klesající velikostí krystalitu pro TiO₂ fázi u všech těchto materiálů oproti čistému komerčnímu TiO₂ (*KM*) (Tabulka 14). V případě materiálů připravených impregnací na sol-gel metodou připravený TiO₂ (*ImpSG*) nedochází k žádnému posunu polohy maxima nejintenzivnějších pásů vůči čistému TiO₂ (*SG*). To může být vysvětleno přibližně stejnou hodnotou velikosti krystalitu TiO₂ ve všech třech materiálech (Tabulka 14) a tím pádem i neměnicím se obsahem kyslíkových vakancí. Tato skutečnost opět ukazuje na nepravděpodobnou změnu kyslíkových vakancí způsobenou dopováním TiO₂ materiálu GaN.

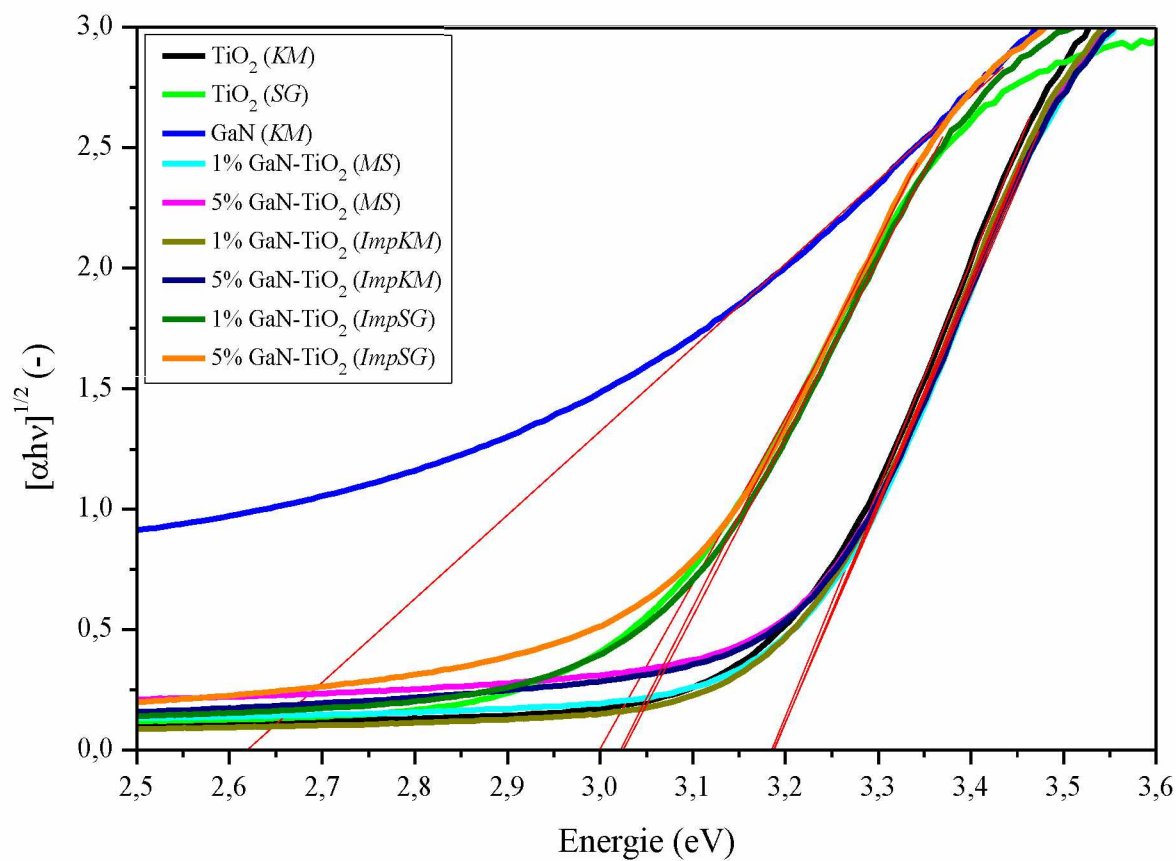


Obrázek 12: Pozorování změny polohy nejintenzivnějšího pásu Ramanova spektra GaN-TiO₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaN (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO₂ a čistých materiálů TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaN.

3.1.3. Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie

Obrázek 13 ukazuje spektra přepočítaná dle Tauce (Kapitola 1.6.1) pro čisté TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou), komerční GaN a materiály GaN-TiO₂ připravené mechanickým míšením (*MS*) komerčního GaN a komerčního TiO₂, impregnací komerčního GaN na komerční TiO₂ (*ImpKM*) a TiO₂ připravený sol-gel metodou (*ImpSG*). V Tabulce 15 jsou pak uvedeny hodnoty E_{bg} odečtené z Obrázku 13. V případě materiálů připravených mechanickým míšením (*MS*) a impregnací komerčního GaN na komerční TiO₂ (*ImpKM*) nedochází k žádné změně v hodnotě E_{bg} TiO₂ fáze oproti čistému TiO₂ (*KM*). Hodnota E_{bg} všech těchto materiálů činila 3,19 eV. V případě dvou materiálů připravených impregnací na sol-gel metodou připravený TiO₂ (*ImpSG*) došlo k nevýrazné změně hodnoty E_{bg} oproti E_{bg} čistého TiO₂ (*SG*). Ve srovnání s materiály vycházejícími z komerčního TiO₂ (*KM*), mají však materiály vycházející z připraveného TiO₂ (*SG*) sol-gel metodou nižší hodnotu E_{bg} , a to v rozmezí 3,00 až 3,02 eV.

Hodnota E_{bg} čistého GaN (*KM*) činila 2,62 eV, tato hodnota je však zatížena chybou vycházející z pozadí spektra. Teoretická hodnota E_{bg} čistého GaN činí 3,4 eV [60]. Z důvodu vysoké intenzity pozadí spekter studovaných materiálů nelze jednoznačně stanovit hodnotu E_{bg} pro fázi GaN v žádném z GaN-TiO₂ připravených materiálů.



Obrázek 13: Závislost $[\alpha h\nu]^{1/2}$ na energii GaN- TiO_2 materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaN (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO_2 a čistých materiálů TiO_2 (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaN.

Tabulka 15: Hodnoty šíří pásů zakázaných energií čistého TiO_2 (KM), TiO_2 (SG), GaN (KM) a materiálů GaN- TiO_2 (MS), (ImpKM) a (ImpSG).

Materiál	Šíře pásu zakázaných energií (eV)
TiO_2 (KM)	3,19
TiO_2 (SG)	3,00
GaN (KM)	2,62
1% GaN- TiO_2 (MS)	3,19
5% GaN- TiO_2 (MS)	3,19
1% GaN- TiO_2 (ImpKM)	3,19
5% GaN- TiO_2 (ImpKM)	3,19
1% GaN- TiO_2 (ImpSG)	3,02
5% GaN- TiO_2 (ImpSG)	3,02

3.1.4. Zhodnocení přípravy GaN- TiO_2

Závěrem lze konstatovat, že z pohledu velikosti krystalitu a hodnoty E_{bg} se jeví jako atraktivní možnost příprava GaN- TiO_2 materiálů pomocí impregnace (ImpSG) GaN na sol-gel TiO_2 materiál. Je však třeba poznamenat, že u takto připravených GaN- TiO_2 (ImpSG) nebyla pozorována změna mřížkových parametrů, ani změna maxima intenzivního Raman pásu odráží změnu kyslíkových vakancí. Z tohoto důvodu je ještě potřeba zaměřit pozornost na to, do jaké míry dochází u těchto materiálů k interakci mezi GaN a TiO_2 fází. Ke zvýšení interakce mezi GaN a TiO_2 lze doporučit sol-gel přípravu TiO_2 materiálů s následnou nitridací v amoniaku (Kapitola 1.5.2). Při využití nitridace materiálů v amoniaku se nevyužívá komerčního GaN, avšak GaN by mohl být takto syntetizován spolu s TiO_2 z příslušných prekurzorů daných kovů přímo během syntézy, což může rovněž zvýšit interakci mezi těmito polovodiči.

3.2. GaP-TiO₂

V rámci úvodu diplomové práce byla provedena literární rešerše dosavadně popsaných příprav GaP-TiO₂ materiálů. Doposud byla pozornost zaměřena pouze na mechanickou směs GaP a TiO₂ a syntéza s využitím fosfidu, který je však toxický (Kapitola 1.5.1).

V první fázi byla proto pozornost zaměřena na přípravu GaP-TiO₂, a to mechanickým smíšením (*MS*) komerčně dostupných GaP a TiO₂. Tato příprava byla zvolena právě s ohledem na předem publikované syntézy GaP-TiO₂ materiálů [47]. Dále byla zvolena sol-gel metoda, kdy při syntéze TiO₂ byla přidána suspenze GaP v ethanolu (*SG-GaP(s)*). Komerční GaP byl přidáván s ohledem na to, aby byl finální materiál připraven bez použití vysoce toxických látek (např. výše zmíněný fosfid sodný). Dále byla pozornost zaměřena na mokrou impregnaci, neboť impregnace představuje komerčně velmi atraktivní způsob přípravy pevných materiálů. V tomto případě byly GaP-TiO₂ materiály připraveny impregnací komerčního GaP na komerční TiO₂ (*ImpKM*), impregnací komerčního GaP na TiO₂ připraveného sol-gel metodou ve vodě (*ImpSG*) a impregnací komerčního GaP na TiO₂ připraveného sol-gel metodou v ethanolu (*ImpSG-EtOH*).

3.2.1. Výběr vhodné metody přípravy GaP-TiO₂ materiálů

3.2.1.1. Rentgenová difrakční analýza

Obrázek 14 ukazuje XRD difraktogramy GaP-TiO₂ materiálů připravených a) mechanickým míšením (*MS*) komerčního GaP a komerčního TiO₂, b) impregnací komerčního GaP na komerční TiO₂ ve vodě (*ImpKM*), c) impregnací komerčního GaP na TiO₂ připravený sol-gel metodou ve vodě (*ImpSG*), d) připravených sol-gel metodou, kdy byl takto syntetizován TiO₂ a v průběhu syntézy byla přidána suspenze GaP v ethanolu (*SG-GaP(s)*) a e) impregnací v ethanolu komerčního GaP na TiO₂ připravený sol-gel metodou (*ImpSG-EtOH*). Pro srovnání jsou rovněž uvedeny difraktogramy čistého GaP a TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou).

V difraktogramech těchto materiálů jsou patrné difrakční linie při $2\theta \approx 25,3; 37; 37,9; 38,5; 48,1; 53,9; 55,1; 62,8; 68,8; 70,3; 75,1^\circ$, které jsou charakteristické pro odrazy rovin (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (216), (220) a (215). Z těchto dat je patrné, že v připravených materiálech se nachází TiO₂ v krystalické formě, a to pouze jeho anatasová fáze (PDF-2, 00-064-0863) [103, 118]. Dále jsou v difraktogramech patrné difrakční linie při $2\theta \approx 28,4; 32,9; 47,1; 55,9; 58,6; 68,8; 76,0; 78,4^\circ$, které jsou charakteristické pro odrazy rovin (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) a (420), tyto parametry odpovídají krystalické

formě GaP (PDF-2, 01-071-5973) [58]. Přítomnost jiných krystalických fází nebyla v těchto materiálech pomocí XRD zjištěna.

Jak je patrné z Tabulky 16 velikost krystalitu komerčního a sol-gel metodou připraveného TiO₂ se značně liší. Pro komerční TiO₂ velikost krystalitu činila 238,2 nm a pro TiO₂ připraveného sol-gel metodou činila 13,1 nm. Je třeba poznamenat, že při opakované přípravě TiO₂ sol-gel metodou dle stejného experimentálního postupu vykazovaly takto připravené materiály pouze minimální rozdíl v hodnotě velikosti krystalitu (Tabulka 12 a 13), a to 12,4 nm pro TiO₂ (SG) v Tabulce 12 a 13,1 nm pro TiO₂ (SG) v Tabulce 13, který je naprosto akceptovatelný a nelze ho považovat za chybu. Hodnoty mřížkových parametrů *a*, *b* a *c* se pro oba materiály rovněž výrazně neliší. Velikost krystalitu čistého GaP byla 197,2 nm.

U materiálů GaP-TiO₂ připravených mechanickým míšením je patrné, že velikosti krystalitu fází TiO₂ a GaP jsou výrazně nižší než výchozí komerční materiály, to může být způsobeno mechanickým namáháním částic při přípravě materiálů.

V případě materiálů připravených impregnací byl pozorován zásadní rozdíl v hodnotě velikosti krystalitu podle typu zvolené přípravy. GaP-TiO₂ připravené impregnací komerčního GaP na komerční TiO₂ (*ImpKM*) vykazovaly vyšší hodnotu velikosti krystalitu než GaP-TiO₂ připravené impregnací na TiO₂ připravené sol-gel metodou (*ImpSG*). To lze vysvětlit odlišnými vlastnostmi komerčního a sol-gel metodou připraveného TiO₂. Nižší velikost krystalitu je pro využití materiálů ve fotokatalýze významnější, neboť vede k vyšší fotokatalytické aktivitě řady materiálů [125, 126]. Z pohledu velikosti krystalitu bylo mírně nižší hodnoty dosaženo pro materiály připravené impregnací ve vodě (*ImpSG*), než pro materiály připravené impregnací v ethanolu (*ImpSG-EtOH*). Zde je však třeba poznamenat, že GaP-TiO₂ materiály připravené impregnací ve vodě byly vizuálně nehomogenní. Ze všech tří zvolených impregnačních metod se jako nejefektivnější jeví příprava GaP-TiO₂ materiálů připravených impregnací komerčního GaP na TiO₂ připravené sol-gel metodou v ethanolu (*ImpSG-EtOH*).

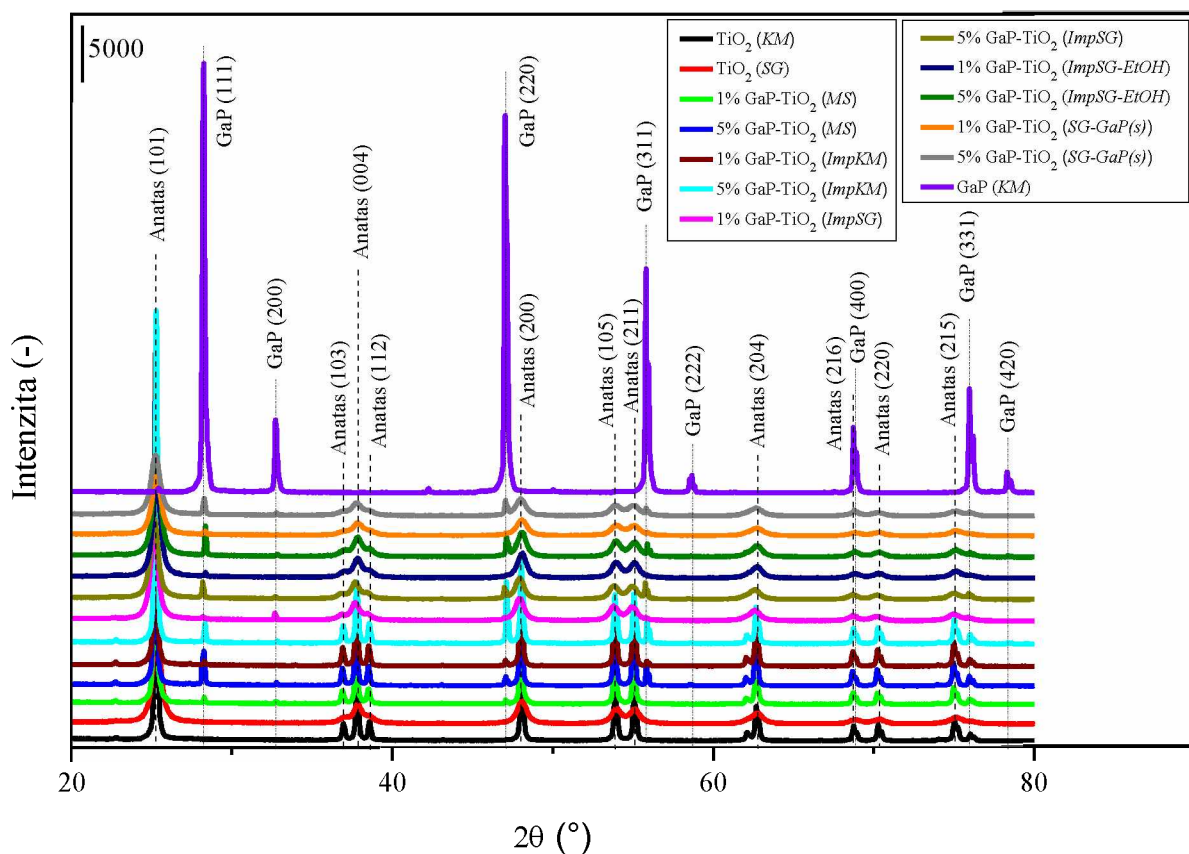
1 a 5% GaP-TiO₂ (*SG-GaP(s)*) rovněž vykazovaly nízké hodnoty velikosti krystalitu, obdobně jako v případě GaP-TiO₂ (*ImpKM*) a GaP-TiO₂ (*ImpSG*) materiálů připravených impregnací.

Obsah GaP fáze (Tabulka 16) v připravených materiálech je vždy nižší, než jsou hodnoty odpovídající teoretickým. V obecné rovině lze najít několik příčin. Prvně to může být vysvětleno tím, že XRD technika je vhodná pouze pro krystalickou fázi GaP, respektive TiO₂. Částečně tak v materiálu může být amorfni TiO₂, respektive GaP. Případně může mezi GaP

a TiO₂ docházet k nepravidelné interakci. Dále to může být dáno tím, že množství GaP na povrchu materiálu je nižší než v objemu katalyzátoru, případně jde o nehomogenní materiál. Poslední možností je to, že v průběhu syntézy došlo ke ztrátě GaP a v materiálu, tak je nižší množství GaP než jeho teoretické množství. Nejpravděpodobnější se v tomto směru jeví částečná přítomnost amorfni fáze.

Mechanické míšení představuje definované smísení dvou materiálů. I v tomto případě je však experimentálně stanovený obsah GaP fáze nižší, než je teoretická hodnota. Proto se jako nejpravděpodobnější možnost jeví to, že materiál obsahuje část TiO₂ nebo GaP v amorfni fázi. Rozdíl mezi teoretickým a experimentálním obsahem GaP roste v pořadí syntéz $(MS) < (SG-GaP(s)) < (ImpSG-EtOH)$. Naopak vyšší experimentální hodnoty obsahu GaP v připravených materiálech, než je teoretický obsah GaP byl pozorován pro materiály $(ImpKM)$ a $(ImpSG)$, přičemž v tomto případě jde o materiály, u nichž byla vizuálně pozorována nehomogenní distribuce GaP během syntézy nebo ve výsledném materiálu.

Mřížkové parametry a , b a c se u všech GaP-TiO₂ materiálů vyjma GaP-TiO₂ $(ImpSG-EtOH)$ materiálů (Tabulka 16) shodovaly s hodnotami odpovídajícími čistým materiálům. Změna mřížkových parametrů v případě GaP-TiO₂ $(ImpSG-EtOH)$ ukazuje na interakci GaP a TiO₂ ve finálních materiálech.



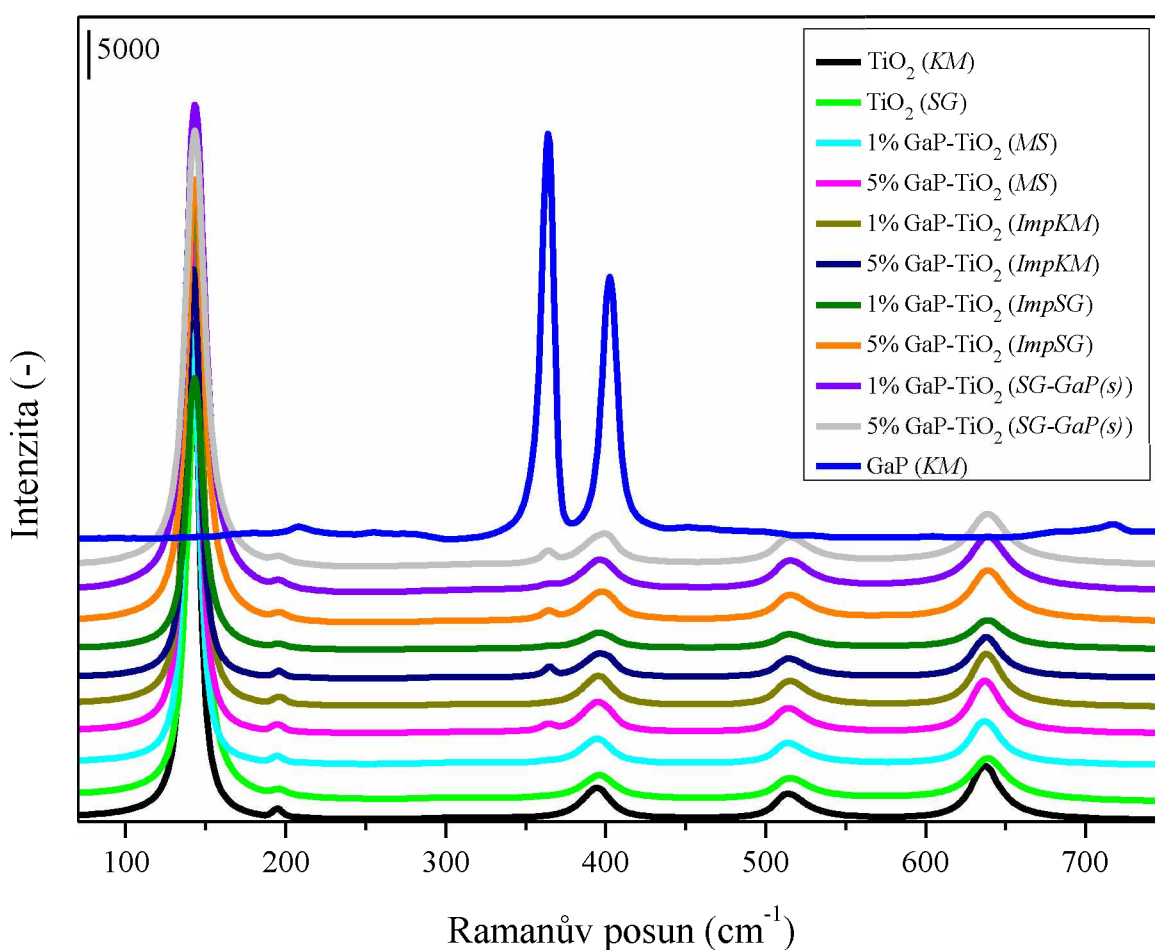
Obrázek 14: XRD difraktogramy GaP-TiO₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaP (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO₂, impregnace GaP (KM) v ethanolu na sol-gel metodou připravený TiO₂ (ImpSG-EtOH) a přidavkem GaP v suspenzi s ethanolu v průběhu sol-gel syntézy TiO₂ (SG-GaP(s)) a čistých materiálů TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaP.

Tabulka 16: Výsledky XRD analýzy čistého TiO₂ (KM), TiO₂ (SG), GaP (KM) a materiálů GaP-TiO₂ (MS), (ImpKM), (ImpSG), (ImpSG-EtOH) a (SG-GaP(s)).

Materiál	Fáze	Velikost krystalitu (nm)	Mřížkové parametry (Å)			Obsah fáze (%)
			a	b	c	
TiO ₂ (KM)	TiO ₂	238,2	3,7843	3,7843	9,5141	100
TiO ₂ (SG)	TiO ₂	13,1	3,7947	3,7947	9,5310	100
GaP (KM)	GaP	197,2	5,4597	5,4597	5,4597	100
1% GaP-TiO ₂ (MS)	TiO ₂	35,3	3,7887	3,7887	9,5238	99,2
	GaP	80,3	5,4574	5,4574	5,4574	0,8
5% GaP-TiO ₂ (MS)	TiO ₂	44,0	3,7866	3,7866	9,5185	95,9
	GaP	73,0	5,4532	5,4532	5,4532	4,1
1% GaP-TiO ₂ (ImpKM)	TiO ₂	223,3	3,7874	3,7874	9,5216	98,8
	GaP	2,34	5,4555	5,4555	5,4555	1,2
5% GaP-TiO ₂ (ImpKM)	TiO ₂	174,2	3,7851	3,7851	9,5163	88,3
	GaP	183,7	5,4514	5,4514	5,4514	11,7
1% GaP-TiO ₂ (ImpSG)	TiO ₂	-	3,7958	3,7958	9,5316	93,3
	GaP	-	5,4652	5,4652	5,4652	6,7
5% GaP-TiO ₂ (ImpSG)	TiO ₂	12,8	3,7903	3,7903	9,5300	97,6
	GaP	15,5	5,4670	5,4670	5,4670	2,4
1% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	TiO ₂	12,4	3,7827	3,7827	9,5139	99,6
	GaP	17,0	5,4477	5,4477	5,4477	0,4
5% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	TiO ₂	13,2	3,7867	3,7867	9,5118	97,3
	GaP	20,0	5,4546	5,4546	5,4546	2,7
1% GaP-TiO ₂ (SG-GaP(s))	TiO ₂	8,6	3,7854	3,7854	9,5150	99,2
	GaP	8,0	5,4541	5,4541	5,4541	0,8
5% GaP-TiO ₂ (SG-GaP(s))	TiO ₂	9,4	3,7873	3,7873	9,5078	96,6
	GaP	25,3	5,4579	5,4579	5,4579	3,4

3.2.1.2. Ramanova spektroskopie

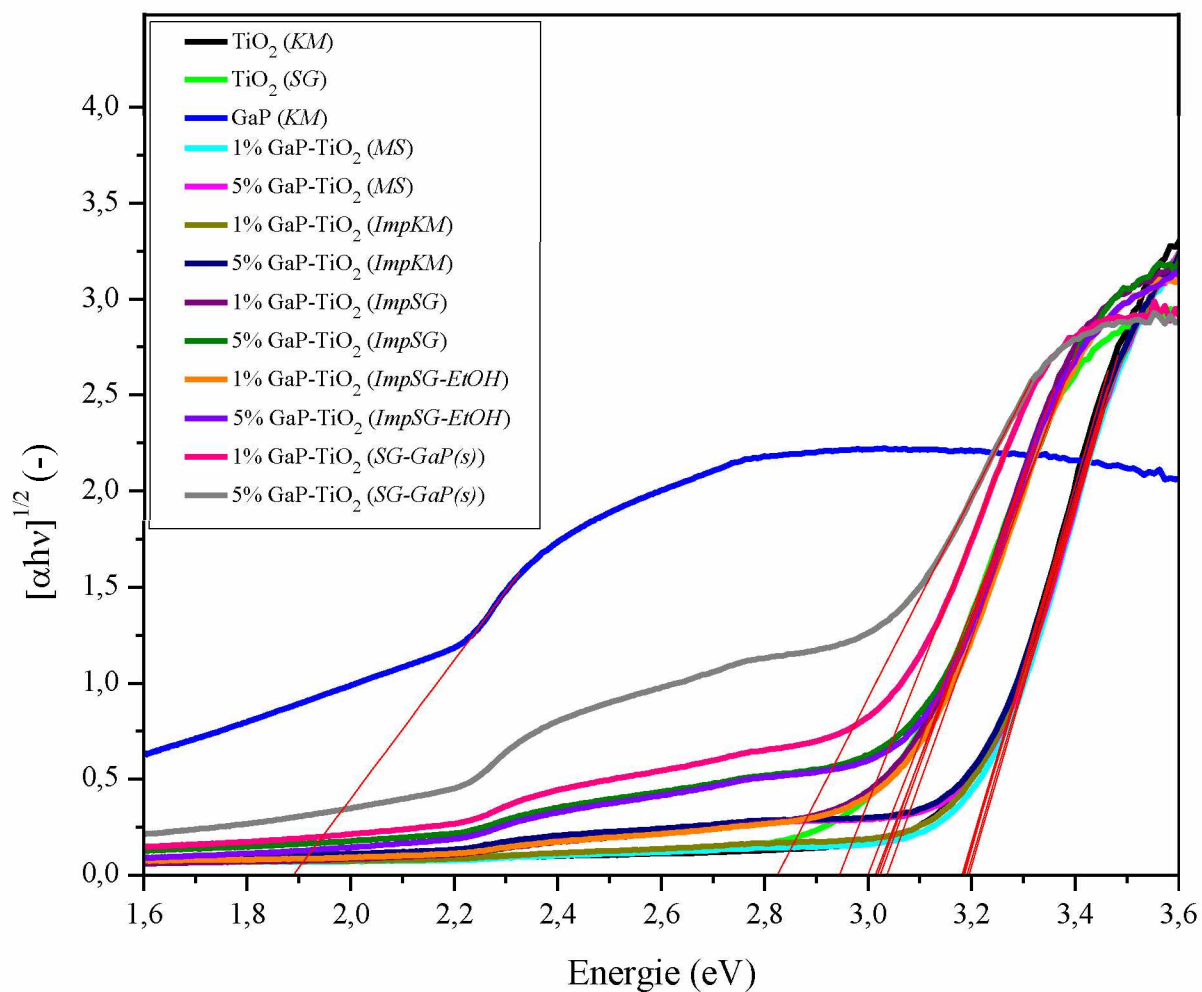
Obrázek 15 ukazuje Ramanova spektra všech připravených GaP-TiO₂ materiálů. Je zřejmé, že všechny GaP-TiO₂ materiály vykazovaly ve spektrech přítomnost pásů při hodnotách vlnočtů přibližně 143; 395; 515 a 639 cm⁻¹, které odpovídají anatasové fázi TiO₂ [75]. Dále jsou ve spektrech patrné pásy při hodnotách vlnočtů 366 a 400 cm⁻¹, které jsou charakteristické pro GaP [127, 128]. To potvrzuje výsledky z XRD analýzy těchto materiálů (Kapitola 3.2.1.1).



Obrázek 15: Ramanova spektra GaP-TiO₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaP (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO₂ a přidavkem GaP v suspenzi s ethanolem v průběhu sol-gel syntézy TiO₂ (SG-GaP(s)) a čistých materiálů TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaP.

3.2.1.3. Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie

Obrázek 16 ukazuje spektra přepočítaná dle Tauce (Kapitola 1.6.1) pro čisté TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou), komerční GaP a materiálů GaP-TiO₂ připravených mechanickým míšením (*MS*) komerčního GaP a komerčního TiO₂, impregnací komerčního GaP na komerční TiO₂ (*ImpKM*) a TiO₂ připravený sol-gel metodou (*ImpSG*) a materiálů GaP-TiO₂ připravených sol-gel metodou, kdy byl takto syntetizován TiO₂ a v průběhu syntézy byla přidána suspenze GaP v ethanolu (*SG-GaP(s)*). V Tabulce 17 jsou pak uvedeny hodnoty E_{bg} odečtené z Obrázku 17. Nejnižší hodnota E_{bg} je pozorována pro materiály připravené sol-gel metodou s přídavkem GaP během syntézy (*SG-GaP(s)*), a to 2,82 a 2,94 eV (Tabulka 17). Vyšší hodnoty E_{bg} bylo dosaženo pro materiály připravené impregnací GaP na sol-gel připravený TiO₂, a to jak ve vodě (*ImpSG*) nebo v ethanolu (*ImpSG-EtOH*) (v rozmezí 3,01 do 3,04 eV, Tabulka 15). Naopak nejvyšší hodnoty E_{bg} vykazují GaP-TiO₂ materiály připravené mechanickým smíšením (*MS*) a impregnací (*ImpKM*) GaP na komerční TiO₂ (v rozmezí 3,18 a 3,19 eV). Vedle E_{bg} pro fázi TiO₂ je ve spektru pozorována E_{bg} i pro fázi GaP. Pro čistý GaP (*KM*) byla stanovena hodnota E_{bg} 1,92 eV. Pro srovnání, publikovaná hodnota E_{bg} pro čistý GaP činí 2,26 eV [55]. Hodnoty E_{bg} fáze GaP však nelze jednoznačně určit, neboť tyto jsou zatíženy chybou způsobenou vysokým pozadím spektra studovaných materiálů.



Obrázek 16: Závislost $[\alpha h\nu]^{1/2}$ na energii GaP-TiO₂ materiálů připravených mechanickým míšením (MS), impregnací komerčního GaP (KM) ve vodě na komerční (ImpKM) a sol-gel metodou (ImpSG) připravený TiO₂, impregnací komerčního GaP na sol-gel metodou připravený TiO₂ v ethanolu (ImpSG-EtOH) a přidavkem GaP v suspenzi s ethanolom v průběhu sol-gel syntézy TiO₂ (SG-GaP(s)) a čistých materiálů TiO₂ (komerční a připravený sol-gel metodou) a GaP.

Tabulka 17: Hodnoty šíří pásů zakázaných energií čistého TiO_2 (*KM*), TiO_2 (*SG*), *GaP* (*KM*) a materiálů *GaP-TiO₂* (*MS*), (*ImpKM*), (*ImpSG*), (*ImpSG-EtOH*) a (*SG-GaP(s)*).

Materiál	Šíře pásu zakázaných energií (eV)
TiO_2 (<i>KM</i>)	3,19
TiO_2 (<i>SG</i>)	3,00
<i>GaP</i> (<i>KM</i>)	1,92
1% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>MS</i>)	3,19
5% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>MS</i>)	3,19
1% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>ImpKM</i>)	3,18
5% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>ImpKM</i>)	3,18
1% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>ImpSG</i>)	3,02
5% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>ImpSG</i>)	3,01
1% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>ImpSG-EtOH</i>)	3,04
5% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>ImpSG-EtOH</i>)	3,02
1% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>SG-GaP(s)</i>)	2,94
5% <i>GaP-TiO₂</i> (<i>SG-GaP(s)</i>)	2,82

3.2.2. Zhodnocení přípravy GaP-TiO_2

Na základě výše uvedených výsledků lze shrnout výhody a nevýhody jednotlivých příprav GaP-TiO_2 fotokatalyzátorů. GaP-TiO_2 materiály připravené s využitím komerčního TiO_2 (*KM*) vykazují vysoké hodnoty velikosti kystalitu a mají nejvyšší hodnotu E_{bg} . Materiály připravené impregnací komerčního *GaP* na sol-gel připravený TiO_2 materiál ve vodě byly vizuálně nehomogenní. Z pohledu nízké velikosti krystalitu TiO_2 a nízké hodnoty E_{bg} jsou atraktivní GaP-TiO_2 materiály připravené sol-gel metodou (*SG-GaP(s)*) a GaP-TiO_2 materiály připravené impregnací komerčního *GaP* na sol-gel připravený TiO_2 v ethanolu (*ImpSG-EtOH*). Pro detailní výzkum a přípravu GaP-TiO_2 materiálů s širší oblastí koncentrace *GaP* byla v rámci diplomové

zvolena příprava impregnace v ethanolu komerčního GaP na sol-gel připravený TiO₂ materiál (*ImpSG-EtOH*).

3.2.3. Studium GaP-TiO₂ materiálů dle vybrané metody přípravy

3.2.3.1. Rentgenová difrakční analýza

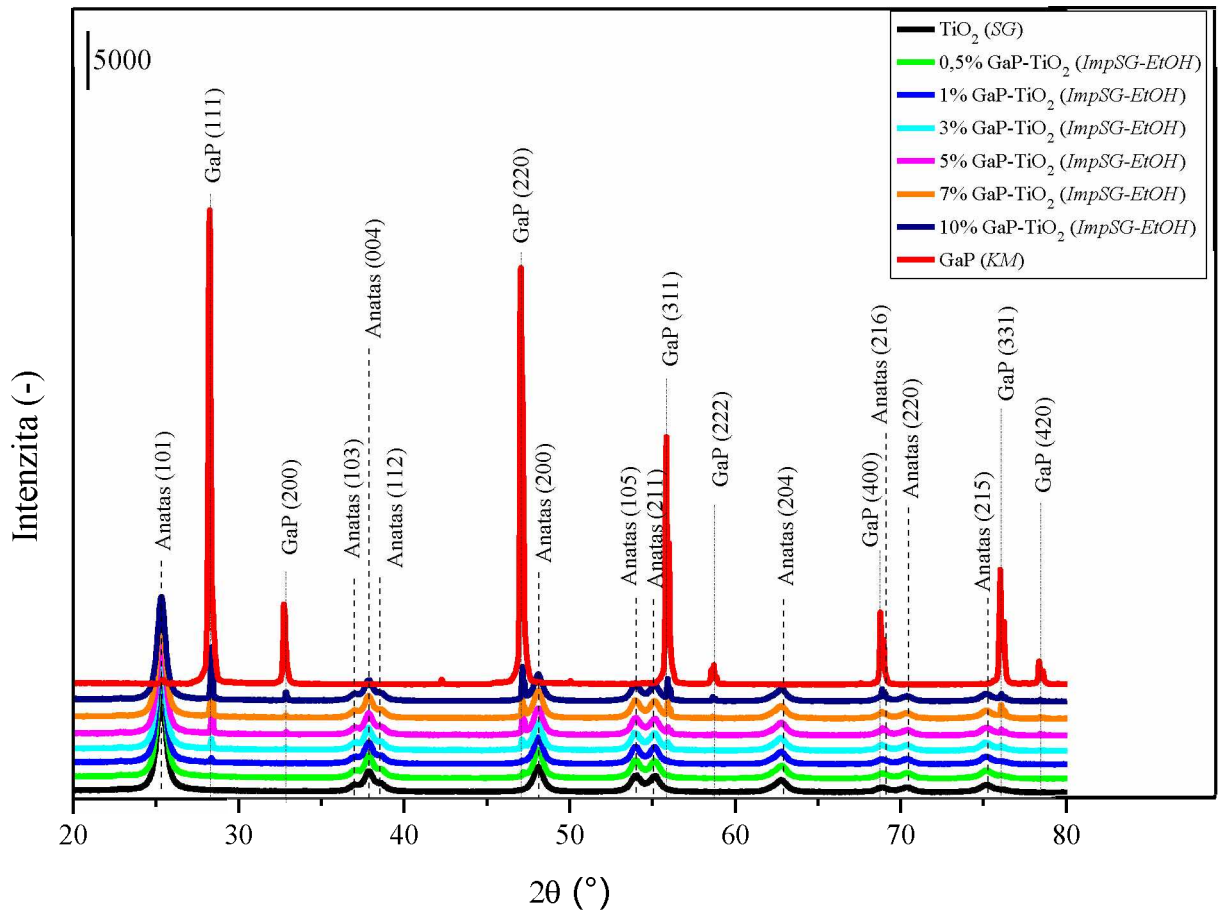
Obrázek 17 ukazuje XRD difraktogramy materiálů GaP-TiO₂ připravených impregnací komerčního (*KM*) GaP na TiO₂ připraveného sol-gel metodou (*SG*) v ethanolu (*ImpSG-EtOH*) a čistých materiálů GaP a TiO₂. V difraktogramech těchto materiálů jsou patrné difrakční linie při $2\theta \approx 25,3; 37; 37,9; 38,5; 48,1; 53,9; 55,1; 62,8; 68,8; 70,3; 75,1^\circ$, které jsou charakteristické pro odrazy rovin (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (216), (220) a (215). Z těchto dat je patrné, že v připravených materiálech se nachází TiO₂ v krystalické formě, a to pouze jeho anatasová fáze (PDF-2, 00-064-0863) [103, 118]. Dále jsou v difraktogramech patrné difrakční linie při $2\theta \approx 28,4; 32,9; 47,1; 55,9; 58,6; 68,8; 76,0; 78,4^\circ$, které jsou charakteristické pro odrazy rovin (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) a (420), tyto parametry odpovídají krystalické formě GaP (PDF-2, 01-071-5973) [58]. Přítomnost krystalické fáze GaP byla v GaP-TiO₂ materiálech patrná až od 1 hm. % GaP. Přítomnost jiných krystalických fází nebyla v těchto materiálech pomocí XRD zjištěna.

Velikost krystalitu čistého TiO₂ připraveného sol-gel metodou byla 12,4 nm. Z Tabulky 18 je zřejmé, že velikost krystalitu TiO₂ se pohybovala v intervalu od 8,9 nm (pro 0,5% GaP-TiO₂ (*ImpSG-EtOH*)) až po 13,2 nm (pro 5% GaP-TiO₂ (*ImpSG-EtOH*)). Nebyla však pozorována souvislost velikosti krystalitu TiO₂ s koncentrací GaP v materiálu. Velikost krystalitu čistého GaP byla 197,2 nm. Z Tabulky 18 je zřejmé, že s rostoucí koncentrací GaP v materiálu byla pozorována vyšší hodnota velikosti krystalitu GaP, tj. od hodnoty 17 nm (pro 1% GaP-TiO₂ (*ImpSG-EtOH*)) až do hodnoty 58,6 nm (pro 10% GaP-TiO₂ (*ImpSG-EtOH*)), s výjimkou materiálu 7% GaP-TiO₂ (*ImpSG-EtOH*), kde velikost krystalitu GaP činila 16,3 nm.

XRD prokázalo v připravených materiálech nižší množství GaP než teoretické, které bylo předpokládáno na základě množství chemikálií použitých při syntéze (Tabulka 5). Rozdíl mezi teoretickým a experimentálním obsahem GaP v připravených materiálech se zvyšoval s rostoucím obsahem GaP v materiálu. Uvedený rozdíl lze vysvětlit přítomností amorfni fáze. Pro potvrzení je potřeba stanovit chemické složení studovaných materiálů analytickou metodou stanovující jeho chemické složení v celém objemu.

Mřížkové parametry a , b a c (uvedené v Tabulce 18) TiO₂ vykazují s rostoucí koncentrací GaP v materiálu vyšší hodnotu než pro čistý TiO₂, tzn. nejvyšších hodnot mřížkových parametrů

a , b a c dosahuje materiál 10% GaP-TiO₂ (*ImpSG-EtOH*) s výjimkou materiálu 7% GaP-TiO₂ (*ImpSG-EtOH*). V případě GaP je rovněž patrný rostoucí trend velikosti mřížkových parametrů a , b a c s rostoucí koncentrací GaP v materiálu, avšak ani v jednom případě nepřekročí hodnoty mřížkových parametrů a , b a c heterostrukturních materiálů hodnoty mřížkových parametrů a , b a c čistého GaP.



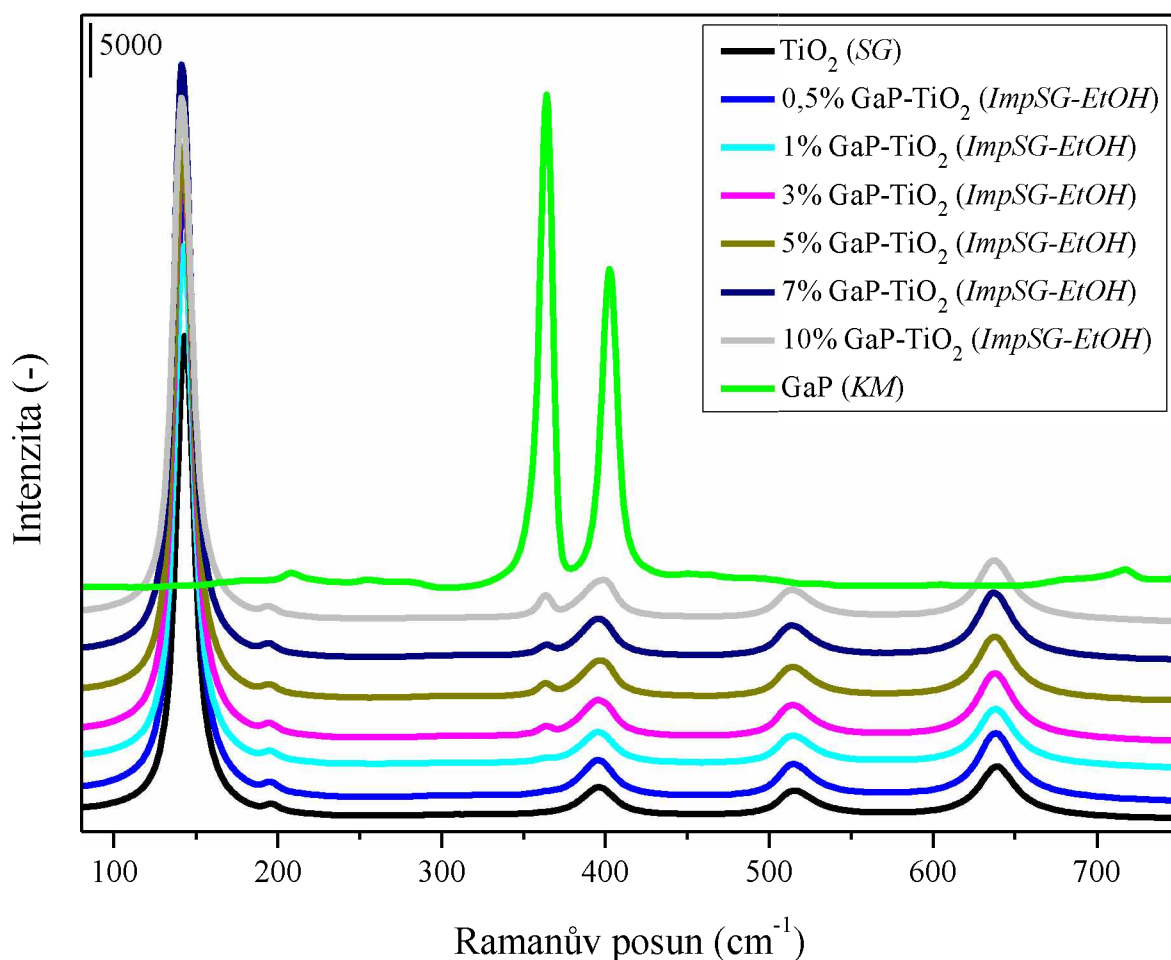
Obrázek 17: XRD difraktogramy GaP-TiO₂ materiálů připravených impregnací komerčního GaP (KM) na TiO₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (*ImpSG-EtOH*) a čistých materiálu TiO₂ a GaP.

Tabulka 18: Výsledky XRD analýzy čistého TiO₂ (SG), GaP (KM) a materiálů GaP-TiO₂ (ImpSG-EtOH).

Materiál	Fáze	Velikost krystalitu (nm)	Mřížkové parametry (Å)			Obsah fáze (%)
			a	b	c	
TiO ₂ (SG)	TiO ₂	12,4	3,7823	3,7823	9,5124	100
GaP (KM)	GaP	197,2	5,4597	5,4597	5,4597	100
0,5% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	TiO ₂	8,9	3,7828	3,7828	9,5107	100
	GaP	-	-	-	-	0
1% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	TiO ₂	12,4	3,7827	3,7827	9,5139	99,6
	GaP	17,0	5,4477	5,4477	5,4477	0,4
3% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	TiO ₂	10,9	3,7836	3,7836	9,5151	98,9
	GaP	17,6	5,4502	5,4502	5,4502	1,1
5% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	TiO ₂	13,2	3,7867	3,7867	9,5118	97,3
	GaP	20,0	5,4546	5,4546	5,4546	2,7
7% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	TiO ₂	11,2	3,7865	3,7865	9,5170	95,6
	GaP	16,3	5,4550	5,4550	5,4550	4,4
10% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	TiO ₂	11,2	3,7878	3,7878	9,5136	94,2
	GaP	58,6	5,4567	5,4567	5,4567	5,8

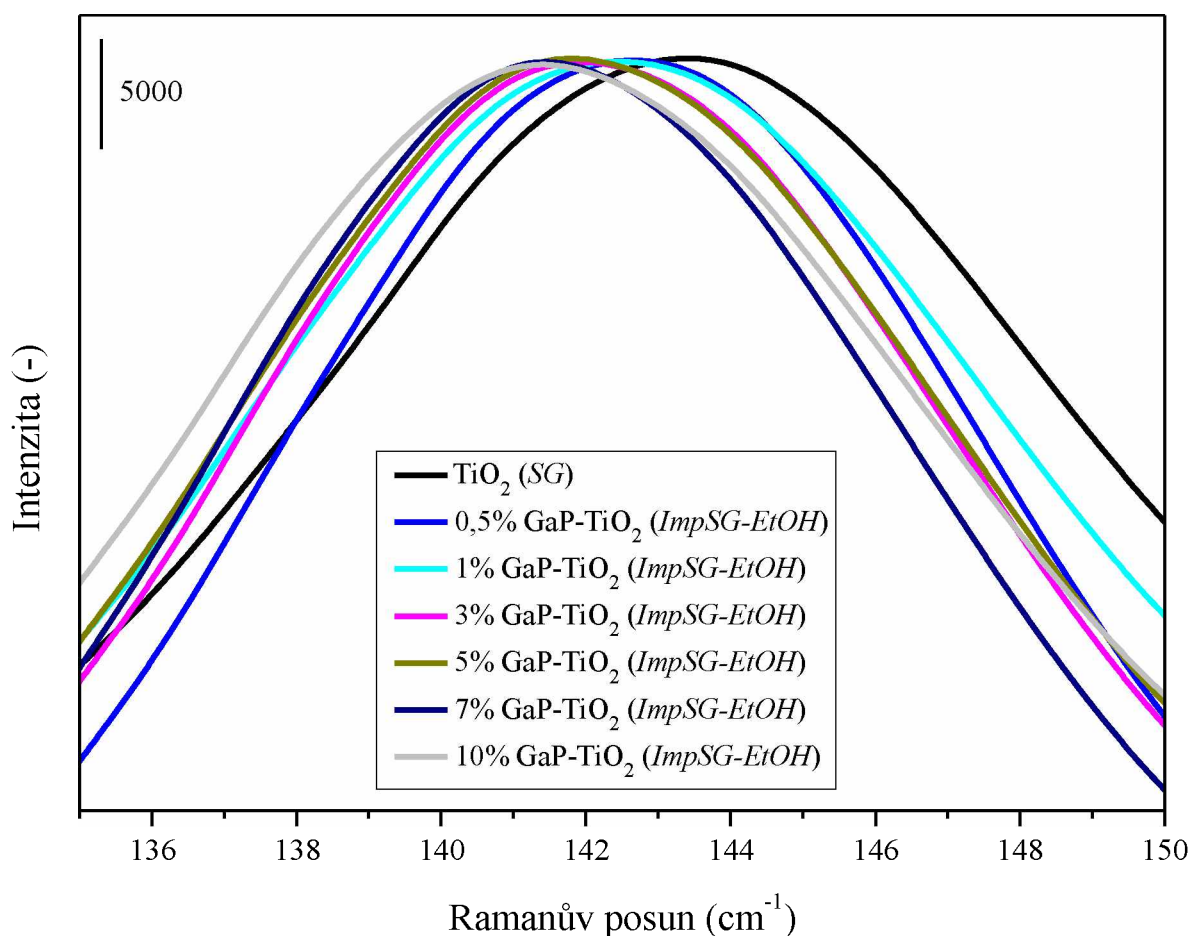
3.2.3.2. Ramanova spektroskopie

Obrázek 18 ukazuje Ramanova spektra všech připravených materiálů. Je zřejmé, že všechny GaP-TiO₂ materiály vykazovaly ve spektrech přítomnost pásů při hodnotách vlnočtů přibližně 143; 395; 515 a 639 cm⁻¹, které odpovídají anatasové fázi TiO₂ [75]. Dále jsou ve spektrech patrné pásy při hodnotách vlnočtů 366 a 400 cm⁻¹, které jsou charakteristické pro GaP [127, 128]. To potvrzuje výsledky z XRD analýzy těchto materiálů (Kapitola 3.2.1.1).



Obrázek 18: Ramanova spektra GaP-TiO₂ materiálů připravených impregnací komerčního GaP (KM) na TiO₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (ImpSG-EtOH) a čistých materiálů TiO₂ a GaP.

Obrázek 19 ukazuje nejintenzivnější pásy Ramanova spektra oxidu titaničitého pro čistý TiO_2 a materiály GaP-TiO_2 (*ImpSG-EtOH*). Maxima těchto pásů se pohybují v intervalu $141 - 143 \text{ cm}^{-1}$. Hodnota vlnočtu 143 cm^{-1} odpovídá čistému TiO_2 (*SG*) následně tato hodnota klesá s rostoucí koncentrací GaP v materiálu až na hodnotu 141 cm^{-1} pro materiál $10\% \text{ GaP-TiO}_2$ (*ImpSG-EtOH*). S rostoucí koncentrací GaP v materiálech dochází tedy k posunu maxima pásů k nižším vlnočtům. Tento posun je pravděpodobně způsoben snižujícím se počtem defektů v mřížce, neboť velikost krystalitu, která má rovněž vliv na posun maxima nejintenzivnějšího pásu (Kapitola 1.6.3), je z výsledků XRD nezávislá na koncentraci. Navíc velikost krystalitu fáze oxidu titaničitého je pro heterostrukturální GaP-TiO_2 fotokatalyzátory shodná nebo menší, než je v případě čistého TiO_2 , a to mimo $5\% \text{ GaP TiO}_2$, který má nepatrně vyšší hodnotu velikosti krystalitu fáze oxidu titaničitého než čisté TiO_2 . Tato skutečnost naznačuje, že se zde pravděpodobně bude jednat o výraznější efekt související se snížením počtu kyslíkových vakancí, než je viditelný z daného grafu.



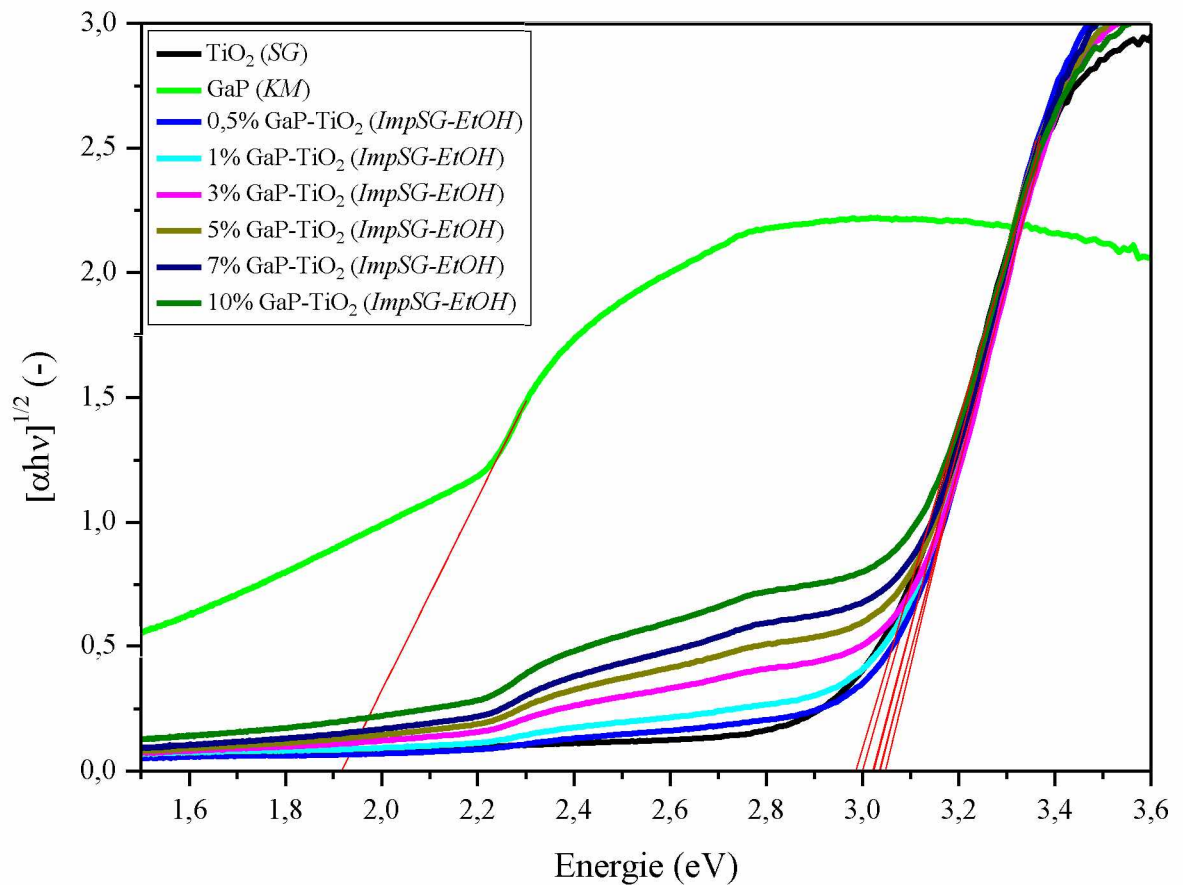
Obrázek 19: Pozorování změny polohy maxima nejintenzivnějšího pásu Ramanova spektra GaP-TiO₂ materiálů připravených impregnací komerčního GaP (KM) na TiO₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (ImpSG-EtOH) a čistých materiálů TiO₂ a GaP.

3.2.3.3. Difusně reflexní UV/VIS spektroskopie

Na Obrázku 21 jsou vyobrazena spektra přepočítaná dle Taucze (Kapitola 1.6.1) pro materiály GaP-TiO₂ koncentrační řady 0,5 až 10 hm. % v porovnání s čistým GaP a TiO₂ připraveným sol-gel metodou a v Tabulce 19 jsou uvedeny hodnoty šíří energií zakázaných pásů těchto materiálů.

Čistý TiO₂, respektive pouze jeho anatasová forma (Kapitoly 3.2.3.1 a 3.2.3.2), vykazuje šíři energií zakázaného pásu 3,00 eV. Pro šíři energií zakázaného pásu anatasové formy TiO₂ je v literatuře uváděna hodnota 3,20 eV [16, 75], nicméně v publikacích jsou běžně uváděny i hodnoty nižší, například 2,85 eV [6]. Jak je patrné z Obrázku 21 a Tabulky 19 materiály o zastoupení 0,5 až 7 hm.% GaP vykazují přibližně stejné hodnoty E_{bg} v rozmezí 2,99 až 3,05 eV. Čistý GaP vykazuje hodnotu E_{bg} 1,92 eV. Tato hodnota je nižší než hodnota

běžně publikovaná pro čistý GaP (2,26 eV [55]). Nicméně z Obrázku 21 je patrné, že spektrum GaP je velice intenzivní a odečtení hodnoty E_{bg} je proto velice obtížné (pouze malá část spektra je lineární). Hodnoty E_{bg} fáze GaP však nelze jednoznačně určit, neboť tyto jsou zatíženy chybou způsobenou vysokým pozadím spektra studovaných materiálů.



Obrázek 20: Závislost $[\alpha h\nu]^{1/2}$ na energii pro GaP-TiO₂ materiály připravené impregnací komerčního GaP (KM) na TiO₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (ImpSG-EtOH) a čistých materiálů TiO₂ a GaP.

Tabulka 19: Hodnoty šíří pásů zakázaných energií GaP-TiO₂ materiálů připravených impregnací komerčního GaP (KM) na TiO₂ (SG) (připravený sol-gel metodou) v ethanolu (ImpSG-EtOH) a čistých materiálů TiO₂ a GaP.

Materiál	Šíře pásu zakázaných energií (eV)
TiO ₂ (SG)	3,00
GaP (KM)	1,92
0,5% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	3,05
1% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	3,04
3% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	3,03
5% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	3,02
7% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	3,02
10% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	2,99

3.2.3.4. Fyzikální adsorpce dusíku

V Tabulce 20 jsou uvedeny velikosti specifických povrchů pro řadu materiálů 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10 hm. % GaP-TiO₂, které byly připraveny impregnací GaP na TiO₂ (připravený sol-gel metodou) v ethanolu. Z Tabulky 20 je patné, že nejvyšší hodnoty specifického povrchu vykazuje čistý TiO₂ (56 m²/g) a s rostoucí koncentrací GaP v materiálu velikost specifického povrchu klesá až na hodnotu 42 m²/g pro 10% GaP-TiO₂. Ačkoliv nebyla změřena hodnota specifického povrchu pro čistý GaP je ale uváděno, že čistý GaP vykazuje výrazně nižší hodnotu specifického povrchu [47] a s ohledem na tento fakt, dochází při obsazování povrchu TiO₂ fosfidem gallitým ke snižování hodnoty specifického povrchu s rostoucí koncentrací GaP v materiálu.

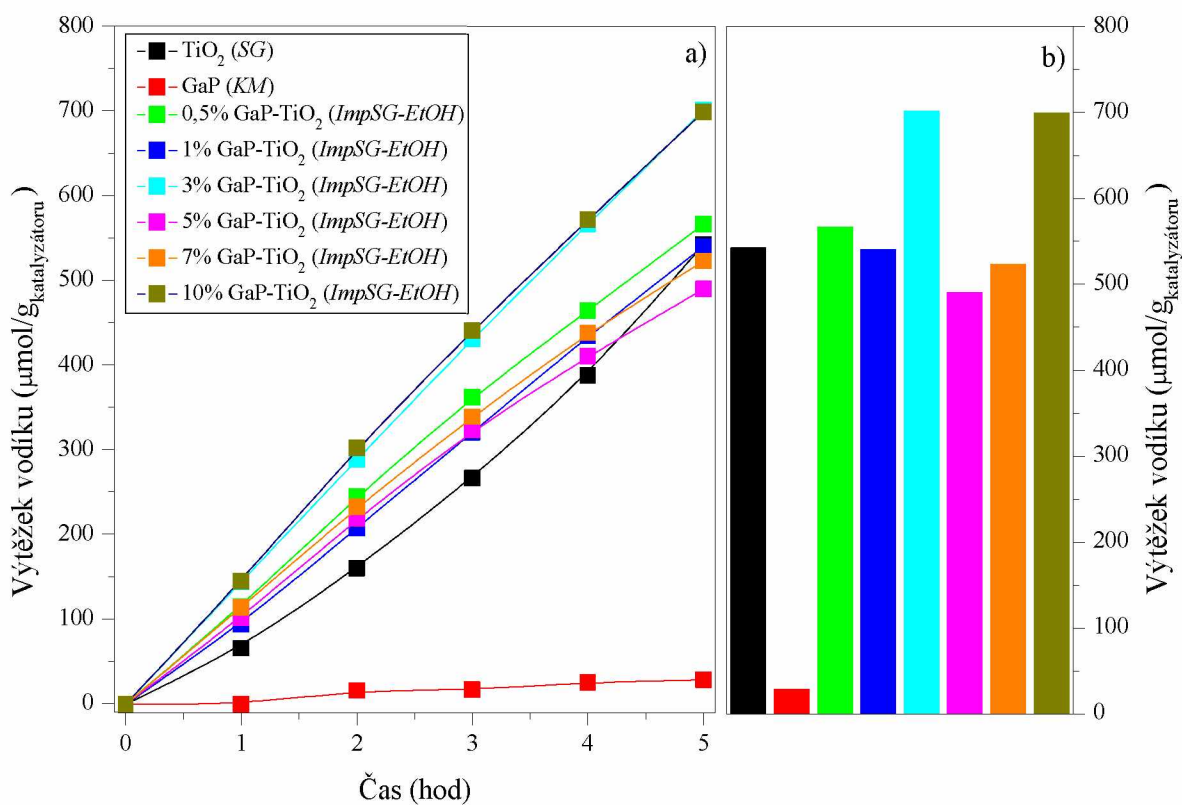
Tabulka 20: Hodnoty specifického povrchu pro materiály GaP-TiO₂ připravené impregnací v ethanolu.

Materiál	Specifický povrch S_{BET} (m ² /g)
TiO ₂ (SG)	56
0,5% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	50
1% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	49
3% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	48
5% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	46
7% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	43
10% GaP-TiO ₂ (ImpSG-EtOH)	42

3.2.3.5. Test fotokatalytické aktivity

Obrázek 21 a) ukazuje závislost výtěžku vodíku v první až páté hodině pro jednotlivé fotokatalyzátory: TiO₂ (SG), GaP (KM) a GaP-TiO₂ (ImpSG-EtOH) materiály. Zatímco čistý TiO₂ vykazoval vysoký výtěžek vodíku, čistý GaP fotokatalyzátor byl sám o sobě téměř neaktivní. Výtěžek vodíku GaP-TiO₂ fotokatalyzátorů pak rostl v následujícím pořadí: 5% GaP-TiO₂ < 7% GaP-TiO₂ < TiO₂ < 1% GaP-TiO₂ < 0,5% GaP-TiO₂ < 10% GaP-TiO₂ \cong 3% GaP-TiO₂. GaP-TiO₂ fotokatalyzátor s 5 hm. % GaP vykazoval nejnižší výtěžek vodíku oproti čistému TiO₂, avšak výsledná hodnota neodpovídá váženému průměru aktivity danému přítomností separované GaP a TiO₂ fáze. Z uvedeného plyne, že aktivita GaP-TiO₂ fotokatalyzátorů odráží interakci mezi TiO₂ a GaP polovodiči.

Obrázek 21 b) ukazuje celkový výtěžek vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu po páté hodině pro jednotlivé fotokatalyzátory. Celkem dva fotokatalyzátory dosáhly významně vyššího výtěžku vodíku než čistý TiO₂, a to GaP-TiO₂ materiály s teoretickým obsahem 3 a 10 hm. % GaP. V obou případech GaP-TiO₂ fotokatalyzátorů došlo ke zvýšení výtěžku vodíku o 30 % oproti čistému TiO₂. Zvýšení fotokatalytické aktivity o 30 % oproti čistému oxidu titaničitému by mohla být následkem vzniku *p-n* heterostrukturálního přechodu uvnitř materiálu. Pro objasnění této skutečnosti budou významné elektrochemické vlastnosti těchto materiálů.



Obrázek 21: a) Závislost výtěžku vodíku na čase při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu pro jednotlivé fotokatalyzátory. b) Celkový výtěžek vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku methanolu po páté hodině pro jednotlivé fotokatalyzátory.

ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla nejprve vypracována literární rešerše, jejíž součástí pojednává o možnostech syntézy studovaných heterostrukturálních fotokatalyzátorů: GaP-, GaN-, Ta₃N₅- a ZnO-TiO₂. Vybrané materiály byly následně připraveny mechanickým míšením komerčních materiálů, impregnačními metodami, sol-gel metodami a precipitačními metodami, tak jak je detailněji popsáno v experimentální části. Připravené materiály byly charakterizovány pomocí XRD, Ramanovy spektroskopie, DRS a fyzikální adsorpce dusíku.

V případě materiálů ZnO-TiO₂ byly realizovány tři přípravy, pomocí dvou byl připraven vhodný materiál. Materiály připravené pomocí obou metod vykazovaly podobné strukturní a optické vlastnosti. Jedná se o přípravu dle ZnO-TiO₂ dle Wang a kol. [76] a ZnO-TiO₂ dle Teruel a kol. [116].

Z pohledu velikosti krystalitu a hodnoty E_{bg} se jeví jako atraktivní možnost příprava GaN-TiO₂ materiálů pomocí impregnace GaN na sol-gel TiO₂ materiál. Strukturní a optické vlastnosti připravených GaN-TiO₂ materiálů se však od vlastností TiO₂ výrazně nelišily. Na základě získaných výsledků nebyla prokázána interakce mezi GaN a TiO₂ fázemi. V dalším studiu bude nutné zaměřit pozornost na interakci mezi GaN a TiO₂ a na nalezení optimální koncentrace GaN v materiálu. Pro přípravu GaN-TiO₂ materiálů jinými postupy než mechanickým míšením a impregnací komerčních materiálů a dosažení nezbytné interakce obou fází navrhuji pro vytvoření GaN provádět nitridaci prekurzorů s Ga v amoniaku.

GaP-TiO₂ materiály byly připraveny pěti odlišnými způsoby. Z pohledu nízké velikosti krystalitu TiO₂ a nízké hodnoty E_{bg} byly nejvíce atraktivní GaP-TiO₂ materiály připravené sol-gel metodou s přidáním komerčního GaP během vlastní syntézy a GaP-TiO₂ materiály připravené impregnací komerčního GaP na sol-gel připravený TiO₂ v ethanolu. Pro detailnější studium pak byla zvolena příprava GaP-TiO₂ materiálů pomocí impregnace komerčního GaP na sol-gel připravený TiO₂ v ethanolu. Fotokatalyzátory byly takto syntetizovány v koncentrační řadě 0,5; 1; 3; 5; 7 a 10 hm. % GaP ve výsledném materiálu GaP-TiO₂. Přidávkem GaP do TiO₂ materiálu došlo ke změně vlastností GaP-TiO₂ fotokatalyzátorů. Ve srovnání s čistou TiO₂ maticí bylo v GaP-TiO₂ materiálech nižší množství kyslíkových vakancí s rostoucím přidávkem GaP v materiálech. Dále došlo ke snížení hodnot specifického povrchu fotokatalyzátorů se vzrůstajícím obsahem GaP v GaP-TiO₂. Při testech fotokatalytické aktivity bylo zjištěno, že všechny připravené materiály jsou schopny fotokatalytického rozkladu vodného roztoku methanolu a navíc, že většina připravených GaP-TiO₂ materiálů

je aktivnějších než čisté TiO₂. Nejvyšší výtěžky vodíku vykazovaly fotokatalyzátory s obsahem 3 a 10 hm. % GaP, kdy došlo ke zvýšení výtěžku vodíku o 30 % vůči čistému TiO₂. V rámci diplomové práce byla zaměřena pozornost na charakterizaci strukturních, texturních a optických vlastností fotokatalyzátorů. Zvýšení fotokatalytické aktivity by mohlo být způsobeno interakcí mezi GaP a TiO₂, která může být způsobena vznikem *p-n* přechodu mezi polovodiči. Pro potvrzení heterostrukturálního přechodu typu *p-n* nebo studium rychlosti rekombinace páru elektron díra bude nutné použití dalších charakterizačních technik, například fotoproudé spektroskopie nebo rentgenové fotoelektronové spektroskopie.

Seznam použité literatury (Citace)

- [1] RUEDA-MARQUEZ, Juan José, Irina LEVCHUK, Pilar FERNÁNDEZ IBAÑEZ a Mika SILLANPÄÄ. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2020, **258** [cit. 2020-11-18]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2020.120694
- [2] MILLS, Andrew a Stephen LE HUNTE. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 1997, **108**(1), 1-35 [cit. 2020-11-18]. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/S1010-6030(97)00118-4
- [3] NAKATA, Kazuya a Akira FUJISHIMA. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2012, **13**(3), 169-189 [cit. 2020-11-18]. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001
- [4] 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. 2021-5-24]. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001
- [5] NAVARRO YERGA, Rufino Manuel, María Consuelo ALVAREZ-GALVÁN, Fernando VAQUERO, Javier ARENALES a José Luis García FIERRO. Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-Semiconductor Catalysts. *Renewable Hydrogen Technologies* [online]. Elsevier, 2013, 2013, s. 43-61 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780444563521. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-56352-1.00003-9
- [6] EDELMANNOVÁ, Miroslava, Lada DUBNOVÁ, Martin RELI, Vendula MEINHARDOVÁ, Pengwei HUO, Urška LAVRENČIČ ŠTANGAR, Libor ČAPEK a Kamila KOČÍ. The Role of Fluorine in F-La/TiO₂ Photocatalysts on Photocatalytic Decomposition of Methanol-Water Solution. *Materials* [online]. 2019, **12**(18) [cit. 2020-11-18]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12182867
- [7] LOW, Jingxiang, Jiaguo YU, Mietek JARONIEC, Swelm WAGEH a Ahmed A. AL-GHAMDI. Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials* [online]. 2017, **29**(20) [cit. 2020-12-18]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201601694
- [8] FAJRINA, Nur a Muhammad TAHIR. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2019, **44**(2), 540-577 [cit. 2021-04-03]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.200

- [9] BHATKHANDE, Dhananjay S, Vishwas G PANGARKAR a Anthony ACM BEENACKERS. Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2002, **77**(1), 102-116 [cit. 2021-5-24]. ISSN 0268-2575. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.532
- [10] ANANDAN, S., Y. IKUMA a K. NIWA. An Overview of Semi-Conductor Photocatalysis: Modification of TiO₂/sub Nanomaterials. *Solid State Phenomena* [online]. 2010, **162**, 239-260 [cit. 2021-5-29]. ISSN 1662-9779. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.162.239
- [11] TRAN, Phong D., Lydia H. WONG, James BARBER a Joachim S. C. LOO. Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production. *Energy & Environmental Science* [online]. 2012, **5**(3) [cit. 2021-5-29]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c2ee02849b
- [12] HABISREUTINGER, Severin N., Lukas SCHMIDT-MENDE a Jacek K. STOLARCZYK. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2013, **52**(29), 7372-7408 [cit. 2021-5-29]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201207199
- [13] 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. 2020-11-18]. ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.44.8269
- [14] 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. 2020-11-18]. ISBN 978-953-51-2484-9. Dostupné z: doi:10.5772/63234
- [15] LINDEN, K.G. a M. MOHSENI. Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment. *Comprehensive Water Quality and Purification* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 148-172 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780123821836. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-382182-9.00031-1
- [16] FANG, Wenzhang, Mingyang XING a Jinlong ZHANG. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2017, **32**, 21-39 [cit. 2020-11-19]. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.003

- [17] LUTTRELL, Tim, Sandamali HALPEGAMAGE, Junguang TAO, Alan KRAMER, Eli SUTTER a Matthias BATZILL. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports* [online]. 2015, **4**(1) [cit. 2020-12-22]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep04043
- [18] KUDO, Akihiko, Hideki KATO a Seira NAKAGAWA. Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2000, **104**(3), 571-575 [cit. 2020-11-22]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp9919056
- [19] ANSARI, Mohammad Omaish, Rajeev KUMAR, Shahid PERVEZ ANSARI, Mohamed Shaaban ABDEL-WAHAB HASSAN, Ahmed ALSHAHRIE a Mohamed Abou El-Fetough BARAKAT. Nanocarbon aerogel composites. *Nanocarbon and its Composites* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 1-26 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780081025093. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102509-3.00001-8
- [20] LOW, Jingxiang, Bei CHENG a Jiaguo YU. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **392**, 658-686 [cit. 2020-11-19]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.093
- [21] MA, Yi, Xiuli WANG, Yushuai JIA, Xiaobo CHEN, Hongxian HAN a Can LI. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chemical Reviews* [online]. 2014, **114**(19), 9987-10043 [cit. 2020-11-19]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr500008u
- [22] MIRZAEIFARD, Zahra, Zahra SHARIATINIA, Milad JOURSHABANI a Seyed Mahmood REZAEI DARVISHI. ZnO Photocatalyst Revisited: Effective Photocatalytic Degradation of Emerging Contaminants Using S-Doped ZnO Nanoparticles under Visible Light Radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2020, **59**(36), 15894-15911 [cit. 2021-5-24]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.0c03192
- [23] DASINEH KHIAMI, Negar, Reza KATAL, Saeideh KHOLGHI ESHKALAK, Saeid MASUDY-PANAH, Seeram RAMAKRISHNA a Hu JIANGYONG. Visible Light Driven Heterojunction Photocatalyst of CuO–Cu₂O Thin Films for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Nanomaterials* [online]. 2019, **9**(7) [cit. 2021-5-24]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano9071011

- [24] SRIVASTAVA, Pawan Kumar, Yasir HASSAN, Yisehak GEBREDINGLE, Jaehyuck JUNG, Byunggil KANG, Won Jong YOO, Budhi SINGH a Changgu LEE. Van der Waals Broken-Gap p–n Heterojunction Tunnel Diode Based on Black Phosphorus and Rhenium Disulfide. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2019, **11**(8), 8266-8275 [cit. 2021-6-1]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.8b22103
- [25] WEI, Longfu, Changlin YU, Qinghong ZHANG, Hong LIU a Ye WANG. TiO₂ -based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ into solar fuels. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2018, **6**(45), 22411-22436 [cit. 2020-12-20]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C8TA08879A
- [26] XU, Miao, Tiannan YE, Fang DAI, et al. Rationally Designed n-n Heterojunction with Highly Efficient Solar Hydrogen Evolution. *ChemSusChem* [online]. 2015, **8**(7), 1218-1225 [cit. 2021-04-02]. ISSN 18645631. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.201403334
- [27] HUA, Qilin, Bei MA a Weiguo HU. Aluminum, Gallium, and Indium Nitrides. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses* [online]. Elsevier, 2021, 2021, s. 74-83 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780128222331. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.12065-X
- [28] HITOKI, Go, Akio ISHIKAWA, Tsuyoshi TAKATA, Junko N. KONDO, Michikazu HARA a Kazunari DOMEN. Ta₃N₅ as a Novel Visible Light-Driven Photocatalyst (λ 600 nm). *Chemistry Letters* [online]. 2002, **31**(7), 736-737 [cit. 2021-03-02]. ISSN 0366-7022. Dostupné z: doi:10.1246/cl.2002.736
- [29] WANG, Huanli, Lisha ZHANG, Zhigang CHEN, Junqing HU, Shijie LI, Zhaohui WANG, Jianshe LIU a Xinchun WANG. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews* [online]. 2014, **43**(15) [cit. 2020-12-19]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C4CS00126E
- [30] LI, Haijin, Wenguang TU, Yong ZHOU a Zhigang ZOU. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges. *Advanced Science* [online]. 2016, **3**(11) [cit. 2021-03-30]. ISSN 2198-3844. Dostupné z: doi:10.1002/advs.201500389
- [31] XU, Quanlong, Liuyang ZHANG, Jianguo YU, Swelm WAGEH, Ahmed A. AL-GHAMDI a Mietek JARONIEC. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today* [online]. 2018, **21**(10), 1042-1063 [cit. 2021-03-30]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2018.04.008

- [32] GROUT, Ian. Interfacing Digital Logic to the Real World: A/D Conversion, D/A Conversion, and Power Electronics. *Digital Systems Design with FPGAs and CPLDs* [online]. Elsevier, 2008, 2008, s. 537-614 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780750683975. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-7506-8397-5.00008-8
- [33] ACAR, Canan, Ibrahim DINCER a Greg F. NATERER. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production. *International Journal of Energy Research* [online]. 2016, **40**(11), 1449-1473 [cit. 2020-11-21]. ISSN 0363907X. Dostupné z: doi:10.1002/er.3549
- [34] SINGH, Rohini a Suman DUTTA. A review on H₂ production through photocatalytic reactions using TiO₂/TiO₂-assisted catalysts. *Fuel* [online]. 2018, **220**, 607-620 [cit. 2020-11-21]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2018.02.068
- [35] CHOI, H a M KANG. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂/TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2007, **32**(16), 3841-3848 [cit. 2020-11-21]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2007.05.011
- [36] YAO, Weifeng, Cunping HUANG, Nazim MURADOV a Ali T-RAISSI. A novel Pd-Cr₂O₃/CdS photocatalyst for solar hydrogen production using a regenerable sacrificial donor. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2011, **36**(8), 4710-4715 [cit. 2020-11-21]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.124
- [37] PARK, Mi-Seo a Misook KANG. The preparation of the anatase and rutile forms of Ag-TiO₂ and hydrogen production from methanol/water decomposition. *Materials Letters* [online]. 2008, **62**(2), 183-187 [cit. 2020-11-21]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2007.04.105
- [38] SCHNEIDER, Jenny, Detlef BAHNEMANN, Jinhua YE, Gianluca LI PUMA a Dionysios D DIONYSIOU, ed. Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives [online]. *Cambridge: Royal Society of Chemistry*, 2016 [cit. 2020-11-22]. Energy and Environment Series. ISBN 978-1-78262-041-9. Dostupné z: doi:10.1039/9781782622338
- [39] LIN, Wen-Churng, Wen-Duo YANG, I-Lun HUANG, Tser-Son WU a Zen-Ja CHUNG. Hydrogen Production from Methanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO₂-xN_x Catalyst. *Energy & Fuels* [online]. 2009, **23**(4), 2192-2196 [cit. 2021-5-26]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef801091p

- [40] KUMARAVEL, Vignesh, Muhammad IMAM, Ahmed BADRELDIN, Rama CHAVA, Jeong DO, Misook KANG a Ahmed ABDEL-WAHAB. Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts. *Catalysts* [online]. 2019, **9**(3) [cit. 2020-11-22]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal9030276
- [41] CHEN, Zhiwu, Xunyang JIANG, Chengbin ZHU a Chunkai SHI. Chromium-modified Bi₄Ti₃O₁₂ photocatalyst: Application for hydrogen evolution and pollutant degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2016, **199**, 241-251 [cit. 2021-5-26]. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.036
- [42] MUIR, J. N., Y. CHOI a H. IDRIS. Computational study of ethanol adsorption and reaction over rutile TiO₂ (110) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2012, **14**(34) [cit. 2021-6-8]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/c2cp40641a
- [43] LU, Haiqiang, Jianghong ZHAO, Li LI, et al. Selective oxidation of sacrificial ethanol over TiO₂-based photocatalysts during water splitting. *Energy & Environmental Science* [online]. 2011, **4**(9) [cit. 2020-11-22]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c1ee01476e
- [44] CHEN, Wan-Ting, Andrew CHAN, Zakiya H.N. AL-AZRI, Aubrey G. DOSADO, Muhammad A. NADEEM, Dongxiao SUN-WATERHOUSE, Hicham IDRIS a Geoffrey I.N. WATERHOUSE. Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol–water mixtures. *Journal of Catalysis* [online]. 2015, **329**, 499-513 [cit. 2020-11-22]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcat.2015.06.014
- [45] PARNICKA, Patrycja, Paweł MAZIERSKI, Tomasz GRZYB, Wojciech LISOWSKI, Ewa KOWALSKA, Bunsho OHTANI, Adriana ZALESKA-MEDYNSKA a Joanna NADOLNA. Influence of the preparation method on the photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2018, **9**, 447-459 [cit. 2021-03-02]. ISSN 2190-4286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.9.43
- [46] LUAN, Jingfei, Kun MA, Lingyan ZHANG, Ming LI, Yongmei LI a Bingcai PAN. Research on Different Preparation Methods of New Photocatalysts. *Current Organic Chemistry* [online]. 2010, **14**(7), 683-698 [cit. 2021-03-02]. ISSN 13852728. Dostupné z: doi:10.2174/138527210790963449

- [47] MARCÌ, Giuseppe, Elisa I. GARCÍA-LÓPEZ a Leonardo PALMISANO. Photocatalytic CO₂ reduction in gas–solid regime in the presence of H₂O by using GaP/TiO₂ composite as photocatalyst under simulated solar light. *Catalysis Communications* [online]. 2014, **53**, 38-41 [cit. 2021-03-18]. ISSN 15667367. Dostupné z: doi:10.1016/j.catcom.2014.04.024
- [48] SHARMA, M., M. PATHAK a P. N. KAPOOR. The Sol-Gel Method: Pathway to Ultrapure and Homogeneous Mixed Metal Oxide Nanoparticles. *Asian Journal of Chemistry* [online]. 2018, **30(7)**, 1405-1412 [cit. 2021-04-03]. Dostupné z: doi:10.14233/ajchem.2018.20845
- [49] M DERAZ, Nasrallah. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry* [online]. 2018, **2(1)**, 19-21 [cit. 2021-04-22].
- [50] LIU, Shan, Chang MA, Ming-Guo MA a Feng XU. Magnetic Nanocomposite Adsorbents. *Composite Nanoadsorbents* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 295-316 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780128141328. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-814132-8.00013-7
- [51] ČAPEK, Libor. Heterogenní katalýza. Pardubice: Polygrafické středisko Univerzity Pardubice, 2015.
- [52] DAHIYA, Manjeet S., Vijay K. TOMER a S. DUHAN. Metal–ferrite nanocomposites for targeted drug delivery. *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery* [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 737-760 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780128137413. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-813741-3.00032-7
- [53] NG, Jit Jang, Kah Hon LEONG, Lan Ching SIM, Wen-Da OH, Chaomeng DAI a Pichiah SARAVANAN. Environmental remediation using nano-photocatalyst under visible light irradiation: the case of bismuth phosphate. *Nanomaterials for Air Remediation* [online]. Elsevier, 2020, 2020, s. 193-207 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780128188217. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-818821-7.00010-5
- [54] PALANISAMY, Periasamy, Murthy CHAVALI, Enamala Manoj KUMAR a Krishna Chitanya ETIKA. Hybrid nanocomposites and their potential applications in the field of nanosensors/gas and biosensors. *Nanofabrication for Smart Nanosensor Applications* [online]. Elsevier, 2020, 2020, s. 253-280 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780128207024. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-820702-4.00011-8

- [55] LEE, Sudarat, Ashley R. BIELINSKI, Eli FAHRENKRUG, Neil P. DASGUPTA a Stephen MALDONADO. Macroporous p-GaP Photocathodes Prepared by Anodic Etching and Atomic Layer Deposition Doping. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2016, **8**(25), 16178-16185 [cit. 2021-03-03]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.6b04825
- [56] ZHAO, Zeqiong, Emma J. WILLARD, Julius R. DOMINGUEZ, Zongkai WU a Frank E. OSTERLOH. Depletion layer controls photocatalytic hydrogen evolution with p-type gallium phosphide particles. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2019, **7**(30), 18020-18029 [cit. 2021-03-21]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C9TA05879F
- [57] LI, XiaoBo, Qianfeng LIU, XiaoYing JIANG a Jianhua HUANG. Enhanced Photocatalytic Activity of Ga-N Co-doped Anatase TiO₂ for Water Decomposition to Hydrogen. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2012, **(7)**, 11519 – 11527 [cit. 2021-03-21].
- [58] YUE, Long-yi, Zhao-chun ZHANG a Xu CHEN. Absorption and fluorescence spectra of gallium phosphide(GaP) nanoparticles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2006, **16**(4), 863-867 [cit. 2021-03-21]. ISSN 10036326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(06)60341-5
- [59] HIRANO, Masanori a Takaharu ITO. Titania solid solution nanoparticles co-doped with niobium and gallium. *Journal of the Ceramic Society of Japan* [online]. 2010, **118**(1384), 1170-1175 [cit. 2021-03-21]. ISSN 1882-0743. Dostupné z: doi:10.2109/jcersj2.118.1170
- [60] MAEDA, Kazuhiko a Kazunari DOMEN. Solid Solution of GaN and ZnO as a Stable Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light. *Chemistry of Materials* [online]. 2010, **22**(3), 612-623 [cit. 2021-03-02]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm901917a
- [61] KUBAKADDI, Shivaram B, Saraswathi CHIRAKKARA, Gururaj HOSAMANI a S M SHIVAPRASAD. Nanostructured p-TiO₂/n-GaN heterostructure as a potential photoelectrode for efficient charge separation. *Nanotechnology* [online]. 2018, **29**(50) [cit. 2021-03-02]. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6528/aae565
- [62] 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. 2021-03-21]. ISSN 08968446. Dostupné z: doi:10.1016/j.supflu.2009.12.008

- [63] ZHANG, Lu a Xuewen WANG. Preparation of GaN Powder by Sol-Gel and the Theoretical Calculation. In: *2011 Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO)* [online]. IEEE, 2011, 2011, s. 1-4 [cit. 2021-03-21]. ISBN 978-1-4244-6555-2. Dostupné z: doi:10.1109/SOPO.2011.5780494
- [64] QIU, Hailin, Chuanbao CAO a Hesun ZHU. Synthesis of nanocrystalline GaN by the sol-gel method. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2007, **136**(1), 33-36 [cit. 2021-03-21]. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2006.08.062
- [65] CRUZ-LÓPEZ, A., A. MANZO-ROBLEDO, O. VÁZQUEZ-CUCHILLO, R. ZANELLA, R. GÓMEZ, J. SANTOYO-SALAZAR a A. CAMPOS-BADILLO. Synthesis and characterization of gallium nitride nanoparticles by using solvothermal-soft-chemical methodology. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2015, **30**, 435-441 [cit. 2021-03-21]. ISSN 13698001. Dostupné z: doi:10.1016/j.mssp.2014.10.028
- [66] KUMAR, Dinesh, Karamjit SINGH, Pardeep KUMAR, Veena VERMA a H.S. BHATTI. Synthesis and optical characterization of pure and nickel doped gallium nitride nanocrystals. *Chemical Physics Letters* [online]. 2015, **635**, 93-98 [cit. 2021-03-21]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2015.06.050
- [67] JIANG, Yinhua, Xuan JING, Kun ZHU, et al. Ta₃N₅ nanoparticles/TiO₂ hollow sphere (0D/3D) heterojunction: facile synthesis and enhanced photocatalytic activities of levofloxacin degradation and H₂ evolution. *Dalton Transactions* [online]. 2018, **47**(37), 13113-13125 [cit. 2021-03-02]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C8DT02343C
- [68] JIANG, Yinhua, Peipei LIU, YeCheng CHEN, et al. Construction of stable Ta₃N₅/g-C₃N₄ metal/non-metal nitride hybrids with enhanced visible-light photocatalysis. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **391**, 392-403 [cit. 2021-03-22]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.094
- [69] NURLAELA, Ela, Samy OULD-CHIKH, Moussab HARB, et al. Critical Role of the Semiconductor–Electrolyte Interface in Photocatalytic Performance for Water-Splitting Reactions Using Ta₃N₅ Particles. *Chemistry of Materials* [online]. 2014, **26**(16), 4812-4825 [cit. 2021-03-22]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm502015q
- [70] MURTHY, Dharmapura H. K., Hiroyuki MATSUZAKI, Zheng WANG, et al. Origin of the overall water splitting activity of Ta₃N₅ revealed by ultrafast transient absorption spectroscopy. *Chemical Science* [online]. 2019, **10**(20), 5353-5362 [cit. 2021-03-22]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/C9SC00217K

- [71] KIM, Jae Young, Min Hee LEE, Jun-Hyuk KIM, Chang Woo KIM a Duck Hyun YOUN. Facile nanocrystalline Ta₃N₅ synthesis for photocatalytic dye degradation under visible light. *Chemical Physics Letters* [online]. 2020, **738** [cit. 2021-03-22]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2019.136900
- [72] OSHIKIRI, M, Y IMANAKA, F ARYASETIAWAN a G KIDO. Comparison of the electron effective mass of the n-type ZnO in the wurtzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory. *Physica B: Condensed Matter* [online]. 2001, **298**(1-4), 472-476 [cit. 2020-12-20]. ISSN 09214526. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-4526(01)00365-9
- [73] UPADHYAY, Gaurav K., Jeevitesh K. RAJPUT, Trilok K. PATHAK, Vinod KUMAR a L.P. PUROHIT. Synthesis of ZnO: TiO₂ nanocomposites for photocatalyst application in visible light. *Vacuum* [online]. 2019, **160**, 154-163 [cit. 2020-12-20]. ISSN 0042207X. Dostupné z: doi:10.1016/j.vacuum.2018.11.026
- [74] MOWBRAY, D. J., J. I. MARTINEZ, J. M. GARCÍA LASTRA, K. S. THYGESEN a K. W. JACOBSEN. Stability and Electronic Properties of TiO₂ Nanostructures With and Without B and N Doping. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2009, **113**(28), 12301-12308 [cit. 2020-12-20]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp904672p
- [75] HUSSEIN, Abdulmenan M., Luther MAHONEY, Rui PENG, Harrison KIBOMBO, Chia-Ming WU, Ranjit T. KOODALI a Rajesh SHENDE. Mesoporous coupled ZnO/TiO₂ photocatalyst nanocomposites for hydrogen generation. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* [online]. 2013, **5**(3) [cit. 2020-12-20]. ISSN 1941-7012. Dostupné z: doi:10.1063/1.4808263
- [76] WANG, Liqin, Xiujun FU, Yang HAN, E. CHANG, Haitao WU, Haiying WANG, Kuiying LI a Xiaowen QI. Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity of TiO₂/ZnO Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2013, **2013**, 1-6 [cit. 2020-12-22]. ISSN 1687-4110. Dostupné z: doi:10.1155/2013/321459
- [77] LIAO, Shijun, Huang DONGGEN, Denghua YU, Yunlan SU a Gaoqing YUAN. Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2004, **168**(1-2), 7-13 [cit. 2020-12-22]. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2004.05.010

- [78] ARAÚJO, Evando S., Juliano LIBARDI, Pedro M. FAIA a Helinando P. DE OLIVEIRA. Hybrid ZnO/TiO₂ Loaded in Electrospun Polymeric Fibers as Photocatalyst. *Journal of Chemistry* [online]. 2015, **2015**, 1-10 [cit. 2020-12-22]. ISSN 2090-9063. Dostupné z: doi:10.1155/2015/476472
- [79] MARCÌ, Giuseppe, Vincenzo AUGUGLIARO, María J. LÓPEZ-MUÑOZ, et al. Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO₂ Systems. 1. Surface and Bulk Characterization. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2001, **105**(5), 1026-1032 [cit. 2020-12-22]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp003172r
- [80] ZHANG, Maolin, Taicheng AN, Xiaolu LIU, Xiaohong HU, Guoying SHENG a Jiamo FU. Preparation of a high-activity ZnO/TiO₂ photocatalyst via homogeneous hydrolysis method with low temperature crystallization. *Materials Letters* [online]. 2010, **64**(17), 1883-1886 [cit. 2020-12-22]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2010.05.054
- [81] MILLS, Andrew, Richard H. DAVIES a David WORSLEY. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews* [online]. 1993, **22**(6) [cit. 2021-5-29]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/cs9932200417
- [82] PARK, Jun Beom, Nam-Jung KIM, Yong-Jin KIM, Sang-Hyup LEE a Gyu-Chul YI. Metal catalyst-assisted growth of GaN nanowires on graphene films for flexible photocatalyst applications. *Current Applied Physics* [online]. 2014, **14**(11), 1437-1442 [cit. 2021-03-22]. ISSN 15671739. Dostupné z: doi:10.1016/j.cap.2014.08.007
- [83] EDALATI, Kaveh, Ryoko UEHIRO, Shuhei TAKECHI, Qing WANG, Makoto ARITA, Motonori WATANABE, Tatsumi ISHIHARA a Zenji HORITA. Enhanced photocatalytic hydrogen production on GaN–ZnO oxynitride by introduction of strain-induced nitrogen vacancy complexes. *Acta Materialia* [online]. 2020, **185**, 149-156 [cit. 2021-03-23]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2019.12.007
- [84] GODIN, Robert, Takashi HISATOMI, Kazunari DOMEN a James R. DURRANT. Understanding the visible-light photocatalytic activity of GaN_{2-y}Cr_yO₃ cocatalyst and charge carrier lifetimes over tens of seconds: ZnO solid solution_{2-y}Cr_yO₃ cocatalyst and charge carrier lifetimes over tens of seconds. *Chemical Science* [online]. 2018, **9**(38), 7546-7555 [cit. 2021-03-23]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/C8SC02348D

- [85] NGUYEN VAN, Kim, Viet Nga NGUYEN THI, Thu Phuong TRAN THI, Thanh Tam TRUONG, Thanh LIEU LE THI, Ha TRAN HUU, Van Thang NGUYEN a Vien VO. A novel preparation of GaN-ZnO/g-C₃N₄ photocatalyst for methylene blue degradation. *Chemical Physics Letters* [online]. 2021, **763** [cit. 2021-03-23]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2020.138191
- [86] SHIMOSAKO, N. a H. SAKAMA. Quantum efficiency of photocatalytic activity by GaN films. *AIP Advances* [online]. 2021, **11**(2) [cit. 2021-03-23]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/5.0035628
- [87] NAKANO, Takayuki, Masateru HAMADA a Shunro FUKU. Fabrication and Performance of Photocatalytic GaN Powders. *Advanced Materials Research* [online]. 2011, **222**, 142-145 [cit. 2021-03-23]. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.222.142
- [88] LIU, Xiaoming, Lan ZHAO, Kazunari DOMEN a Kazuhiro TAKANABE. Photocatalytic hydrogen production using visible-light-responsive Ta₃N₅ photocatalyst supported on monodisperse spherical SiO₂ particulates. *Materials Research Bulletin* [online]. 2014, **49**, 58-65 [cit. 2021-03-23]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2013.08.069
- [89] LÓPEZ, Rosendo a Ricardo 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* [online]. 2012, **61**(1), 1-7 [cit. 2021-03-25]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-011-2582-9
- [90] KORTÜM, G., W. BRAUN a G. HERZOG. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition in English* [online]. 1963, **2**(7), 333-341 [cit. 2021-03-25]. ISSN 0570-0833. Dostupné z: doi:10.1002/anie.196303331
- [91] MORALES, Alejandro Escobedo, Enrique Sánchez MORA a Umapada PAL. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures. *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA S* [online]. 2007, **53**(5), 18-22 [cit. 2021-03-26].
- [92] Planckova konstanta. *The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty* [online]. [cit. 2021-7-16]. Dostupné z: https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?h|search_for=planck

- [93] JUBU, P.R., F.K. YAM, V.M. IGBA a K.P. BEH. Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – A case study of β -Ga₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2020, **290** [cit. 2021-6-14]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2020.121576
- [94] HASSANIEN, A.S. a Alaa A. AKL. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures* [online]. 2016, **89**, 153-169 [cit. 2021-6-14]. ISSN 07496036. Dostupné z: doi:10.1016/j.spmi.2015.10.044
- [95] VIEZBICKE, Brian D., Shane PATEL, Benjamin E. DAVIS a Dunbar P. BIRNIE. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica status solidi (b)* [online]. 2015, **252**(8), 1700-1710 [cit. 2021-6-14]. ISSN 03701972. Dostupné z: doi:10.1002/pssb.201552007
- [96] Methods for Assessing Surface Cleanliness. *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 23-105 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780128160817. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816081-7.00003-6
- [97] HOLDER, Cameron F. a Raymond E. SCHAAK. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* [online]. 2019, **13**(7), 7359-7365 [cit. 2021-03-28]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.9b05157
- [98] CULLITY, B. D. Elements of X-RAY DIFFRACTION. Druhé vydání. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, 1978. ISBN 0-201-01174-3.
- [99] KRATOCHVÍL, Bohumil, Michal HUŠÁK, Jiří BRYNDA a Juraj SEDLÁČEK. CO NABÍZÍ SOUČASNÁ RTG STRUKTURNÍ ANALÝZA? *Chemické listy* [online]. 2008, **102**(10), 889-901 [cit. 2021-5-30].
- [100] LANGFORD, J. I. a A. J. C. WILSON. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* [online]. 1978, **11**(2), 102-113 [cit. 2021-6-1]. ISSN 0021-8898. Dostupné z: doi:10.1107/S0021889878012844
- [101] DA CUNHA ROCHA, Adriana a Gabriela RIBEIRO PEREIRA. Identification and Quantification of Phases in Steels by X Ray Diffraction Using Rietveld Refinement. CUNSOLO, Alessandro, Margareth K. K. D. FRANCO a Fabiano YOKAICHIYA, ed. Inelastic X-Ray Scattering and X-Ray Powder Diffraction Applications [online]. IntechOpen, 2020, 2020-9-16 [cit. 2021-6-1]. ISBN 978-1-78985-051-2. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.91823

- [102] BUMBRAH, Gurvinder Singh a Rakesh Mohan SHARMA. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences* [online]. 2016, **6**(3), 209-215 [cit. 2021-6-8]. ISSN 2090536X. Dostupné z: doi:10.1016/j.ejfs.2015.06.001
- [103] 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. 2021-7-3]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.098
- [104] LEOFANTI, G, M PADOVAN, G TOZZOLA a B VENTURELLI. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* [online]. 1998, **41**(1-3), 207-219 [cit. 2021-6-2]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/S0920-5861(98)00050-9
- [105] SING, Kenneth. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2001, **187-188**, 3-9 [cit. 2021-6-2]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-7757(01)00612-4
- [106] BRUNAUER, Stephen, P. H. EMMETT a Edward TELLER. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1938, **60**(2), 309-319 [cit. 2021-6-2]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja01269a023
- [107] SCHNEIDER, Petr. *Textura porézních látek* [online]. Praha, 2007 [cit. 2021-6-7]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/13044468-Textura-poreznich-latek.html>. Učební text pro doktorské studium. Ústav chemických procesů AV ČR.
- [108] GALARNEAU, Anne, Dirk MEHLHORN, Flavien GUENNEAU, Benoit COASNE, Francois VILLEMOT, Delphine MINOUX, Cindy AQUINO a Jean-Pierre DATH. Specific Surface Area Determination for Microporous/Mesoporous Materials: The Case of Mesoporous FAU-Y Zeolites. *Langmuir* [online]. 2018, **34**(47), 14134-14142 [cit. 2021-6-7]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.8b02144
- [109] Avogadrova konstanta. *The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty* [online]. [cit. 2021-7-16]. Dostupné z: https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?na|search_for=avogadr
- [110] LU, Wei a Ying FU. Photocurrent Spectroscopy. LU, Wei a Ying FU. *Spectroscopy of Semiconductors* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018, s. 185-205 [cit. 2021-04-20]. ISBN 978-3-319-94952-9.

- [111] MARKVART, Tom a Luis CASTAÑER. Principles of Solar Cell Operation. *Practical Handbook of Photovoltaics* [online]. Elsevier, 2012, 2012, s. 7-31 [cit. 2021-7-20]. ISBN 9780123859341. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-385934-1.00001-5
- [112] CAMPBELL, S.A., L.M. PETER a J.S. BUCHANAN. Photocurrent spectroscopy and its application to the study of the lead/acid system. *Journal of Power Sources* [online]. 1992, **40**(1-2), 137-146 [cit. 2021-04-20]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/0378-7753(92)80045-D
- [113] BI, Fuzhen, ChiYung YAM, Chengjie ZHAO, Le LIU, Min ZHAO, Xiao ZHENG a Tonggang JIU. Enhanced photocurrent in heterostructures formed between CH₃NH₃PbI₃ perovskite films and graphdiyne. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2020, **22**(11), 6239-6246 [cit. 2021-04-20]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/D0CP00170H
- [114] WANG, Yajun, Rui SHI, Jie LIN a Yongfa ZHU. Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C₃N₄. *Energy & Environmental Science* [online]. 2011, **4**(8) [cit. 2021-04-20]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c0ee00825g
- [115] HO, Hsin-Chia, Kai CHEN, Tadaaki NAGAO a Chun-Hway HSUEH. Photocurrent Enhancements of TiO₂-Based Nanocomposites with Gold Nanostructures/Reduced Graphene Oxide on Nanobranched Substrate. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2019, **123**(34), 21103-21113 [cit. 2021-04-20]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.9b03714
- [116] TERUEL, Laura, Younes BOUIZI, Pedro ATIENZAR, Vicente FORNES a Hermenegildo GARCIA. Hydrotalcites of zinc and titanium as precursors of finely dispersed mixed oxide semiconductors for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci* [online]. 2010, **3**(1), 154-159 [cit. 2021-6-26]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/B916515K
- [117] TORRENT, José a Vidal BARRÓN. Diffuse Reflectance Spectroscopy. ULERY, April L. a L. RICHARD DREES, ed. *Methods of Soil Analysis Part 5-Mineralogical Methods* [online]. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 2008, 2015-10-26, s. 367-385 [cit. 2021-03-25]. SSSA Book Series. ISBN 9780891188575. Dostupné z: doi:10.2136/sssabookser5.5.c13

- [118] HE, Z. Q., 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* [online]. 2014, **26**(15), 4759-4766 [cit. 2021-7-3].
- [119] AHAMED, Maqsood, JAVED AKHTAR, KUMAR, Majeed KHAN, AHMAD a ALROKAYAN. Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species. *International Journal of Nanomedicine* [online]. [cit. 2021-7-12]. ISSN 1178-2013. Dostupné z: doi:10.2147/IJN.S29129
- [120] RANA, Amit Kumar, Yogendra KUMAR, Parasmani RAJPUT, Shambhu Nath JHA, Dibyendu BHATTACHARYYA a Parasharam M. SHIRAGE. Search for Origin of Room Temperature Ferromagnetism Properties in Ni-Doped ZnO Nanostructure. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2017, **9**(8), 7691-7700 [cit. 2021-7-12]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.6b12616
- [121] KHAN, Aurangzeb. Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures. *J Pak Mater Soc* [online]. 2010, **4**(1), 5-9 [cit. 2021-7-19].
- [122] DU, C. L., Z. B. GU, M. H. LU, et al. Raman spectroscopy of (Mn, Co)-codoped ZnO films. *Journal of Applied Physics* [online]. 2006, **99**(12) [cit. 2021-7-19]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.2208298
- [123] HUANG, Yanqiu, Meidong LIU, Zhen LI, Yike ZENG a Shaobo LIU. Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel sol-gel process. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2003, **97**(2), 111-116 [cit. 2021-7-19]. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5107(02)00396-3
- [124] ANISIMOV, A. N., A. A. WOLFSON a E. N. MOKHOV. Raman Spectra of Thick Epitaxial GaN Layers Formed on SiC by the Sublimation Sandwich Method. *Semiconductors* [online]. 2018, **52**(9), 1225-1227 [cit. 2021-7-12]. ISSN 1063-7826. Dostupné z: doi:10.1134/S1063782618090026
- [125] ADHIKARI, S P a A LACHGAR. Effect of particle size on the photocatalytic activity of BiNbO₄ under visible light irradiation. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2016, **758** [cit. 2021-7-19]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/758/1/012017

- [126] STRAUSS, Mathias, Murilo PASTORELLO, Fernando A. SIGOLI, Juliana M. de Souza e SILVA a Italo O. MAZALI. Singular effect of crystallite size on the charge carrier generation and photocatalytic activity of nano-TiO₂. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **319**, 151-157 [cit. 2021-7-19]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2014.06.071
- [127] GUDOVSKIKH, A. S., A. V. UVAROV, I. A. MOROZOV, et al. Si doped GaP layers grown on Si wafers by low temperature PE-ALD. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* [online]. 2018, **10**(2) [cit. 2021-7-11]. ISSN 1941-7012. Dostupné z: doi:10.1063/1.5000256
- [128] IM, Hyung Soon, Kidong PARK, Jundong KIM, Doyeon KIM, Jinha LEE, Jung Ah LEE, Jeunghye PARK a Jae-Pyoung AHN. Strain Mapping and Raman Spectroscopy of Bent GaP and GaAs Nanowires. *ACS Omega* [online]. 2018, **3**(3), 3129-3135 [cit. 2021-7-11]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.8b00063