

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Diplomová práce

**Příprava a charakterizace polovodičových
materiálů pro fotoelektrochemické štěpení vody**

Autor práce:

Bc. Jakub Mainuš

Studijní obor:

Nanomateriálová chemie

Forma studia:

Prezenční

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Hana Kmentová, Ph.D.

Olomouc 2024

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Hany Kmentové, Ph.D. Veškeré literární prameny a zdroje, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu literatury.

V Olomouci dne.....

Podpis.....

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat vedoucí mé diplomové práce, Ing. Haně Kmentové, Ph.D., za její odborné vedení během vypracovávání diplomové práce, za cenné rady a připomínky. Za věnovaný čas a také za vstřícný přístup a včasné jednání.

Děkuji také všem zaměstnancům RCPTM za pomoc s charakterizací připravených materiálů a zpracováním příslušných dat, dále za jejich odborné rady a ochotu.

Obrovské poděkování patří mé rodině a přátelům za jejich neuvěřitelnou podporu nejen během psaní této diplomové práce, ale po celou dobu studia.

Bibliografická identifikace:

| | |
|--------------------------|---|
| Jméno a příjmení autora: | Bc. Jakub Mainuš |
| Název práce: | Příprava a charakterizace polovodičových materiálů pro fotoelektrochemické štěpení vody |
| Typ práce: | Diplomová |
| Pracoviště: | Katedra fyzikální chemie |
| Vedoucí práce: | Ing. Hana Kmentová, Ph.D. |
| Rok obhajoby práce: | 2024 |

Abstrakt:

Tato diplomová práce se zaměřuje na přípravu a charakterizaci nanotrubic oxidu titaničitého, které lze využít jako fotoaktivní elektrodu (fotoanodu) pro fotoelektrochemické štěpení vody. Tento materiál byl připraven elektrochemickou anodizací. Nanotrubice byly následně při 450 °C transformovány na anatasovou formu a poté redukovány ve vodíkové atmosféře k dosažení lepší fotoelektrochemické aktivity. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), rentgenové difrakční analýzy (XRD) a elektronové paramagnetické rezonance (EPR) byla studována struktura a morfologie připravených nanotrubic. Fotoelektrochemická aktivita byla studována pomocí metod lineární „sweep“ voltametrie a chronoamperometrie. Závěrem práce pojednává o možnosti využití nanotrubic oxidu titaničitého pro fotokatalytický vývoj vodíku.

| | |
|----------------|---|
| Klíčová slova: | Oxid titaničitý, nanotrubice, fotoelektrochemické štěpení vody, fotokatalytický vývoj vodíku, defektové inženýrství |
| Počet stran: | 83 |
| Jazyk: | Český |

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Bc. Jakub Mainuš
Title: Preparation and characterization of semiconducting materials for photoelectrochemical water splitting
Type of thesis: Master
Department: Department of Physical Chemistry
Supervisor: Ing. Hana Kmentová, Ph.D.
The year of presentation: 2024

Abstract:

This master's thesis is focused on the preparation and characterization of titanium dioxide nanotubes, which can be utilized as a photoactive electrode (photoanode) for photoelectrochemical water splitting. The electrochemical anodization method was used for the material preparation. The nanotubes were subsequently transformed into the anatase phase at 450 °C and then reduced in a hydrogen atmosphere to enhance the photoelectrochemical activity. The structure and morphology of the prepared nanotubes were studied using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electron paramagnetic resonance (EPR). The photoelectrochemical activity was investigated using linear sweep voltammetry and chronoamperometry methods. Finally, the potential utilization of titanium dioxide nanotubes for photocatalytic hydrogen evolution is discussed.

Keywords: Titanium dioxide, nanotubes, photoelectrochemical water splitting, photocatalytic hydrogen evolution, defect engineering
Number of pages: 83
Language: Czech

Obsah

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Úvod..... | 1 |
| 2 | Teoretická část | 3 |
| 2.1 | Historie fotoelektrochemie | 3 |
| 2.2 | Fotoelektrochemické štěpení vody | 4 |
| 2.2.1 | Fotoelektrochemické články | 5 |
| 2.2.2 | Polovodiče | 9 |
| 2.2.3 | Dělení polovodičů..... | 9 |
| 2.2.4 | Rozhraní mezi polovodičem a elektrolytem | 11 |
| 2.2.5 | Flat band potenciál..... | 12 |
| 2.2.6 | Vyjádření účinnosti přeměny solární energie na chemickou energii..... | 13 |
| 2.3 | Oxid titaničitý a jeho nanostruktury | 15 |
| 2.4 | Metody přípravy nanotubic TiO ₂ | 18 |
| 2.4.1 | Templátová metoda..... | 18 |
| 2.4.2 | Hydrotermální metoda | 20 |
| 2.4.3 | Anodizace | 23 |
| 2.5 | Modifikační techniky TiO ₂ | 27 |
| 2.5.1 | Nanášení ušlechtilých kovů | 28 |
| 2.5.2 | Defektové inženýrství | 31 |
| 2.6 | Charakterizační metody | 34 |
| 2.6.1 | Elektronová mikroskopie | 34 |
| 2.6.2 | Rentgenová difrakční analýza..... | 35 |
| 2.6.3 | Plynová chromatografie..... | 37 |
| 2.6.4 | Elektronová paramagnetická rezonance | 40 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.7 | Metody měření odezvy fotoproudu připravených fotoelektrod..... | 41 |
| 2.7.1 | Lineární „sweep“ voltametrie | 41 |
| 2.7.2 | Chronoamperometrie | 44 |
| 3 | Cíle diplomové práce | 47 |
| 4 | Experimentální část..... | 48 |
| 4.1 | Příprava nanotrubic TiO ₂ | 49 |
| 4.2 | Modifikace připravených nanotrubic..... | 50 |
| 4.3 | Charakterizace nanotrubic TiO ₂ | 50 |
| 4.4 | Fotokatalytický vývoj vodíku | 51 |
| 4.5 | Měření velikosti fotoproudu | 52 |
| 5 | Výsledky a diskuse | 53 |
| 5.1 | Strukturní charakterizace připravených nanotrubic | 53 |
| 5.1.1 | Skenovací elektronová mikroskopie | 53 |
| 5.1.2 | Rentgenová difrakční analýza..... | 59 |
| 5.1.3 | Elektronová paramagnetická rezonance | 60 |
| 5.2 | Fotoelektrochemická aktivita připravených nanotrubic TiO ₂ | 63 |
| 5.3 | Množství fotokatalyticky generovaného vodíku..... | 71 |
| 6 | Závěr | 73 |
| 7 | Summary..... | 75 |
| 8 | Reference | 77 |

1 Úvod

S rostoucím počtem obyvatel na Zemi nevyhnutelně stoupá i energetická poptávka, což klade značný tlak na světové energetické zdroje. Většina energie se v současné době získává ze spalování fosilních paliv. Tímto procesem ovšem dochází k emisi CO_2 a dalších skleníkových plynů, které obecně přispívají ke znečištění životního prostředí a také ke globálnímu oteplování. Navíc zásoby fosilních paliv jsou omezeny, a proto je nutné hledat nové, obnovitelné a ekologicky šetrné zdroje energie.

V dnešní době se využívá mnoho obnovitelných energetických zdrojů, mezi které lze zařadit sluneční energii, větrnou energii, vodní energii, geotermální energii a energii získanou z biomasy a bioplynu. Obzvláště sluneční záření představuje obnovitelný zdroj poskytující obrovské množství čisté energie. Solární energie, která ročně dopadne na Zemi je přibližně 100 000 TW, přičemž asi 36 000 TW dopadá na zemský povrch. Pokrytím 1 % pevniny na Zemi fotoelektrochemickými články s 10 % účinností by došlo k uspokojení předpovídané roční energetické spotřeby v roce 2050.¹

Alternativním zdrojem energie by mohl být vodík. Vodíku se přezdívá palivo budoucnosti z několika důvodů. Pro jeho množství, které lze označit za prakticky nevyčerpatelné, dále jeho spalováním (např. v palivovém článku) vzniká jako vedlejší produkt pouze vodní pára, takže se jedná o čistý zdroj energie. Také ho lze využít v mnoha oblastech, např. v dopravě, k výrobě elektrické energie a ukládání energie. Průmyslově se vodík vyrábí dvěma způsoby, prvním je elektrolýza, která ovšem vyžaduje dodání elektrické energie, čímž se tento proces stává nevýhodným. Druhý způsob zahrnuje termický rozklad zemního plynu, který ovšem vede k emisi nežádoucího CO_2 .

Již zmíněné fotoelektrochemické články lze využít buďto přímo k výrobě elektrické energie nebo lze pomocí nich generovat vodík, jakožto formu úložiště chemické energie.² Vodík se v těchto typech článků generuje štěpením vody za využití solární energie, tedy obnovitelného zdroje. Právě tento způsob získávání vodíku je v současnosti hojně studován, ovšem zatím se nepodařilo sestavit takový článek, který by cenově a zároveň účinností konkuroval současným energetickým zdrojům.

V této diplomové práci bylo cílem najít ideální podmínky (doba přípravy, teplota, napětí vložené na elektrody) pro přípravu nanotrubic oxidu titaničitého, které byly následně využity právě k fotoelektrochemickému štěpení vody a také k fotokatalytickému vývoji vodíku.

2 Teoretická část

2.1 Historie fotoelektrochemie

Začátky fotoelektrochemie sahají do roku 1839, kdy francouzský fyzik E. Becquerel objevil fotovoltaiický jev. K tomuto experimentu využil dvou stejných kovových elektrod (platinové, zlaté, stříbrné), jejichž povrch byl potažen halogenidy stříbra. Tyto elektrody ponořil do roztoku elektrolytu a při ozáření jedné z elektrod slunečním zářením generoval elektrický proud mezi těmito elektrodami.³

Od Becquerelova objevu se obor fotoelektrochemie dále rozvíjel a byla mu věnována velká vědecká pozornost. Začaly se studovat různé systémy, např. rozhraní kov/elektrolyt a kov/vakuum. Velký objev učinil H. Hertz roku 1887, který později vedl k objasnění fotoelektrického jevu A. Einsteinem.⁴

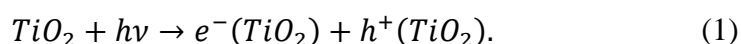
V 50. letech 20. století došlo k velkému rozvoji v oblasti polovodičových materiálů. S tímto vývojem narostl taky počet studií zabývajících se využitím polovodičů ve fotoelektrochemii, které byly založeny na foto vlastnostech těchto materiálů. První podrobnější studie o rozhraní polovodič/elektrolyt provedli W. H. Brattain a C. G. B. Garrett, čímž výrazně přispěli k rozvoji fotoelektrochemie.^{5,6}

Po studiích, které Brattain a Garrett provedli na germaniu, následovaly studie zaměřující se na další monokrystalické polovodiče. Mezi tyto studované materiály patřily křemík, CdS, GaAs, ZnO, NiO a další. Obrovský přínos pro tuto oblast měla publikace z roku 1972, kdy japonští vědci Fujishima a Honda využili fotoanodu TiO₂ a platinovou katodu ke štěpení vody.⁵

Navíc rok po publikování této práce, tedy v roce 1973 nastala ropná krize. Tato krize napomohla obrovskému zájmu fotoelektrochemického štěpení vody, jelikož tímto procesem lze generovat vodík, jakožto chemické palivo, využitím slunečního záření.⁷

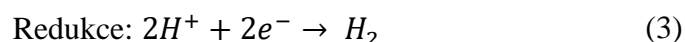
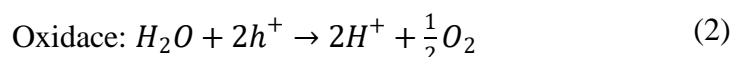
2.2 Fotoelektrochemické štěpení vody

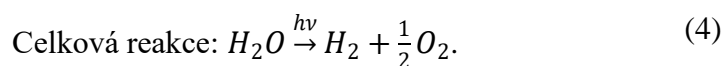
Fotoelektrochemické (PEC = z angličtiny Photoelectrochemical) štěpení vody představuje složitý reakční proces, který zahrnuje několik klíčových elementárních kroků. Na počátku tohoto procesu je absorpce fotonů polovodivým materiálem. V případě, že energie absorbovaných fotonů je rovna nebo větší než velikost zakázaného pásu daného materiálu, dojde k excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu. V důsledku této excitace vznikají ve valenčním páse kladně nabitě nosiče náboje, tzv. díry. Použijeme-li TiO_2 jako polovodivou fotoelektrodu lze proces vzniku páru elektron-díra vyjádřit následovně:



Tyto nosiče náboje mohou následně vyvolat redoxní reakce za předpokladu, že po jejich separaci úspěšně migrují na povrch polovodiče. Nicméně během migračního procesu většina elektronů a děr podléhá rekombinaci na povrchu nebo v objemu materiálu. V důsledku této rekombinace se jejich energie přemění na vibrační energii mřížkových atomů (fonony), tedy teplo nebo je vyzářena do okolí ve formě fotonů.⁸

PEC štěpení vody představuje typickou endotermickou reakci, kterou lze rozdělit na dvě poloreakce: redukce vyvolaná elektrony a oxidace vyvolaná dírami. Kladně nabitě díry oxidují molekuly vody za vývoje kyslíku na povrchu fotoanody, dle rovnice (2). Elektrony jsou vnějším obvodem transportovány na druhou elektrodu, kterou může být fotokatoda nebo pomocná elektroda (nejčastěji platinová). Na povrchu této druhé elektrody probíhá redukce H^+ iontů za vývoje vodíku, dle rovnice (3). Fotokatalytické štěpení vody na povrchu polovodivého fotokatalyzátoru lze vyjádřit rovnicemi (2), (3) a (4):^{9,10}





Energii, kterou systém musí přijmout, aby mohlo dojít ke štěpení vody lze vyjádřit ve formě změny standardní Gibbsovy energie ($\Delta G^\circ = 237,2 \text{ kJ/mol}$), což dle Nernstovy rovnice odpovídá potenciálu ($\Delta E^\circ = 1,23 \text{ eV}$) na jeden elektron, což odpovídá záření o vlnové délce 1008 nm.¹⁰ Z tohoto důvodu je potřeba, aby šíře zakázaného pásu použitého fotokatalyzátoru byla nejméně 1,23 eV. V praxi je potřeba některých přepětí k tomu, aby reakce probíhala dostatečně rychle, tzn. že ideální fotokatalyzátor by měl mít velikost zakázaného pásu 1,6–1,8 eV. Další podmínkou je, aby šíře zakázaného pásu byla menší než 2,2 eV, a to proto aby došlo k maximální absorpci slunečního záření.¹¹ K tomu, aby došlo k samotnému štěpení vody je potřeba, aby byly generovány dva páry elektron-díra na molekulu vodíku a čtyři páry elektron-díra na molekulu kyslíku.¹⁰

K dosažení štěpení vody použitím jedné fotoelektrody je vyžadováno, aby polovodivý materiál měl potenciál valenčního pásu kladnější než redoxní potenciál páru O_2/H_2O (1,23 V vs. NHE). Tato podmínka je nutná, aby došlo k vývoji kyslíku (oxidaci vody). A zároveň vodivostní pás musí být zápornější než redoxní potenciál páru H^+/H_2 (0 V vs. NHE), aby došlo k vývoji vodíku (redukci vody).¹²

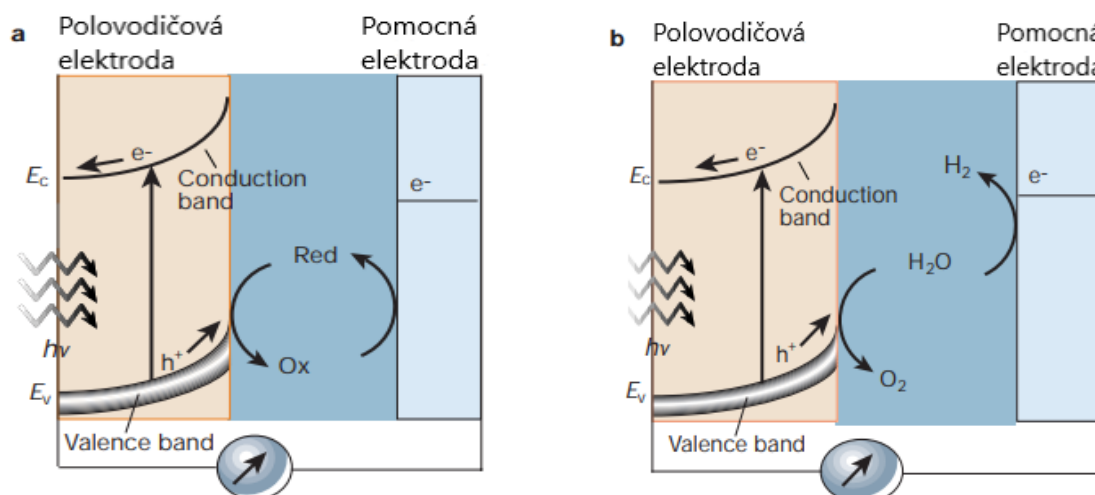
2.2.1 Fotoelektrochemické články

Štěpení vody lze obecně provádět ve dvou typech systémů. Prvním je fotokatalytický systém, který využívá především fotokatalyzátor ve formě částic nebo prášku dispergovaných ve vodném roztoku. Na těchto částicích probíhá oxidace i redukce molekul vody. Tento systém je v porovnání s druhým typem, fotoelektrochemickým (PEC) článkem, mnohem jednodušší a levnější. Ovšem jeho nevýhodami jsou malá účinnost separace generovaných nosičů náboje a oddělení produkovaného kyslíku a vodíku, tedy zamezení zpětné reakci. PEC článek je tvořen dvěma elektrodami ponořenými do roztoku elektrolytu, z nichž alespoň jedna je fotoaktivní, je vytvořena z polovodivého materiálu. Druhou elektrodu tvoří buďto elektroda pomocná nebo další fotoaktivní elektroda.¹² Často se v laboratorních měřeních využívá článek se tří

elektrodovým zapojením, kdy se přidává ještě referentní elektroda, např. argentochloridová (Ag/AgCl). PEC článek obsahuje ve své konstrukci okénko propouštějící elektromagnetické záření na jednu nebo obě fotoelektrody.

Fotoelektrochemické články se dělí na dva typy, regenerační a fotosyntetické. Regenerační články převádí sluneční energii na elektrickou bez jakékoliv chemické změny. Schematicky je regenerační článek zobrazen na obrázku **1a**. Po ozáření fotoaktivní elektrody dojde k vytvoření párů elektron-díra, které jsou separovány elektrickým polem. Elektrony putují objemem polovodiče k vnějšímu obvodu. Kladně nabitě díry oxidují redukovanou formu molekuly, přítomné v elektrolytu, na povrchu polovodiče ($h^+ + R \rightarrow O$). Elektrony se z vnějšího obvodu vrací zpět do fotoelektrochemického článku, kde redukují přítomnou oxidovanou formu molekuly ($O + e^- \rightarrow R$). Tento typ článku využívá převážně polovodiče typu N a elektrolyt obsahuje pouze jeden redoxní pár.

Fotosyntetické články pracují na podobném principu, výjimkou je, že obsahují dva redoxní systémy. Schematicky je takový článek zobrazen na obrázku **1b**. S jedním z těchto redoxních systémů reagují kladně nabitě díry na povrchu fotoelektrody. Elektrony reagují s druhým redoxním systémem na povrchu pomocné elektrody. Molekuly vody jsou oxidovány na fotoanodě za vývoje kyslíku a na katodě dochází k redukci za vývoje vodíku. Tímto článkem dochází k chemické přeměně a je vyvíjen vodík, jakožto palivo.²



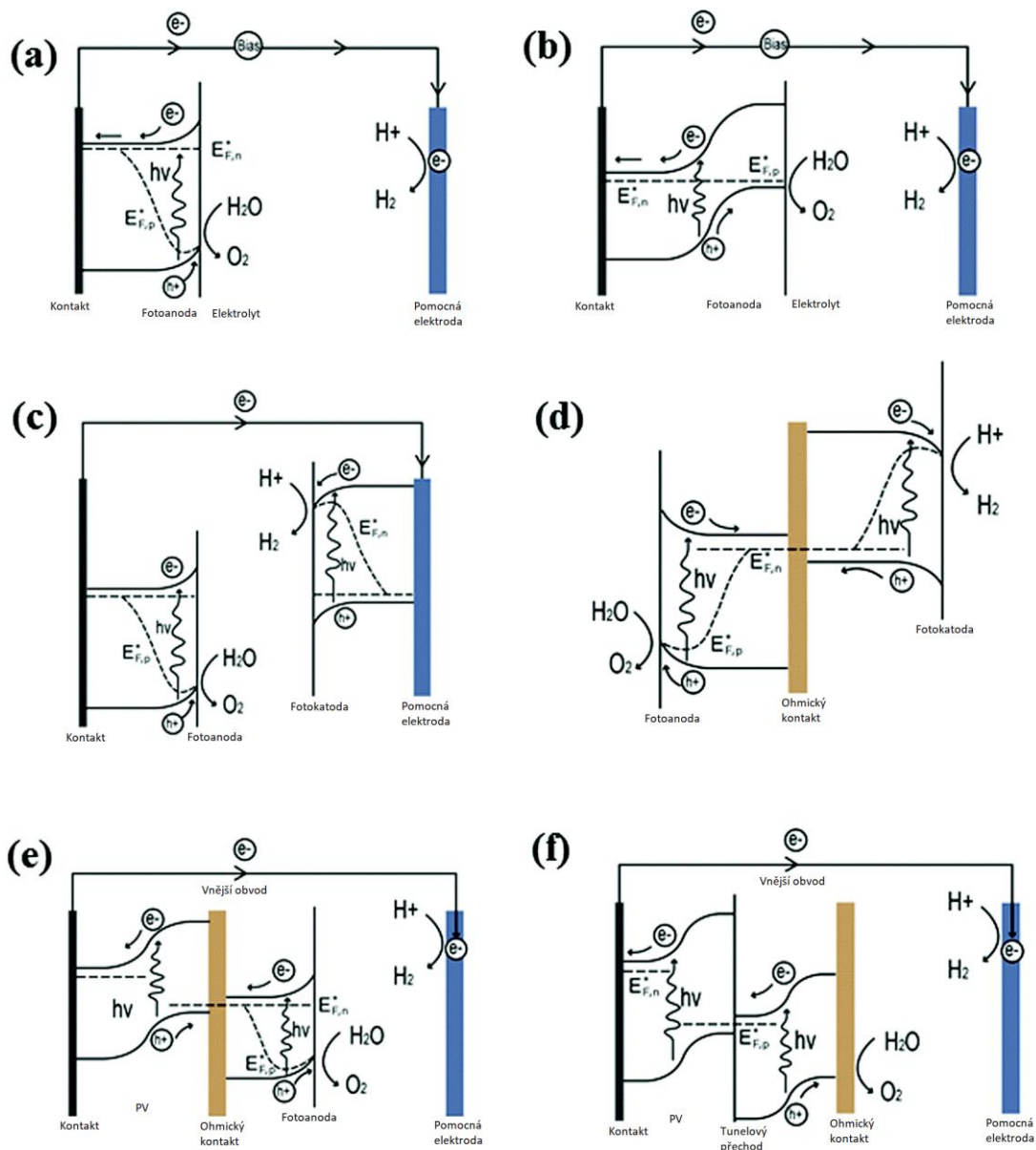
Obrázek 1: Fotoelektrochemické články založené na použití polovodiče typu N jako fotoelektrody. **a)** Regenerační článek produkující elektrickou energii ze slunečního záření. **b)** Fotosyntetický článek produkující vodík jako chemické palivo štěpením vody. (Conduction band – vodivostní pás, valence band – valenční pás). Převzato a upraveno z [2].

Existuje více možných konfigurací PEC článků, které jsou zobrazeny na obrázku 2. Případ **2a** je nejjednodušší PEC systém, tvořen dvěma elektrodami, z nichž jedna je fotoaktivní a druhá slouží jako pomocná elektroda. Fotoelektroda může být buďto fotoanoda (polovodič typu N) nebo fotokatoda (polovodič typu P). Častěji se využívá spojení fotoanody, na jejímž povrchu probíhá oxidace vody za vývoje kyslíku a pomocné platinové elektrody, na kterou jsou vnějším napětím přenášeny fotogenerované elektrony a probíhá zde redukce H^+ iontů za vývoje vodíku.

Uspořádání **2b** využívá tzv. „heterojunction“ fotoelektrodu. Taková fotoelektroda se vytvoří nanesením sekundárního polovodivého materiálu na primární polovodič. Tento proces se provádí z důvodu rozšíření absorpčního spektra fotoelektrody a za účelem lepší separace elektronů a děr.

Další možností je využití sériového zapojení fotokatody a fotoanody v tandemovém uspořádání. V takovémto případě lze vytvořit dvě možná uspořádání (**2c** a **2d**). Prvním je drátová konfigurace **2c**, která využívá kovového drátu, který je připojen k jedné z fotoelektrod. Druhé uspořádání **2d** se označuje jako bezdrátová konfigurace a obsahuje transparentní vodivý substrát mezi fotoelektrodami. Tento substrát slouží jako rekombinační centrum pro elektrony generované na fotoanodě a díry pocházející

z fotokatody. V obou těchto konfiguracích musí minimum vodivostního pásu fotoanody být zápornější než maximum valenčního pásu fotokatody, aby došlo ke komplementární absorpci. Tedy fotony prošlé skrze první fotoelektrodu jsou absorbovány tou druhou. Hlavními výhodami tandemových článků jsou zvýšené fotovoltaické napětí systému a flexibilita při výběru polovodivého materiálu.



Obrázek 2: Různé konfigurace PEC článků. **a)** Jedna fotoelektroda, **b)** heterojunction fotoelektroda, **c)** drátový PEC tandemový článek, **d)** bezdrátový PEC tandemový článek, **e)** PV-PEC článek, **f)** PV-elektrolyzér článek. Převzato a upraveno z [1].

Lze také sestavit článek **2e**, který je kombinací fotovoltaického (PV) článku a polovodičové fotoelektrody. V takovém PV-PEC článku je dodatečné napětí přiváděno na fotoelektrodu pomocí materiálu, ze kterého je utvořen PV článek. Tímto materiálem může být křemík, prvek ze skupiny III-V nebo hybridní perovskit. Polovodič s velkou šíří zakázaného pásu je preferován jako fotoelektroda. Mezi PV a PEC článkem je navíc potřeba vložit transparentní oxidovou vrstvu. Ta slouží jako rekombinační centrum pro fotogenerované elektrony z PEC a díry z PV článku. Krátká životnost a vysoká cena limituje využití takového článku. Posledním možným typem je PEC článek neobsahující žádnou fotoelektrodu (Obr. **2f**). Obsahuje stíněný PV přechod. I tento systém lze označit jako PEC článek, jelikož v tomto článku probíhají světlem vyvolané elektrochemické reakce.¹

2.2.2 Polovodiče

Hlavní součástí fotoelektrochemického článku používaného pro štěpení vody jsou polovodičové fotoelektrody, které absorbují dopadající záření. Podle teorie molekulových orbitalů dochází ke tvorbě vazebných a antivazebných orbitalů kombinací atomových orbitalů několika atomů. V pevných látkách dochází k překryvu velkého množství valenčních orbitalů a vytváří se energetické pásy. Nejvýše okupovaný molekulový orbital se označuje jako *valenční pás* a nejnižší neokupovaný molekulový orbital je *vodivostní pás*. Pro polovodiče je typická mezera mezi těmito dvěma pásy, která se nazývá *zakázaný pás*. Velikost tohoto zakázaného pásu E_g je typická pro daný materiál a pro polovodiče je v rozmezí 1–4 eV. Další charakteristickou veličinou je Fermiho hladina E_F . Ta je při 0 K definována jako energetická hladina, kde je pravděpodobnost nalezení elektronu $\frac{1}{2}$.^{1,13}

2.2.3 Dělení polovodičů

Polovodiče se dle vodivosti dělí na dva typy. Prvním typem je vlastní (intrinsický) polovodič. Jedná se o polovodiče ve velice čisté krystalické formě, např. křemík nebo

germanium. Při teplotě absolutní nuly je většina takových polovodičů elektrickým izolantem, tzn. že vodivostní pás je zcela prázdný a všechny elektrony se vyskytují ve valenčním páse. Při zvýšení teploty dochází k tepelné excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu a ve valenčním páse vznikají kladně nabitě díry. Oba tyto typy nosičů náboje přispívají k elektrické vodivosti polovodiče. Vlastní polovodiče se vyznačují tím, že počet elektronů a děr je stejný. Vlastní vodivost a s tím související koncentrace nosičů náboje je silně závislá na poměru $E_g/k_B T$ (poměr šíře zakázaného pásu k teplotě). Čím vyšší je tento poměr, tím nižší je vodivost vlastního polovodiče.^{13,14}

Druhým typem je nevlastní (extrinický) polovodič. Nečistoty a nedokonalosti krystalu zásadně ovlivňují elektrické vlastnosti polovodiče. Nečistotami se převážně myslí přítomnost cizích atomů v krystalové mřížce vlastního polovodiče. I velice malé množství cizích atomů způsobí velkou změnu v elektrické vodivosti. Umělé zavádění příměsových atomů do struktury polovodiče se nazývá dopování. Vezmeme-li jako příklad křemík, každý atom v jeho krystalové struktuře tvoří čtyři kovalentní vazby, což odpovídá čtyřem valenčním elektronům. Pokud nějaký z atomů křemíku bude nahrazen atomem s pěti valenčními elektrony (např. arsen nebo fosfor), tak po vytvoření čtyřech vazeb s okolními atomy bude jeden elektron přebývat. Při dodání energie dochází k uvolnění těchto elektronů do vodivostního pásu. Takové příměsové atomy nazýváme donory a jejich zabudováním do krystalové mřížky polovodiče vzniká polovodič typu N. V pásové struktuře vytvářejí donorové atomy novou energetickou hladinu, tzv. donorovou hladinu, která leží těsně pod spodní hranicí vodivostního pásu. Majoritním nosičem náboje jsou v tomto případě elektrony.¹⁴

V případě, kdy v krystalové mřížce křemíku bude některý z jeho atomů nahrazen atomem se třemi valenčními elektrony (např. bor nebo hliník), tak tomuto cizímu atomu schází jeden elektron k vytvoření čtyř kovalentních vazeb. Takové příměsové atomy nazýváme akceptory, jelikož přijímají elektron z valenčního pásu vlastního polovodiče k vytvoření kovalentních vazeb se sousedícími atomy. Tímto procesem vznikají ve valenčním páse kladně nabitě díry a daný polovodič se označuje jako polovodič typu P. V pásové struktuře vzniká akceptorová hladina, která leží lehce nad horní hranicí valenčního pásu. Majoritním nosičem náboje jsou díry.¹⁴

2.2.4 Rozhraní mezi polovodičem a elektrolytem

Při vzájemném kontaktu polovodiče s elektrolytem, který obsahuje redoxní pár, je z počátku elektrochemický potenciál polovodiče (Fermiho hladina) a elektrolytu (redoxní potenciál) na celém rozhraní rozdílný. Rovnovážného stavu je dosaženo přenosem náboje mezi těmito dvěma fázemi. V důsledku tohoto přenosu náboje vzniká mezifázové elektrické pole, jehož elektrostatický potenciál vyrovnává rozdíl elektrochemických potenciálů. Toto pole lze definovat jako oblast, ve které je rozdílná distribuce náboje oproti objemu materiálu a nazývá se vrstva prostorového náboje (space-charge layer). Po dosažení rovnováhy je elektrochemický potenciál na celém rozhraní stejný.^{1,2,10}

V důsledku přenosu náboje mezi těmito fázemi dochází k ohýbání energetických pásů polovodiče. Při vyrovnání elektrochemických potenciálů mezi elektrolytem a polovodičem typu N, bude mít elektroda přebytek kladného náboje, který je dán ionizovanými atomy dopantů. Elektrolyt bude mít naopak přebytek záporného náboje. Kladný náboj v polovodiči je rozprostřen v tzv. depletiční (vyprázdňené) vrstvě, zatímco záporný náboj v elektrolytu tvoří mnohem užší oblast v blízkosti elektrody, a to elektrickou dvojrivrstu, kompaktní Helmholtzovu vrstvu a difúzní Gouy-Chapmanovu vrstvu. Depletiční vrstva je oblast v polovodiči, ve které došlo k odstranění náboje vlivem procesu ekvilibrace. Za touto oblastí je polovodič elektricky neutrální. Označení depletiční odkazuje na ochuzení polovodiče o majoritní nosiče náboje. Polovodič typu N se tradičně používá jako fotoanoda, jelikož vzniklé elektrické pole vede k ohybu pásů směrem nahoru. Směřuje tedy fotogenerované minoritní nosiče náboje, díry, do roztoku.^{2,10,13}

Elektrody tvořené polovodičem typu P se chovají analogicky. Ovšem v tomto případě jsou ionizované atomy dopantů záporně nabitě a elektrolyt je kladně nabitý. Ohýbání pásů je směrem dolů a polovodiče typu P se převážně využívají jako fotokatody, jelikož upřednostňují tok elektronů na kladně nabitě částice na rozhraní mezi elektrolytem a polovodičem.¹⁰

Ohýbání pásů není charakteristické pouze pro rozhraní polovodič/elektrolyt. Tento proces lze vyvolat také při styku polovodiče s kovem, absorpcí molekul nebo v případě

fotoelektrochemického procesu často dochází k ohybu pásů aplikováním vnějšího napětí.¹

2.2.5 Flat band potenciál

Hodnota potenciálu rovných pásů (flat band potential) je v oblasti fotoelektrochemie velice důležitá. Usnadňuje totiž určení energií okrajů valenčního a vodivostního pásu v daném polovodičovém materiálu.

Jeho hodnotu lze získat měřením kapacity na rozhraní polovodič/elektrolyt. Při tomto měření je polovodič vystaven reverznímu přepětí, jedná se o napětí, které zvyšuje potenciálový rozdíl napříč rozhraním. Diferenciál kapacity se určí jako funkce přiloženého napětí V .²

Pro případ, kdy je $E_F > E_{F(\text{redox})}$ lze hodnotu flat band potenciálu získat z rovnice (5), která se nazývá Mott-Schottkyho rovnice.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (5)$$

| | |
|-----------------|---------------------------------------|
| C | kapacita rozhraní |
| ε | relativní permitivita polovodiče |
| ε_0 | relativní permitivita vakua |
| A | plocha rozhraní |
| e | elementární náboj elektronu |
| N_D | počet ionizovaných donorů |
| V | aplikované napětí |
| V_{fb} | flat band potenciál |
| k_B | Boltzmannova konstanta |
| T | termodynamická teplota. ¹⁵ |

2.2.6 Vyjádření účinnosti přeměny solární energie na chemickou energii

Účinnost nebo výkon daného fotoelektrochemického zařízení lze popsat pomocí několika veličin, o kterých pojednává tato kapitola. Účinnost fotokonverze η závisí na několika faktorech, jako je spektrum dopadajícího záření, transport elektronů a děr polovodičem, šíře zakázaného pásu a odraz světla. Aby bylo možné srovnávat účinnosti fotokonverze pro různé polovodivé materiály, je nutné, aby byla účinnost uvedena pro standardní sluneční spektrum. Tím je obvykle globální sluneční spektrum AM 1,5 při hustotě výkonu 100 mW/cm^2 . Většinou se používají umělé zdroje světla, které jsou výhodné, protože jejich intenzita je v čase konstantní. Nejvhodnějším zdrojem umělého světla pro tento účel je xenonová výbojka, která nejlépe kopíruje sluneční spektrum.¹⁶

Účinnost konverze solární energie na vodík (Solar-to-Hydrogen Conversion Efficiency – STH) lze vyjádřit rovnicí (6). Tento vztah vyjadřuje poměr chemické energie uložené ve formě molekuly vodíku k příkonu sluneční energie. Její hodnota se měří ve dvou elektrodovém systému.

$$STH = \frac{\Delta G \cdot r_{H_2}}{P_{in} \cdot A} \quad (6)$$

r_{H_2} míra produkce vodíku, měřená pomocí plynové chromatografie

ΔG změna volné Gibbsovy energie na mol produkovaného vodíku

P_{in} intenzita dopadajícího slunečního záření

A ozařovaná plocha elektrody.

V mnoha případech je během experimentu zaváděno vnější napětí na elektrochemickou celu. Získaný proud je tedy vyšší v porovnání s STH, jelikož u této účinnosti se neaplikuje žádné vnější napětí. Analogickou veličinou k STH měřenou ve tří elektrodovém zapojení je veličina ABPE (Applied Bias Photon-to-Current Efficiency – ABPE). Hodnotu ABPE lze získat z rovnice (7).

$$ABPE = \frac{j_{ph}(1,23V - |V_{bias}|)}{P_{in}} \quad (7)$$

j_{ph} fotoproudová hustota
 V_{bias} vložené vnější napětí mezi pracovní a pomocnou elektrodou.

Součin $j_{ph} \cdot V_{bias}$ představuje ztrátu elektrické energie, kterou je nutné odečíst při výpočtu účinnosti elektrochemické cely. Pokud bychom do výpočtu použili vložené napětí mezi pracovní a referentní elektrodou (V_{W-R}), tak by výsledná účinnost byla nadhodnocená, jelikož $V_{W-R} < V_{bias}$.^{16,17}

Jedním z nejpoužívanějších modelů pro odhad fotoelektrochemických vlastností polovodivého materiálu představuje IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency – IPCE). Tato veličina udává míru účinnosti přeměny dopadajících monochromatických fotonů na fotoproud tekoucí mezi pracovní a pomocnou elektrodou. IPCE lze vypočítat dle rovnice (8).

$$IPCE = \frac{j_{ph}(\lambda)}{eI(\lambda)} \quad (8)$$

$j_{ph}(\lambda)$ fotoproud měřený při specifické vlnové délce λ
 e náboj elektronu
 $I(\lambda)$ tok dopadajících fotonů.

V důsledku ztrát fotonů spojených s odrazem světla nebo nedokonalou absorpcí a v důsledku rekombinace fotogenerovaných nosičů náboje jsou typicky hodnoty IPCE nižší než 100 %.¹⁶

Pro pochopení vlastní fotoelektrochemické výkonnosti materiálu se uvádí veličina APCE. Je zvláště užitečná k popisu generovaného proudu na jeden absorbovaný foton. Zohledňuje také ztráty způsobené odrazem anebo přenosem fotonů. Vztah pro APCE, rovnice (11), lze získat kombinací rovnice (8) a počtem generovaných elektronů a děr na jeden dopadající foton η_{e^-/h^+} . Pokud je počet generovaných nosičů náboje roven počtu absorbovaných fotonů, tak platí vztah (9):

$$\eta_{e^-/h^+} = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \frac{I}{I_0}, \quad (9)$$

v kombinaci s Lambertovým-Beerovým zákonem ($A = -\log \frac{I}{I_0}$) platí:

$$\eta_{e^-/h^+} = 1 - 10^{-A}, \quad (10)$$

kombinací rovnic (8), (9) a (10) lze vyjádřit vztah (11) pro APCE:

$$APCE = \frac{j_{ph}(\lambda)}{eI(\lambda) \cdot (1 - 10^{-A})}. \quad (11)$$

Nicméně bez ohledu na veličinu vyjadřující fotoelektrochemickou účinnost, problém často nastává při vzájemném porovnávání výkonnosti různých fotoelektrod. Fotoelektrochemická zařízení mohou být provozována za různých elektrochemických podmínek, jako je aplikovaný potenciál, složení elektrolytu a typ referenční elektrody. Tyto nejasnosti lze odstranit vyjádřením aplikovaného potenciálu vztahem na reverzibilní vodíkovou elektrodu (Reversible Hydrogen Electrode – RHE) podle Nernstovy rovnice (12):

$$E_{RHE} = E_{ref} + E_{ref}^0 + 0,059 \text{ pH} \quad (12)$$

E_{ref} naměřený potenciál na referenční elektrodě

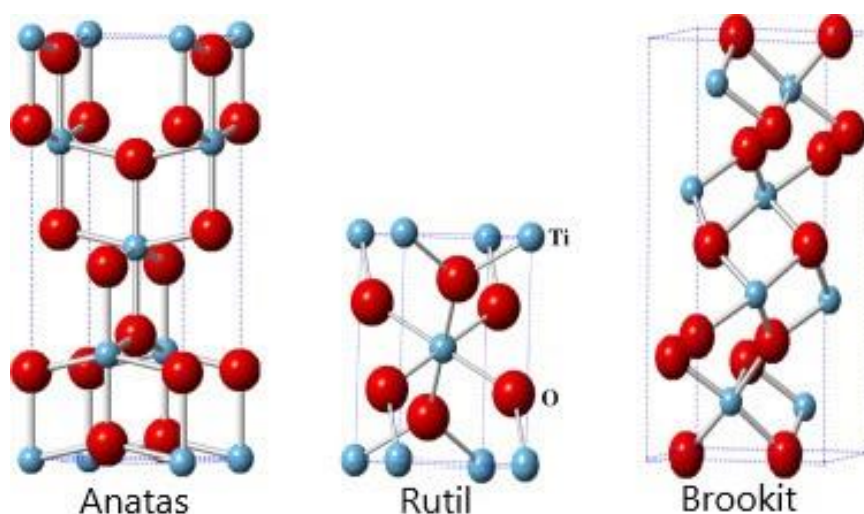
E_{ref}^0 potenciál E_{ref} vztahený ke standardní vodíkové elektrodě při 25 °C.^{16,17}

2.3 Oxid titaničitý a jeho nanostruktury

Oxid titaničitý je jedním z nejpoužívanějších materiálů pro fotoelektrochemické štěpení vody. Japonští vědci Fujishima a Honda dosáhli vynikajících výsledků v elektrochemické fotolýze vody na TiO₂ ve své práci publikované v roce 1972.⁷ Od této publikace došlo k obrovskému nárůstu zájmu o využití polovodivých materiálů ve fotokatalýze. Tento materiál je zajímavý zejména pro jeho netoxicitu, biokompatibilitu, nízkou cenu, chemickou stabilitu a také má vysokou dielektrickou konstantu. Mimo štěpení vody lze

TiO₂ použit také k sestrojení barvivem senzitivovaného solárního článku (tzv. Grätzelův článek). Jeho fotokatalytické vlastnosti lze využít i v environmentální oblasti k čištění ovzduší a vody. Nejvíce se TiO₂ využívá jako bílý pigment v barvách, kosmetice, potravinářském průmyslu a dalších oblastech. Důvodem jeho bílého zbarvení je vysoká hodnota indexu lomu, v důsledku toho dochází k vysoké odrazivosti dopadajícího záření na jeho povrch. Jelikož TiO₂ absorbuje záření v UV oblasti nebo dochází k odrazu tohoto záření, nachází tento materiál využití v ochranných opalovacích krémech.^{18,19}

V přírodě se oxid titaničitý vyskytuje ve třech minerálních formách, těmi jsou rutil, anatas a brookit. Krystalové struktury těchto forem jsou zobrazeny na obrázku 3. TiO₂ se nejvíce vyskytuje ve formě anatasu nebo rutilu, jen zřídka lze nalézt brookit. Rutil společně s anatasem krystalizují v tetragonální (čtverečné) soustavě, zatímco brookit krystalizuje v ortorombické (kosočtverečné) soustavě. Pro rutil a anatas jsou charakteristické dva mřížkové parametry, a a c ($a_{\text{rutil}} = 4,5936 \text{ \AA}$; $c_{\text{rutil}} = 2,9587 \text{ \AA}$; $a_{\text{anatas}} = 3,784 \text{ \AA}$; $c_{\text{anatas}} = 9,515 \text{ \AA}$) a pro brookit jsou to parametry tři, a , b a c ($a_{\text{brookit}} = 9,184 \text{ \AA}$; $b_{\text{brookit}} = 5,447 \text{ \AA}$; $c_{\text{brookit}} = 5,145 \text{ \AA}$).²⁰



Obrázek 3: Krystalové struktury jednotlivých forem oxidu titaničitého. Převzato a upraveno z [21].

Elementární buňka je tvořena šesti atomy v případě rutilu a dvanácti atomy v případě anatasu. V obou těchto strukturách je každý atom titanu vázán k šesti atomům kyslíku a každý atom kyslíku je vázán ke třem atomům titanu. Jejich struktura je tedy tvořena

oktaedry TiO_6 , ovšem liší se vazebnými úhly O–Ti–O a délkou některých z Ti–O vazeb. Vazebné úhly se navíc odchyľují od 90° a tedy výsledná struktura je tvořena deformovanými oktaedry. V krystalové struktuře anatasu dochází ke sdílení rohů mřížky oktaedry za vzniku rovin (001), zatímco v rutilu dochází k vytvoření rovin (001) sdílením hran. Mnohem složitější strukturu má brookit. Meziatomové vzdálenosti a vazebné úhly jsou v této struktuře podobné jako v anatasu a rutilu. Zásadní rozdíl je, že struktura brookitu vykazuje šest různých vazebných délek a dvanáct různých vazebných úhlů. V porovnání s tím, anatas a rutil obsahují dvě různé délky vazeb a dva různé vazebné úhly. Struktura brookitu je tvořena sdílením hran i rohů oktaedry. Tyto strukturní rozdíly vedou k odlišným vlastnostem těchto tří fází.^{20,21}

Rutil je termodynamicky stabilní fáze, zatímco anatas a brookit jsou metastabilní. Při teplotě 600°C a vyšší dochází k nevratné transformaci anatasu nebo brookitu na rutil. Velikost zakázaného pásu je jiná pro každou z těchto struktur, pro rutil je 3,0; pro anatas 3,2 a pro brookit 3,4 eV. Nejvíce fotokatalyticky aktivní fází je anatas, proto se mu z vědeckého hlediska věnuje největší pozornost.^{18,21}

S rozvojem nanomateriálových věd začaly nanomateriály nacházet uplatnění v mnoha oblastech. Nanomateriály se využívají zejména proto, že mohou mít významně modifikované fyzikální, chemické a biologické vlastnosti, případně mohou vykazovat jedinečné vlastnosti v porovnání s bulkovými materiály. Nanomateriály se navíc vyznačují tím, že mají vysoký poměr povrchu ku objemu. Velká plocha povrchu představuje velkou výhodu v oblasti katalýzy, kde vyšší počet aktivních míst usnadňuje adsorpci reaktantů, dále nabízí rozšířený kontakt s roztoky a typicky vede k vyšším reakčním rychlostem. Rozměry nanomateriálů jsou srovnatelné s kritickou délkovou škálou fyzikálních jevů, např. vzdálenost přenosu náboje, absorpční hloubka a střední volná dráha elektronů. Toho lze využít pro účinnější separaci nosičů náboje s cílem zlepšení účinnosti fotoelektrochemického štěpení vody. Na druhou stranu v důsledku efektu kvantového omezení může dojít např. k rozšíření zakázaného pásu.¹⁶

Nanomateriál lze definovat jako materiál, který splňuje alespoň v jednom směru podmínku nanoměřítka, kde toto měřítka je definováno jako velikost v rozmezí 1–100

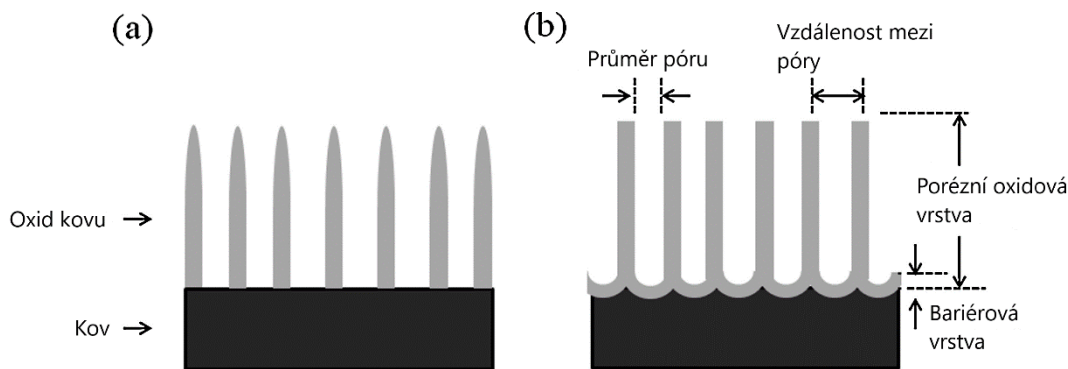
nm. Nanoobjekty se často dělí podle jejich dimensionalit, tzn. kolik rozměrů je větších než 100 nm. 0D nanostruktury mají všechny tři rozměry v nanoměřítku. Do této kategorie v případě oxidu titaničitého patří jeho nanočástice. Nanotrubice, nanorody, nanodráty a nanovlákná TiO_2 patří do skupiny 1D. Tyto struktury mají dva rozměry v nanoměřítku. Do kategorie 2D nanostruktur TiO_2 spadají nanovločky, nanodestičky a také velmi tenké vrstvy. U těchto struktur je jeden rozměr v nanoměřítku, kterým je typicky jejich tloušťka. Poslední kategorií jsou 3D nanostruktury, které by podle definice nanomateriálu měly být považovány spíše za bulkový materiál. Ovšem takovéto struktury jsou tvořeny nanokrystaly a vykazují vlastnosti, které jsou lokálně omezeny na nanoměřítko.

Možnost „decouplingu“ směru absorpce záření a sběru nosičů náboje, zlepšená separace fotogenerovaných elektronů a děr a možnost kontroly nad tvorbou krystalových ploch patří mezi výhodné vlastnosti nanomateriálů pro použití ve fotoelektrochemických aplikacích. V této oblasti se nanočástice TiO_2 dají využít pouze při jejich immobilizaci na elektricky vodivý substrát, čímž vznikne elektroda, kterou lze zapojit do fotoelektrochemické cely. Takové elektrody ovšem vykazují zvýšenou rekombinaci a také dlouhé difúzní cesty těchto nosičů náboje. Nejčastěji se využívají 1D nanostruktury oxidu titaničitého, jelikož nabízejí řadu výhod. Vykazují výrazně lepší účinnost sběru a přenosu náboje v porovnání s ostatními nanostrukturami. Např. doba, za kterou dojde k rekombinaci elektronů a děr je u nanotubic 10x delší než v případě nanočástic TiO_2 .¹⁶

2.4 Metody přípravy nanotubic TiO_2

2.4.1 Templátová metoda

Tato metoda se řadí mezi tři nejvyužívanější metody přípravy nanotubic oxidu titaničitého. Základem je využití templátu neboli substrátu, na němž probíhá samotný proces přípravy materiálů tubulární struktury. Templáty se rozdělují na dva typy, pozitivní a negativní, jak je zobrazeno na obrázku **4a** a **4b**. V případě pozitivního se nanotrubice tvoří na povrchu substrátu. V opačném případě, kdy dochází k růstu uvnitř pórů substrátu, je tento typ označován jako negativní.²²



Obrázek 4: a) Pozitivní templát – vznikající nanotrubice rostou na povrchu templátu. b) Negativní templát – vznikající nanotrubice rostou uvnitř pórů templátu. Převzato a upraveno z [23].

Nejčastěji využívaným templátem je anodickou oxidací připravený porézní oxid hlinitý (Anodic Aluminium Oxide – AAO). Povrch tohoto materiálu je tvořen soustavou rovnoběžných nanopórů o stejném průměru a délce. Mezi výhody AAO patří velká specifická plocha povrchu, uspořádanost pórů, možnost tvorby vhodné struktury (průměr a délka pórů) a také snadné rozpuštění chemickými rozpouštědly. Díky morfologii povrchu se AAO řadí mezi negativní templáty.^{24,25} Dalším možným substrátem pro přípravu TiO_2 nanotubic je oxid zinečnatý, tento materiál je levný, snadno dostupný a vykazuje amfoterní charakter. Lze ho tedy snadno rozpustit v kyselinách i zásadách.²⁶ Vhodným substrátem se ukazují být také uhlíkové nanotrubice. Vhodné jsou především pro jejich snadné odstranění po přípravě nanotubic oxidu titaničitého.²⁷ Obecně jsou daleko častěji používány templáty negativního typu, jelikož při použití pozitivních templátů je problém vytvořit délkově uniformní nanotrubice s otevřeným koncem.²³

Mezi nevýhody templátové metody patří nutnost odstranění templátu po přípravě nanotubic. Toto odstranění se provádí tepelně nebo chemicky. Chemické leptání může navíc narušit strukturu připravených nanotubic. Další nevýhodou je časová náročnost přípravy templátu a jeho odstranění. Plocha povrchu templátu také limituje využití této metody pro velkoobjemovou výrobu.^{28,29}

2.4.2 Hydrotermální metoda

Dalším hojně využívaným způsobem přípravy nanotubic oxidu titaničitého je hydrotermální metoda. Vyznačuje se tím, že je jednoduchá, poměrně levná, není škodlivá pro životní prostředí a lze pomocí ní připravit nanotubice ve velkém množství.²³

Při této metodě se daný prekurzor (krystalická forma TiO_2 – anatas nebo rutil, amorfní TiO_2 nebo komerční prášek P25 – tvořen kombinací nanočástic anatasu a rutilu) smíchá s roztokem hydroxidu sodného a proběhne hydrotermální reakce při dané teplotě po určitou dobu. Po samotné reakci následují další dva kroky, označované jako post-syntetické operace (post-synthesis treatment). Těmito operacemi jsou kyselé promývání (nejčastěji vodným roztokem HCl) a kalcinace.²³

Hydrotermální reakci lze ovlivnit řadou parametrů, mezi které patří typ a koncentrace zásaditého roztoku, použitý prekurzor (fáze a velikost částic), teplota, reakční doba a již zmíněné post-syntetické operace.^{30–33} Vhodným zásaditým roztokem pro tvorbu nanotubic je NaOH ³⁴, případně lze využít také směs NaOH a KOH , kdy hydroxid sodný je ve velkém nadbytku.³⁵ Použití čistého roztoku KOH vede ke vzniku nanodrátů a nanočástice TiO_2 vznikají použitím roztoku LiOH .³⁶ Nejvyšší výtěžnosti nanotubic se dosahuje při použití koncentrace NaOH v rozmezí 10–15 M. Použití hydroxidu o koncentraci nižší než 5 M a vyšší než 18 M vede ke snížení výtěžnosti. Vhodným prekurzorem jsou krystalické formy oxidu titaničitého, tedy anatas, rutil nebo komerčně dostupný prášek TiO_2 P25. Při použití amorfního prekurzoru nebyly výsledkem nanotubice, ale jehlicovité krystaly TiO_2 . Nanovlákná byla získána použitím TiOSO_4 . Menší velikost nanočástic použitého prekurzoru vede k vytvoření nanotubic s větší plochou povrchu. Výslednou výtěžnost získaných nanotubic ovlivňuje také reakční teplota. Optimální podmínky jsou v rozmezí 100–180 °C, kdy se výtěžnost pohybuje okolo 80–90 %.³⁷ Při vyšší teplotě dochází k tvorbě nanodrátů. Naopak při nižších teplotách se formují „nanosheets“, které se přeměňují na nanotubice při teplotě 90 °C.²³

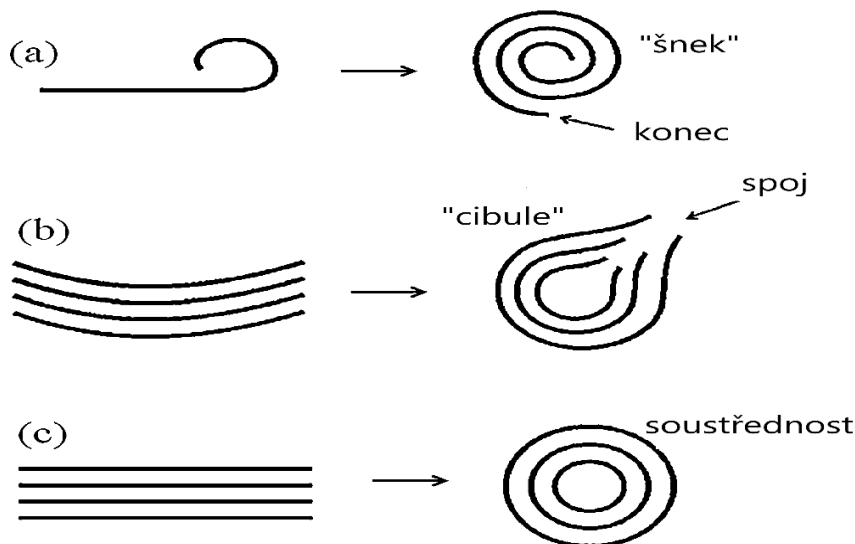
Výsledné nanotubice obsahují ve své struktuře sodné ionty, proto se využívá kyselé promývání, k záměně Na^+ za H^+ . Je nutné zvolit vhodnou koncentraci kyseliny, jelikož může dojít k narušení tubulární struktury. Výsledné nanotubice produkované

hydrotermální reakcí nejsou přímo z oxidu titaničitého, ale z titanátu.³⁸ Kalcinací se tedy převádějí nanotrubic tvořené titanátem na oxid titaničitý ve formě anatasu nebo rutilu. Tímto procesem tedy dochází ke zvýšení podílu krystalické fáze a také se redukuje povrchové defekty. Typicky probíhá kalcinace při 400–500 °C. Proces kalcinace v rozsahu teplot 140–500 °C lze shrnout následujícím způsobem: $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} \rightarrow \text{TiO}_2\text{-B} \rightarrow \text{TiO}_2$ (anatas).³⁹

Podíl sodných iontů výrazně ovlivňuje teplotní stabilitu připraveného materiálu. Teplotní chování se rozděluje do tří skupin: 1) vysoký obsah Na^+ , 2) střední obsah Na^+ a 3) nízký nebo žádný obsah Na^+ .³⁸ Nejvyšší teplotní stabilitu vykazují nanotrubic s vysokým obsahem sodných iontů. Teplotní stabilita těchto trubic se pohybuje v rozmezí 300–500 °C.⁴⁰ Při teplotě 600–800 °C došlo ke koexistenci rutilu a hexatitanátu. Nanotrubic se středním obsahem Na^+ vykazují stabilitu v rozmezí 300–400 °C a při 500 °C dochází k přeměně na anatasovou formu. Při nízkém nebo žádném obsahu Na^+ vykazují nanotrubic stabilitu pouze v rozmezí 250–350 °C, vyšší teploty vedou k přeměně na hexatitanát a následně na metastabilní monoklinickou formu $\text{TiO}_2\text{-B}$.^{23,38}

Mechanismus této metody byl navržen v prvotní publikaci zabývající se přípravou nanotrubic oxidu titaničitého hydrotermální syntézou, kdy Kasuga *et al.* považovali kyselé promývání za zásadní krok tvorby nanotrubic. Navrhovali, že dochází k odstranění elektrostatické repulze reziduálního náboje, kdy dochází k přeměně Ti-O-Na na Ti-OH . Následná dehydratace Ti-OH vede ke vzniku TiO_2 nanotrubic.⁴¹ Pozdější publikace ovšem navrhuje, že promývání kyselinou zajišťuje pouze iontovou výměnu, jelikož nanotrubic se začínají částečně tvořit už v průběhu hydrotermální reakce. Promývání se tedy provádí pouze kvůli záměně Na^+ za H^+ ionty.^{30,38} Na počátku hydrotermální reakce lze pozorovat „nanosheets“, což naznačuje přerušování vazeb Ti-O-Ti a dochází k tvorbě nanovrstev, jenž jsou součástí mechanismu tvorby tubulární struktury. Nejvíce akceptovaný mechanismus dle literatury je složen ze čtyř kroků: 1) rozpuštění prekursoru a rozrušení vazeb Ti-O-Ti v koncentrovaném roztoku NaOH , 2) tvorba a růst vrstevnatých „nanosheets“ titanátu sodného, 3) exfoliace „nanosheets“ a 4) růst exfoliovaných „nanosheets“ – roste tendence srolování \rightarrow tvorba nanotrubic. Za hnací sílu tohoto mechanismu je považována asymetrická distribuce vodíkových atomů na obou

stranách povrchu. Nedostatek vodíkových atomů na jedné straně způsobí nárůst povrchového napětí, které roste s rostoucím úbytkem těchto atomů. Povrchové napětí se zvyšuje, dokud nedojde k odtržení jedné vrstvy od povrchu a srolování do tubulárního tvaru. Hnací síla je dostatečná pouze na odtržení a srolování jedné vrstvy.³⁹ Schematicky jsou možné mechanismy tvorby nanotrubic zobrazeny na obrázku 5.⁴²

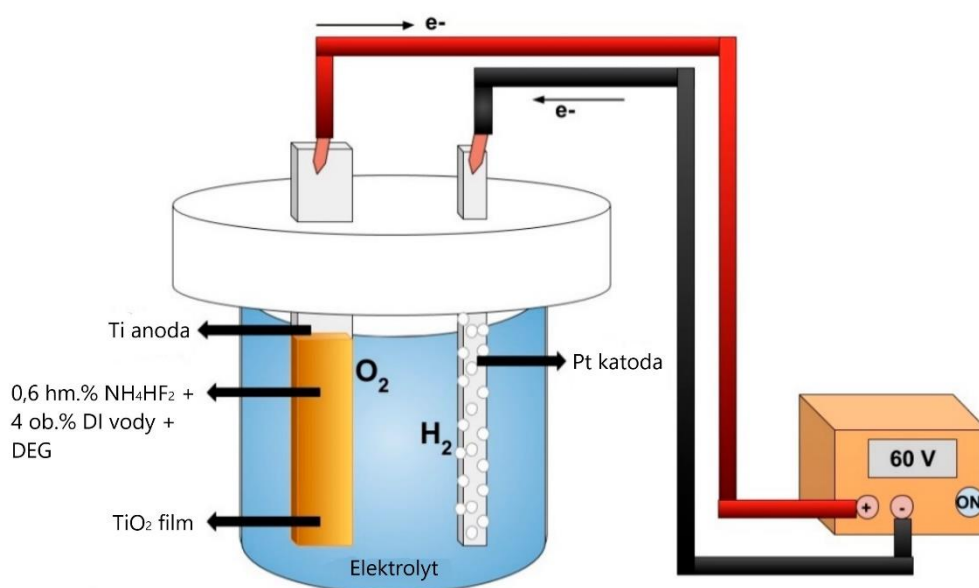


Obrázek 5: Možné způsoby tvorby vícevrstvé tubulární struktury hydrotermální metodou. **a)** Šroubovicové srolování jedné odtržené vrstvy. **b)** Zkroucení několika spojených nanovrstev. **c)** Přímá tvorba nanotrubic. Převzato a upraveno z [42].

Hlavní nevýhodou této metody je dlouhá doba reakce s hydroxidem sodným, což vede k zabudování sodných iontů do výsledné struktury nanotrubic.²³ Ke zkrácení doby hydrotermální reakce je možné provést tzv. asistovanou hydrotermální syntézu. Např. ultrazvukem asistovaná hydrotermální metoda je vhodná pro snadnější rozpouštění prekursoru v alkalickém roztoku. Sonikací lze také vytvořit tenké a malé titanátové vrstvy před samotnou hydrotermální reakcí, čímž dochází k usnadnění a urychlení celého procesu. Zároveň je prokázáno, že tímto způsobem lze připravit delší nanotrubicе v porovnání se samotnou hydrotermální metodou. Výkonem sonikace se ovlivňuje morfologie vznikajícího materiálu. Zatímco při výkonu 100 a 280 W se tvoří nanovlákná nebo nanovrstvy, tak při použití 380 W dochází ke vzniku tubulární struktury. Další možností je použít mikrovlnné záření, které slouží jako tepelný zdroj a tím dochází k výraznému urychlení reakce. Reakční doba se zkracuje z několika hodin až na 90 minut.^{23,39}

2.4.3 Anodizace

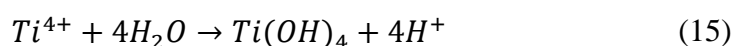
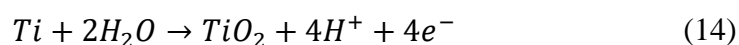
Elektrochemická anodizace je v dnešní době nejvyužívanější metodou pro přípravu TiO₂ nanotubic, schéma této metody je znázorněno na obrázku 6. Především proto, že anodizací lze připravit vysoce uspořádané pole nanotubic. Tímto procesem dochází k vertikálnímu růstu nanotubic k povrchu titanového substrátu s otevřenou horní částí a uzavřenou spodní částí, která je upevněná k substrátu. Není tedy nutná žádná další imobilizace. Další výhodou je možnost kontroly růstu nanotubic zvolením vhodných parametrů anodizačního procesu.

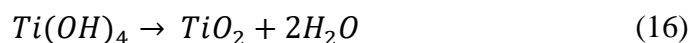


Obrázek 6: Schematicky znázorněna příprava nanotubic TiO₂ elektrochemickou anodizací. Převzato a upraveno z [43].

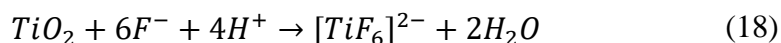
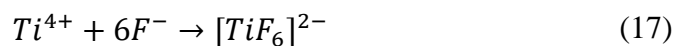
Proces tvorby nanotubic TiO₂ anodizací lze popsat následujícími rovnicemi:

1. Bez přítomnosti fluoridových iontů





2. V přítomnosti fluoridových iontů také probíhá



Připravené nanotrubic jsou výrazně ovlivněny použitým elektrolytem.⁴⁴ V průběhu let bylo studováno několik typů elektrolytů, které lze rozdělit do tří generací:

1) *Elektrolyty obsahující vodný roztok HF* – délka nanotubic dosahuje přibližně 500 nm a zároveň vykazují neideální tubulární strukturu.

2) *Vodné elektrolyty s obsahem F^- iontů* – využitím elektrolytu první generace je výrazně limitována délka připravených nanotubic a to především kvůli zvýšené rozpustnosti TiO_2 v kyselém prostředí. Druhá generace využívá různých solí obsahujících fluoridové ionty, např. NaF, KF nebo NH_4F . Délka připravených nanotubic dosahuje až 5 μm .

3) *Organické elektrolyty s obsahem F^- iontů* – při použití elektrolytu druhé generace dochází ke snížení rozpustnosti oxidu titaničitého použitím fluoridových solí. Ovšem délka nanotubic je stále limitována, a to obsahem vody. Nahrazení vodného prostředí organickým rozpouštědlem vede k dalšímu snížení rozpustnosti, a tedy přípravě nanotubic o větší délce. Použitím elektrolytu 3. generace lze připravit nanotrubic až o délce několika stovek μm . Mezi používaná organická rozpouštědla patří formamid (FA), ethylenglykol (EG) a dimethylsulfoxid (DMSO). Dále organické elektrolyty obsahují 1–5 hm.% deionizované vody a 0,3–0,6 hm.% fluoridové soli.⁴⁵

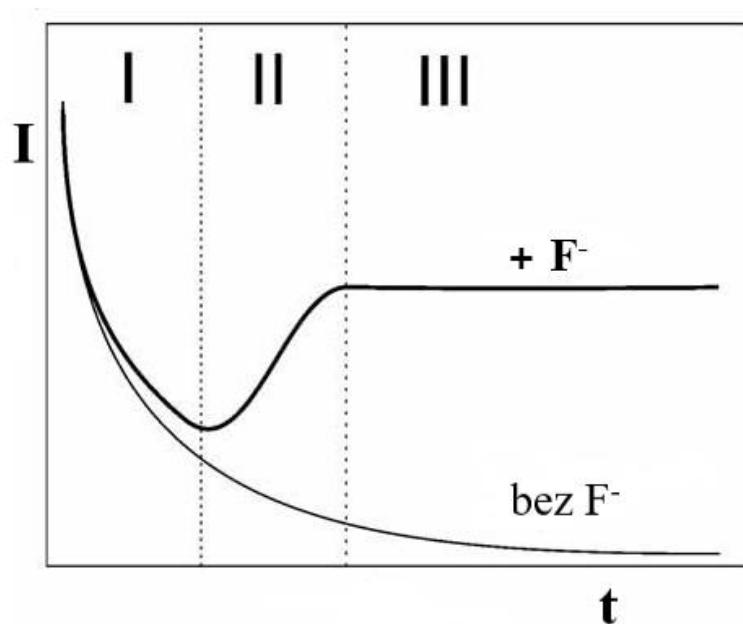
Morfologie připravených nanotubic závisí na nastavených parametrech anodizačního procesu. Mezi tyto faktory patří hodnota pH elektrolytu, vkládané napětí na elektrody, teplota a čas. Hodnota pH, se kterou souvisí koncentrace fluoridových iontů ovlivňuje rozpustnost tvořícího se TiO_2 , a tedy i růst nanotubic. V závislosti na koncentraci lze pozorovat tři různé situace:

1) *Velmi nízký obsah F^- iontů* – situace stejná jako při použití elektrolytu bez obsahu fluoridů, při určitém napětí dochází k vytvoření kompaktní oxidové vrstvy.

2) *Vysoká koncentrace F^- iontů* – nedochází k vytvoření oxidu, jelikož všechny Ti^{4+} ionty ihned reagují s fluoridy a vytváří tak komplex $[TiF_6]^{2-}$.

3) *Střední koncentrace F^- iontů* – nastává soutěžení mezi tvorbou oxidu a solvatací Ti^{4+} a lze pozorovat tvorbu porézního oxidu nebo nanotrubic.⁴⁴

Vkládané napětí na elektrody při anodizaci udává sílu elektrického pole působící na oxidovou vrstvu, tím ovlivňuje pohyb iontů a v konečném důsledku i průměr rostoucích nanotrubic.⁴⁶ Typicky používané hodnoty napětí pro vodné elektrolyty se pohybují v rozmezí 1–30 V. V případě organických je to 5–150 V. Pro dosažení maximální možné délky nanotrubic je důležité zvolit optimální dobu anodizace pro dané podmínky (typ elektrolytu, napětí, koncentrace fluoridových iontů). V případě elektrolytů druhé generace je anodizační čas okolo 30 minut až 2 hodin. Maximální délka nanotrubic je dosažena po pár minutách, ovšem k dosažení dostatečné samoorganizace se anodizace provádí delší dobu. Oproti tomu růst nanotrubic v organických elektrolytech, tedy elektrolytech 3. generace je daleko pomalejší, jelikož vykazují nižší rozpustnost oxidu. Anodizační doba se tedy může pohybovat v rozsahu několika hodin až jeden den, čímž se prodlužuje délka vzniklých nanotrubic. Teplota elektrolytu ovlivňuje míru rozpouštění vznikajících nanotrubic. Při použití vodných elektrolytů se nejčastěji pracuje při pokojové teplotě, tedy v rozmezí 20–25 °C. Při nízkých teplotách u vodných elektrolytů dochází k inhibici růstu nanotrubic. V případě organických elektrolytů se ideální teplota pro růst tubulární struktury pohybuje v rozmezí 0–40 °C.^{44,46}

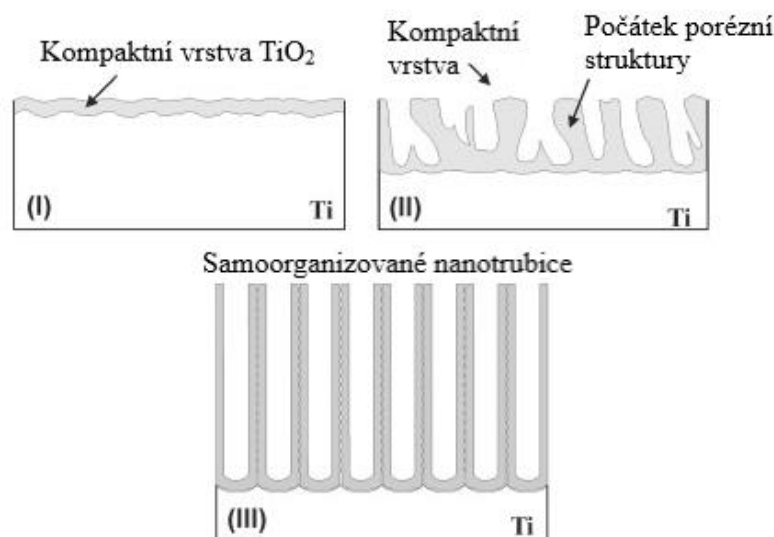


Obrázek 7: Grafické zobrazení závislosti proudu na čase v průběhu elektrochemické anodizace. Tenkou čarou je zobrazen průběh při využití elektrolytu bez obsahu fluoridových iontů. Tučnou čarou je znázorněn průběh popisující tvorbu nanotrubic, tento proces se rozděluje do tří fází. Převzato a upraveno z [47].

Pomocí křivky proudové závislosti na čase, tzv. $I-t$ křivka (obrázek 7) lze monitorovat průběh, při kterém dochází k tvorbě nanotrubic. V případě, že se anodizace provádí v elektrolytu bez přítomnosti F^- iontů, dochází k průběhu, jenž je zobrazen na obrázku 7 tenkou čarou. Po vložení napětí na elektrody dochází ke tvorbě oxidové vrstvy na povrchu anody. Proud klesá s rostoucí tloušťkou této vrstvy. Jelikož elektrolyt neobsahuje fluoridové ionty nedochází k rozpouštění oxidu a vrstva dále roste. Vrstva tohoto oxidu působí jako bariéra pro ionty a elektrony, čímž roste celková elektrická rezistivita. Tímto se oxidační proces zpomaluje, a nakonec se zastaví úplně. Hodnota proudu se ustanoví na minimální hodnotě.

Použitím elektrolytu s obsahem fluoridových iontů dochází k rozpouštění tvořícího se oxidu a průběh anodizace se mění, jak je naznačeno na obrázku 7 tučnou čarou. Tento proces lze rozdělit do tří fází. První fáze v podstatě kopíruje průběh anodizace v elektrolytu bez přítomnosti F^- iontů. Ovšem už v prvotní fázi dochází k migraci iontů skrze oxidovou vrstvu a přítomnost fluoridů způsobí tvorbu pórů. V této fázi je ovšem dominantní rezistivita oxidu, proto dochází k poklesu proudu na minimum. V druhé fázi se začíná zvyšovat hodnota proudu, jelikož dochází k vytváření stále většího množství

pórů. Odolnost oxidové vrstvy se tedy snižuje. Póry pomalu přecházejí v tubulární strukturu. V poslední fázi je dosaženo konstantní hodnoty proudu, což značí ustálený stav růstu nanotrubic. K této rovnováze dochází při vyrovnání rychlostí tvorby oxidu na rozhraní kov/oxid a rozpouštění na rozhraní oxid/elektrolyt. Obrázek 8 zobrazuje tři fáze tvorby nanotrubic v přítomnosti F^- iontů.^{44,46,48}



Obrázek 8: Schéma znázorňující tři fáze tvorby nanotrubic TiO₂ v průběhu elektrochemické anodizace. Fáze (I) – vytváří se kompaktní oxidová vrstva. Fáze (II) – tvorba pórů v oxidové vrstvě. Fáze (III) – tubulární struktura. Převzato a upraveno z [48].

2.5 Modifikační techniky TiO₂

Mezi nevýhody oxidu titaničitého patří rychlá rekombinace párů elektron–díra a hlavně širě zakázaného pásu (3,2 eV). To znamená, že při použití tohoto materiálu jako fotokatalyzátoru, dochází pouze k absorpci záření v UV oblasti. Ve spektru slunečního záření je UV oblast zastoupena pouze asi v 5 % a k procesu fotokatalýzy je tedy zbylá část tohoto záření nevyužita. Zavádějí se proto různé modifikační techniky, kterými se dosahuje absorpce větší části spektra.

2.5.1 Nanášení ušlechtilých kovů

Jednou z velmi často používaných metod ke zvýšení účinnosti fotokatalýzy při použití TiO_2 je nanášení nanočástic ušlechtilých kovů na jeho povrch. Účinnost fotokatalyzátoru při této modifikaci je dána pracovní funkcí daného kovu, což je energie potřebná k přenosu elektronu z Fermiho hladiny do vakua. Čím větší je rozdíl mezi pracovními funkcemi kovu a polovodiče, tím větší je Schottkyho bariéra, což vede ke zvýšení produkce vodíku při fotokatalýze. Schottkyho bariéra je elektronická potenciálová bariéra vytvořená zarovnáním pásů na rozhraní kov-polovodič.⁴⁹ Mezi využívané kovy patří Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu a Ag. Fermiho hladina těchto kovů je níže energeticky položena než Fermiho hladina oxidu titaničitého, a proto dochází k přenosu elektronů z vodivostního pásu TiO_2 na nanočástice těchto kovů. Naopak fotogenerované díry zůstávají ve valenčním páse TiO_2 , čímž dochází k lepší separaci nábojů, a tedy snížení možnosti rekombinace, což vede ke zvýšení efektivity fotokatalytické reakce.^{11,28} Nejúčinnějšími ušlechtilými kovy jsou Pt a Au, které jsou méně citlivé na použitou metodu přípravy oproti ostatním kovům. Vyšší účinnost je dána vyšší pracovní funkcí a optimální elektronovou afinitou zlata a platiny.²¹ Při nanášení nanočástic ušlechtilých kovů na TiO_2 je nutné kontrolovat nanášené množství, jelikož při vyšších koncentracích může dojít k blokování kanálků nanotrubic, a tím dojde ke snížení efektivity fotokatalýzy.⁵⁰

V poslední době se využívají především kovové nanočástice vykazující unikátní vlastnosti, jako je lokalizovaná povrchová plasmonová rezonance (Localized Surface Plasmon Resonance – LSPR).²¹ Využívají se především nanočástice zlata a stříbra, jelikož u nich nastává povrchová plasmonová rezonance při vlnových délkách odpovídajících viditelné oblasti spektra. Modifikace TiO_2 plasmonickými nanočásticemi výrazně zvyšuje účinnost fotokatalýzy. Povrchová plasmonová rezonance (Surface Plasmon Resonance – SPR) zvyšuje účinnost přeměny sluneční energie tím, že:

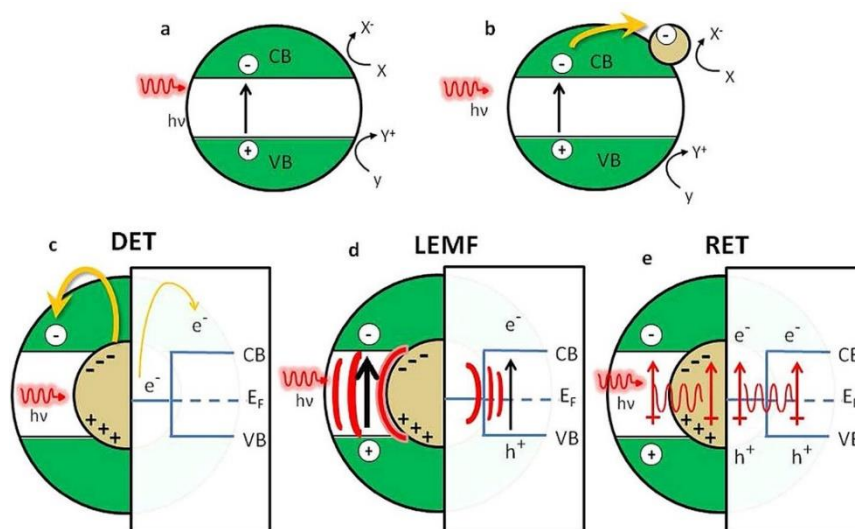
- 1) umožňuje absorpci světla při delších vlnových délkách – dochází ke zvýšení absorpce slunečního záření polovodičem skrze viditelnou a blízkou infračervenou oblast. Při tomto procesu dochází k soustředění energie dopadajících fotonů do plasmonických oscilací.

2) zvyšuje rozptyl světla – kovové nanočástice rozptylují dopadající záření a tím lokálně zvyšují elektromagnetické pole, pokud jsou na povrchu nebo uvnitř polovodičového materiálu. To má za následek zvýšení účinného absorpčního průřezu a zvětšení účinné délky optické dráhy uvnitř polovodiče.

3) vytváří excitované páry elektron-díra přenosem plasmonové energie z kovu na polovodič – soustředěná energie v lokalizovaných plasmonických oscilacích je přenesena na polovodič, čímž se vyvolá excitace párů elektron-díra, tedy jejich separace.⁵¹

Mechanismus separace náboje vyvolané SPR není zatím zcela jasný. V dnešní době jsou navrženy tři různé mechanismy (obrázek 9c, b a d), kterými tento proces probíhá. Prvním je přímý elektronový přenos (Direct Electron Transfer – DET), ke kterému dochází, pokud je plasmonický kov a polovodič v přímém kontaktu. Podmínkou pro DET je vyrovnání pásových hladin polovodiče s Fermiho hladinou kovu. Pokud dojde k tomuto vyrovnání, tak je možný přesun elektronů/děr z plasmonického kovu na polovodič při energiích nižších, než je velikost zakázaného pásu polovodiče. K procesu DET dochází po excitaci a následné dekoherenci SPR, což zanechává „hot“ elektrony, které přestupují na polovodič. Jelikož se zjistilo, že fotokatalytická aktivita TiO_2 je zvýšená, i přes nanesení izolující vrstvy mezi kov a polovodič, tak byl navržen další mechanismus tohoto procesu. Bylo navrženo, že lokální elektromagnetické pole (Local Electromagnetic Field – LEMF) zprostředkované SPR radiačně přispívá ke generování párů elektron-díra v polovodiči. Mechanismem LEMF je možné vyvolat separaci nosičů náboje pouze pro energie vyšší, než je zakázaný pás polovodiče. Posledním navrženým mechanismem je rezonanční přenos energie (Resonance Energy Transfer – RET). Jedná se o alternativní neradiační mechanismus separace elektronů a děr v polovodiči vyvolaný povrchovou plasmonovou rezonancí. Zatímco radiační mechanismus LEMF zvyšuje míru mezipásových přechodů v polovodiči v důsledku zvýšeného lokálního elektromagnetického pole, pomocí RET dochází přímo k neradiační excitaci elektronů prostřednictvím lokalizovaného plasmonového dipólu. Jedná se o podobný způsob jako je Försterův rezonanční přenos energie – FRET, kde je dipól nahrazen fluorescenčním systémem.

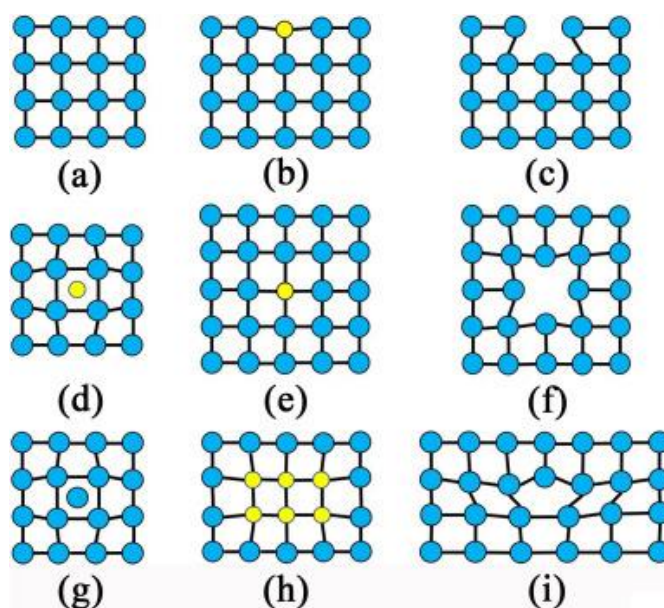
Mechanismus DET je omezen pouze na materiály, u kterých jsou energeticky vyrovnané elektronové hladiny polovodiče a kovu. Limitace LEMF mechanismu je způsobena tím, že dokáže zvýšit separaci nosičů náboje pouze pro energie nad velikost zakázaného pásu. Naopak pomocí RET mechanismu je možné vytvářet páry elektron-díra v polovodiči při energiích vyšších i nižších, než je hodnota zakázaného pásu v důsledku neradiačního couplingu s opticky nepřístupnými a opticky neúčinnými stavy na okrajích pásové struktury.⁵¹



Obrázek 9: Schéma popisující mechanismy separace nosičů náboje v různých fotokatalytických strukturách. **a)** Fotoexcitace elektronů v čistém polovodiči vede k přesunu elektronů do vodivostního pásu a vytvoření kladně nabitých děr ve valenčním páse, tyto nosiče náboje se účastní redoxní reakce na povrchu polovodiče. **b)** Kovová nanočástice nanesená na povrchu polovodiče může sloužit jako kokatalyzátor a zachytávat elektrony. **c)** Schematicky popsán mechanismus přímého elektronového přenosu (DET) „hot“ elektronů obsažených v LSPR na polovodič. **d)** Zvýšení separace nábojů v polovodiči pomocí lokálního elektromagnetického pole (LEMF). **e)** Tvorba párů elektron-díra pomocí neradiační excitace vlivem rezonančního přenosu energie z LSPR dipólu na polovodič. Převzato z [51].

2.5.2 Defektové inženýrství

Obor defektového inženýrství je považován za rozsáhlý a komplexní přístup, který je zásadní pro pochopení vztahů mezi strukturou a účinností materiálu v oblasti fotokatalýzy. Defekty mohou v polovodiči sloužit jako aktivní místo pro katalýzu nebo naopak jako rekombinační centrum pro elektrony a díry. Je proto nutné pochopit základní vlastnosti defektů a vytvořit je v materiálu tak, aby sloužily efektivně pro danou aplikaci.⁵² Na obrázku 10 jsou zobrazeny typické defekty vyskytující se v polovodičích.



Obrázek 10: Různé typy defektů vyskytujících se v polovodičích. **a)** Struktura bez defektů. **b)** Povrchová substituce atomů (dopanty). **c)** Povrchové vakance. **d)** Atomy příměsí v intersticiální poloze. **e)** Substituce atomů (dopanty). **f)** Vakance. **g)** Vlastní atom v intersticiální poloze. **h)** Shluky atomů příměsí. **i)** Shluk vakancí. Převzato z [53].

Defekty se v polovodičích dělí na dvě hlavní skupiny, a to povrchové a bulkové defekty. Povrchové defekty obvykle způsobují změnu geometrie, elektronové struktury a chemických vlastností fotokatalyzátoru. Bulkové defekty ovlivňují elektronové vlastnosti a lokální vazby polovodičů. Díky existenci bulkových defektů mohou polovodiče v určitých atomových polohách vykazovat nepředvídatelné vlastnosti, např. elektronické, tepelné, optické, magnetické, fotokatalytické a dielektrické. V oxidu

titaničitém jsou nejčastějšími bulkovými defekty kyslíkové vakance, výskyt Ti^{3+} atomů a dopování.^{52,54}

Typickým procesem využívaným pro vytvoření defektů ve struktuře TiO_2 je hydrogenace. Zahříváním vzorku pod proudem vodíku při zvýšené teplotě dochází k redukci TiO_2 a vytváří se kyslíkové vakance nebo defekty v podobě Ti^{3+} atomů.⁵⁴ Přítomnost těchto defektů ve struktuře oxidu titaničitého vede ke změně elektronických a optických vlastností. Kyslíkové vakance vytváří v pásové struktuře lokalizované stavy, které jsou 0,7–1,0 eV pod minimem vodivostního pásu TiO_2 . Další elektronové hladiny jsou do pásové struktury vneseny vlivem existence Ti^{3+} atomů. Vlivem těchto defektů a povrchových poruch zároveň dochází ke zúžení zakázaného pásu.^{55,56} Tyto změny v pásové struktuře vedou k absorpci záření ve viditelné, a dokonce i blízké infračervené oblasti. Kyslíkové vakance a Ti^{3+} defekty na povrchu oxidu titaničitého zlepšují fotokatalytickou účinnost tohoto materiálu, zatímco defekty v bulku vedou spíše ke zvýšení rekombinace elektronů a děr, tedy ke snížení fotokatalytické aktivity. Oba tyto typy defektů mohou zlepšovat elektrickou vodivost TiO_2 a tím zlepšit nábojový přenos.^{56,57} V závislosti na použitých podmínkách (tlak, teplota, reakční doba) dochází ke vzniku různě zbarvených nanostruktur oxidu titaničitého, tedy k absorpci záření při různých vlnových délkách.⁵⁸

Další modifikační technikou patřící do oblasti defektového inženýrství je dopování. Jedná se o nejpopulárnější techniku k modifikaci elektronové struktury polovodivých materiálů využívaných k fotokatalýze. Chemické dopování může probíhat do intersticiální polohy, pokud je velikost dopujícího atomu menší než velikost atomu hostitele. Při shodné velikosti atomu hostitele a dopujícího atomu nastane substituční dopace. Dopování se rozděluje do třech skupin: 1) dopování kovovými ionty (kationty), 2) dopování nekovovými ionty (anionty) a 3) kodopování.⁵⁹

Dopováním kovovými ionty dochází ke vzniku nových energetických hladin v pásové struktuře oxidu titaničitého. Může dojít k vytvoření akceptorových hladin, které jsou lokalizovány pod vodivostním pásem TiO_2 nebo vznikají nové elektronové hladiny nad valenčním pásem, tzv. donorové hladiny. Obecně tímto způsobem dopování dochází ke

zvýšení fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého vlivem vzniku nových hladin, které slouží k lepší separaci elektronů a děr. Tento efekt je zajištěn pouze do určité optimální koncentrace kationtů a při vyšších koncentracích tyto hladiny působí jako rekombinační centra.⁶⁰ Často používanými dopanty jsou atomy Fe, Cr, Cu, Ru, V a La, ale využívaná je celá řada kovů.⁶¹

Dopování nekovovými ionty se běžně využívá pro zvýšení fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého vlivem umožnění absorpce záření ve viditelné oblasti spektra. Při této technice dochází k zúžení zakázaného pásu vlivem interakce 2p orbitalů atomů kyslíku s 2p orbitaly dopujícího atomu. Kombinace těchto orbitalů vede k rozšíření valenčního pásu. Touto změnou dochází ke snížení energie potřebné k excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu a je umožněna absorpce viditelného záření. Vodivostní pás v tomto případě zůstává nedotčený. Foto-redukční schopnost oxidu titaničitého se nemění, zatímco foto-oxidační schopnost se snižuje v závislosti na „posunu“ valenčního pásu. Předpokládá se, že je tento způsob dopování lepší než dopování kovovými ionty, jelikož nevznikají nové hladiny, na kterých může docházet k rekombinaci. Nejčastěji se využívá k nekovovému dopování dusík, který se snadno inkorporuje do struktury TiO₂ díky podobné atomové velikosti s kyslíkem.^{59,60} Kromě dusíku se dále používá F, S, B, C a P.⁵⁴

Lze také provést tzv. kodopování. Jedná se o dopaci dvěma různými kovovými kationty nebo jedním kationtem a jedním aniontem. Tímto způsobem je možné ještě více zvýšit fotokatalytickou aktivitu TiO₂. Dopování kationtem napomáhá separaci elektronů a děr a k tomu dopování aniontem umožní absorbovat záření ve viditelné oblasti spektra. Ke kodopování byly využity např. tyto dvojice atomů, Gd-N, B-N, Mo-N, N-F.⁵⁹

2.6 Charakterizační metody

2.6.1 Elektronová mikroskopie

Velmi často používanou metodou k charakterizaci především struktury nanomateriálů je elektronová mikroskopie. Na rozdíl od klasických mikroskopů nevyužívá k zobrazení světelných paprsků, ale využívá elektrony.

Z de Broglieho teorie vyplývá, že pohybující se elektron o energii E a hybnosti p má vlnovou povahu. Vlnová délka elektronů je dána urychlovacím napětím U vkládaným na zdroj elektronů a lze vypočítat dle de Broglieho vztahu (19). Rychlost elektronů v elektromagnetickém poli se blíží rychlosti světla, je tedy nutné při výpočtu zahrnout relativistické vztahy, rovnice (20).

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (19)$$

a

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}} \quad (20)$$

| | |
|-----------|---------------------|
| λ | vlnová délka |
| h | Planckova konstanta |
| v | rychlost |
| m_0 | klidová hmotnost |
| e | náboj elektronu |
| U | urychlovací napětí. |

Po dosazení známých konstant do rovnice (20) lze při známé hodnotě urychlovacího napětí použít následující vztah (21):

$$\lambda = \frac{1,23}{\sqrt{U}} \quad (21)$$

Použitím urychlovacího napětí o hodnotě 30 kV dostaneme po dosazení do rovnice (21) vlnovou délku o hodnotě 0,0071 nm. Porovnáme-li tuto hodnotu s vlnovou délkou viditelného světla (cca 500 nm), je zřejmé, že využitím elektronové mikroskopie získáme daleko podrobnější informace o morfologii vzorku. Při energii elektronového svazku 30 keV a úhlové apertuře 0,01 rad je teoretická rozlišovací schopnost 0,435 nm. Při nižších energiích svazku dochází ke zhoršení rozlišení. V praxi je ovšem rozlišovací schopnost o něco horší než teoretická vlivem existence vad elektromagnetických čoček. Komerční výrobci uvádějí, že dosahují rozlišení 0,5 nm při 30 kV a 0,9 nm při 1 kV pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.⁶²⁻⁶⁴

Základními komponenty skenovacího elektronového mikroskopu je tubus obsahující alespoň dvě elektromagnetické čočky, elektronové dělo, skenovací cívky a clony kondenzoru a objektivu. Dále obsahuje vzorkovací komoru a počítačový řídicí systém. Elektronový mikroskop často obsahuje také detektory sekundárních a zpětně odražených elektronů a energiově disperzní spektrometr.⁶³

Skenovací elektronový mikroskop využívá k vytvoření obrazu různých detektorů. Při dopadu primárního elektronového svazku na vzorek dochází k různým pružným i nepružným srážkám svazku s atomy vzorku. Vlivem těchto interakcí dochází ke tvorbě dalších signálů, jako jsou sekundární, zpětně odražené a Augerovy elektrony a rentgenové záření. Každý ze signálů je zaznamenán příslušným detektorem a zpracováním signálu se získá konkrétní informace o zkoumaném vzorku.⁶⁴

2.6.2 Rentgenová difrakční analýza

Při dopadu rentgenového záření na hmotu dochází k několika typům interakcí, které vedou k absorpci a rozptylu. Koherentní rozptyl, také nazýván Rayleighovo rozptyl, nastává mezi fotony a elektrony obklopující atomová jádra. Při takovém rozptylu nedochází ke změně energie rozptýleného záření a zároveň je zachován fázový vztah odražené vlny vůči vlně dopadajícího záření. Z toho plyne, že fotony rentgenového záření, které dopadají na všechny atomy v objemu, jenž je ozařován, jsou rozptýleny do všech směrů.

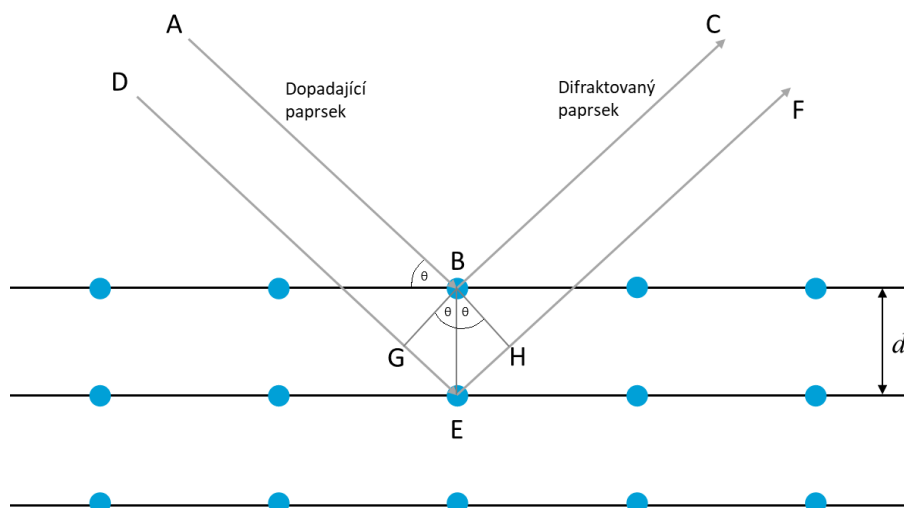
Nicméně kvůli periodické povaze krystalické struktury dochází buď ke konstruktivnímu nebo destruktivnímu rozptylu, což vede k charakteristickým difrakčním jevům, které lze zkoumat k objasnění krystalové struktury materiálů.⁶⁵

Princip této metody je založen na difrakci rentgenového záření na periodických atomových rovinách. Matematický výklad jevu rentgenové difrakce, konstruktivní interferenci, představil roku 1913 William Lawrence Bragg. Ke konstruktivní interferenci dojde, pokud je splněna podmínka Braggova zákona, rovnice (22).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (22)$$

- N řád difrakce
- λ vlnová délka dopadajícího rentgenového záření
- d mezirovinná vzdálenost v krystalové struktuře
- θ úhel dopadu rentgenového záření.

Pokud kolimovaný svazek monochromatického rentgenového záření o vlnové délce λ dopadne na krystalický materiál, tak dojde k částečnému rozptylu tohoto záření na krystalových rovinách. Pro danou mezirovinnou vzdálenost d existuje kritický úhel θ , při kterém jsou rozptýlené paprsky z dvou po sobě následujících rovin ve fázi. Např. z obrázku 11 vyplývá, že paprsek po dráze DEF urazí větší vzdálenost než paprsek po dráze ABC. Tato dráha musí nabývat celých čísel vlnové délky. Úhel dopadu se rovná úhlu odrazu záření od krystalových rovin. Výsledkem difrakce z dvou následujících stejně vzdálených krystalových rovin je difrakční maximum, které má dostatečnou intenzitu, jenž je možné zaznamenat.⁶⁶



Obrázek 11: Schéma znázorňující difrakci od krystalových rovin na základě Braggova zákona.

Vyhodnocením difrakčního záznamu lze získat kvalitativní i kvantitativní informaci o vzorku. K identifikaci přítomných fází se provádí srovnání daného difrakčního záznamu se známými daty v databázi. V momentě, co známe fáze přítomné v měřeném vzorku, je možné provést kvantitativní analýzu. U vícefázových sloučenin nelze kvantitu stanovit pouze na základě integrace naměřených intenzit. Proto se v těchto případech kvantitativní stanovení provádí použitím různých metod, jako je metoda vnějšího standardu, metoda vnitřního standardu, metoda poměru intenzit a Rietveldova metoda.⁶⁶

2.6.3 Plynová chromatografie

Metoda chromatografie má dle IUPAC (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) tuto definici: „Chromatografie je fyzikální separační metoda, při níž jsou separované složky distribuovány mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je stacionární a druhá se pohybuje v daném směru.“ Stacionární fází je látka schopná zadržovat různou mírou jednotlivé složky vzorku. Pohyblivou fází, častěji označovanou jako mobilní, tvoří v případě plynové chromatografie inertní plyn.⁶⁷

Při distribuování stanovované složky mezi stacionární a mobilní fází dochází k ustanovení rovnováhy, kterou lze popsat distribuční konstantou podle vztahu (23). Jedná se o pravou termodynamickou veličinu, která je závislá na teplotě a vyjadřuje

distribuci složky mezi dvěma fázemi. Rozdíly v distribučních konstantách vedou k rozdílné rychlosti migrace složek kolonou chromatografu, a tedy k separaci jednotlivých složek.

$$K_c = \frac{[A_s]}{[A_m]} \quad (23)$$

K_c distribuční konstanta

$[A_s]$ koncentrace složky A ve stacionární fázi

$[A_m]$ koncentrace složky A v mobilní fázi.

Výsledkem chromatografického měření je závislost intenzity signálu, naměřené na detektoru, na čase, jedná se o tzv. chromatogram. Na obrázku **12** je zobrazen typický chromatogram pro jednu složku vzorku, např. složku A. Tato složka projde kolonou za určitý čas, který je charakteristický právě pro tuto složku, tzv. retenční čas. Jak lze vyčíst z obrázku **12**, retenční čas složky A je zobrazen jako vzdálenost mezi začátkem chromatogramu (nástřík vzorku do kolony) a vrcholem píku odpovídajícího této složce. Retenční čas je čas potřebný k eluci složky A z kolony, který souvisí s objemem nosného plynu, o objemovém průtoku F_c , potřebného k eluci složky A podle rovnice (24).

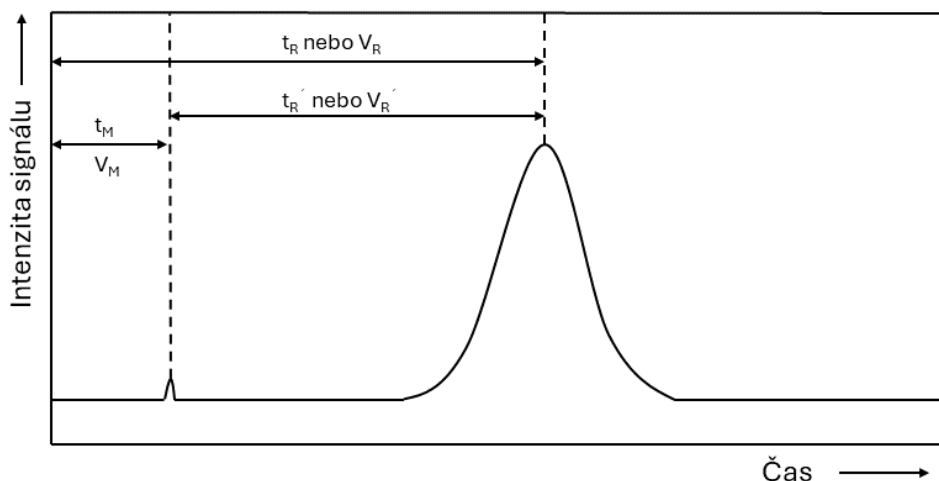
$$t_R = \frac{V_R}{F_c} \quad (24)$$

t_R retenční čas

V_R retenční objem

F_c objemový průtok.

Malý pík vyskytující se na začátku chromatogramu je charakteristický pro složku, která není zadržována stacionární fází. Objem mobilní fáze potřebný k eluci takovéto složky se označuje mrtvý objem. Tomuto objemu přísluší mrtvý čas, tedy čas, za který projde mobilní fáze kolonou. V plynové chromatografii se jako nezadržovaná složka často využívá vzduch nebo metan.



Obrázek 12: Schématické zobrazení typického chromatogramu společně s vyznačením charakteristických veličin. t_M = mrtvý čas, V_M = mrtvý objem, t_R = retenční čas, V_R = retenční objem, t'_R = redukovaný retenční čas a V'_R = redukovaný retenční objem.

Vztah (25) vyjadřuje jednu ze základních chromatografických rovnic, vyjadřuje retenční čas jako součet času, po který se složka pohybuje v mobilní fázi a času, po který složka setrvává ve stacionární fázi.

$$t_R = t_m + t'_R \quad (25)$$

t'_R redukovaný retenční čas.⁶⁷

Účinnost chromatografické kolony se nejčastěji vyjadřuje počtem teoretických pater kolony podle vztahu (26). Počet teoretických pater je bezrozměrná veličina a čím vyšší je její hodnota, tím vyšší je účinnost dané kolony.

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{w_b} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad (26)$$

n počet teoretických pater

w_b šířka píku při základně

$w_{1/2}$ šířka píku v polovině výšky.

Dalším parametrem vyjadřujícím účinnost kolony je rozlišení, R_s . Tato veličina je definována vztahem (27) a vyjadřuje vzdálenost dvou píků, tedy jak dobře lze od sebe rozlišit sousedící píky.

$$R_s = \frac{2(t_{R,B} - t_{R,A})}{w_{b,A} + w_{b,B}} \quad (27)$$

2.6.4 Elektronová paramagnetická rezonance

Elektronová paramagnetická rezonance (Electron Paramagnetic Resonance – EPR) se využívá v oblasti povrchové chemie a katalýze ke studiu paramagnetických látek, tedy látek, které obsahují jeden nebo více nepárových elektronů. Jedná se např. o studium adsorbovaných atomů nebo molekul, které mohou být meziprodukty katalytické reakce, povrchových defektů nebo iontů přechodných kovů na povrchu oxidu.⁶⁸

Volný elektron má spinový moment hybnosti (zjednodušeně spin), který v daném směru nabývá pouze dvou hodnot. Uváděný směr je většinou z-složka a spin S_z v tomto směru může nabývat hodnot $M_s = \pm \frac{1}{2}\hbar$. Elektron nese magnetický moment μ_s , který je antiparalelní ke spinu. Magnetický moment elektronu je dán vztahem (28).

$$\mu_s = -g_e \mu_B S \quad (28)$$

g_e g-faktor elektronu ($g_e = 2,0023$)

μ_B Bohrov magneton ($\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi mc} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$).

Interakční energie magnetického momentu elektronu s vnějším magnetickým polem lze popsat vztahem (29).

$$E = -\mu_s \cdot B \quad (29)$$

B indukce vnějšího magnetického pole.

V přítomnosti magnetického pole dochází k rozštěpení energetických hladin atomu. Tento jev se označuje jako Zeemanův jev. Energetický rozdíl mezi dvěma sousedními hladinami je dán vztahem (30).

$$\Delta E = g_e \mu_B B. \quad (30)$$

Mezi těmito hladinami může ozařováním daného paramagnetického systému dojít k přechodu. Tento přechod lze vyvolat vhodným elektromagnetickým zářením o určité frekvenci, což popisuje vztah (31) a označuje se rezonanční podmínka.

$$h\nu = g_e \mu_B B. \quad (31)$$

Elektromagnetické záření splňující tuto podmínku spadá do mikrovlnné oblasti. Při absorpci energie tohoto záření dochází k přenosu elektronů z nižšího do vyššího stavu a dochází k vyrovnání populací těchto dvou stavů. Některé elektrony z vyšší hladiny přechází na hladinu nižší, aby došlo ke splnění rovnováhy dané Maxwell-Boltzmannovým rozdělením. Tímto procesem dochází k uvolnění energie, která se může rozptýlit uvnitř mřížky jako fonony. Tento mechanismus se označuje relaxace „spin-mřížka“ a je charakterizován časovou konstantou T_{1e} neboli relaxační čas „spin-mřížka“. Výchozího rovnovážného stavu lze dosáhnout také výměnou energie mezi spiny bez přenosu energie do mřížky. Tento jev se označuje „spin-spin“ relaxace a je charakterizován časovou konstantou T_{2e} neboli relaxační čas „spin-spin“.⁶⁸

2.7 Metody měření odezvy fotoproudu připravených fotoelektrod

2.7.1 Lineární „sweep“ voltametrie

Lineární „sweep“ voltametrie (Linear Sweep Voltammetry – LSV) patří mezi voltametrické metody využívající stacionární elektrody. V dnešní době je tato metoda

společně s cyklickou voltametrií nejpoužívanější voltametrickou technikou ke studování redoxních reakcí organických a anorganických látek.^{69,70}

Experiment probíhá v tříelektrodové elektrochemické cele. Tato cela je naplněna elektrolytem, do kterého jsou ponořeny příslušné elektrody. Elektrický proud protéká mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Referentní elektroda je používaná ke kontrole potenciálu pracovní elektrody měřením napětí mezi těmito dvěma elektrodami. Referentní elektrodou nemůže protékat žádný proud, jelikož by došlo ke změně jejího potenciálu a také k poškození této elektrody. Tento systém je navíc připojen ke zdroji napětí, kterým je zařízení zvané potenciostat. Používanými materiály ke zhotovení pracovní elektrody pro voltametrické měření jsou Pt, Au a C (grafit nebo skelný uhlík). Materiál elektrody silně závisí na dané aplikaci. Jako referentní elektrodu lze využít argenochloridovou a pomocnou elektrodou může být platinový drátek.^{70,71}

Potenciál vkládaný na pracovní elektrodu je lineární funkcí času. Excitační signál sestává z jednoho lineárního skenu, od počátečního potenciálu, kdy neprobíhá žádná elektrodová reakce ke konečné hodnotě potenciálu, kdy probíhá oxidace (kladnější hodnoty) nebo redukce (zápornější hodnoty) vzorku, obrázek 13. Potenciál pracovní elektrody lze vyjádřit vztahem (32):

$$E_t = E_i \pm vt \quad (32)$$

E_t potenciál elektrody v daném čase t

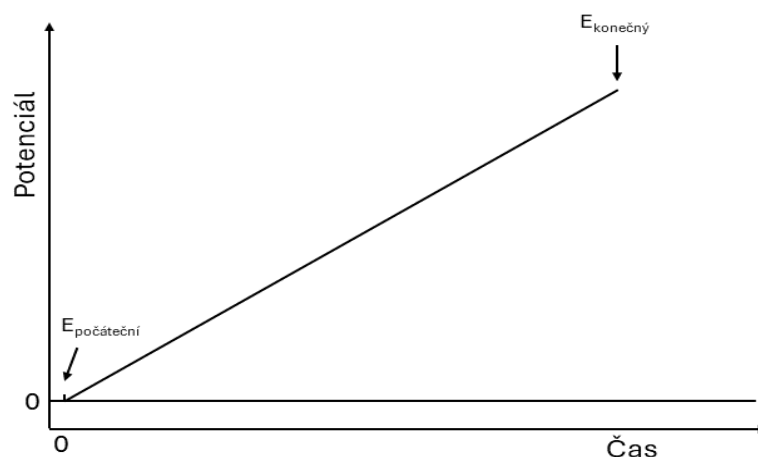
E_i počáteční potenciál

v rychlost skenování

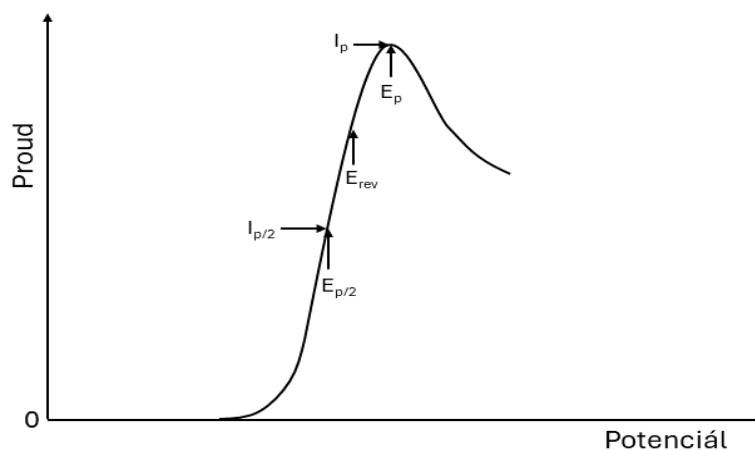
znaménko v rovnici udává, zda se jedná o oxidaci (+) nebo redukci (-).

Rychlost skenování, tedy rychlost, s jakou se mění potenciál, je definována dle vztahu (33) a vyjadřuje se v jednotkách $V \cdot s^{-1}$.^{69,71}

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (33)$$



Obrázek 13: Grafické znázornění excitačního signálu jednoho skenu při LSV experimentu.



Obrázek 14: Křivka závislosti proudu na potenciálu odpovídající LSV experimentu. Jsou zde vyznačeny příslušné charakterizační parametry, I_p je proud ve vrcholu píku, E_p je potenciál ve vrcholu píku a $E_{p/2}$ je potenciál v polovině výšky píku, tedy potenciál, při kterém je proud roven $I_{p/2}$.

Proud protékající celou je zaznamenáván v průběhu celého měření a výsledkem je grafická závislost proudu na potenciálu (voltamogram). Na obrázku **14** je uveden typický tvar této křivky a jsou zde vyznačeny hlavní parametry. Jedná se o I_p , což je proud ve vrcholu píku (maximální hodnota proudu), E_p je potenciál ve vrcholu píku a $E_{p/2}$ je potenciál v polovině výšky píku, tedy potenciál, při kterém je proud roven $I_{p/2}$. Poloha píku, tedy hodnota E_p , která souvisí s formálním potenciálem redoxního procesu a s jeho vratností, poskytuje informace o povaze vzorku. Výška píku poskytuje informaci

o koncentraci vzorku a počtu elektronů účastnících se daného elektrochemického procesu.⁶⁹

Pro vratný přenos náboje je rychlost přenosu elektronů vzhledem k rychlosti skenování tak vysoká, že povrchové koncentrace oxidovaných a redukovaných složek odpovídají v každém okamžiku vhodnému tvaru Nernstovy rovnice podle vztahu (34).

$$\frac{c_O(t)}{c_R(t)} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - vt - E_{rev}) \right] \quad (34)$$

$c_O(t)$ koncentrace oxidované formy v čase t

$c_R(t)$ koncentrace redukované formy v čase t

n počet přecházejících elektronů

F Faradayova konstanta ($96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T termodynamická teplota

E_{rev} rozdíl potenciálů mezi pracovní a referenční elektrodou za daných podmínek, při kterých je $c_O/c_R = 1$ na povrchu elektrody.⁷⁰

Analytické aplikace LSV zahrnují charakterizaci a kvantifikaci elektroaktivních analytů. Charakterizace je založena hlavně na poloze píku na potenciálové ose. Kvantifikační analýza je dána výškou píku, jak již bylo zmíněno výše v textu. V poslední době se LSV využívá společně s cyklickou voltametrií v elektrochemických detektorech pro průtokovou analýzu (např. HPLC). Důležitou oblast využití těchto dvou metod představuje testování účinnosti elektrodových materiálů používaných v oblasti ukládání energie, jako jsou baterie a palivové články.⁶⁹

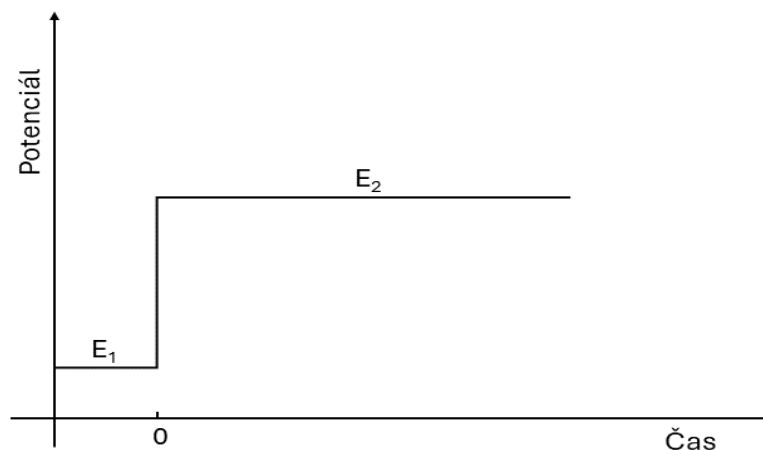
2.7.2 Chronoamperometrie

Tato metoda se řadí mezi metody řízeného potenciálu, pro které je typické měření proudové odezvy na vkládaný potenciál. Chronoamperometrie zahrnuje změnu

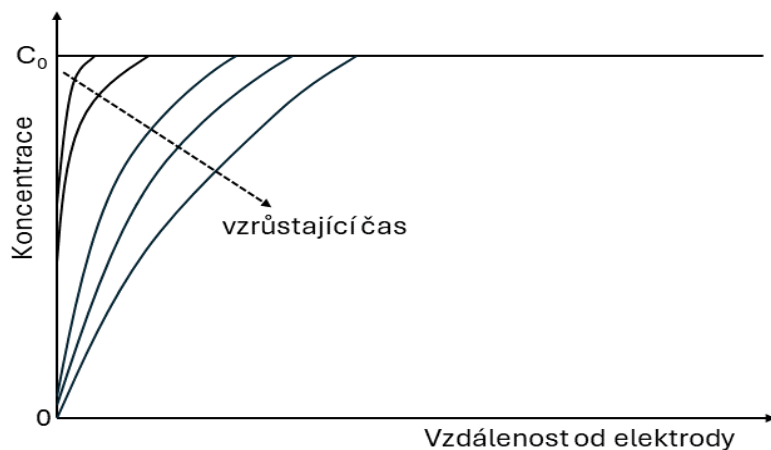
potenciálu pracovní elektrody z hodnoty, při které nedochází k žádné faradaické reakci na potenciál, při kterém je povrchová koncentrace elektroaktivních látek prakticky nulová. Výsledkem měření je záznam závislosti proudu na čase. Přenos hmoty je za těchto podmínek dán výhradně difuzí, takže křivka závislosti proudu na čase odráží změnu koncentračního gradientu v okolí povrchu elektrody. Rozšiřování difuzní vrstvy spojené s úbytkem reaktantů vede ke snižování koncentrace v čase. V souladu s tím dochází v čase také k poklesu proudu na elektrodě. Tento průběh popisuje Cottrellova rovnice (35):^{72,73}

$$I = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad (35)$$

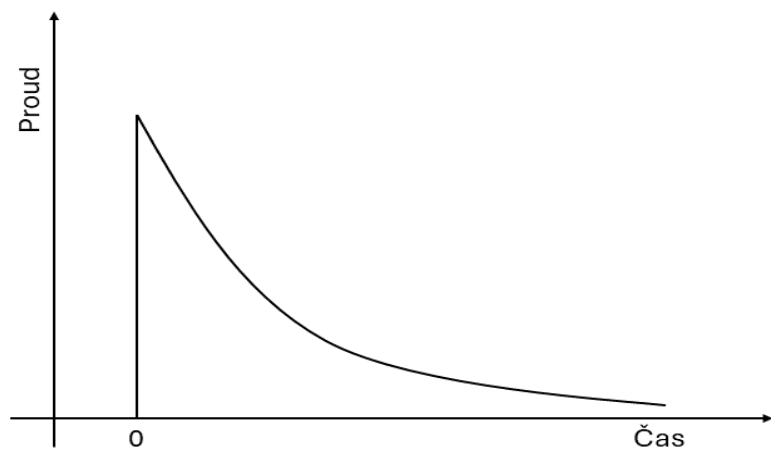
- I proud
- n počet elektronů účastnících se redoxní reakce
- F Faradayova konstanta
- A plocha elektrody
- C počáteční koncentrace analytu
- D difuzní koeficient
- t čas.



Obrázek 15: Diagram znázorňující potenciálový krok používaný v chronoamperometrii.



Obrázek 16: Koncentrační profil pro různé časy po započetí chronoamperometrického měření.



Obrázek 17: Křivka závislosti proudu na čase odpovídající průběhu chronoamperometrického měření.

Chronoamperometrie se často používá k měření difuzního koeficientu elektroaktivních látek nebo plochy povrchu pracovní elektrody. Analytické měření pomocí chronoamperometrie jsou založena na pulzní změně potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu, a to opakovaně ve stanovených časových intervalech. Tuto metodu lze použít také ke studiu mechanismu elektrodoových procesů.⁷²

3 Cíle diplomové práce

- 1) Optimalizace podmínek elektrochemické anodizace (anodizační doba, teplota, napětí vložené na elektrody) pro přípravu fotoelektrod v podobě nanotrubic oxidu titaničitého.
- 2) Modifikace připravených vzorků redukcí ve vodíkové atmosféře k vytvoření defektů v krystalové struktuře za účelem zvýšení fotoelektrochemické aktivity.
- 3) Charakterizace připravených materiálů pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), rentgenové difrakční analýzy (XRD) a elektronové paramagnetické rezonance (EPR).
- 4) Měření fotoelektrochemické aktivity připravených fotoelektrod pomocí metod lineární „sweep“ voltametrie a chronoamperometrie. Testování vzorků pro vývoj vodíku pomocí fotokatalytického štěpení vody.

4 Experimentální část

Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií.

| | |
|--------------------------|------------------------|
| Hydrogendifluorid amonný | Alfa Aesar, 95% |
| Hydroxid sodný | Lach-Ner, p.a. |
| Diethylenglykol | Sigma-Aldrich, 99% |
| Ethanol | Lach-Ner, p.a. |
| 2-propanol | VWR Chemicals, 99,9% |
| Methanol | VWR Chemicals, 100% |
| Chlorid draselný | Chromservis, 3% roztok |
| Destilovaná voda | |
| Dusík | |
| Argon | |

Tabulka 2: Seznam použitých přístrojů.

| | |
|---|-------------------|
| Plynový chromatograf | SHIMADZU |
| Laboratorní zdroj s nastavitelným napětím | VOLTCRAFT |
| Potenciostat | Gamry Instruments |
| Solární simulátor | Quantum Design |

4.1 Příprava nanotrubic TiO₂

Před samotnou přípravou nanotrubic bylo nezbytné připravit elektrolyt, ve kterém bude celý proces probíhat. Za tímto účelem bylo nejprve odváženo 6 gramů NH₄HF₂ na analytických vahách. Současně bylo do odměrného válce odměřeno 40 ml destilované vody. Odvážené množství NH₄HF₂ bylo následně převedeno do kádinky, kde bylo smícháno s destilovanou vodou. Pro zajištění dokonalého smíšení bylo použito magnetické míchadlo a kádinka byla umístěna na magnetickou míchačku. Rychlost míchání byla nastavena na 250 otáček za minutu a směs byla míchána po dobu deseti minut, aby došlo k řádnému rozpuštění. Mezitím bylo také odměřeno 960 ml diethylenglykolu pomocí odměrného válce. Po dokončení míchání byl hydrogendifluorid amonný smíchán s diethylenglykolem a tato směs byla také promíchána při stejných otáčkách po dobu jedné hodiny. Tímto postupem byl připraven kvalitní elektrolyt, jenž byl následně využit při přípravě nanotrubic TiO₂.

Následně byla vyžadována úprava tenké titanové fólie na substrát požadovaných rozměrů (1,5 x 1,5 cm). V následujícím kroku byly nastříhané substráty očištěny. Byla připravena směs ethanolu a 2-propanolu v poměru 1:1 a substrát byl umístěn do této směsi v kádince. Kádinka byla následně umístěna do ultrazvukové lázně a toto čištění bylo prováděno po dobu šesti minut. Titanový substrát byl poté vyjmut z čisticí směsi a byl opláchnut ethanolem a destilovanou vodou. Substrát byl nakonec vysušen v proudu dusíku.

Před zahájením elektrochemické anodizace bylo nutné nastavit požadovanou teplotu. Vodní lázeň byla nejprve nahřátá na 40 °C. Plastový kelímek obsahující 50 ml připraveného elektrolytu byl poté umístěn do této lázně. Po třiceti minutách nahřívání elektrolytu byly substrát a platinová elektroda ponořeny do elektrolytu. Na elektrody připevněné ke stojanu bylo vloženo napětí o velikosti 60 V (30 V na každou elektrodu). Elektrochemická anodizace byla prováděna po dobu třech hodin. Po dokončení procesu byly obě elektrody vyjmuty z elektrolytu a opláchnuty ethanolem a destilovanou vodou. Nakonec byly promyté elektrody vysušeny pomocí proudu dusíku. Titanový substrát pokrytý nanotrubicemi TiO₂ byl následně podroben jednotlivým modifikacím.

4.2 Modifikace připravených nanotrubic

Anatasová forma nanotrubic TiO_2 byla dosažena pomocí kalcinace. Vzorky byly umístěny na keramickou podložku a vloženy do muflové pece. Proces kalcinace byl prováděn při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin s lineárním nárůstem teploty $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Po ukončení kalcinace byly vzorky vyjmuty z pece a ponechány zchladnout na laboratorní teplotu. Pro vytvoření defektů ve struktuře připravených nanotrubic byla provedena redukce. Redukce byla realizována při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu jedné hodiny ve vodíkové atmosféře s lineárním nárůstem teploty $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3 Charakterizace nanotrubic TiO_2

K charakterizaci připravených vzorků byla využita skenovací elektronová mikroskopie (SEM), rentgenová difrakční analýza (XRD) a elektronová paramagnetická rezonance (EPR). Použitým skenovacím elektronovým mikroskopem byl Hitachi SU6600. Získané snímky byly pořízené v režimu sekundárních elektronů o urychlovacím napětí 5 kV a zvětšení $1\ 000\times$ – $80\ 000\times$ pro pohled shora. Pro vzorky připravené při různé anodizační době byly ještě provedeny snímky v režimu „cross-section“ (pohled v řezu) při zvětšení $8\ 000\times$ – $15\ 000\times$. Ze snímků bylo možné vyhodnotit morfologii připravených vzorků, také jejich délku a průměr.

XRD metoda byla využita k ověření krystalové struktury připravených vzorků. Použitým přístrojem k tomuto měření byl rentgenový difraktometr Empyrean (PANalytical) s kobaltovou anodou produkující $K\alpha$ rentgenové záření a detektorem PIXcel3D.

Experimenty na EPR byly provedeny na spektrometru JEOL JES-X-320 spektrometru vybavené Gunnovým oscilátorem, válcovou dutinou a dusíkovým kryostatem s možností regulace teploty. Během všech měření byl faktor kvality rezonance (tzv. Q -faktor) udržován nad hodnotou 6000, což zajišťuje vysokou spolehlivost a porovnatelnost jednotlivých experimentů. Vzorek byl ve formě prášku převeden do kyvet z křemenného skla o vysoké čistotě (Suprasil, Wilmad, $\leq 0.5\text{ OD}$). Přesnost g -hodnot byla ověřena standardem $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{MgO}$ (JEOL standard). Parametry měření byly následující: frekvence

mikrovlenného záření = 9,088 GHz (X-pásma), výkon mikrovlenného záření = 1,0 mW, modulační šířka = 1,0 mT a teplota -185,15 °C. EPR spektra byla získána provedením pěti akumulacních měření ke zlepšení poměru signál/šum, s časovou konstantou 30 ms a čas jednoho měření byl dvě minuty. Pro měření vzorku TiO₂ bylo do EPR trubičky převedeno 1,61 mg a v případě vzorku r-TiO₂ bylo použito 2,47 mg. Při měřeních CW-LEPR (CW = z angličtiny Continuous Wave) byl použit zdroj laseru HeCd (200 mW) pracující při vlnové délce 325 nm, který byl spojený s dutinovým rezonátorem EPR pomocí optického vlákna. EPR spektra byla v případě obou vzorků získána také pro suspenzi materiálu ve 100 µl roztoku methanolu a vody (poměr 1:1).

4.4 Fotokatalytický vývoj vodíku

Nejprve byla připravena směs rozpouštědel. Pomocí odměrného válce bylo odměřeno 5 ml methanolu a 5 ml destilované vody. Tato směs byla převedena do „fotoreaktoru“ (jedná se o zkumavku z křemenného skla s bočním vývodem) a do něj byl vložen daný vzorek nanotubic. Následovalo vytěsnění kyslíku z reaktoru probubláváním argonu. Reaktor byl uzavřen gumovou zátkou. Skrze tuto zátku byly zavedeny dvě jehly. Jedna jehla byla vložena do směsi rozpouštědel a byla připojena k hadičce pro přívod argonu. Druhá jehla byla použita pro odvod kyslíku z reaktoru. Probublávání argonem bylo po patnácti minutách ukončeno. Během tohoto procesu byl zapnut solární simulátor a intenzita byla nastavena na hodnotu 1 sun (100 mW·cm⁻²). Zdroj světla byl ponechán zapnut minimálně patnáct minut před samotným procesem fotokatalýzy, a to k zajištění konstantní intenzity. Po ukončení probublávání byla bomba s argonem uzavřena a jehly byly vyjmuty z reaktoru. Reaktor byl následně umístěn do stojanu před solární simulátor tak, aby byla ozářena celá plocha vzorku elektrody. Proces fotokatalýzy byl prováděn po dobu dvou hodin a poté byl solární simulátor vypnut. Následně bylo měřeno množství vyprodukovaného vodíku pomocí plynového chromatografu. Výsledky byly vyhodnoceny na základě kalibrační metody a bylo zaznamenáno naměřené množství vodíku.

4.5 Měření velikosti fotoproudu

Pro tato měření byla využita fotoelektrochemická cela s tříelektrodovým uspořádáním. Argentochloridová elektroda byla použita jako referenční elektroda, platinový plíšek byl využit jako pomocná elektroda. Pracovní elektrodou byl samotný vzorek připravených nanotubic TiO_2 . Před samotným měřením bylo potřeba připravit elektrolyt, kterým byl 1 M NaOH. Ten byl připraven odvážením 4 g pevného NaOH ve formě granulí a následně rozpuštěním ve 100 ml destilované vody. Fotoelektrochemická cela byla naplněna elektrolytem a byly do ní vloženy elektrody tak, aby byly ponořeny do elektrolytu. Elektrody byly připojeny ke zdroji napětí a cela byla umístěna před solární simulátor, který byl nastaven stejným způsobem jako v případě fotokatalýzy. Následně byl spuštěn program Gamry EChem a byly nastaveny optimální parametry pro metodu lineární voltametrie (LSV). Měření bylo prováděno pro daný vzorek vždy dvakrát. Nejprve bylo měření provedeno za tmy, tzn. solární simulátor byl vypnutý (dark mode). Druhé měření bylo prováděno za osvětlení vzorku umístěného ve fotoelektrochemické cele (light mode). Po ukončení měření byly elektrody odpojeny od zdroje napětí a následně byly společně s fotoelektrochemickou celou důkladně omyty. Získané záznamy byly uloženy k dalšímu zpracování.

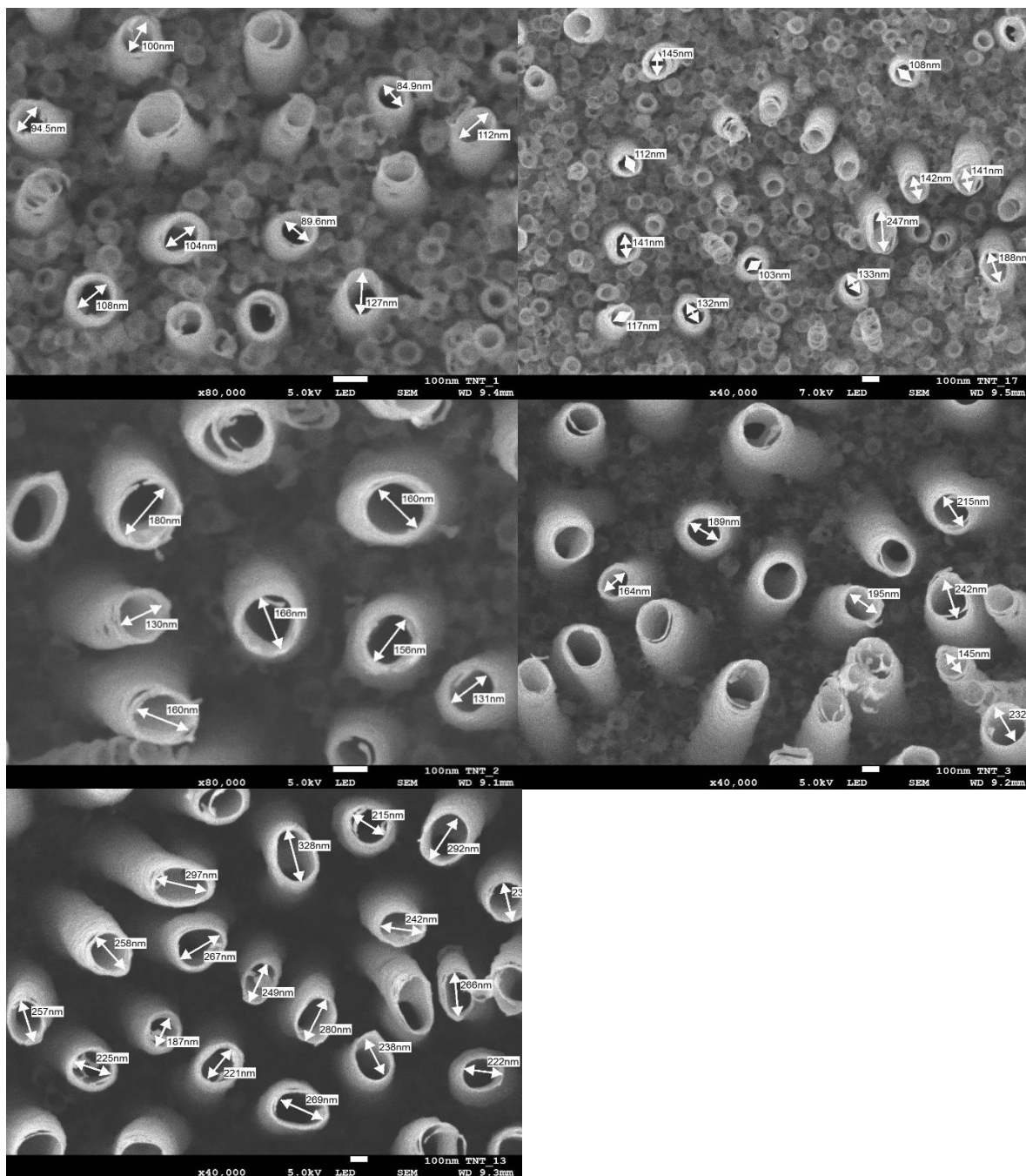
Druhou metodou pro měření fotoproudu byla chronoamperometrie (CA). Zapojení elektrod bylo naprosto stejné jako v případě metody LSV. V programu Gamry EChem byly opět navoleny optimální parametry a elektrody připojeny ke zdroji napětí. Následně byl spuštěn experiment. Při tomto experimentu byl střídán dark a light mode, tedy solární simulátor byl opakovaně vypínán a zapínán v deseti sekundových intervalech. Po 300 sekundách bylo měření ukončeno. Získané záznamy byly uloženy k dalšímu zpracování. Elektrody byly odpojeny od zdroje napětí, důkladně omyty a vysušeny. Fotoelektrochemická cela byla také promyta od použitého elektrolytu.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Strukturní charakterizace připravených nanotrubic

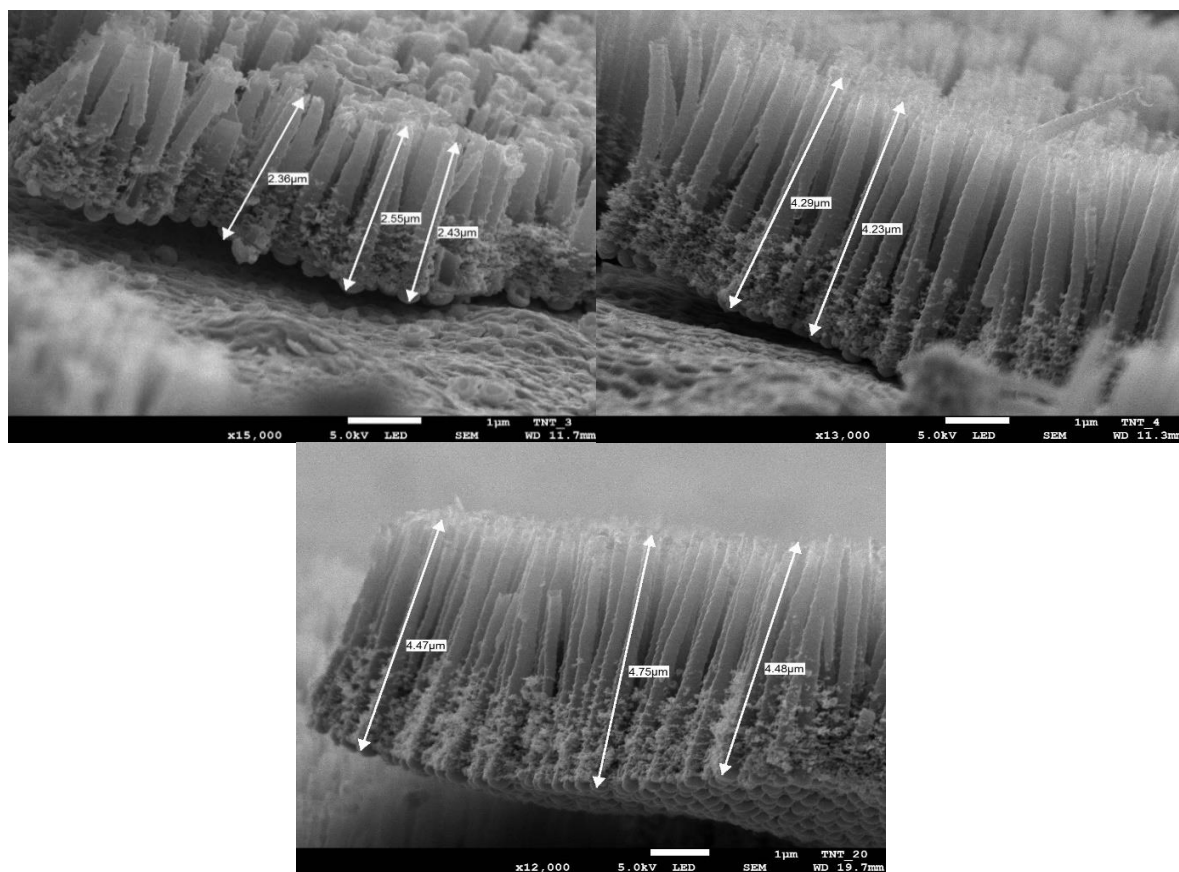
5.1.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Na obrázku **18a, b, c, d, e** jsou zobrazeny snímky pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem. Na těchto snímcích lze vidět připravené nanotrubicе při zvětšení 40 000 x–80 000 x. Zkoumané vzorky byly připraveny při teplotě 40 °C po dobu jedné hodiny a při rozdílné velikosti přiloženého napětí na elektrody. Ze snímků je patrné, že při změně napětí dochází ke zvětšování průměru nanotrubic. Na obrázku **18a** jsou zobrazeny nanotrubicе připravené při napětí o velikosti 30 V a jejich průměr se pohybuje v rozmezí 85–112 nm. Hodnota průměru nanotrubic zobrazených na obrázku **18b** je 103–145 nm, tento vzorek byl připraven při použití napětí o velikosti 40 V. Na snímku je také patrné, že dochází ke srůstu dvou nanotrubic a tedy průměr takového útvaru je o něco větší. Ze snímku **18c** lze vyčíst, že průměr nanotrubic připravených při napětí 50 V je v rozsahu 130–180 nm. Nanotrubicе zobrazené na obrázku **18d** byly připraveny při 60 V a vykazují průměr 145–195 nm. Na snímku **18e** jsou zobrazeny nanotrubicе připravené při napětí o hodnotě 70 V a průměr se pohybuje v rozmezí 187–258 nm.



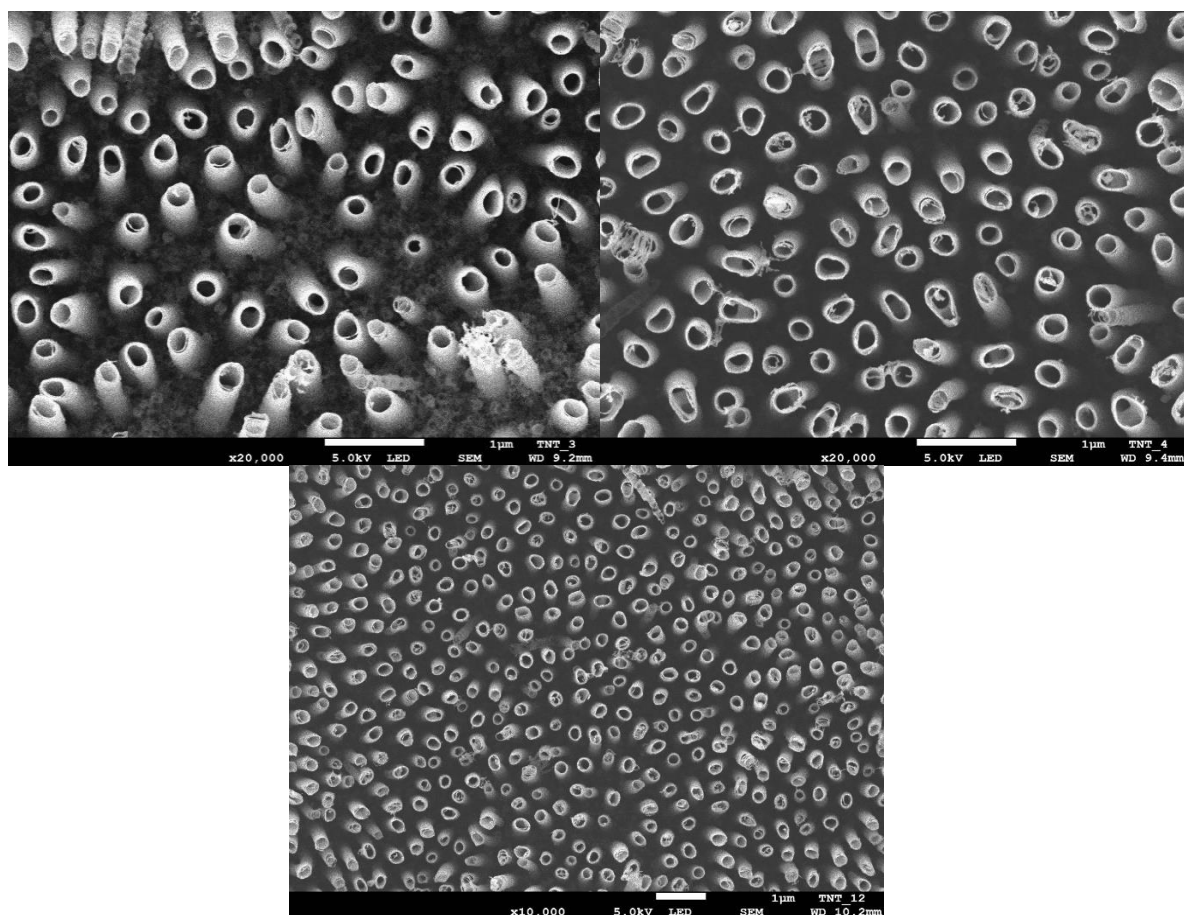
Obrázek 18: SEM snímky čtyř různých vzorků připravených při stejné teplotě (40 °C) a anodizační době (1 hodina). Hodnota vloženého napětí na elektrody se ovšem lišila: **a)** $U = 30 \text{ V}$, **b)** $U = 40 \text{ V}$, **c)** $U = 50 \text{ V}$, **d)** $U = 60 \text{ V}$ a **e)** $U = 70 \text{ V}$.

Obrázek 19a, b, c zobrazuje tři SEM snímky pořízené v módu „cross-section“ (pohled v řezu) různých vzorků připravených při teplotě 40 °C po různou dobu a vloženém napětí na elektrody o hodnotě 60 V. Zvětšení při pozorování těchto vzorků bylo 12 000 x–15 000 x. Na obrázku 19a jsou zobrazeny nanotrubičky připravené po dobu jedné hodiny. Ze snímku je patrné, že nanotrubičky vykazují délku v rozsahu 2,36–2,55 μm. Nanotrubičky připravované po dobu dvou hodin jsou zobrazeny na obrázku 19b a jejich délka se pohybuje v rozmezí 4,23–4,29 μm. Na obrázku 19c jsou zobrazeny nanotrubičky připravované po dobu tří hodin. Ze snímku je patrné, že nanotrubičky vykazují délku v rozsahu 4,47–4,75 μm. Při změně anodizační doby ze dvou na tři hodiny není velký rozdíl ve výsledné délce nanotrubiček, ovšem při třech hodinách dochází k tomu, že většina nanotrubiček vykazuje tuto délku. V případě dvou hodin některé nanotrubičky nedosahují konečné možné délky.



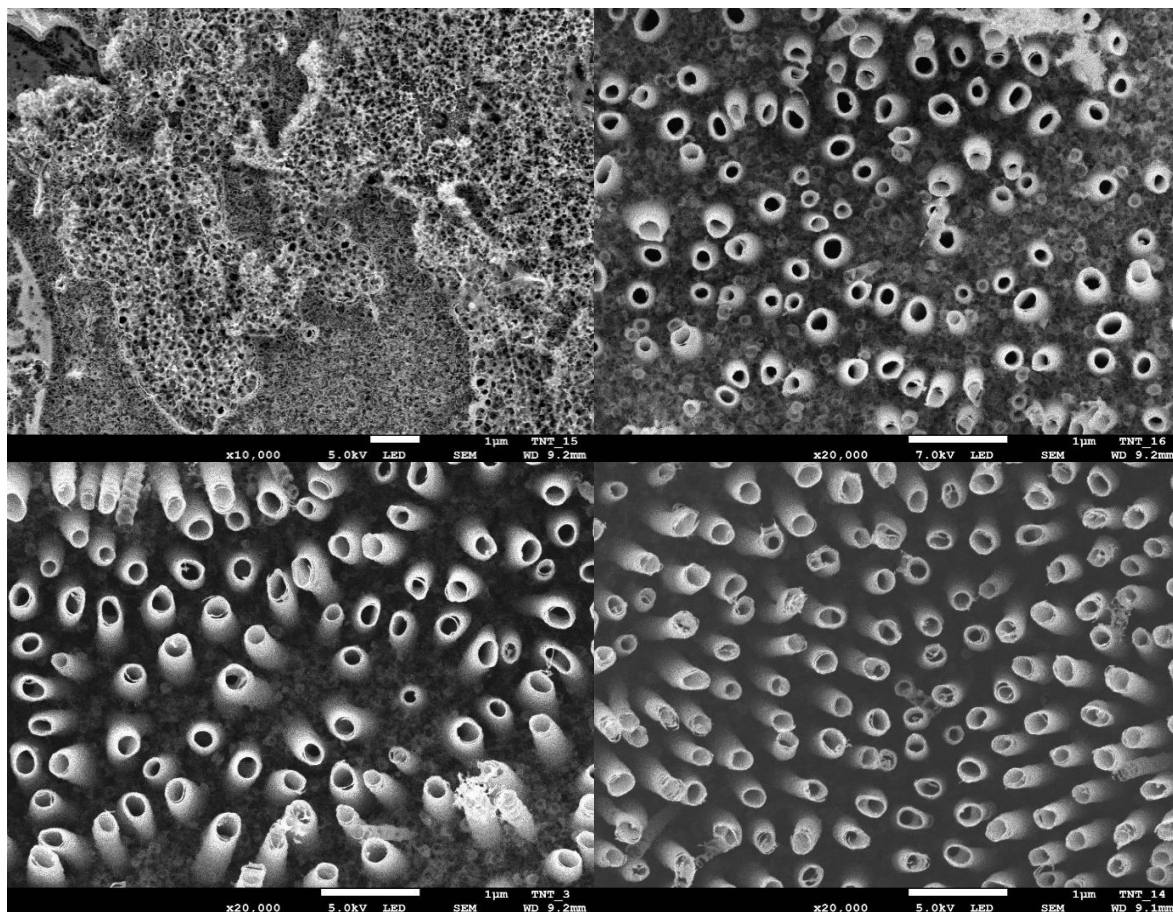
Obrázek 19: SEM snímky typu cross-section tří rozdílných vzorků připravených při stejné teplotě (40 °C) a vloženém napětí na elektrody ($U = 60$ V). Příprava se lišila v anodizační době, která byla: **a)** $t = 1$ hod, **b)** $t = 2$ hod a **c)** $t = 3$ hod.

Pro tyto vzorky byly pořízeny také snímky v pohledu shora, které jsou zobrazeny na obrázku 20a, b, c. Zvětšení u těchto snímků bylo 10 000 x–20 000 x. Nanotrubice TiO_2 , které byly připraveny při anodizační době jedna hodina nepokrývají celou plochu substrátu a místa mezi nimi jsou vyplněna zárodky tvořících se nanotubic, obrázek 20a. Vzorky připravené při dvou a třech hodinách už pokrývají daleko větší plochu substrátu a jak již bylo řečeno, nanotrubice připravené při 3 hodinách dosahují ve většině případů své konečné délky.



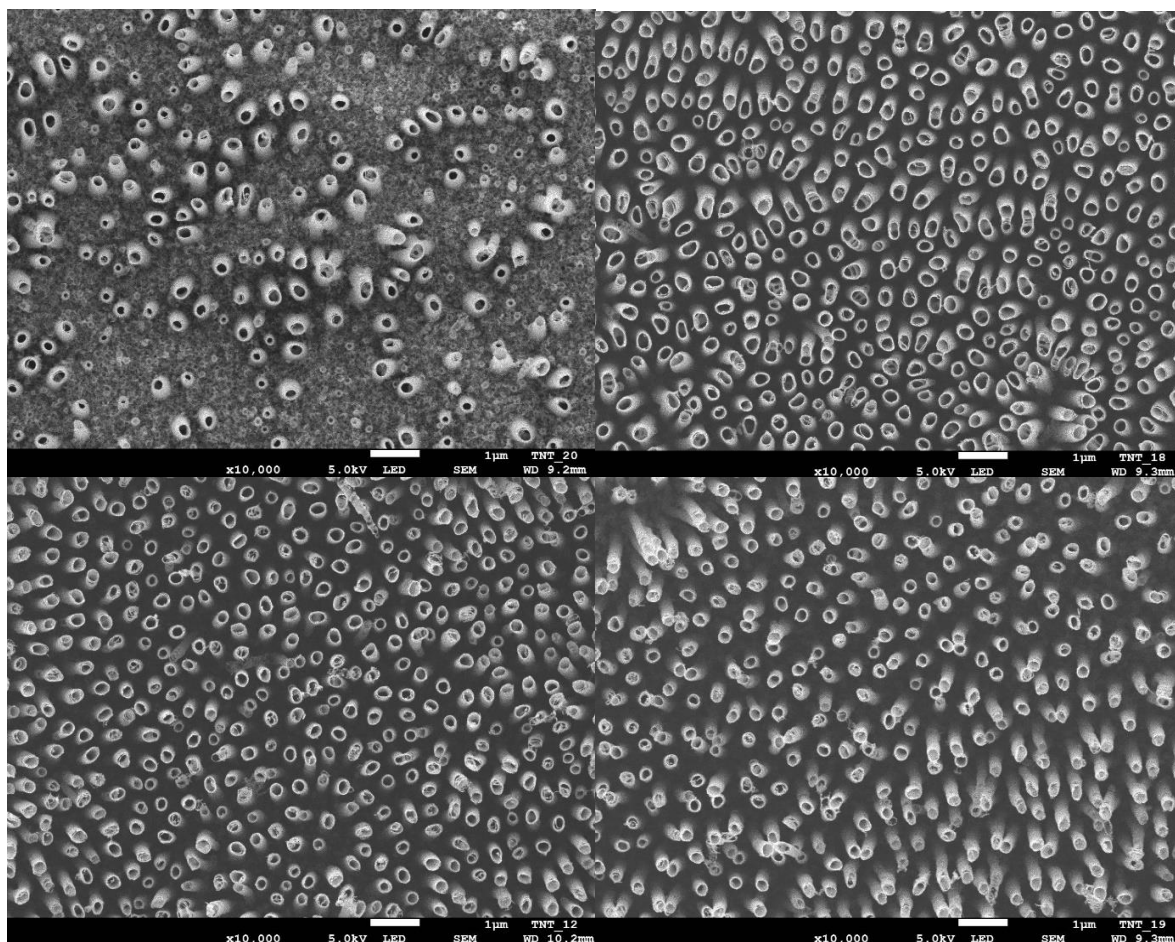
Obrázek 20: SEM snímky tří rozdílných vzorků připravených při stejné teplotě (40 °C) a vloženém napětí na elektrody ($U = 60 \text{ V}$). Příprava se lišila v anodizační době, která byla: **a)** $t = 1$ hod, **b)** $t = 2$ hod a **c)** $t = 3$ hod.

Snímky na obrázku **21a, b, c, d** zobrazují nanotrubic připravené při vloženém napětí na elektrody o velikosti 60 V po dobu jedné hodiny. Příprava probíhala za různé teploty. Zvětšení při pozorování těchto vzorků bylo 10 000 x–20 000 x. Ze snímku **21a** je patrné, že nedošlo k vytvoření tubulární struktury, spíše se jedná o porézní vrstvu/strukturu. Z toho vyplývá, že 20 °C není při anodizační době jedna hodina dostatečná teplota ke vzniku nanotubic. Na obrázku **21b** lze pozorovat nanotrubic připravené při 30 °C, ale stále velké množství trubic nedosahuje konečné délky a průměru. Při teplotě 40 °C dochází k získání větší výtěžnosti nanotubic, což je patrné ze snímku **21c**. Obrázek **21d** zachycuje nanotrubic připravené při teplotě 50 °C, kdy dochází k zaplnění většiny plochy trubicemi. Ovšem lze pozorovat rozpouštění horní části připravených nanotubic.



Obrázek 21: SEM snímky čtyř různých vzorků připravených při stejné anodizační době (1 hodina) a vloženém napětí na elektrody ($U = 60$ V). Příprava probíhala za různých teplot: **a)** $T = 20$ °C, **b)** $T = 30$ °C, **c)** $T = 40$ °C a **d)** $T = 50$ °C.

Na obrázku **22a, b, c, d** jsou zobrazeny čtyři snímky zachycující nanotrubicе připravené při anodizační době tři hodiny, vloženém napětí na elektrody 60 V a při různých teplotách. Při teplotě 20 °C při třech hodinách dochází k růstu nanotrubic, jak je zachyceno na obrázku **22a**. Zatímco při stejné teplotě, ale po dobu jedné hodiny (obrázek **21a**) nedochází k žádné tvorbě nanotrubic. To znamená, že při nižší teplotě je potřeba delší doba anodizačního procesu k vytvoření tubulární struktury. Na zbývajících snímcích (**22b, c, d**) lze pozorovat stejný trend v přípravě, jako bylo zmíněno u obrázku (**21b, c, d**).

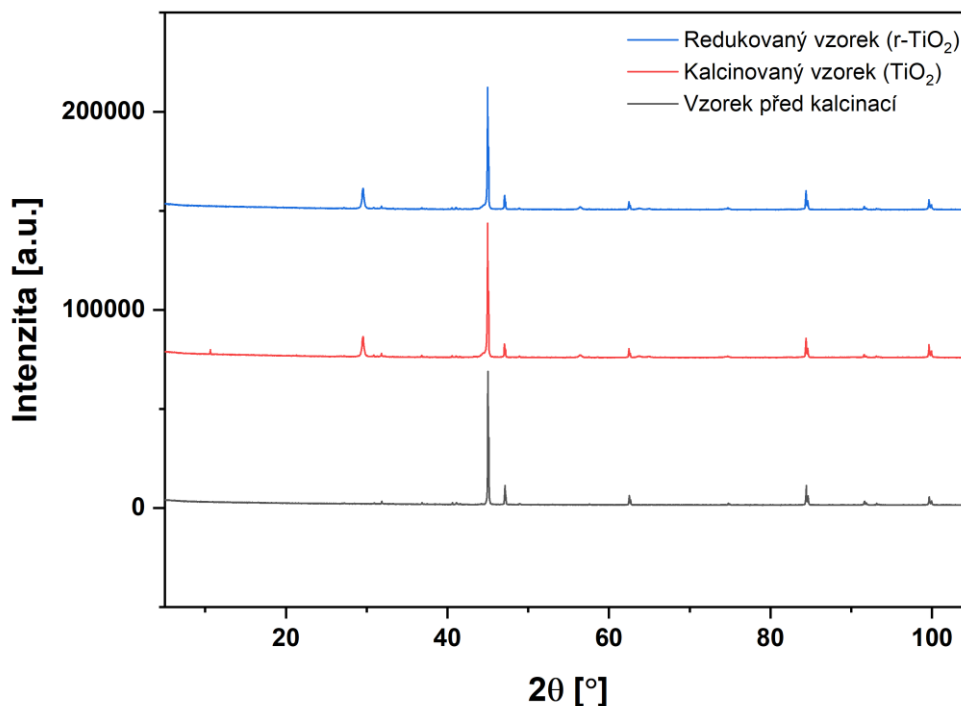


Obrázek 22: SEM snímky čtyř různých vzorků připravených při stejné anodizační době (3 hodiny) a vloženém napětí na elektrody ($U = 60$ V). Příprava probíhala za různých teplot: **a**) $T = 20$ °C, **b**) $T = 30$ °C, **c**) $T = 40$ °C a **d**) $T = 50$ °C.

Charakterizační snímky pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem sloužily k určení vhodných parametrů pro přípravu nanotrubic. Napětí vložené na elektrody jsem zvolil 60 V, jelikož při této hodnotě se dosahuje průměru trubic okolo 200 nm, což je dostačující. Při vyšším napětí sice vznikají nanotrubice s větším průměrem, zároveň ale vyšší napětí znamená více dodávané energie, a tedy větší ekonomickou náročnost. Pomocí snímků v módu cross-section jsem zvolil anodizační dobu tři hodiny. Obrázek **19a, b** dokazuje, že velikost připravených nanotrubic se v případě jedné a dvou hodin výrazně liší. Příprava při třech hodinách, maximální velikost připravených nanotrubic, oproti těm připraveným po dobu dvou hodin nijak významně neovlivní, ovšem dvě hodiny nejsou dostačující čas pro homogenní růst nanotrubic. Posledním parametrem je teplota, pro kterou jsem zvolil 40 °C. Z obrázků **22c, d** je patrné, že při teplotách 40 a 50 °C dochází ke tvorbě dobře rozvinutých nanotrubic. Ovšem při teplotě 50 °C lze pozorovat nadměrné rozpouštění konců připravených trubic, což může negativně ovlivňovat jejich následné využití.

5.1.2 Rentgenová difrakční analýza

Na obrázku **23** je zobrazen záznam z XRD analýzy pro vzorek připravených nanotrubic před kalcinací, po kalcinaci při 450 °C a pro redukovaný vzorek. Vyhodnocení získaných difraktogramů bylo provedeno srovnáním s daty v databázi. Píky v pozicích 45°, 47°, 62,5°, 84,7°, 91,8° a 100° odpovídají titanu, jedná se tedy o substrát, na kterém byly připravovány nanotrubice TiO₂. Ze záznamu pro vzorek před kalcinací, na obrázku **23** znázorněno šedou čarou, lze vyčíst, že připravené nanotrubice jsou amorfní a při pozici 31,9° byl detekován malý pík značící výskyt rutilové fáze. Pro vzorek po kalcinaci byl získán záznam, na obrázku **23** znázorněno červenou čarou, na kterém se vyskytují dva nové píky oproti záznamu pro čistý vzorek. Tyto píky v pozicích 29,5° a 56,5° jsou typické pro anatasovou fázi. Nanotrubice po kalcinaci jsou tvořeny z 94,1 % anatasovou fází a z 5,9 % rutilovou fází. Po redukcii nanotrubic nedošlo k žádné změně fázového složení, což je žádoucí, jelikož anatasová fáze je nejvíce fotoaktivní ze všech krystalických fází TiO₂.



Obrázek 23: XRD difraktogram pro vzorek před kalcinací, po kalcinaci a redukovaný vzorek.

5.1.3 Elektronová paramagnetická rezonance

Pro objasnění rozdílné katalytické účinnosti obou typů připravených vzorků a pro porovnání vlivu redukce na tvorbu defektů v krystalové mřížce TiO₂ byla provedena série EPR experimentů.

EPR spektra vzorku TiO₂ jsou zobrazena na obrázku 24. Celkově pro tento vzorek byla získána čtyři spektra. Zelený a světle fialový záznam reprezentují vzorek ve formě prášku bez a při ozáření UV zářením. Následně byla vytvořena z tohoto prášku suspenze v roztoku methanolu a vody. Opět byla provedena měření bez a při ozáření vzorku UV zářením, odpovídající záznamy jsou vyznačeny modrou a tmavě fialovou barvou.

Ve všech EPR spektrech TiO₂ lze jasně pozorovat typickou axiální rezonanční čáru lokalizovanou na $B = 325$ mT s intenzivní kolmou složkou odpovídající $g_{\perp} = 1,995$ a méně prokreslenou paralelní složkou s $g_{\parallel} = 1,978$, což koresponduje s Ti³⁺ defekty

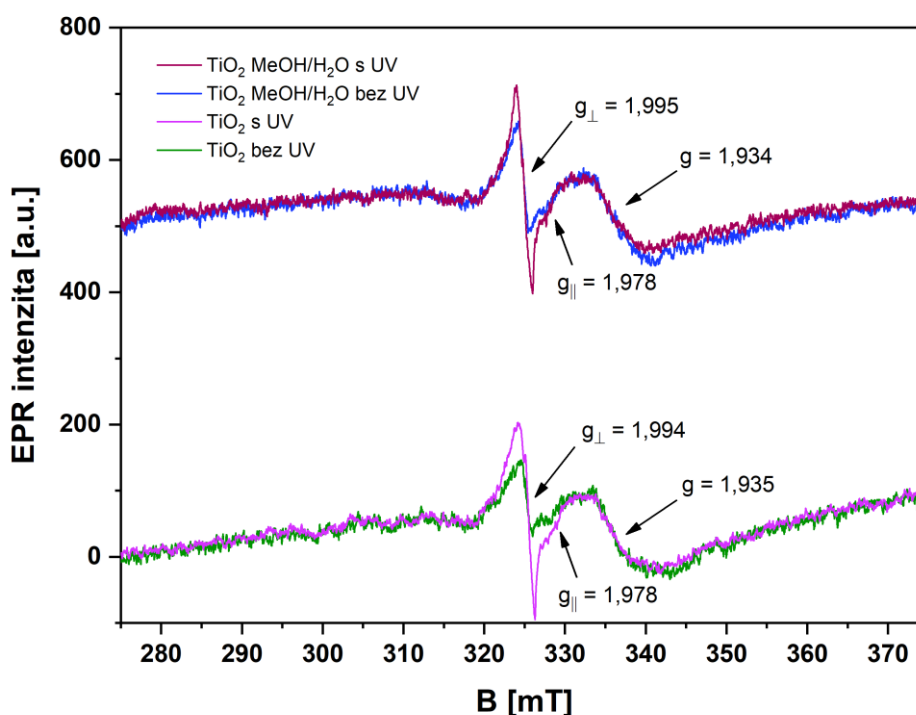
lokalizovanými v anatasové krystalové mřížce.⁷⁴ Dále je patrné, že spektra jsou modulována širokou rezonanční čarou, která je centrována na $B \sim 335$ mT, což koresponduje s $g = 1,935$. Pozice a velká polo-šířka čáry tohoto signálu odpovídá Ti^{3+} defektům, které jsou lokalizované na povrchu TiO_2 nanotrubic, kde je vysoká asymetrie v krystalické struktuře a potažmo v elektronové hustotě.⁷⁵ Po ozáření TiO_2 v prášku došlo k nárůstu EPR intenzity, což svědčí o schopnosti TiO_2 tvořit foto-generované nosiče náboje. Především znatelný nárůst signálu je pozorován v oblasti $B < 325$ mT, která odpovídá $g \sim 2,012$ a reprezentuje díry lokalizované na kyslíku ($Ti-O\cdot$ a $Ti-O-O\cdot$).

Následně byl vzorek rozdispergován ve 100 μ l roztoku vody a methanolu (1:1), aby bylo možné pochopit interakci defektů, ať už těch pocházejících ze syntézy materiálu, tak i těch foto-excitovaných defektů s rozpouštědlem. Při porovnání spekter ve formě prášku a suspenze lze říct, že intenzita EPR spekter se nijak zásadně nemění, avšak v případě suspenze lze pozorovat zúžení „oxidického ramena“ (322 mT). Toto pozorování je důkazem schopnosti methanolu pohlcovat generované díry, což je velice žádoucí pro následné využití při fotokatalytickém vývoji vodíku, protože je potlačena rekombinace foto-excitovaných párů elektron-díra.

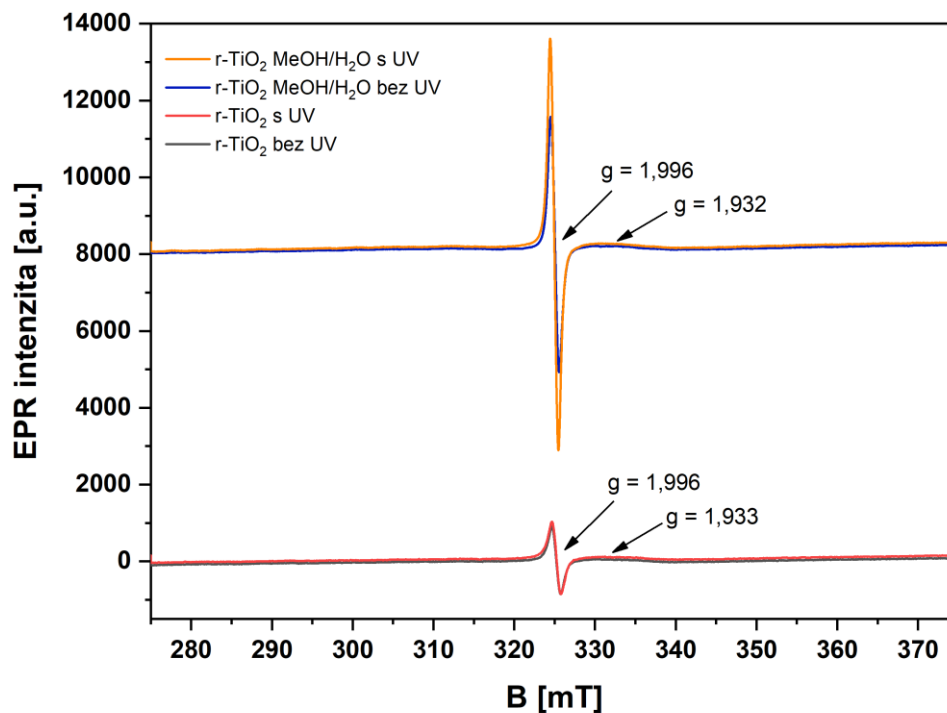
Na obrázku **25** jsou zobrazena EPR spektra měřená pro vzorek r- TiO_2 . Opět byla provedena série EPR experimentů, které zahrnovaly měření bez a při ozáření UV zářením vzorku ve formě prášku (znázorněno šedou a červenou barvou), tak i experimenty provedené v suspenzi r- TiO_2 v roztoku methanolu a vody bez ozáření (znázorněno tmavě modře) a spektrum při použití UV záření reprezentuje oranžová barva.

V práškových EPR spektrech vzorku r- TiO_2 je pozorována ostrá rezonanční čára s hodnotou $g = 1,996$, což opět odpovídá Ti^{3+} defektům v krystalové mřížce anatasu, což svědčí o tom, že při redukci nedošlo k fázové přeměně. Nicméně tato rezonanční čára má izotropický tvar a již není pozorována axiální rezonance, jako tomu bylo v případě předešlého vzorku. To svědčí o preferenční koncentraci těchto Ti^{3+} defektů blíže povrchu nanotrubic, jedná se o tzv. sub-povrchovou vrstvu, kde dochází k malé změně parametrů krystalové mříže v důsledku redukce. Dále lze pozorovat povrchové defekty Ti^{3+} ($g = 1,933$).

Při ozáření vzorku r-TiO₂ ve formě prášku nedošlo k žádnému výraznému nárůstu intenzity, což je velmi zajímavé a může to svědčit o tom, že v případě prášku je ve vzorku r-TiO₂ dominantní velmi rychlá rekombinace foto-excitovaných stavů, což znemožňuje jejich efektivní zachycení v EPR spektru. Vzorek r-TiO₂ ve formě suspenze vykazoval násobně vyšší intenzitu v porovnání s práškovým vzorkem. Při ozáření UV zářením navíc došlo k dalšímu nárůstu intenzity, a tedy množství Ti³⁺ defektů je v porovnání se vzorkem TiO₂ několikanásobně vyšší. Navíc není pozorován žádný signál, který by odpovídal signálu oxidických děr, které mají typicky signál kolem $g \sim 2,012$. Z toho lze usuzovat, že MeOH v tomto případě funguje velice efektivně při pohlcování děr a zabraňuje rekombinaci foto-generovaných nábojů. Lze tedy předpokládat, že vzorek r-TiO₂ bude vykazovat vyšší fotokatalytickou aktivitu.



Obrázek 24: Grafická závislost EPR intenzity na magnetické indukci pro vzorek TiO₂.



Obrázek 25: Grafická závislost EPR intenzity na magnetické indukci pro vzorek r-TiO₂.

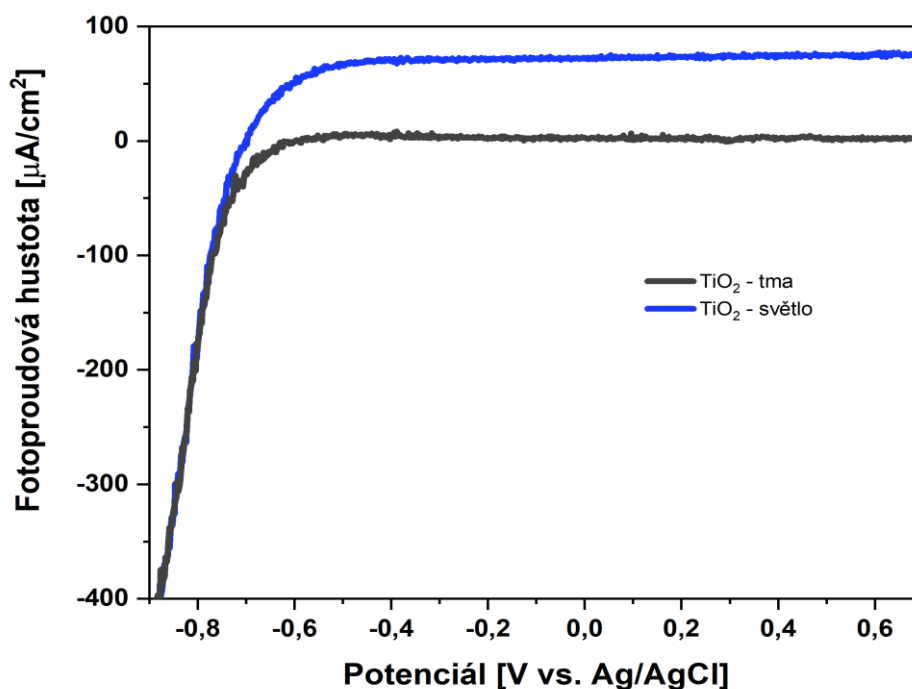
5.2 Fotoelektrochemická aktivita připravených nanotrubic TiO₂

Po strukturální analýze připravených fotoelektrod byla u vzorků proměřena jejich fotoelektrochemická aktivita. K těmto měřením byly využity dvě metody, a to LSV a CA. Zapojení elektrod ve fotoelektrochemické cele bylo u obou metod totožné, jak již bylo popsáno v předchozí kapitole a vzorky byly ozařovány. Intenzita světla byla na solárním simulátoru nastavena na hodnotu 1 sun. Záznam získaný měřením LSV vyjadřuje závislost proudové hustoty na potenciálu proti referentní argentschloridové elektrodě. Výsledným záznamem z měření CA je závislost proudové hustoty na čase.

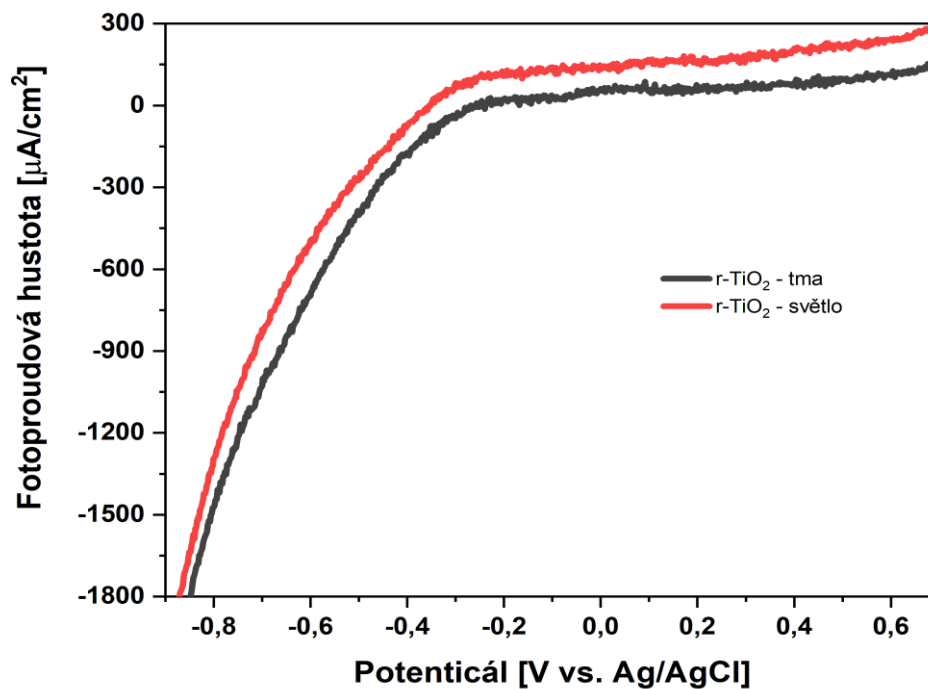
Na obrázcích 26 a 27 jsou uvedeny záznamy z měření LSV dvou vzorků. První byl modifikován pouze kalcinací (TiO₂) a modifikace druhého vzorku zahrnovala kalcinaci a následnou redukci (r-TiO₂). Z uvedených grafických závislostí lze posoudit, že r-TiO₂

vzorek vykazoval přibližně dvakrát vyšší odezvu fotoproudu než vzorek TiO_2 . Tohle zjištění je v souladu s teorií, jelikož vytvoření defektů, konkrétně kyslíkových vakancí, v případě redukovaného vzorku by mělo vést ke zvýšení fotoelektrochemické aktivity z důvodu vyššího počtu nosičů náboje účastnících se redoxních reakcí.

V případě obou vzorků bylo měření prováděno v rozsahu potenciálů od -0,9 do 0,7 V, jelikož při vyšších hodnotách potenciálu docházelo u vzorku r- TiO_2 k nežádoucím elektrodovým reakcím. Nejprve probíhalo měření za tmy (v grafech tmavě šedá křivka), kdy byl solární simulátor vypnutý. V případě vzorku TiO_2 je proudová hustota nulová, zatímco u vzorku r- TiO_2 je i za tmy hodnota fotoproudu nenulová. Po ukončení prvního měření byl zapnut solární simulátor a bylo provedeno druhé měření za světla (v grafu modrá křivka – pro TiO_2 a červená křivka – pro r- TiO_2). Z obrázků **26** a **27** lze jasně vidět, že došlo k výraznému nárůstu fotoproudu. To znamená, že při ozařování dochází ke generování nosičů náboje, které se mohou účastnit redoxních reakcí. V měřeném rozsahu napětí dochází u vzorku r- TiO_2 ke tvorbě produktů oxidačních reakcí, což popisuje strmý nárůst fotoproudu při překročení hodnoty potenciálu 0,6 V.



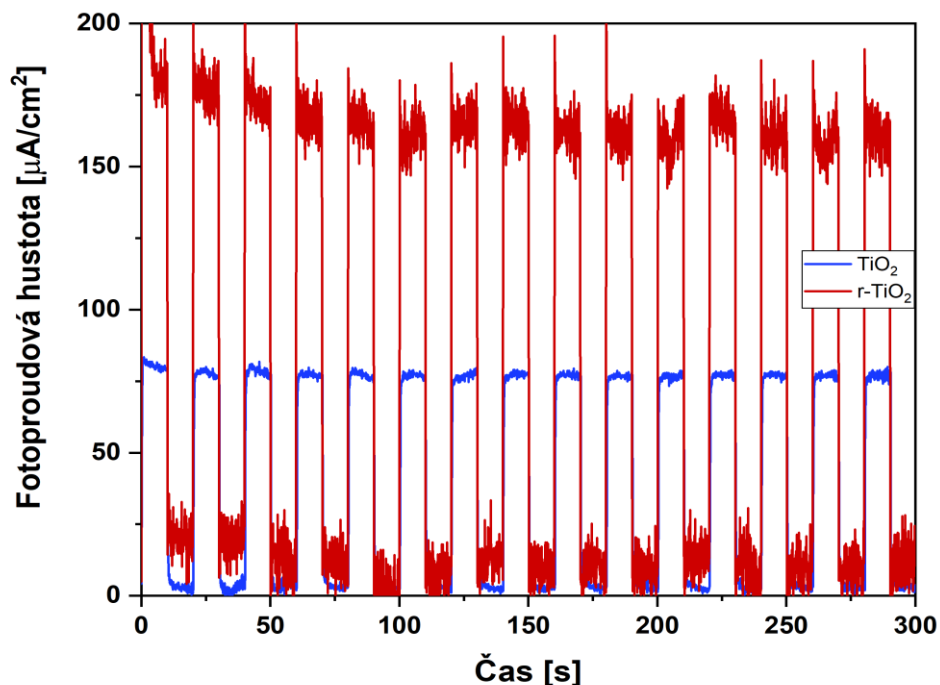
Obrázek 26: Grafická závislost fotoproudové hustoty na vloženém potenciálu proti referenční elektrodě pro vzorky nanotrubic TiO_2 .



Obrázek 27: Grafická závislost fotoproudové hustoty na vloženém potenciálu proti referenční elektrodě pro vzorky nanotubic r-TiO₂.

U stejných vzorků bylo následně provedeno měření CA, které probíhalo za konstantního potenciálu o hodnotě 0,5 V. Získaný záznam je závislost proudové hustoty na čase. Na obrázku 28 je prezentován záznam pro vzorek TiO₂ a r-TiO₂. Při tomto měření bylo pomocí softwaru nastaveno automatické přepínání mezi zapnutím a vypnutím solárního simulátoru v intervalu 10 sekund. V režimu za tmy byla v případě vzorku TiO₂ hodnota fotoproudu nulová. Při ozáření došlo ke skokovému nárůstu fotoproudu, a to na hodnotu okolo 80 μA/cm². V případě vzorku r-TiO₂ je za tmy hodnota fotoproudu nenulová a pohybuje se okolo 12 μA/cm² a za světelného režimu došlo k výraznému nárůstu na hodnotu okolo 165 μA/cm². Vzorek r-TiO₂ při ozáření tedy poskytuje více než dvakrát vyšší odezvu fotoproudu než vzorek TiO₂. Při porovnání záznamů lze posoudit, že vzorek TiO₂ je mnohem stabilnější, jelikož získaný záznam z měření CA je daleko méně roztřepaný. Roztřepání záznamu v případě vzorku r-TiO₂ je způsobeno nižší stabilitou,

kteřá je dána vyšší mírou rekombinace elektronů a děr. Tento vzorek vykazuje zvýšený počet nosičů náboje i před samotným ozářením, a to vlivem většího množství defektů.

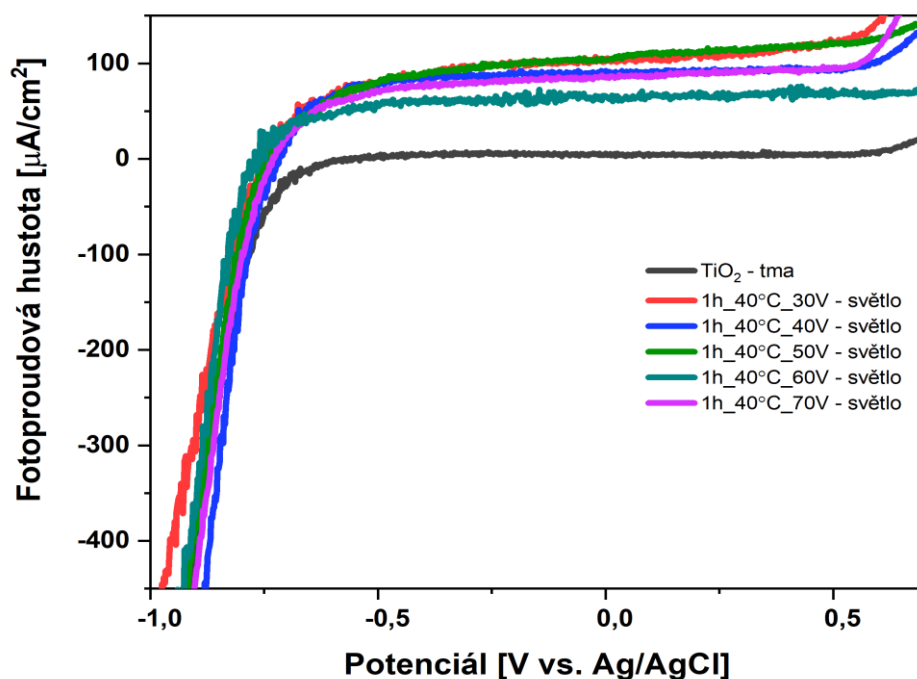


Obrázek 28: Grafická závislost fotoproudové hustoty na čase měření pro vzorky nanotrubic TiO₂ a r-TiO₂.

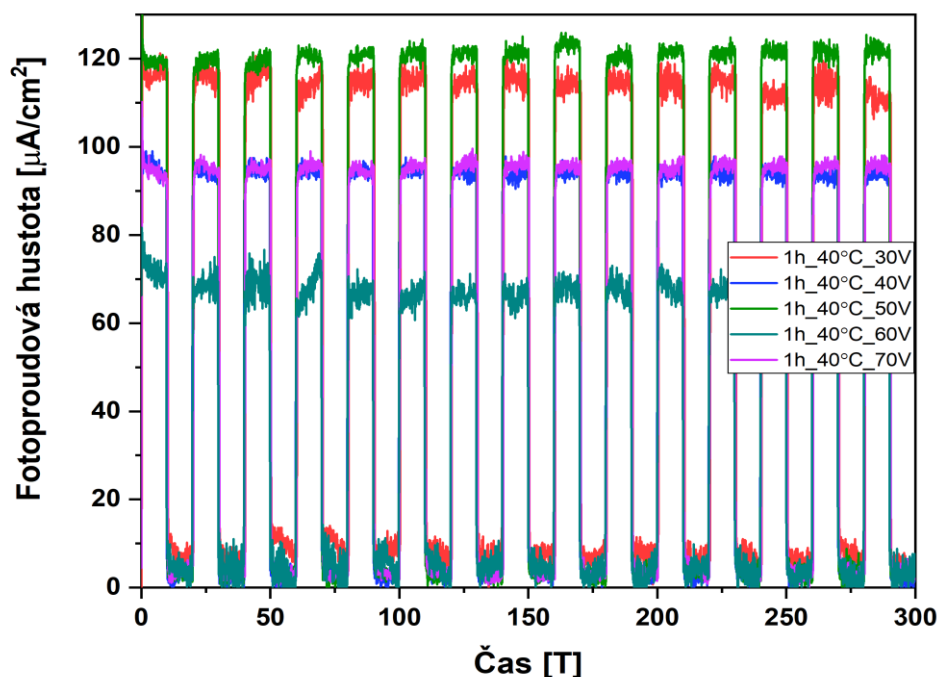
Fotoelektrochemická měření byla provedena také pro vzorky, které byly připraveny při jiných experimentálních podmínkách než při podmínkách, které byly na základě snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu zvoleny jako ideální (60 V, 40 °C a 3 hodiny).

Nejprve byla provedena měření metodami LSV a CA pro vzorky TiO₂ připravených při 1 hodině, 40 °C a rozdílném napětí vloženém na elektrody. Záznam z měření LSV je uveden na obrázku 29. Šedá křivka reprezentuje měření za tmy, kdy byla hodnota fotoproudu nulová. Červeně je uveden záznam pro vzorek, který byl připraven při 30 V, modře pro přípravu při 40 V, zeleně pro 50 V, cyanová barva znázorňuje vzorek, který byl připraven při 60 V a světle fialová reprezentuje přípravu při 70 V. Obrázek 30 reprezentuje záznam z měření CA, záznamy pro jednotlivé vzorky jsou vyznačeny stejnými barvami jako v případě LSV měření. Z obrázku 29 je patrné, že pro všechny vzorky, až na vzorek připravený při 60 V, při překročení 0,5 V dochází ke strmému

nárůstu proudové hustoty. Tento fakt poukazuje na vyšší stabilitu nanotrubic, které byly připraveny při 60 V. Generovaný fotoproud je u tohoto vzorku nejnižší, okolo $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Při prohlédnutí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu vzorků připravených při 30, 40 a 50 V lze předpokládat, že tento fotoproud nepochází pouze ze samotných nanotrubic, ale i např. ze substrátu, na kterém byly trubice připravovány. Vzorek, který byl připraven při 70 V generuje fotoproudovou hustotu o hodnotě $95 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

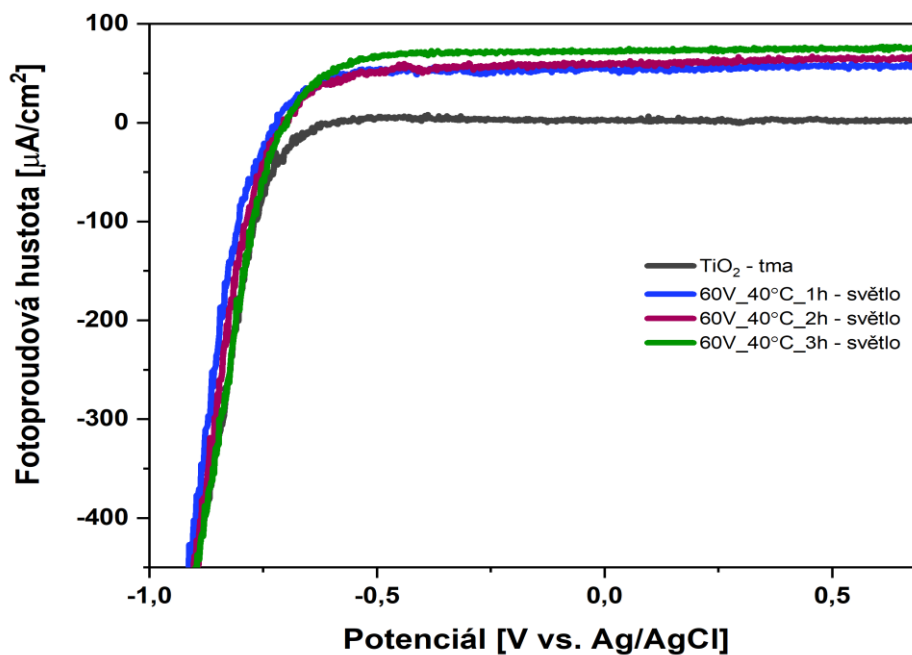


Obrázek 29: Grafická závislost fotoproudové hustoty na vloženém potenciálu proti referenční elektrodě pro vzorky nanotrubic TiO₂ připravených při 1 hodině, 40 °C a různém napětí vloženém na elektrody.

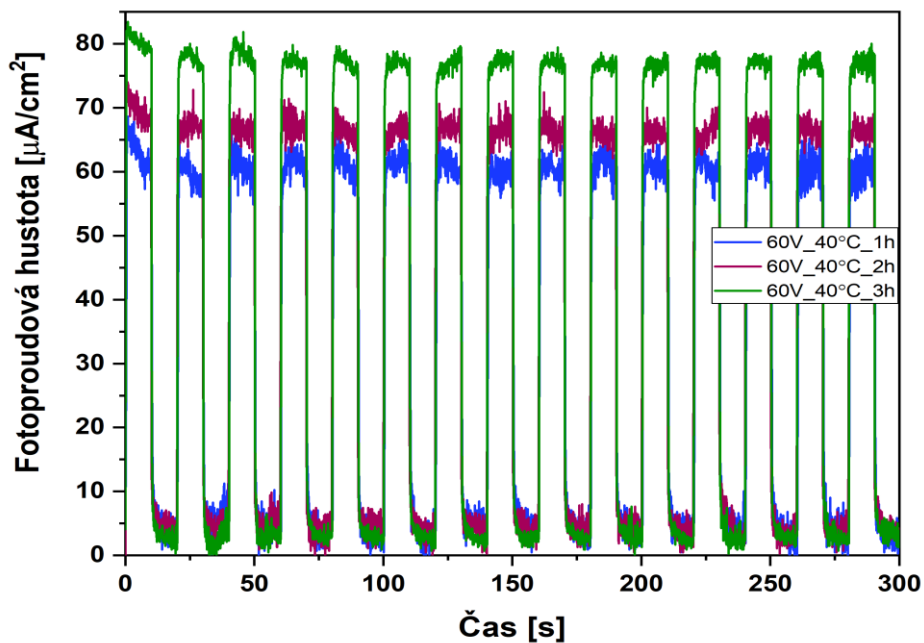


Obrázek 30: Grafická závislost fotoproudové hustoty na čase měření pro vzorky nanotrubic TiO_2 připravených při 1 hodině, 40°C a různém napětí vloženém na elektrody.

Poté byla provedena fotoelektrochemická měření pro vzorky TiO_2 připravených při 60 V , 40°C a rozdílné anodizační době – 1, 2 a 3 hodiny. Záznam z měření LSV je uveden na obrázku **31**. Šedá křivka reprezentuje měření za tmy, kdy byla hodnota fotoproudu nulová. Modře je uveden záznam vzorku připraveném po dobu jedné hodiny, zatímco křivka vínové barvy reprezentuje vzorek připravovaný po dobu dvou hodin. Zelená křivka představuje záznam pro vzorek připravovaný po dobu tří hodin. Stejnými barvami jsou pro příslušné vzorky uvedeny také záznamy z měření CA, obrázek **32**. Z obou těchto grafických závislostí lze vyhodnotit hodnoty fotoproudu generovaného na těchto vzorcích při ozáření. Nejvyšší fotoproudová hustota, okolo $80\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, byla generována na vzorku připraveném po dobu tří hodin. Odezva fotoproudu na vzorku připraveném po dobu dvou hodin byla okolo $70\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nejnižší fotoproud byl generován na vzorku připraveném po dobu jedné hodiny, a to $62\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

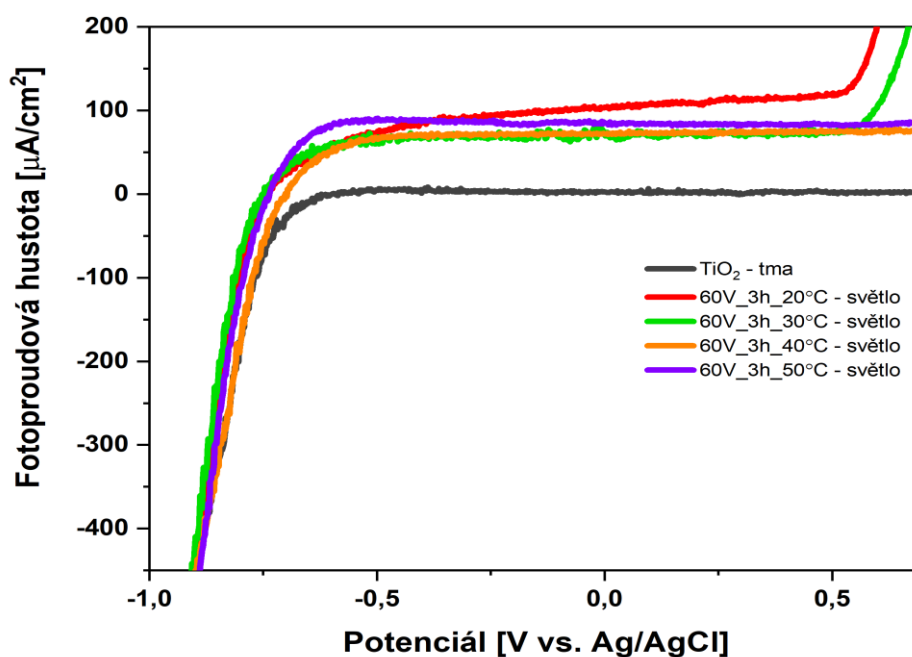


Obrázek 31: Grafická závislost fotoproudové hustoty na vloženém potenciálu proti referentní elektrodě pro vzorky nanotrubic TiO_2 připravených při 60 V, 40 °C a různém čase.

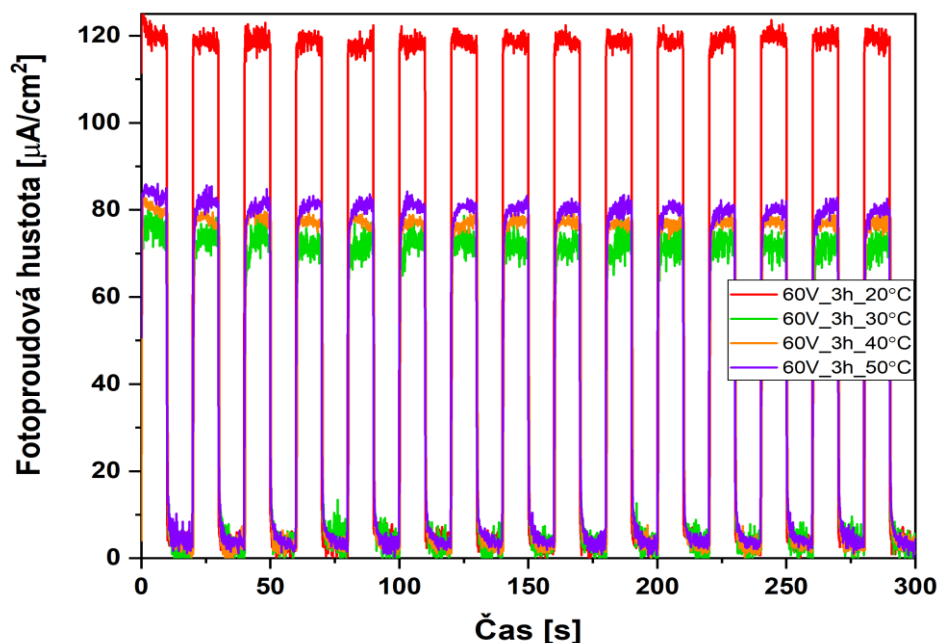


Obrázek 32: Grafická závislost fotoproudové hustoty na čase měření pro vzorky nanotrubic TiO_2 připravených při 60 V, 40 °C a různém čase.

Následně byla provedena fotoelektrochemická měření pro vzorky, které byly připraveny při 60 V, 3 hodinách a rozdílné teplotě – 20, 30, 40 a 50 °C. Obrázek 33 prezentuje záznamy, které byly získány při měření LSV. Šedá křivka opět reprezentuje měření za tmy, kdy je fotoproudová hustota nulová. Nejvyšší hodnota fotoprodu byla za ozáření generována na vzorku připraveném při 20 °C a to 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, v grafu červená křivka. Ovšem ze snímku pořízeného skenovacím elektronovým mikroskopem (obrázek 22a) lze jasně vidět, že vzorek připravený při těchto podmínkách není tvořen dobře vyvinutými nanotrubicemi TiO_2 , takže lze předpokládat, že fotoproud není generován čistě nanotrubicemi, což není žádoucí. Vzorky, které byly připraveny při teplotě 30 °C (zelená křivka), 40 °C (oranžová křivka) a 50 °C (fialová křivka) vykazují téměř totožnou odezvu fotoproudové hustoty okolo 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Záznamy z měření CA pro tyto vzorky jsou uvedeny na obrázku 34.



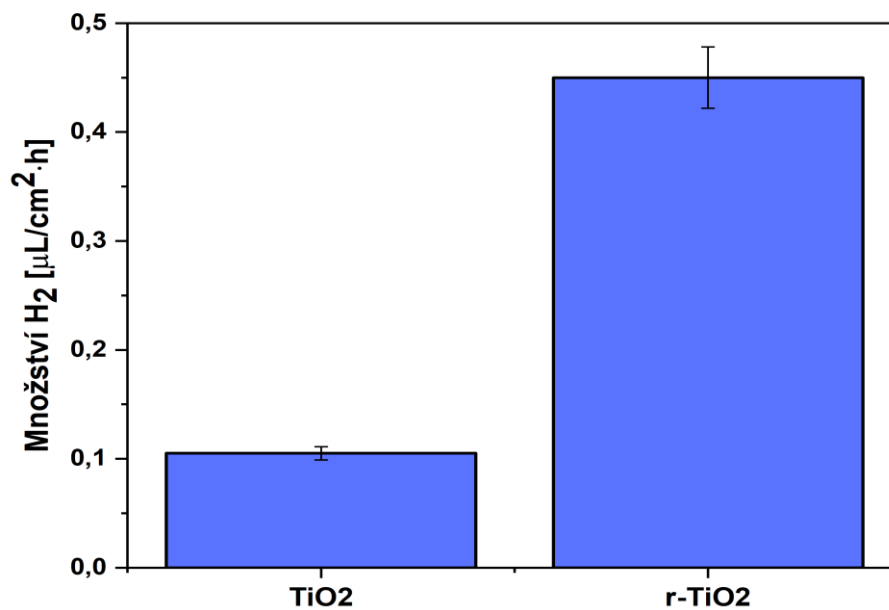
Obrázek 33: Grafická závislost fotoproudové hustoty na vloženém potenciálu proti referenční elektrodě pro vzorky nanotrubic TiO_2 připravených při napětí 60 V, 3 hodinách a různé teplotě.



Obrázek 34: Grafická závislost fotoproudové hustoty na čase měření pro vzorky nanotrubic TiO₂ připravených při napětí 60 V, 3 hodinách a různé teplotě.

5.3 Množství fotokatalyticky generovaného vodíku

Připravené vzorky TiO₂ a r-TiO₂ byly použity k fotokatalytickému vývoji vodíku. Nejprve byla zaznamenána koncentrace produkovaného vodíku na deseti různých kalcinovaných vzorcích TiO₂. Následně byly všechny tyto vzorky redukovány a opět byla zjištěna koncentrace vygenerovaného vodíku. Koncentrace byla získána v jednotkách ppm z měření na plynovém chromatografu. Z této koncentrace bylo vypočteno množství produkovaného vodíku dle rovnice (36). Toto množství bylo poté vyneseno do sloupcového grafu, obrázek 35. Množství vodíku, které bylo generováno na vzorcích TiO₂ se pohybuje okolo 0,1 μL/cm²·h. V případě vzorků r-TiO₂ byl pozorován nárůst generovaného vodíku na 0,45 μL/cm²·h, což znamená, že redukce připravených nanotrubic vede ke zvýšení produkce vodíku přibližně 4,5násobně.



Obrázek 35: Množství produkovaného vodíku fotokatalytickým štěpením vody za využití vzorku TiO₂ a r-TiO₂.

$$Množství H_2 = \frac{c \cdot V}{V_{m(id)} \cdot S \cdot t} \quad (36)$$

C koncentrace [ppm]

V volný objem reaktoru (V = 7,5 ml)

S ozařovaná plocha elektrody [cm²]

t čas [h]

V_{m(id)} molární objem ideálního plynu (V_{m(id)} = 22,41 l)

6 Závěr

Tato diplomová práce se věnuje přípravě polovodivých materiálů, konkrétně nanotubicím TiO_2 , které by bylo možné využít jako fotoaktivní elektrodu pro fotoelektrochemické štěpení vody. Tyto elektrody byly připravovány metodou zvanou elektrochemická anodizace na substrátu z titanové fólie. Takto připravené nanotrubice byly následně kalcinací při $450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin transformovány na fotoaktivnější anatasovou formu. Posledním modifikačním procesem byla redukce nanotubic TiO_2 ve vodíkové atmosféře při $450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu jedné hodiny.

Po přípravě a jednotlivých modifikacích následovala charakterizace připravených vzorků. Nejprve byly vzorky pozorovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) k objasnění průměru a délky nanotubic a také pokryté plochy substrátu nanotubicemi. Jednotlivé snímky jsou zobrazeny na obrázcích **18–22**. Z těchto snímků bylo vyhodnoceno, že optimální podmínky pro přípravu byly následující, teplota $40\text{ }^\circ\text{C}$, napětí na elektrodách 60 V a doba přípravy tři hodiny. Průměr takto připravených nanotubic byl v rozmezí $145\text{--}195\text{ nm}$ (obrázek **18d**), délka dosahovala $4,75\text{ }\mu\text{m}$ (obrázek **19c**) a na obrázku **22c** lze pozorovat jakým způsobem byl pokryt povrch substrátu nanotubicemi připravenými při těchto podmínkách. Další charakterizační technikou byla rentgenová difrakční analýza (XRD). Výsledkem měření byl difraktogram (obrázek **23**), ze kterého bylo zjištěno, že připravené nanotrubice TiO_2 byly tvořeny z $94,1\%$ anatasovou fází a z $5,9\%$ fází rutilovou. Navíc při redukci nedošlo k žádné fázové změně a byla tedy zachována žádoucí anatasová fáze. Byla také provedena měření pomocí elektronové paramagnetické rezonance (EPR), ze kterých byla získána EPR spektra (obrázky **24** a **25**). Touto metodou bylo potvrzeno, že redukovaný vzorek (r- TiO_2) vykazoval daleko více defektů, konkrétně Ti^{3+} defekty, v porovnání se vzorkem TiO_2 . Díky tomu vzorek r- TiO_2 generuje více foto-excitovaných párů elektron-díra, které se mohou účastnit redoxních reakcí při fotokatalytickém nebo fotoelektrochemickém štěpení vody.

Lineární „sweep“ voltametrie a chronoamperometrie byly využity ke stanovení fotoelektrochemických vlastností připravených elektrod. Záznamy z těchto měření pro

vzorek TiO_2 a r- TiO_2 připravených při optimálních podmínkách jsou uvedeny na obrázcích 26–28. Jednotlivá měření byla prováděna ve dvou módech, za tmy a za světla. Měření za světla bylo prováděno při intenzitě světla 1 sun. Pro vzorek TiO_2 byla při osvětlení naměřena odezva fotoproudu $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, zatímco za tmy byla hodnota fotoproudu nulová. Pro vzorek r- TiO_2 byla naměřená mírná odezva fotoproudu také za tmy, což bylo pravděpodobně způsobeno nežádoucí interakcí vzorku s elektrolytem. Při ozáření tohoto vzorku ovšem došlo k výraznému nárůstu odezvy fotoproudu na $165 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Modifikace nanotubic redukcí ve vodíkové atmosféře tedy vedla k více než dvojnásobnému nárůstu fotoproudové hustoty.

Dále byl prováděn fotokatalytický vývoj vodíku pomocí připravených fotoaktivních elektrod. Tento proces byl prováděn po dobu dvou hodin ozařováním vzorku v roztoku methanolu a vody (1:1) při intenzitě světla 1 sun. Množství vyprodukovaného vodíku je pro vzorky TiO_2 a r- TiO_2 uvedeno na obrázku 35. Při použití vzorku TiO_2 bylo produkováno $0,1 \mu\text{L}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ vodíku, zatímco pomocí vzorku r- TiO_2 bylo produkováno $0,45 \mu\text{L}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$. V tomto případě došlo pomocí redukce vzorku TiO_2 ke 4,5násobnému zvýšení.

V této diplomové práci byly připraveny fotoaktivní anody v podobě nanotubic TiO_2 . Tento materiál by bylo možné využít k produkci vodíku, jakožto paliva budoucnosti, fotokatalytickým nebo fotoelektrochemickým štěpením vody. Nabízí se pokračovat výzkumem dalších modifikačních technik, jelikož redukcí oxidu titaničitého bylo dosaženo dvojnásobné odezvy fotoproudu při fotoelektrochemických měřeních a více než čtyřnásobného množství produkovaného vodíku při fotokatalytickém štěpení vody.

7 Summary

This master's thesis is focused on the preparation of semiconductor materials, specifically TiO₂ nanotubes, which could be used as a photoactive electrode for photoelectrochemical water splitting. The electrochemical anodization method was used for the electrode preparation on a titanium foil substrate. The as prepared nanotubes were subsequently transformed into a more photoactive anatase phase by calcination at 450 °C for two hours. The final modification process involved reduction of TiO₂ nanotubes in a hydrogen atmosphere at 450 °C for one hour.

Following the preparation and modifications, the prepared samples were characterized. Initially, the samples were studied by scanning electron microscopy (SEM) to elucidate the diameter and length of the nanotubes as well as the area of the substrate covered by the nanotubes. The respective images are shown in Figures **18–22**. From these images, it was evaluated that the optimal preparation conditions were as follows, temperature of 40 °C, voltage of 60 V and anodization time three hours. The diameter of the nanotubes prepared under these parameters ranged from 145 to 195 nm (Figure **18d**), with a length reaching 4.75 μm (Figure **19c**), while Figure **22c** illustrates the substrate surface coverage by the nanotubes prepared under these conditions. Another characterization technique was X-ray diffraction (XRD). The diffractogram obtained from the XRD measurement is shown in Figure **23**. The as prepared nanotubes were composed of 94.1 % anatase phase and 5.9 % rutile phase. Furthermore, no phase change occurred during the reduction, thus preserving the desired anatase phase. Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements were also performed, generating EPR spectra (Figures **24** and **25**). This method confirmed that the reduced sample (r-TiO₂) exhibited significantly more defects, specifically Ti³⁺ defects, compared to the TiO₂ sample. As a result, the r-TiO₂ sample generates more photo-excited electron-hole pairs, which can participate in redox reactions during photocatalytic or photoelectrochemical water splitting.

Linear sweep voltammetry and chronoamperometry were used to determine the photoelectrochemical properties of the prepared electrodes. The results of these measurements for TiO₂ and r-TiO₂ samples prepared at the optimum conditions are shown

in Figures 26–28. The measurements were performed in two modes, in the dark and under light illumination. Light illumination measurements were performed at a light intensity of 1 sun. For the TiO₂ sample, a photocurrent response of 80 μA/cm² was measured under illumination, whereas the photocurrent response was zero in the dark mode. For the r-TiO₂, a slight photocurrent response was measured in the dark mode, likely due to undesired interaction between the sample and the electrolyte. However, upon illumination, a significant increase in the photocurrent response to 165 μA/cm² was observed. The modification of the nanotubes by reduction in a hydrogen atmosphere thus led to a more than twofold increase in photocurrent density.

Furthermore, hydrogen evolution by photocatalytic water splitting was performed using the prepared photoactive electrodes. This process involved irradiating the sample in a solution of methanol and water (1:1) for two hours at a light intensity of 1 sun. The amount of hydrogen produced using TiO₂ and r-TiO₂ samples is shown in Figure 35. Using the TiO₂ sample, 0.1 μL/cm²·h of hydrogen was produced, whereas the r-TiO₂ sample yielded 0.45 μL/cm²·h. In this case, there was a 4.5-fold increase by reducing the TiO₂ sample.

In this master's thesis, photoactive anodes in the form of TiO₂ nanotubes were prepared. This material could be utilized for hydrogen production, serving as a future fuel source, by photocatalytic or photoelectrochemical water splitting. Further research into other modification techniques is warranted, as mere reduction resulted in twofold increase in photocurrent response during photoelectrochemical measurements and more than a fourfold increase in hydrogen production by photocatalytic water splitting.

8 Reference

- (1) Jiang, C.; Moniz, S. J. A.; Wang, A.; Zhang, T.; Tang, J. Photoelectrochemical Devices for Solar Water Splitting – Materials and Challenges. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (15), 4645–4660. <https://doi.org/10.1039/C6CS00306K>.
- (2) Grätzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, *414* (6861), 338–344. <https://doi.org/10.1038/35104607>.
- (3) A. E. Becquerel. Recherches Sur Les Effets de La Radiation Chimique de La Lumiere Solaire Au Moyen Des Courants Electriques. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences* **1839**.
- (4) Gurevich, Y. *Photoelectrochemistry*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (5) Honda, K. Dawn of the Evolution of Photoelectrochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *166* (1), 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.04.027>.
- (6) Brattain, W. H.; Garrett, C. G. B. Experiments on the Interface between Germanium and an Electrolyte. *The Bell System Technical Journal* **1955**, *34* (1), 129–176. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1955.tb03766.x>.
- (7) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (8) Guo, Q.; Zhou, C.; Ma, Z.; Yang, X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials* **2019**, *31* (50), 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.
- (9) Kim, J. H.; Hansora, D.; Sharma, P.; Jang, J.-W.; Lee, J. S. Toward Practical Solar Hydrogen Production – an Artificial Photosynthetic Leaf-to-Farm Challenge. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (7), 1908–1971. <https://doi.org/10.1039/C8CS00699G>.
- (10) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. Solar Water Splitting Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6446–6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>.
- (11) Eidsvåg, H.; Bentouba, S.; Vajeeston, P.; Yohi, S.; Velauthapillai, D. TiO₂ as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review. *Molecules* **2021**, *26* (6), 1687. <https://doi.org/10.3390/molecules26061687>.
- (12) Navarro Yerga, R. M.; Álvarez Galván, M. C.; del Valle, F.; Villoria de la Mano, J. A.; Fierro, J. L. G. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation. *ChemSusChem* **2009**, *2* (6), 471–485. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900018>.

- (13) Krishnan Rajeshwar. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. In *Encyclopedia of Electrochemistry*; Wiley, 2002. <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard060001>.
- (14) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics, 8th Ed.*, 2005th ed.; John Wiley & Sons; Vol. **2005**.
- (15) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (4), 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>.
- (16) Kment, S.; Riboni, F.; Pausova, S.; Wang, L.; Wang, L.; Han, H.; Hubicka, Z.; Krysa, J.; Schmuki, P.; Zboril, R. Photoanodes Based on TiO₂ and α -Fe₂O₃ for Solar Water Splitting – Superior Role of 1D Nanoarchitectures and of Combined Heterostructures. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (12), 3716–3769. <https://doi.org/10.1039/C6CS00015K>.
- (17) Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K. Recent Advances in Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7520–7535. <https://doi.org/10.1039/C3CS60378D>.
- (18) Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J Mater Sci* **2011**, *46* (4), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- (19) Shen, S.; Chen, J.; Wang, M.; Sheng, X.; Chen, X.; Feng, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanostructures for Photoelectrochemical Applications. *Progress in Materials Science* **2018**, *98*, 299–385. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.07.006>.
- (20) Mo, S.-D.; Ching, W. Y. Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (19), 13023–13032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>.
- (21) Etacheri, V.; Di Valentin, C.; Schneider, J.; Bahnemann, D.; Pillai, S. C. Visible-Light Activation of TiO₂ Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2015**, *25*, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
- (22) Bae, C.; Yoo, H.; Kim, S.; Lee, K.; Kim, J.; Sung, M. M.; Shin, H. Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Fabrication, Characterization, and Applications. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (3), 756–767. <https://doi.org/10.1021/cm702138c>.
- (23) Pang, Y. L.; Lim, S.; Ong, H. C.; Chong, W. T. A Critical Review on the Recent Progress of Synthesizing Techniques and Fabrication of TiO₂-Based Nanotubes

- Photocatalysts. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *481*, 127–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.007>.
- (24) Md Jani, A. M.; Losic, D.; Voelcker, N. H. Nanoporous Anodic Aluminium Oxide: Advances in Surface Engineering and Emerging Applications. *Progress in Materials Science* **2013**, *58* (5), 636–704. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.002>.
- (25) Bae, C.; Yoon, Y.; Yoo, H.; Han, D.; Cho, J.; Lee, B. H.; Sung, M. M.; Lee, M.; Kim, Jiyoung; Shin, H. Controlled Fabrication of Multiwall Anatase TiO₂ Nanotubular Architectures. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (13), 2574–2576. <https://doi.org/10.1021/cm803112p>.
- (26) Hou, X.; Li, F.; He, G.; Zhang, J. A Facile and Green Strategy for Large-Scale Synthesis of Silica Nanotubes Using ZnO Nanorods as Templates. *Ceramics International* **2014**, *40* (4), 5811–5815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.021>.
- (27) Kim, J. H.; Zhang, X. H.; Kim, J. D.; Park, H. M.; Lee, S. B.; Yi, J. W.; Jung, S. I. Synthesis and Characterization of Anatase TiO₂ Nanotubes with Controllable Crystal Size by a Simple MWCNT Template Method. *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, *196*, 435–440. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.045>.
- (28) Ge, M.; Li, Q.; Cao, C.; Huang, J.; Li, S.; Zhang, S.; Chen, Z.; Zhang, K.; Al-Deyab, S. S.; Lai, Y. One-Dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting. *Advanced Science* **2017**, *4* (1), 1600152. <https://doi.org/10.1002/advs.201600152>.
- (29) Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* **2006**, *18* (21), 2807–2824. <https://doi.org/10.1002/adma.200502696>.
- (30) Morgan, D. L.; Triani, G.; Blackford, M. G.; Raftery, N. A.; Frost, R. L.; Waclawik, E. R. Alkaline Hydrothermal Kinetics in Titanate Nanostructure Formation. *J Mater Sci* **2011**, *46* (2), 548–557. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5016-0>.
- (31) Turki, A.; Kochkar, H.; Guillard, C.; Berhault, G.; Ghorbel, A. Effect of Na Content and Thermal Treatment of Titanate Nanotubes on the Photocatalytic Degradation of Formic Acid. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *138–139*, 401–415. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.020>.
- (32) Viriya-empikul, N.; Charinpanitkul, T.; Sano, N.; Sootitawat, A.; Kikuchi, T.; Faungnawakij, K.; Tanthapanichakoon, W. Effect of Preparation Variables on Morphology and Anatase–Brookite Phase Transition in Sonication Assisted Hydrothermal Reaction for Synthesis of Titanate Nanostructures. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *118* (1), 254–258. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.042>.

- (33) Sikhwivhilu, L. M.; Sinha Ray, S.; Coville, N. J. Influence of Bases on Hydrothermal Synthesis of Titanate Nanostructures. *Appl. Phys. A* **2009**, *94* (4), 963–973. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4877-4>.
- (34) Bavykin, D. V.; Cressey, B. A.; Walsh, F. C. Low-Temperature Synthesis of Titanate Nanotubes in Aqueous KOH. *Australian Journal of Chemistry* **2007**, *60* (2), 95–98. <https://doi.org/10.1071/CH06359>.
- (35) Bavykin, D. V.; Kulak, A. N.; Walsh, F. C. Metastable Nature of Titanate Nanotubes in an Alkaline Environment. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10* (10), 4421–4427. <https://doi.org/10.1021/cg100529y>.
- (36) Chen, Q.; Zhou, W.; Du, G. H.; Peng, L.-M. Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment. *Advanced Materials* **2002**, *14* (17), 1208–1211. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020903\)14:17<1208::AID-ADMA1208>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020903)14:17<1208::AID-ADMA1208>3.0.CO;2-0).
- (37) Yuan, Z.-Y.; Su, B.-L. Titanium Oxide Nanotubes, Nanofibers and Nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *241* (1), 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.030>.
- (38) Morgado, E.; de Abreu, M. A. S.; Pravia, O. R. C.; Marinkovic, B. A.; Jardim, P. M.; Rizzo, F. C.; Araújo, A. S. A Study on the Structure and Thermal Stability of Titanate Nanotubes as a Function of Sodium Content. *Solid State Sciences* **2006**, *8* (8), 888–900. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.039>.
- (39) Liu, N.; Chen, X.; Zhang, J.; Schwank, J. W. A Review on TiO₂-Based Nanotubes Synthesized via Hydrothermal Method: Formation Mechanism, Structure Modification, and Photocatalytic Applications. *Catalysis Today* **2014**, *225*, 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.090>.
- (40) Zhang, M.; Jin, Z.; Zhang, J.; Guo, X.; Yang, J.; Li, W.; Wang, X.; Zhang, Z. Effect of Annealing Temperature on Morphology, Structure and Photocatalytic Behavior of Nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *217* (1), 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.03.032>.
- (41) Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* **1998**, *14* (12), 3160–3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>.
- (42) Bavykin, D. V.; Parmon, V. N.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C. The Effect of Hydrothermal Conditions on the Mesoporous Structure of TiO₂ Nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (22), 3370–3377. <https://doi.org/10.1039/B406378C>.
- (43) Mahdi, N.; Kumar, P.; Goswami, A.; Perdicakis, B.; Shankar, K.; Sadrzadeh, M. Robust Polymer Nanocomposite Membranes Incorporating Discrete TiO₂

- Nanotubes for Water Treatment. *Nanomaterials* **2019**, *9* (9), 1186. <https://doi.org/10.3390/nano9091186>.
- (44) Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (13), 2904–2939. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- (45) Rani, S.; Roy, S. C.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Kim, S.; Yoriya, S.; LaTempa, T. J.; Grimes, C. A. Synthesis and Applications of Electrochemically Self-Assembled Titania Nanotube Arrays. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (12), 2780–2800. <https://doi.org/10.1039/B924125F>.
- (46) Regonini, D.; Bowen, C. R.; Jaroenworoluck, A.; Stevens, R. A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO₂ Nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2013**, *74* (12), 377–406. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>.
- (47) Berger, S.; Hahn, R.; Roy, P.; Schmuki, P. Self-Organized TiO₂ Nanotubes: Factors Affecting Their Morphology and Properties. *physica status solidi (b)* **2010**, *247* (10), 2424–2435. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046373>.
- (48) Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2007**, *11* (1), 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>.
- (49) Fajrina, N.; Tahir, M. A Critical Review in Strategies to Improve Photocatalytic Water Splitting towards Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (2), 540–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>.
- (50) Ge, M.; Li, Q.; Cao, C.; Huang, J.; Li, S.; Zhang, S.; Chen, Z.; Zhang, K.; Al-Deyab, S. S.; Lai, Y. One-Dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting. *Advanced Science* **2017**, *4* (1), 1600152. <https://doi.org/10.1002/advs.201600152>.
- (51) Cushing, S. K.; Li, J.; Meng, F.; Senty, T. R.; Suri, S.; Zhi, M.; Li, M.; Bristow, A. D.; Wu, N. Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 15033–15041. <https://doi.org/10.1021/ja305603t>.
- (52) Li, Z.; Wang, S.; Wu, J.; Zhou, W. Recent Progress in Defective TiO₂ Photocatalysts for Energy and Environmental Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, *156*, 111980. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111980>.

- (53) Zhou, W.; Fu, H. Defect-Mediated Electron–Hole Separation in Semiconductor Photocatalysis. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5* (6), 1240–1254. <https://doi.org/10.1039/C8QI00122G>.
- (54) Dong, B.; Liu, T.; Li, C.; Zhang, F. Species, Engineering and Characterizations of Defects in TiO₂-Based Photocatalyst. *Chinese Chemical Letters* **2018**, *29* (5), 671–680. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2017.12.002>.
- (55) Naldoni, A.; Allieta, M.; Santangelo, S.; Marelli, M.; Fabbri, F.; Cappelli, S.; Bianchi, C. L.; Psaro, R.; Dal Santo, V. Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO₂ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (18), 7600–7603. <https://doi.org/10.1021/ja3012676>.
- (56) Fang, W.; Xing, M.; Zhang, J. Modifications on Reduced Titanium Dioxide Photocatalysts: A Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2017**, *32*, 21–39. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.003>.
- (57) Yan, X.; Li, Y.; Xia, T. Black Titanium Dioxide Nanomaterials in Photocatalysis. *International Journal of Photoenergy* **2017**, *2017*, e8529851. <https://doi.org/10.1155/2017/8529851>.
- (58) Leshuk, T.; Parviz, R.; Everett, P.; Krishnakumar, H.; Varin, R. A.; Gu, F. Photocatalytic Activity of Hydrogenated TiO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (6), 1892–1895. <https://doi.org/10.1021/am302903n>.
- (59) Arifin, K.; Yunus, R. M.; Minggu, L. J.; Kassim, M. B. Improvement of TiO₂ Nanotubes for Photoelectrochemical Water Splitting: Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46* (7), 4998–5024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.063>.
- (60) Kumaravel, V.; Mathew, S.; Bartlett, J.; Pillai, S. C. Photocatalytic Hydrogen Production Using Metal Doped TiO₂: A Review of Recent Advances. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *244*, 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.
- (61) Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- (62) Wischnitzer, S. *Introduction to Electron Microscopy*; Elsevier, **2013**.
- (63) Ul-Hamid, A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*; Springer International Publishing: Cham, **2018**. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7>.
- (64) Vůjtek, M.; Kubínek, R.; Mašláň, M. *Nanoskopie*, Univerzita Palackého v Olomouci, **2012**. ISBN 978-80-244-3102-4.

- (65) Epp, J. 4 - X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*; Woodhead Publishing, **2016**; pp 81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- (66) Whittig, L. D.; Allardice, W. R. X-Ray Diffraction Techniques; SSSA Book Series; Vol. **1986**.
- (67) McNair, H. M.; Miller, J. M.; Snow, N. H. *Basic Gas Chromatography*; John Wiley & Sons, **2019**.
- (68) Che, M.; Giamello, E. Chapter 5 Electron Paramagnetic Resonance. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Fierro, J. L. G., Ed.; Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts; Elsevier, **1990**; Vol. 57, pp B265–B332. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61516-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61516-5).
- (69) Bontempelli, G.; Dossi, N.; Toniolo, R. Linear Sweep and Cyclic☆. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*; Elsevier, **2016**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12200-0>.
- (70) Parker, V. D. Chapter 3 Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. In *Comprehensive Chemical Kinetics*; Bamford, C. H., Compton, R. G., Eds.; Electrode Kinetics: Principles and Methodology; Elsevier, **1986**; Vol. 26, pp 145–202. [https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(08\)70027-X](https://doi.org/10.1016/S0069-8040(08)70027-X).
- (71) Speiser, B. Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. In *Encyclopedia of Electrochemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, **2007**. <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard030201>.
- (72) Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed.; Vol. **2000**.
- (73) Michael, A. C.; Borland, L. *Electrochemical Methods for Neuroscience*; CRC Press, **2006**.
- (74) Livraghi, S.; Chiesa, M.; Paganini, M. C.; Giamello, E. On the Nature of Reduced States in Titanium Dioxide As Monitored by Electron Paramagnetic Resonance. I: The Anatase Case. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (51), 25413–25421. <https://doi.org/10.1021/jp209075m>.
- (75) Naldoni, A.; Altomare, M.; Zoppellaro, G.; Liu, N.; Kment, Š.; Zbořil, R.; Schmuki, P. Photocatalysis with Reduced TiO₂: From Black TiO₂ to Cocatalyst-Free Hydrogen Production. *ACS Catal.* **2019**, *9* (1), 345–364. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04068>.