



# Příprava nanočástic ZnO dopovaných prvky vzácných zemin a studium jejich fotokatalytické účinnosti

## Bakalářská práce

*Studijní program:* B1407 – Chemie

*Studijní obory:* 7507R – Společný základ se zaměřením na vzdělávání

7504R009 – Chemie se zaměřením na vzdělávání

7504R015 – Matematika se zaměřením na vzdělávání

*Autor práce:* **Eliška Suchardová**

*Vedoucí práce:* Mgr. Martin Slavík, Ph.D.





## Zadání bakalářské práce

# Příprava nanočástic ZnO dopovaných prvky vzácných zemin a studium jejich fotokatalytické účinnosti

*Jméno a příjmení:* Eliška Suchardová  
*Osobní číslo:* P19000321  
*Studijní program:* B1407 Chemie  
*Studijní obory:* Chemie se zaměřením na vzdělávání  
Matematika se zaměřením na vzdělávání  
*Zadávací katedra:* Katedra chemie  
*Akademický rok:* 2020/2021

### Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na téma syntéza dopovaných nanočástic ZnO, fotokatalýza, vliv přídavku prvků vzácných zemin na fotokatalytickou účinnost
2. Pomocí dostupného vybavení a chemikálií syntetizujte dopované nanočástice ZnO.
3. Syntetizované částice pomocí dostupného vybavení charakterizujte.
4. Porovnejte fotokatalytickou aktivitu dopovaných a nedopovaných nanočástic pomocí rozkladu methylenové modři.
5. Zhodnoťte výsledky.

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování práce:  
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace  
40 stran  
tištěná/elektronická  
Čeština



### Seznam odborné literatury:

1. ALAM, Umair, Azam KHAN, Danish ALI, Detlef BAHNERMANN a M. MUNEEER, 2018. Comparative photocatalytic activity of sol-gel derived rare earth metal (La, Nd, Sm and Dy)-doped ZnO photocatalysts for degradation of dyes. *RSC Advances* [online]. **8**(31), 17582–17594. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/c8ra01638k
2. CERRATO, Erik, Chiara GIONCO, Ilaria BERRUTI, Fabrizio SORDELLO, Paola CALZA a Maria Cristina PAGANINI, 2018. Rare earth ions doped ZnO: Synthesis, characterization and preliminary photoactivity assessment. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. **264**, 42–47 [vid. 2021-05-27]. ISSN 0022-4596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2018.05.001
3. CAREGNATO, Paula, Karolth R. ESPINOSA JIMÉNEZ a Paula I. VILLABRILLE, 2020. Ce-doped ZnO as photocatalyst for carbamazepine degradation. *Catalysis Today* [online]. **372**, R & D Towards the Catalytic Advancement of the Latin American Region, 183–190 [vid. 2021-05-30]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2020.07.031
4. COLAK, Hakan a Ercan KARAKOSE, 2019. Synthesis and structural, electrical, optical properties of Lu<sup>3+</sup>-doped ZnO nanorods. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. **101**, 230–237. ISSN 1369-8001. Dostupné z: doi:10.1016/j.mssp.2019.05.033
5. LEITNER, Jindřich a David SEDMIDUBSKÝ, 2016. Příprava, vlastnosti a využití nanostrukturovaného ZnO. *Chemické listy*. **110**(6), 406–417. ISSN 1213-7103. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016\\_06\\_406-417.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016_06_406-417.pdf)

Vedoucí práce:

Mgr. Martin Slavík, Ph.D.  
Katedra chemie

Konzultanti práce:

Ing. Michaela Petržílková  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.  
Katedra materiálu

Datum zadání práce:

30. června 2021

Předpokládaný termín odevzdání: 17. května 2022

L.S.

prof. RNDr. Jan Pícek, CSc.  
děkan

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.  
vedoucí katedry

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

# Příprava nanočástic ZnO dopovaných prvky vzácných zemin a studium jejich fotokatalytické účinnosti

## Abstrakt

Bakalářská práce se zaměřuje na přípravu fotokatalyticky aktivních nanočástic. Cílem práce je modifikace částic ZnO dopováním La, Ce, Nd resp. Y za účelem zvýšení fotokatalytické účinnosti oproti nedopovanému ZnO. Nanočástice jsou připraveny precipitací z roztoků a následnou sonifikací. Fotokatalytická účinnost je spektrofotometricky porovnávána na základě odbarvování roztoků methylenové modři v přítomnosti fotokatalyticky aktivních částic během osvitů UV zářením. Výsledky ukazují několikanásobné zvýšení fotokatalytické účinnosti u nanočástic ZnO dopovaných yttriem oproti nanočásticím ZnO. Dopování cerem účinnost výrazně neovlivňuje, zatímco dopování neodymem účinnost snižuje.

**Klíčová slova:** fotokatalýza, nanočástice, oxid zinečnatý, prvky vzácných zemin, methylenová modř

# Preparation of ZnO Nanoparticles Doped of Rare Earth Elements and the Study of their Photocatalytic Activity

## Abstract

This bachelor thesis is focused on preparation of photocatalytic active nanoparticles. The aim of this work is to modify ZnO nanoparticles by doping La, Ce, Nd or Y in order to increase the photocatalytic efficiency compared to undoped ZnO. The nanoparticles are prepared by coprecipitation from solutions and subsequent sonification. The photocatalytic activity is compared spectrophotometrically on the basis of decolorization of methylene blue solutions in the presence of photocatalytically active particles during UV exposure. The results show a several-fold increase in photocatalytic efficiency for yttrium-doped ZnO nanoparticles compared to undoped ZnO nanoparticles. Ce doping does not significantly affect efficiency, while Nd doping reduces efficiency.

**Keywords:** photocatalysis, nanoparticles, zinc oxide, rare earth elements, methylene blue

## Poděkování

Nejdříve a nejvíce bych chtěla poděkovat mému vedoucímu práce Mgr. Martinu Slavíkovi, Ph.D., za to, že byla cesta k bakalářské práci příjemnou etapou mého života. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Michaelle Petržílkové a Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D., za pomoc a cenné rady.

Děkuji všem inspirujícím pedagogům chemie, kteří mne provázeli mým studiem a dokázali mne nadchnout nejen pro svůj obor, ale i pro svou profesi. Především paní učitelce Mgr. Kamile Víznerové z Gymnázia Ivana Olbrachta v Semilech, díky které jsem si vytvořila svůj vztah k chemii.

Pěti skupině za všechny milé chvíle, které jsme spolu zažívaly při studiích na vysoké škole a při hraní společenských her.

Barboře Bláhové, Karolíně Bláhové, Nelle Sudkové a Jaře Šimkové za něžné naslouchání, sdílení radostí i starostí a za vzájemnou podporu v jakýchkoliv chvílích života.

Mamince, tatínkovi a celé rodině za nadhled, pozitivní přístup k životu, trpělivost a lásku.

Járovi Grofovi za to, že je mým nejen chemickým, ale i životním partnerem.

# Obsah

Seznam obrázků . . . . .	10
Seznam tabulek . . . . .	11
Seznam zkratk . . . . .	12
<b>1 Úvod</b>	<b>13</b>
<b>2 Fotokatalýza</b>	<b>14</b>
2.1 Mechanismus reakce . . . . .	16
2.2 Fotokatalyzátory . . . . .	18
2.2.1 Oxidy kovů . . . . .	19
2.2.2 Nekovové fotokatalyzátory . . . . .	22
2.3 Využití fotokatalýzy . . . . .	22
2.4 Zvyšování fotokatalytické účinnosti . . . . .	25
2.4.1 Struktura a morfologie částic . . . . .	26
2.4.2 Dopování . . . . .	28
2.4.3 Heteropřechody . . . . .	30
<b>3 Příprava dopovaných nanočástic ZnO a hodnocení fotokatalytické účinnosti</b>	<b>33</b>
3.1 Příprava nanočástic ZnO dopovaných prvky vzácných kovů . . . . .	33
3.2 Hodnocení fotokatalytické účinnosti . . . . .	35
3.2.1 Kinetika . . . . .	35
3.2.2 Standardní modelové reakce . . . . .	36
3.2.3 Rozklad modelových inkoustů . . . . .	38
<b>4 Experimentální část</b>	<b>41</b>
4.1 Příprava částic . . . . .	41
4.2 Hodnocení fotokatalytické aktivity . . . . .	43
4.2.1 Kvalitativní analýza . . . . .	43
4.2.2 Spektrofotometrické stanovení . . . . .	43



<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze</b>	<b>44</b>
5.1	Příprava . . . . .	44
5.2	Charakterizace částic . . . . .	45
5.3	Testování fotokatalytické aktivity částic . . . . .	48
5.3.1	Kvalitativní analýza . . . . .	48
5.3.2	Spektrofotometrické stanovení . . . . .	49
5.4	Fotokatalýza ve výuce chemie . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>57</b>
	<b>Seznam použité literatury</b>	<b>59</b>

## Seznam obrázků

2.1	Reakce kyslíku na povrchu fotokatalyzátoru . . . . .	18
2.2	Vzájemný vztah valenční a vodivostní vrstvy s redoxním potenciálem substrátu . . . . .	19
2.3	Porovnání pásové struktury různých polovodičů a standardního redoxního potenciálu štěpení vody . . . . .	20
2.4	Nekovové fotokatalyzátory . . . . .	22
2.5	Možné environmentální využití heterogenní fotokatalýzy . . . . .	23
2.6	Mechanismus dopování kovy . . . . .	28
2.7	Ovlivňování šíře zakázaného pásu polovodiče působením dopantů . . . . .	30
2.8	Podvojný polovodiče s heteropřechodem typu p-n . . . . .	31
2.9	Podvojný polovodiče s heteropřechody typu n-n a typu S . . . . .	32
3.1	Princip redukční fotokatalytické reakce s resazurinem . . . . .	40
5.1	Suspenze částic ZnO dopovaných Ce po sonifikaci . . . . .	44
5.2	Dopované částice ZnO v poměru 1 : 4 . . . . .	45
5.3	Snímky SEM fotokatalyzátorů . . . . .	47
5.4	Barevná změna inkoustu v přítomnosti Y-ZnO . . . . .	48
5.5	Kvalitativní porovnání fotokatalytické účinnosti nanočástic RE-ZnO . . . . .	48
5.6	Vliv promíchání roztoků na měření absorbance . . . . .	49
5.7	Absorbance roztoků při ponechání ve tmě . . . . .	50
5.8	Fluorescenční vlastnosti vzorku dopovaného yttriem . . . . .	51
5.9	Absorbance roztoků před zahájením osvitů a po něm . . . . .	51
5.10	Pokles absorbance methylenové modři v závislosti na době ozáření vzhledem k hodnotám před osvitem . . . . .	52
5.11	Porovnání barevných rozdílů jednotlivých roztoků po 1 300 min ozáření . . . . .	53
5.12	Porovnání barevných rozdílů jednotlivých roztoků po několika dnech vystavení slunečnímu záření . . . . .	53
5.13	Příprava fotokatalyticky aktivních látek v prostředí školní laboratoře . . . . .	56

## Seznam tabulek

2.1	Složení slunečního záření . . . . .	26
3.1	Vliv podmínek při precipitaci na morfologii nanočástic Ce-ZnO . . . . .	34
4.1	Molární koncentrace zásobních roztoků . . . . .	42
4.2	Pipetované objemy zásobních roztoků RE(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	42
5.1	Výsledné hmotnosti částic ZnO dopovaných La, Ce, Nd resp. Y . . . . .	45
5.2	Poměry molárního zastoupení RE a ZnO podle analýzy EDX . . . . .	46
5.3	Morfologie částic RE-ZnO . . . . .	46

## Seznam zkratek

<b>AOPs</b>	pokročilé oxidační procesy
<b>BG</b>	zakázaný pás
<b>BP</b>	bezbarvé produkty
<b>CB</b>	vodivostní vrstva
<b>D</b>	dopant
<b><math>E_g</math></b>	energie zakázaného pásu
<b>EDX</b>	energieově disperzní spektroskopie
<b>LMB</b>	leuko forma methylenové modři
<b>MB</b>	methylenová modř
<b>RE</b>	prvky vzácných zemin
<b><math>RE(NO_3)_3</math></b>	dusičnan prvku vzácných zemin
<b>RE-ZnO</b>	oxid zinečnatý dopovaný prvkem vzácných zemin
<b>ROS</b>	reaktivní formy kyslíku
<b>SEM</b>	skenovací elektronová mikroskopie
<b>VB</b>	valenční vrstva

# 1 Úvod

Součin velikosti lidské populace a jejích nároků v posledních desítkách let prudce vzrůstá a s ním i rozsah působení člověka na životní prostředí, na planetu Zemi. Z environmentální etiky vyplývá povinnost lidstva se zodpovědně postavit ke svým činům i svým selháním, které vyústily v mnohé globální problémy, nalézat efektivní a šetrné cesty k uspokojování potřeb člověka a zároveň minimalizovat již způsobené zásahy do přirozeného chodu planety.

Jedním z perspektivních a elegantních možných řešení je fotokatalýza využívající jako zdroj energie elektromagnetické záření. Během fotokatalytických dějů dochází působením záření k tvorbě radikálů ze základních a všudypřítomných substancí, jako je kyslík či voda. Tyto radikály jsou silnými oxidačními činidly a mohou dále rozkládat polutanty ve vodě, ovzduší i půdě. Mezi hlavní výhody fotokatalýzy oproti konvenčním technologiím patří rychlost reakcí, mírné reakční podmínky, energetická nenáročnost a udržitelnost, nízké provozní náklady, šetrnost k životnímu prostředí a nízká selektivita oxidačních reakcí.

Limitujícími faktory účinnosti jsou především rychlost rekombinací záření generovaných párů elektron-díra a míra využití slunečního záření, nejdostupnějšího a nejudržitelnějšího záření na Zemi. Na vývoji efektivních fotokatalyzátorů zcela závisí přechod od teoretických výhod fotokatalýzy k jejím praktickým aplikacím. Dříve již používané i zcela nové fotokatalyzátory se modifikují dopováním různými kovy či nekovy, úpravou struktury či vzájemným kombinováním za účelem zvýšení účinnosti fotokatalýzy.

Tato práce pojednává o obecném tématu fotokatalýzy. Podrobněji se bude věnovat fotokatalyticky aktivním materiálům, jejich přípravě a hodnocení. V experimentální části budou připraveny nanočástice ZnO dopované prvky vzácných zemin za účelem přípravy efektivnějších fotokatalyzátorů oproti běžně používanému ZnO. Následně bude porovnáván vliv jednotlivých dopantů na fotokatalytickou účinnost částic.

## 2 Fotokatalýza

Fotokatalýza se řadí mezi pokročilé oxidační procesy – AOPs (z angl. *advanced oxidation processes*). Při těchto dějích probíhajících zpravidla za běžných teplot a tlaků vzniká vysoce reaktivní hydroxylový radikál  $\cdot\text{OH}$ , jedno z nejsilnějších oxidačních činidel, a další radikály, mezi které se řadí např. superoxidový radikál  $\cdot\text{O}_2^-$  či hydroperoxylový radikál  $\cdot\text{OOH}$ . Ty následně spouští sled degradačních redoxních reakcí. Výchozími podmínkami jsou v případě fotochemických procesů elektromagnetické záření, např. UV záření, a látky, z nichž mohou radikály vznikat, např. voda či peroxid vodíku. Mezi další AOPs se řadí Fentonova reakce, ozonizace či sonolýza. Vzhledem k radikálovému charakteru reakcí probíhají AOPs velmi rychle. Při těchto procesech se dále neprodukuje žádný odpad na rozdíl od většiny čisticích metod a zároveň je oxidováno široké spektrum látek, neboť  $\cdot\text{OH}$  vykazuje jen nízkou selektivitu. Díky těmto vlastnostem jsou AOPs alternativním a perspektivním řešením stále se zvyšujícího znečištění vod i ovzduší (Tünay, 2010).

Fotokatalýza propojuje fotochemii a katalýzu. Představuje proces rozkladu chemických látek působením elektromagnetického záření s vhodnou vlnovou délkou v přítomnosti tzv. fotokatalyzátoru, látky absorbující světlo a chemicky transformující reaktant, např. ZnO. Fotokatalyzátor se sám však při reakci nespotřebovává a pouze snižuje aktivační energii reakce. Ačkoli termín „fotokatalýza“ navozuje představu, že světlo působí jako katalyzátor ve fotochemických reakcích, ve skutečnosti popisuje katalytický proces řízený světlem. Předpona tedy vyjadřuje stav prostředí, ve kterém katalytický proces probíhá. Změna Gibbsovy volné energie je u fotokatalýzy záporná ( $\Delta G < 0$ ) na rozdíl od fotosyntézy (Wu et al., 2022).

Fotokatalýzu lze dělit na homogenní, při které je fotokatalyzátor ve stejném skupenství jako reaktanty, a heterogenní, při které nejsou všechny látky ve stejné fázi. V druhém případě vystupuje katalyzátor nejčastěji jako pevná látka nanesená na plochu v tenké vrstvě (Ameta et al., 2018).

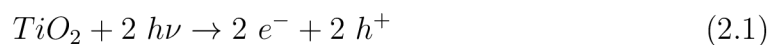
Heterogenní fotokatalýza se skládá z alespoň 5 kroků (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). Jsou to:

1. difúze reaktantů k povrchu fotokatalyzátoru;
2. adsorpce reaktantů na povrch fotokatalyzátoru;
3. vlastní reakce;
4. desorpce produktů z povrchu fotokatalyzátoru;
5. difúze produktů.

### Historie fotokatalýzy

První zmínky o vlivu osvětleného ZnO na bělení berlínské modři  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  přinesl německý vědec Eibner (1911). Goodeve a Kitchener (1938) zkoumali vlastnosti ozářeného  $\text{TiO}_2$  a poprvé popsali tvorbu aktivních forem kyslíku – ROS (z angl. *reactive oxygen species*) na povrchu polovodiče, který se během reakce nespotřebovává. Praktická aplikace těchto mechanismů začala být zkoumána až v 60. letech 20. století. Ruští vědci zkoumali použití  $\text{TiO}_2$  a ZnO pro fotooxidaci isopropanolu (Filimonov, 1964), japonští vědci se zaměřili na fotooxidaci organických rozpouštědel v přítomnosti ZnO (Ikekawa et al., 1965), zatímco v Německu vědci pozorovali oxidaci CO v přítomnosti ozářeného ZnO (Doerfler & Hauffe, 1964).

Velký mezník učinili japonští vědci Fujishima a Honda (1972), kteří první popsali elektrochemickou fotolýzu vody. Ačkoli v jejich práci není fotokatalýza exaktně zmíněna, jedná se o první studii popisující fotochemii ozářeného  $\text{TiO}_2$  dle rovnice (2.1) vyjadřující excitaci elektronu –  $e^-$  oxidu titaničitého do vodivostní vrstvy za vzniku děr –  $h^+$  ve vrstvě valenční působením záření s vhodnou vlnovou délkou. Nozik (1977) o 5 let později položil základy dopování polovodičů.



Novodobá historie fotokatalýzy je postavena na rozvoji nanomateriálů a nanotechnologií, díky kterým je možné připravit účinnější a sofistikovanější fotokatalyzátory.

## 2.1 Mechanismus reakce

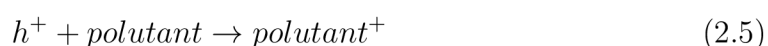
Vlastní reakce heterogenní fotokatalýzy je iniciována pohlcením fotonu, jehož energie musí být alespoň rovna energii potřebné k překonání zakázaného pásu –  $E_g$  (z angl. *energy gap*) fotokatalyzátoru. Tato energie je funkcí vlnové délky. Vztah je popsán rovnicí (2.2).

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (2.2)$$

kde  $E$  je energie fotonu,  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu$  je frekvence elektromagnetického záření,  $c$  je rychlost světla ve vakuu a  $\lambda$  je vlnová délka fotonu.

Fotokatalyzátor absorbuje záření, přičemž dochází k excitaci elektronu z valenční do vodivostní vrstvy – CB (z angl. *conduction band*) a ke vzniku kladné díry ve vrstvě valenční – VB (z angl. *valence band*). Páry elektron-díra difundují k povrchu fotokatalyzátoru, kde se účastní redoxních reakcí s naadsorbovanými částicemi prostřednictvím mezifázového přenosu náboje za vzniku radikálů. Fotogenerované elektrony mohou redukovat elektronakceptorní molekuly, např. kyslík. Díry naopak mohou oxidovat elektrondonorní molekuly, např. přímo organické polutanty nebo vodu (Khataee & Kasiri, 2010). Ve skutečnosti převládají oxidační reakce s vodou, neboť jsou její molekuly hojněji zastoupené na povrchu fotokatalyzátoru než molekuly polutantu (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

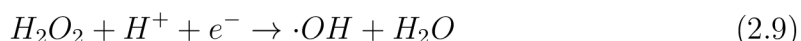
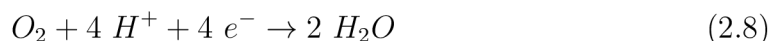
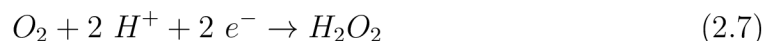
Rovnice (2.3 – 2.6) popisují možné reakce fotogenerovaného páru (Zhang et al., 2018). Dominantní typ reakce se mění v souvislosti s výchozími podmínkami. U reakcí s polutanty v kapalném skupenství převládá podle Maoa et al. (1991) tvorba hydroxylových radikálů (rovnice 2.3, 2.4), které hrají klíčovou roli v následné oxidaci polutantů, neboť naadsorbované hydroxylové radikály z povrchu fotokatalyzátoru jen minimálně difundují do středu a jsou silnějším oxidačním činidlem než  $\cdot\text{O}_2^-$ . Pokud jsou substráty aromatické sulfidy, bifenyly či stilbeny, převládá podle Tachikawy et al. (2007) přímá reakce díry se substrátem (rovnice 2.5). U fotokatalýzy, kde se nachází polutanty v plynném skupenství, převládá tvorba superoxidového radikálu (rovnice 2.6) stejně jako při použití fotokatalyzátorů dopovaných nekovy (Mrowetz et al., 2004).



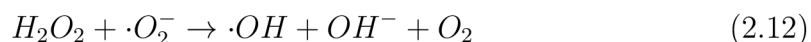




V případě nedostatečné energie vodivostní vrstvy, která podmiňuje nemožnost přímého vzniku  $\cdot OH$ , dochází k alternativním elektronovým redukcím (Abe et al., 2008). Reakce jsou popsány rovnicemi (2.7, 2.8). Vznikající peroxid vodíku podle rovnice (2.7) je prekurzorem pro další tvorbu radikálů, např.  $\cdot OH$  dle rovnice (2.9).



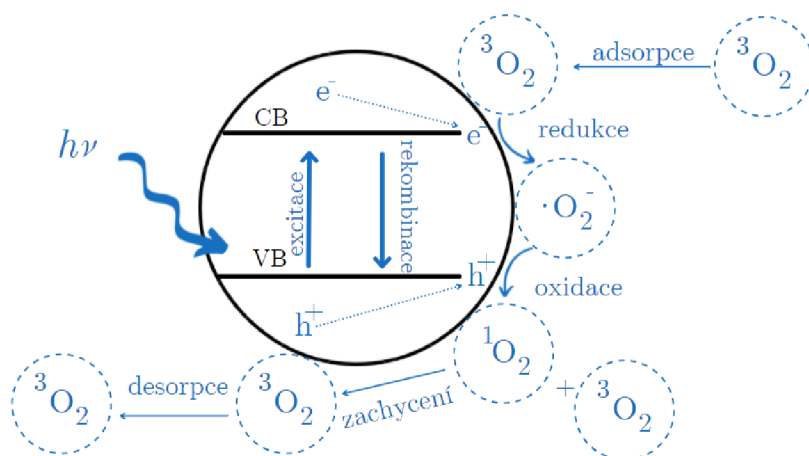
Superoxidový radikál  $\cdot O_2^-$  dále může reagovat za vzniku jiných reaktivních forem kyslíku. Jeho životnost je v alkalickém prostředí dlouhá a může být detekován i po ukončení ozáření (Hirakawa & Nosaka, 2002). Příklady reakcí vycházejících z  $\cdot O_2^-$  jsou podle Hoffmanna et al. (1995) shrnuty v následujících rovnicích (2.10 – 2.13).



Podle jiných studií nemusí být hydroxylový radikál dominantním produktem oxidace. Fotokatalyticky oxidován naopak může být superoxidový radikál podle rovnice (2.14) za vzniku vysoce reaktivního singletového kyslíku  $^1O_2$  (Demyanenko et al., 2019).



Tato reakce probíhá při pH menším než 5 nebo větším než 7, a to zejména u malých částic (Muryn et al., 1991). Základní, energeticky nejnižší stav molekuly kyslíku odpovídá tripletovému stavu  $^3O_2$ , kdy jsou v nejvyšším antivazebném orbitalu dva nepárové  $e^-$ . Působením fotoindukovaného elektronu dochází k transformaci na  $\cdot O_2^-$ , ze kterého vzniká excitovaný  $^1O_2$ , který má spárované všechny  $e^-$ . Singletový kyslík reaguje s organickými sloučeninami nebo se v řádu jednotek  $\mu s$  zpět transformuje na  $^3O_2$  (Daimon & Nosaka, 2007). Mechanismus schematicky popisuje obr. (2.1).



Obrázek 2.1: Reakce kyslíku na povrchu fotokatalyzátoru. Převzato a upraveno (Dai-mon & Nosaka, 2007).

Reaktivita fotogenerovaných párů je však pravděpodobně komplexnější a kontroverznější (Pichat, 2013).

Organické sloučeniny se působením vzniklých radikálů rozkládají většinou až na oxid uhličitý, vodu a další anorganické sloučeniny. Jednoduché kyseliny vznikají z organických látek obsahujících např. S, Cl či N. Pokud nedojde k reakci s naadsorbovanou látkou, fotogenerovaný pár působením coulombických sil rekombinací v objemu nebo na povrchu zaniká v řádu desítek nanosekund a uvolňuje nepotřebné teplo. (Low et al., 2017)

## 2.2 Fotokatalyzátory

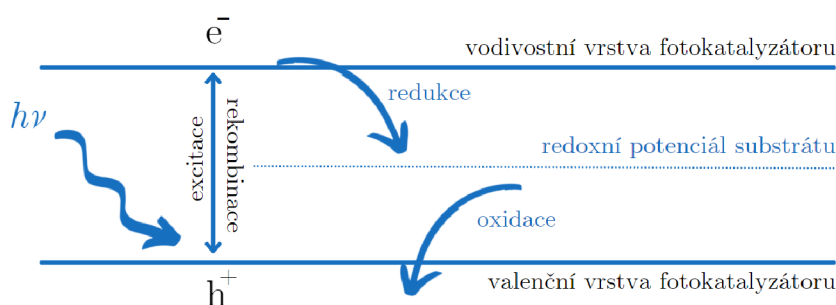
Využití fotokatalýzy v každodenním životě se odvíjí od správného výběru fotokatalyzátoru. Hodnotícími faktory jsou především chemická stabilita, toxicita, účinnost a cena. Často využívanými fotokatalyzátory jsou polovodiče, neboť účinnost fotokatalyzátoru úzce souvisí s energií zakázaného pásu.

Přípustné energetické stavy elektronů v pevných látkách jsou popsány pomocí pásové struktury. Elektrony v látce zaplňují jednotlivé vrstvy od energeticky nejnižších stavů. Poslední obsazená vrstva se nazývá valenční a první neobsazená vodivostní, neboť elektrony excitované do této vrstvy způsobují elektrickou vodivost. U vodičů se zmíněné dvě vrstvy překrývají a přesun elektronu je možný s minimální vynaloženou energií. U polovodičů a nevodičů existuje mezi vrstvami zakázaný pás, kde se nevyskytuje žádná možná elektronová hladina. K excitaci elektronu je nutné dodat energii z vnějšku. U nevodičů by musela být tato energie velmi vysoká a při

jejím dodání by docházelo k narušení krystalové mřížky dané látky. K přeskoku elektronu v nevodiči téměř nedochází. U polovodičů je tato energie nižší, a proto lze jejich vodivost ovlivnit například tlakem, teplotou, ozářením nebo příměsmi.

Polovodiče tak splňují základní předpoklady účinného fotokatalyzátoru. Mohou absorbovat záření, vybudit elektrony k dalším reakcím a zároveň neumožní díky přítomnosti zakázaného pásu okamžitou rekombinaci elektronu a díry.

Se vzrůstajícím zájmem o fotokatalýzu se rozšiřuje zkoumaná skupina potenciálních fotokatalyticky aktivních materiálů. Zásadním kritériem je redoxní potenciál fotokatalytických reakcí, který nesmí být vyšší než energie vodivostní vrstvy fotokatalyzátoru a nižší než energie vrstvy valenční, jak je naznačeno na obrázku (2.2).

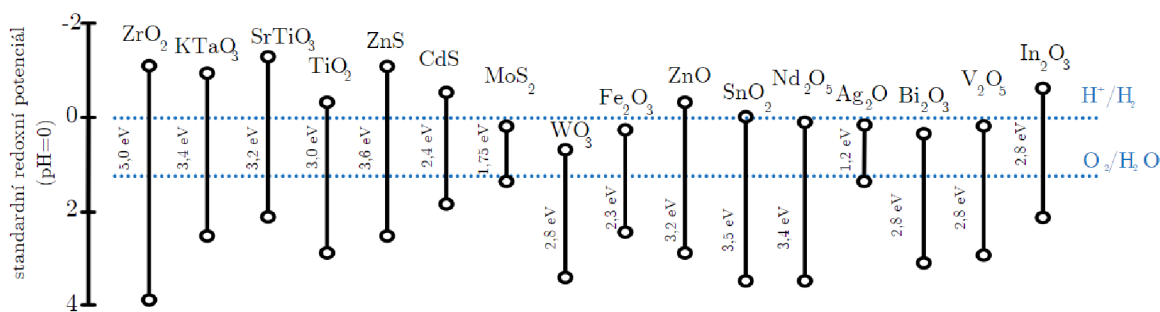


Obrázek 2.2: Vzájemný vztah valenční a vodivostní vrstvy s redoxním potenciálem substrátu.

Nejčastěji se jedná o oxidy kovů, sulfidy, soli kyslíkatých kyselin a halogenidy, které dokážou katalyzovat vznik hydroxylových radikálů. Mezi nové fotokatalyzátory patří nekovové polovodiče a organické polymery.

### 2.2.1 Oxidy kovů

Oxidy kovů a jejich různé krystalové struktury lze připravit pomocí široké škály metod. Nanočástice oxidů kovů mají obecně velký specifický povrch. Ačkoli jsou oxidy méně aktivními katalyzátory než ušlechtilé kovy, jsou vhodnější vzhledem k vyšší odolnosti vůči deaktivaci. Zároveň oxidy umožňují vzájemné kombinování vedoucí k optimálním výsledkům (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). Přehled oxidů, které se vhodnou polohou zakázaného pásu řadí mezi potenciálně účinné fotokatalyzátory, je shrnut na obrázku (2.3). Dále jsou popsány některé z nich.



Obrázek 2.3: Porovnání pásové struktury různých polovodičů a standardního redoxního potenciálu štěpení vody. Převzato a upraveno (Kudo & Miseki, 2009).

### Oxid zinečnatý ZnO

Oxid zinečnatý je bílá, pevná, práškovitá látka bez zápachu a nerozpustná ve vodě. V přírodě se vyskytuje jako oranžovohnědý nerost zinkit, jehož barvu ovlivňuje přítomnost železa a manganu. Jedná se o amfoterní oxid. Krystalizuje primárně ve wurtzitové hexagonální struktuře a dále ve struktuře halitu (angl. *rocksalt*), která je stabilní pouze za vysokého tlaku, a sfaleritu (angl. *zinc blende*). V první zmiňované struktuře má ZnO velmi široký zakázaný pás ( $E_g \cong 3,3$  eV) a vysokou vazebnou energii excitonu odpovídající přibližně 60 meV. Exciton je excitovaný stav, ve kterém při pohlcení energie vzniká vázaný stav elektronu a díry. Tato vázaná dvojice se šíří prostorem a dochází k šíření energie bez šíření náboje (Zakharchenya & Permogorov, 2005).

ZnO dále nemá střed symetrie, a proto se u něj vyskytuje piezoelektrický jev, tedy schopnost generovat elektrické napětí při deformování krystalu. Má poměrně vysoký index lomu i disperzi světla a dobře pohlcuje UV záření. Patří mezi nejtvrďší polovodiče s teplotou tání 2 248 K (Ahmad et al., 2012). Přítomnost kyslíkových vakancí výrazně ovlivňuje elektrické a optické vlastnosti (Kumbhakar et al., 2021).

Již před tisíci lety tvořil jednu ze základních složek ajurvédské medicíny. Bhowmick et al. (2009) připravil repliku přípravku *Jasada Bhasma* podle tradičních postupů a určil nanočástice oxidu zinečnatého v hexagonální soustavě jako základní složku přípravku. V polovině 19. století se začal ZnO cíleně vyrábět a používat jako bílý pigment pod názvem zinková běloba. Od 20. století je používán při vulkanizaci kaučuku.

V dnešní době jeho výroba překračuje 100 000 tun ročně, přičemž nejvíce stále vystupuje v gumárenském průmyslu. Dále se používá do cementů a barev jako pigment, ve sklářství, v kosmetickém průmyslu, farmacii a při výrobě cigaretových filtrů (Klingshirn, 2007). Mezi nejnovější odvětví využívající ZnO patří elektronika

a sensorika. Díky své vysoké rezistenci vůči vysokoenergetickému záření by se mohl v budoucnosti využívat pro vesmírné aplikace. Stále vzrůstající zájem o ZnO úzce souvisí s ovládnutím přípravy různých nanostruktur, které možné využití rozšiřují.

Některé studie ukazují, že modifikovaný ZnO při fotokatalytických dějích rozkládá organické polutanty efektivněji než nejčastěji používaný fotokatalyzátor TiO<sub>2</sub> (Ahmad et al., 2015). Nevýhodou ZnO jako fotokatalyzátoru může být jeho nestálost ve vodném prostředí, kde se samovolně přeměňuje na Zn(OH)<sub>2</sub> (Howe, 1998), a zároveň častější podléhání fotokorozi oproti TiO<sub>2</sub>.

### **Oxid titaničitý TiO<sub>2</sub>**

Oxid titaničitý je bílá, pevná látka. Krystalizuje ve třech formách – anatasové, rutilové a brookitové. Stejně jako ZnO je nejčastěji používán v podobě bílého pigmentu v malířství. Dále se využívá v potravinářství, kosmetice a farmakologii.

Oxid titaničitý začal být zkoumán jako první fotokatalyzátor již v 70. letech 20. století (Fujishima & Honda, 1972) pro svou nízkou cenu, stabilitu a odolnost vůči fotokorozi. Fotokatalyticky neaktivnější formou je anatas, neboť má otevřenější strukturu než rutil. Energie jeho zakázaného pásu je srovnatelná s energií zakázaného pásu ZnO. TiO<sub>2</sub> má vysokou absorpci UV záření, ačkoli absorpce viditelného záření je nízká (Howe, 1998).

### **Oxid železitý Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

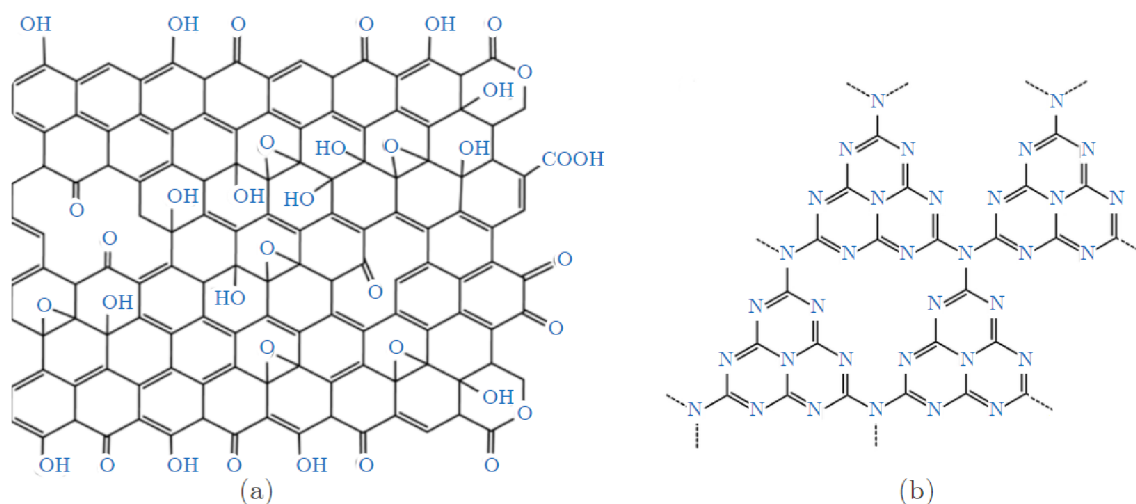
Oxid železitý je velmi levný, snadno dostupný polovodič. Je odolný vůči fotokorozi v neutrálním a bazickém prostředí a zároveň absorbuje viditelné záření. Zakázaný pás je úzký a odpovídá energii  $E_g \cong 2,2$  eV. V řádu jednotek pikosekund dochází k rekombinacím elektronů a děr. Difúzní délka nosiče náboje je kratší a pohybuje se od 2 do 4 nm. Ke zlepšení fotokatalytické účinnosti se často používá dopování chromem, molybdenem nebo křemíkem (Teoh, et al. 2012).

### **Oxid wolframový WO<sub>3</sub>**

Oxid wolframový má také velmi úzký zakázaný pás odpovídající energii  $E_g \cong 2.7$  eV. Má velmi nízkou energii vodivostní vrstvy, kvůli čemu nedochází ke tvorbě superoxidových radikálů (rovnice 2.6). Obvyklým dopantem je platina, která podporuje alternativní redukční procesy popsané rovnicemi (2.7 a 2.8) s nižším redoxním potenciálem (Abe et al., 2008).

## 2.2.2 Nekovové fotokatalyzátory

Nekovové fotokatalyzátory jsou novou perspektivní kategorií. Přípravují se z hojně dostupných, levných a netoxických látek. První skupinu tvoří čisté polovodiče jednoho prvku, např. krystalický křemík, fosfor a síra, druhou zastupují materiály na bázi uhlíku (obr. 2.4), např. oxid grafenu, karbid křemíku a grafitický nitrid uhlíku (Zhou et al., 2016).



Obrázek 2.4: Nekovové fotokatalyzátory (a) oxid grafenu; (b) grafitický nitrid uhlíku. Převzato a upraveno (Liu et al., 2021; Patra & Mohapatra, 2021).

Porézní organické polymery jsou další alternativou ke klasickým fotokatalyzátorům. Kovalentními vazbami jsou spojovány různé organické stavební bloky, které mohou být využívány opakovaně. Specifita jednotlivých bloků determinuje výslednou strukturu polymerů, stabilitu i fotokatalytickou účinnost. Ideálními fotokatalyzátory řídicími chemickou transformací působením viditelného záření jsou amorfni konjugované mikroporézní polymery a krystalické kovalentní struktury (Zhang et al., 2020).

## 2.3 Využití fotokatalýzy

Heterogenní fotokatalýza je levnou, udržitelnou a k životnímu prostředí šetrnou technologií, jejíž zdrojem energie může být sluneční záření. Fotokatalytické procesy se mohou odehrávat v plynné, pevné i kapalně fázi, což výrazně rozšiřuje její možné aplikace (obr. 2.5) a podporuje zájem o vývoj této technologie.



Obrázek 2.5: Možné environmentální využití heterogenní fotokatalýzy. Segmenty obrázku generovány webovou platformou Canva.

### Čištění vody

Stále se rozrůstající populace i její nároky zásadně ovlivňují životní prostředí. Zejména chemický, textilní a papírenský průmysl znečišťuje svými odpady okolní vodní zdroje, a polutanty se tak povrchovým odtokem dostávají do vodního koloběhu.

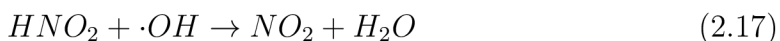
Fotokatalýza vedle reverzní osmózy a ultrafiltrace může být budoucí samostatnou technologií pro čištění vody. I nad těmito metodami vyniká nízkou počáteční investicí a nízkými náklady na údržbu. Již nyní se využívá pro rozklad organických nečistot, jako jsou pesticidy, barviva, léčiva a fenoly, destrukci patogenů a zelených řas a přímou či nepřímou redukci některých těžkých kovů, např. šestimocného chromu (Jin et al., 2020).

Al-Hajji et al. (2021) využil zlatem dopovaný  $\text{TiO}_2$  k fotodegradaci estrogenů, steroidních hormonů vyskytujících se vodách a bioakumulujících se ve vodních organismech. Po 30 min vystavení UV záření v přítomnosti  $\text{TiO}_2$  byly estrogény degradovány minimálně z 97 %. Gonçalves et al. (2022) pozoroval 95% degradaci ibuprofenu po 60 min ozařování za přítomnosti  $\text{ZnO}$  modifikovaného zuhelnatělou biomasou.

### Čištění ovzduší

Mezi hlavní polutanty ovzduší patří oxidy dusíku pocházející primárně z antropogenních emisí, jejichž zdrojem je např. spalování fosilních paliv či průmyslová výroba. Oxidy dusíku zapříčiňují snížení hladiny kyslíku v krvi, kyselý dešť či zvyšování oxidačního smogu. Díky dlouhodobě dostupnému slunečnímu záření na většině míst planety je fotokatalýza velmi atraktivním řešením znečištěného ovzduší.

Během procesu mohou být oxidy dusíku redukovány v přítomnosti CO či NH<sub>3</sub> na dusík nebo přeměněny na dusičnanové anionty. Následující rovnice (2.15 – 2.18) popisují mechanismus oxidace (Lasek et al., 2013).



Dalším plynem antropogenních emisí je SO<sub>2</sub>. Paliva obsahující S mohou být fotokatalyticky odsiřována s vysokou účinností. Konverze dibenzothiofenu za optimálních podmínek dosahuje až 98 % (Li et al., 2017).

### Odstraňování pevného odpadu

Odhaduje se, že do roku 2050 bude na planetě Zemi 1,2 miliardy tun plastového odpadu a množství plastů v oceánech převyší celkovou hmotnost ryb (Geyer et al., 2017). Plasty jsou chemicky neaktivní a samovolně degradují 250 až 500 let, v důsledku čehož se z plastů a jejich nadměrného využívání stal jeden z globálních problémů společnosti.

Rozpuštění plastů např. polyethylenu či polyvinylchloridu v organických rozpouštědlech a následná fotokatalytická reakce vede k rozštěpení plastů na menší molekuly (např. CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O). Vzhledem ke zvyšujícímu se globálnímu oteplování není žádoucí rozkládat plasty na oxid uhličitý, jeden z nejvýznamnějších skleníkových plynů, a proto se výzkum zaměřuje na přeměnu plastového odpadu na dále využitelné suroviny. V roce 2019 se poprvé podařilo transformovat molekuly polyethylenu na kyselinu octovou v simulovaném přírodním prostředí. V prvním kroku fotokatalytické reakce se polyethylen oxidoval na CO<sub>2</sub> a ve druhém kroku se CO<sub>2</sub> redukoval na dvouuhlíkatou kyselinu octovou (Jiao et al., 2020). Jiné studie popisují fotokatalytickou reformaci plastů na čistý vodík (Uekert et al., 2019).

### Využití v lékařství

Patogenní organismy zahrnující bakterie, viry, houby apod. vedou k destrukci buněk živých organismů a mohou výrazně ovlivnit zdraví jedince, ale i prosperitu celé společnosti, jak ukázala například celosvětová pandemická situace způsobená nemocí COVID-19. V roce 2020 se téměř 800 studií zabývalo antibakteriální fotokatalýzou, která by zajistila snížení množství těchto organismů v nemocnicích



a dalších veřejných prostorách. Fotokatalyticky vznikající radikály narušují biologické membrány mikroorganismů a integrity jejich buněk. Nejčastěji studovanými mikroorganismy jsou *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus* (Pichat, 2013).

Jako nejčastější fotokatalyzátor v lékařství vystupuje ZnO díky svým antibakteriálním vlastnostem. Může být součástí tkanin pracovních obleků sester a lékařů či na povrchu zdí a podlah na operačních sálech.

### **Léčba rakoviny**

Fotokatalýza patří v nynější době k fotodynamické terapii, nové technologii léčby rakoviny. Při jejím využití dochází k tvorbě cytotoxických ROS, které mohou několika cestami zneškodnit rakovinnou buňku. Například nanočástice iriditého komplexu funkcionalizovaného kumarinem fotokatalyticky oxidují buněčné koenzymy. Redoxní nerovnováha a změny v mitochondriálním membránovém potenciálu vedou k apoptóze, programované buněčné smrti, či nekróze, intravitálnímu odumření buňky. Nanočástice oxidu ceritého ovlivňují tvorbu myofibroblastů, a tedy vykazují cytotoxické vlastnosti. Výhodami fotokatalýzy jsou synergické kombinace anorganických materiálů s cílenou účinností biomolekul a schopnost nanočástic překonat biologické bariéry. Naopak zatím nevyřešeným problémem je ozařování nádoru, které musí být dostatečně intenzivní, ale zároveň přesně zacílené na nádor, a řízené ovládání léčby (Yi & Cheng, 2021).

### **Aplikace ve stavebnictví**

Tenká vrstva fotokatalyzátoru zajišťuje samočisticí vlastnosti materiálu, díky čemuž se fotokatalýza používá v mnoha odvětvích stavebnictví. Primárně se jedná o případy, kdy není snadné materiály udržovat čisté a zároveň jsou vystaveny vhodnému záření. Tenké vrstvy fotokatalyzátorů jsou nanášeny např. na semaforey, světelnou signalizaci, osvětlení na komunikacích, obklady koupelen a kuchyní, střešní krytiny, venkovní obklady, zrcadla, okna či skleníky. Jednou ze staveb, jejíž zdivo pokrývá vrstva  $\text{TiO}_2$ , je kostel Boha Milosrdného otce v Římě (Lasek et al., 2013). Sekundární výhodou využívání fotokatalytických nátěrů na venkovních stavbách je souběžné čištění ovzduší.

## **2.4 Zvyšování fotokatalytické účinnosti**

Jak již bylo řečeno, účinnost fotokatalýzy je dána schopnostmi vybudit elektron a zároveň co nejvíce bránit probíhajícím rekombinacím. Pokud je žádoucí využít

jako zdroj energie sluneční záření, měly by mít fotokatalyzátory úzký zakázaný pás, aby byly schopny absorbovat vedle UV záření také záření viditelné, které je více zastoupeno ve slunečním záření (tab. 2.1). Eliminovat rekombinace fotogenerovaných párů umožňují fotokatalyzátory s širším zakázaným pásem (Xu et al., 2018). Tyto vlastnosti jsou ve vztahu nepřímé úměrnosti a zvyšování efektivity jedné nutně vede ke snižování efektivity druhé. Proto je nutné zvyšovat účinnost fotokatalyzátorů jinými modifikacemi.

Tabulka 2.1: Složení slunečního záření. Převzato a přeloženo (Fu et al., 2020).

záření	zastoupení [%]	vlnová délka [nm]	energie [eV]
viditelné	44,7	380–780	1,6–3,2
infračervené	48,7	> 780	< 1,6
ultrafialové	6,6	< 380	> 3,2

Mechanismus ovlivňování fotokatalytických vlastností není vždy zcela pochopen a je závislý na mnoha proměnných. Nelze předem stanovit nejlepší strategii modifikace pro daný fotokatalyzátor, a proto i velmi netradiční struktury a prvkové kombinace mohou vést k objevení vysoce efektivního fotokatalyzátoru.

### 2.4.1 Struktura a morfologie částic

Vlastnosti jako krystalická struktura, velikost částic a jejich morfologie, hustota OH skupin na povrchu, počet a povaha chemických pastí (např. vakance v krystalické mřížce) a adsorpční vlastnosti významně ovlivňují fotokatalytickou účinnost (Serpone, 1997).

Fotokatalytická účinnost může být výrazně zvýšena zvětšením povrchu fotokatalyzátoru. I v tomto případě musí být zachována krystalická struktura, neboť velké množství krystalických defektů vede k urychlení rekombinací elektronů a děr a následnému snížení účinku. Bylo dokázáno, že amorfní TiO<sub>2</sub> vykazuje zanedbatelné fotokatalytické vlastnosti oproti krystalickému (Ohtani et al., 1997).

Hustota OH skupin zvyšuje fotokatalytickou účinnost, neboť se OH skupiny přímo účastní mechanismu fotokatalýzy zachycením děr na povrchu fotokatalyzátoru (Augugliaro et al., 1988).

Dále literatura uvádí vliv morfologie částic na fotokatalytickou účinnost. Tvar a velikost nanostruktur ovlivňuje strukturní stabilitu, kohezní energii, povrchovou energii, tepelnou kapacitu, slučovací entalpii, teplotu tání, rozpustnost ve vodných

roztocích i vzájemnou mísitelnost s jinými kovy či oxidy (Leitner & Sedmidubský, 2016).

Při testování fotokatalytické účinnosti ZnO pomocí degradace methylované pod UV zářením byl porovnáván vliv tvaru částic. V případě použití kulových částic se degradovalo 50 % methylované za 54,92 min. U částic ve tvaru květů a listů byl čas roven 31,06 min resp. 16,87 min (Xie et al., 2011). Jiné studie zkoumaly vliv morfologie částic při rozkladu methylenové modři. Nejvyšší degradace byla zaznamenána u částic ve tvaru květů a dále pak v sestupném pořadí u částic ve tvaru oblázků, kulových ploch složených z šestiúhelníků, hexagonálních hranolů, tyčinek a lískových oříšků (Sun L. et al., 2012). Vysoká účinnost částic ve tvaru květů může být způsobena vyšším podílem polárních ploch krystalů, na které se přednostně adsorbují OH skupiny umožňující vznik radikálů  $\cdot\text{OH}$  (Mclaren et al., 2009).

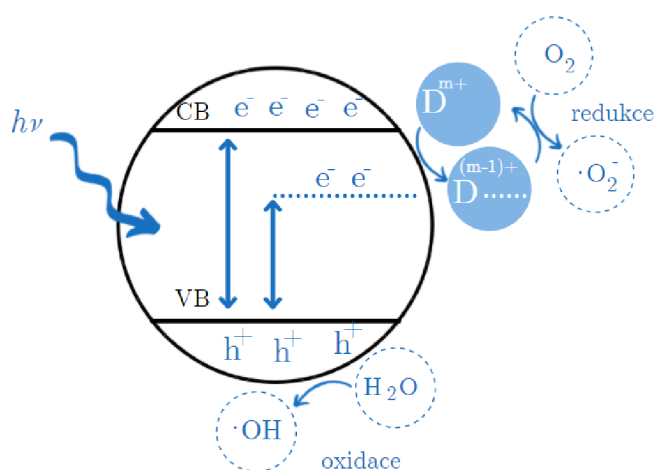
Zmenšením velikosti částic na rozměry nanometrů se modifikuje účinnost fotokatalyzátoru. Výhodou je rychlá difúze elektronu na rozhraní fází a velký povrch fotokatalyzátoru vůči objemu, což naskýtá větší prostor pro reakci vygenerovaného páru s okolím (Howe, 1998). Taktéž se mění poměr rekombinací v objemu a na povrchu. Optimální velikosti částic se liší v závislosti na typu katalyzátoru, typu polutantu a procesních parametrech. Chemické látky ve formě nanočástic však mají často odlišné toxikologické vlastnosti než jejich makroskopická forma. Nanočástice mohou ovlivňovat funkci centrálního nervového či kardiovaskulárního systému, neboť jejich velký povrch spolu s povrchovou reaktivitou zvyšuje riziko např. oxidačního stresu. Vzhledem ke stále se rozšiřujícímu zájmu o nanomateriály a k absenci testů, které by dokázaly zcela vyhodnotit potenciální zdravotní rizika, by se mělo k jejich využívání přistupovat obezřetně v souladu s principem předběžné opatrnosti (Klouda et al., 2016; Dohnalová & Dohnal, 2015).

## 2.4.2 Dopování

Dopování spočívá ve vnášení cizích prvků do původního fotokatalyzátoru za účelem zvýšení fotokatalytické aktivity, aniž by vznikaly nové krystalické formy a struktury. Záměrné dopování bylo rozšířeno v 80. letech 20. století a od té doby se stále vyvíjí. Jako dopanty se používají kovy i nekovy. Cílem dopování je lépe separovat fotogenerované páry, využít viditelné záření či ovlivnit strukturu fotokatalyzátoru (Ran et al., 2015).

### Dopování kovy

Dopování kovy zpravidla zapříčiňuje vznik nové izolované energetické hladiny pod vodivostní vrstvou polovodiče (obr. 2.7a). Z této hladiny mohou být elektrony excitovány do původní valenční nebo vodivostní vrstvy pomocí fotonů o nižší energii, než vyžadují k excitaci nedopované fotokatalyzátory (Teoh et al., 2012). Princip dopování je znázorněn na obrázku (2.6).

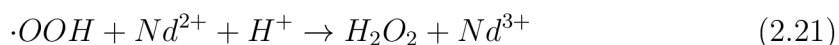
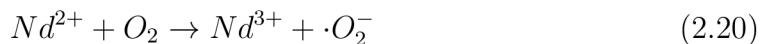
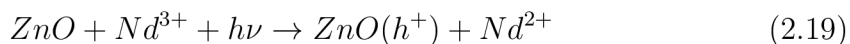


Obrázek 2.6: Mechanismus dopování kovy. Převzato a upraveno (Faraz et al., 2018).

Podle Hoffmanna et al. (1995) tento doping ovlivňuje dynamiku rekombinací elektronů a děr. Dopanty vystupují jako elektronové či děrové pasti, přičemž neefektivnější jsou takové, které jsou schopny oxidace, tj. zachycování děr, i redukce, tj. zachycování elektronů. Pro optimální výsledky je potřeba, aby velikost zúžení nepřekročila 0,2 V. Dále dopanty zprostředkovávají mezifázový přenos náboje.

Pro efektivnější využití viditelného záření, které je způsobeno posunem zakázaného pásu ve světelném spektru, se jako dopanty používají kovy alkalických a vzácných zemin, které taktéž podporují tvorbu kyslíkových vakancí.

Vliv dopování ZnO neodymem, který vystupuje jako elektronová past, popisuje Alam et al. (2018). Excitovaný elektron ve vodivostní vrstvě může být zachycen dopantem tj. neodymem (rovnice 2.19), čímž dochází k efektivní separaci náboje. Tento elektron může dále reagovat s kyslíkem za vzniku superoxidového radikálu (rovnice 2.20). Další možností je reakce zachyceného elektronu s hydroperoxylovým radikálem za vzniku peroxidu vodíku (rovnice 2.21).



V případě oxidu titaničitého se jako nejefektivnější dopant jeví gadolinium v koncentraci 0,5 hm% (Xu et al., 2002). Unikátní vlastnosti  $\text{Gd}^{3+}$  jsou připisovány jeho 7 elektronům v podslupce f. Právě z poloviny zaplněná valenční vrstva je stabilnější. Pokud ionty  $\text{Gd}^{3+}$  zachytí elektron, tato elektronová konfigurace se změní a stabilita se sníží. Při přenesení zachycených elektronů na naadsorbované molekuly se ionty dopantu zpět vrátí do stabilnějšího stavu (Choi et al., 1994).

Dopování některými kovy v různých koncentracích však vede k vytváření strukturních defektů a následnému nárůstu rekombinací (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). Podle Di Paola et al. (2002) je to způsobeno redoxními procesy dopantu na rozhraní fází.

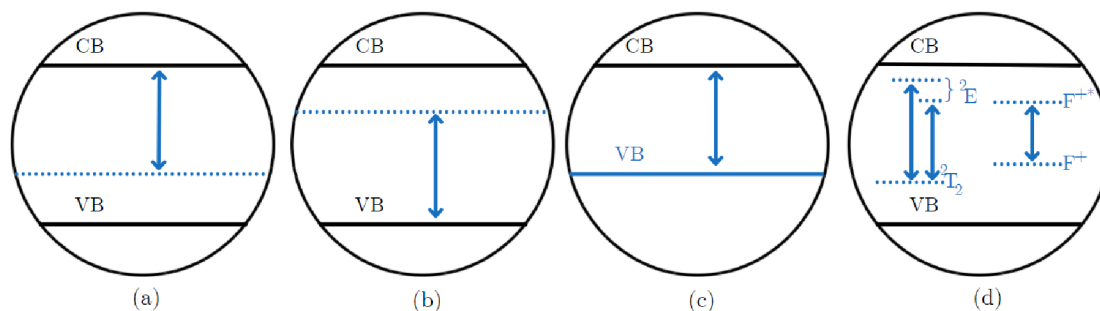
### Dopování nekovy

Dopováním nekovy může vzniknout nová izolovaná energetická hladina nad valenční vrstvou polovodiče (obr. 2.7b). Dále dopant může nahradit kyslík v krystalové mřížce nebo vytvořit další oxid. Konkrétní mechanismus dopování ovlivňuje typ polovodiče a průměr částic nekovu (Guo et al., 2015).

Zcela jiný pohled na dopování nabízí Serpone (2006). Tvrdí, že vyšší účinnost není spojena se vznikem nové energetické hladiny, nýbrž s kyslíkovými vakancemi a tvorbou barevných center, která je podpořena dopováním (obr. 2.7d). Barevná centra neboli F-centra jsou typem krystalografické vady, kdy je aniontová vakance v krystalové mřížce obsazena jedním nebo více nepárovými elektrony, které mají v prázdném místě tendenci absorbovat viditelné záření. Ke zúžení zakázaného pásu je potřeba velmi výrazné dopování, které by vedlo ke vzniku fotokatalyzátoru s odlišnými chemickými vlastnostmi a zcela jinou strukturou zakázaného pásu. Zároveň tato teorie vysvětluje rozdílné působení dopantů na fotokatalytickou

účinnost různých krystalických struktur téže sloučeniny, neboť závisí nejen na koncentraci a povaze dopantů, ale i na krystalické struktuře fotokatalyzátoru.

Podle Umebayashiho et al. (2003) nemusí docházet při dopování ke zužování zakázaného pásu vytvořením nové energetické hladiny, nýbrž rozšiřováním valenční vrstvy fotokatalyzátoru (obráz. 2.7c).



Obrázek 2.7: Ovlivňování šíře zakázaného pásu polovodiče působením dopantů. (a) Izolovaná energetická hladina nad valenční vrstvou; (b) izolovaná energetická hladina pod vodivostní vrstvou; (c) rozšíření valenční vrstvy fotokatalyzátoru; (d) vznik barevných center. Převzato a upraveno (Serpone, 2006).

### 2.4.3 Heteropřechody

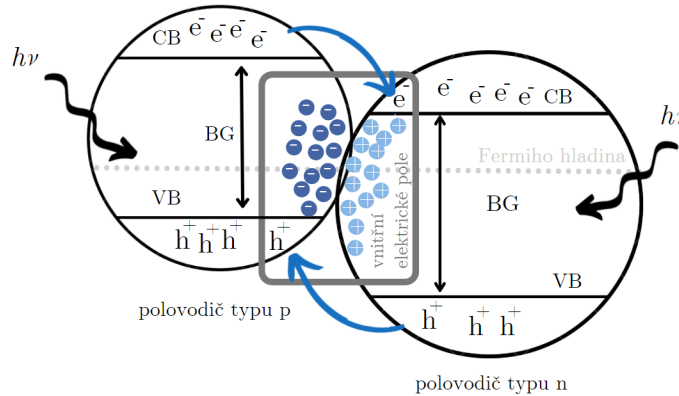
Vedle dopování kovy či nekovy je možné použít fotokatalyzátor složený z vícero polovodičů, díky čemuž je dosaženo efektivnějšího mezifázového přenosu, lepší separace náboje a delší životnosti elektron-děrového páru. Zvyšování fotokatalytické účinnosti je zpravidla zapříčiněno vznikem heteropřechodu mezi polovodiči. Dále jsou popsány některé z nich.

Výjimečných vlastností dosahují fotokatalyzátory s heteropřechody, ve kterých vystupují prvky vzácných zemin. Cerrato et al. (2018) zkoumal vlastnosti smíšeného polovodiče ZnO/CeO<sub>2</sub>. Velmi vysoká fotokatalytická účinnost byla pozorována i při ozařování viditelným světlem s vlnovou délkou vyšší než 420 nm. Ačkoli mechanismus není zcela vysvětlen, vysoká účinnost pravděpodobně souvisí s vysokou mobilitou fotogenerovaných děr, která je způsobena velmi blízkou polohou zakázaných pásů obou polovodičů, a redoxními procesy odehrávajícími se na rozhraní.

Fotokatalytickou účinnost lze zvyšovat i dopováním dvojic polovodičů. Dopant v podobě prvku vzácných zemin vystupuje jako spojovací můstek pro přenos náboje mezi jednotlivými polovodiči, čímž zvyšuje separaci náboje (Yini Li & Wang, 2022).

### Heteropřechod typu p–n

Spojením polovodiče typu p a polovodiče typu n vzniká heteropřechod p–n. Zejména před ozářením v blízkosti rozhraní polovodičů difundují elektrony z polovodiče typu p do polovodičů typu n. Oproti tomu fotogenerované díry difundují za stejných podmínek opačným směrem. Difuze probíhá, dokud Fermiho hladiny obou polovodičů nedosáhnou rovnováhy. Fermiho hladina je hypotetická energetická hladina, která bude zaplněna  $e^-$  s 50% pravděpodobností. Na polovodiči typu n a p se tvoří oblasti kladného resp. záporného náboje. Při vystavení záření s vhodnou vlnovou délkou se v polovodičích generují páry elektron-díra, které se působením vnitřního elektrického pole rychle přesouvají, jak je znázorněno na obrázku (2.8). Fermiho hladina polovodiče typu n je blízká jeho vodivostní vrstvě, zatímco u polovodiče typu p je blíže valenční vrstvě. Separace náboje je tedy zvýšena nejen působením vnitřního elektrického pole, ale i vyrovnáním Fermiho hladiny (Wang et al., 2022).



Obrázek 2.8: Podvojně polovodiče s heteropřechodem typu p–n.

### Heteropřechod typu n–n

Vytvoření heteropřechodu typu n–n vzniká při styku dvou polovodičů typu n. Zpravidla pouze jeden z polovodičů absorbuje viditelné záření a následně excituje elektron, zatímco druhý se díky vhodné poloze zakázaného pásu účastní tvorby radikálů. Mechanismus vzájemného ovlivňování se liší v závislosti na vztahu mezi energiemi vodivostních a valenčních vrstev polovodičů. Obecně mohou nastat dvě situace:

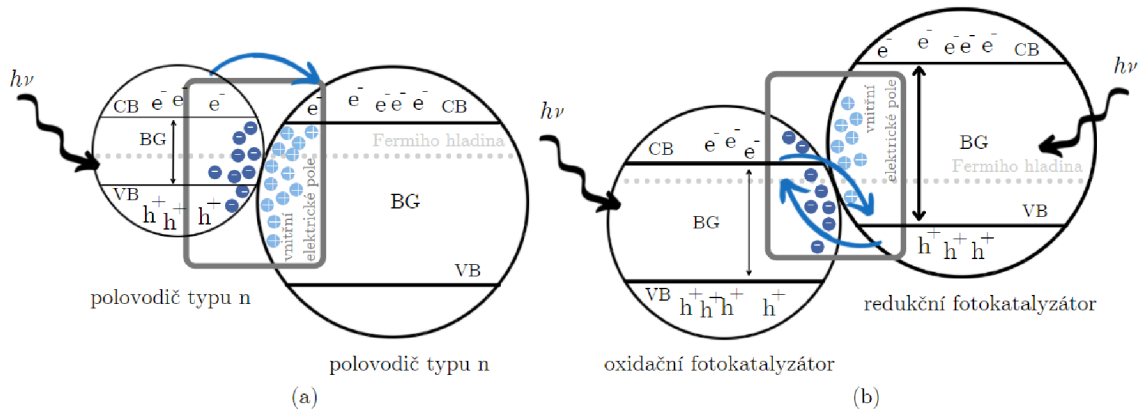
1. energie  $VB_1$  je nižší než energie  $VB_2$  a zároveň energie  $CB_1$  je nižší než  $CB_2$ ;
2. energie  $VB_1$  je nižší než energie  $VB_2$  a zároveň energie  $CB_1$  je vyšší než  $CB_2$ ;

kde indexy označují jednotlivé polovodiče. U první situace dochází k rekombinaci  $e_1^-$  a  $h_2^+$  a větší separaci  $h_1^+$  a  $e_2^-$  (Xu et al., 2015). Druhou situaci popisuje

obr. (2.9a). Při ozařování viditelným zářením jeden z polovodičů generuje páry elektron-díra. Díry mohou dále reagovat ve valenční vrstvě daného polovodiče, zatímco elektrony mohou migrovat do vodivostní vrstvy polovodiče druhého (Salmanzadeh Jamadi et al., 2022).

### Heteropřechod typu S

Fotokatalyzátory lze rozdělit na dvě skupiny podle jejich pásové struktury, na oxidační a redukční. U oxidačních fotokatalyzátorů obecně dominují reakce s fotogenerovanými děrami, zatímco u redukčních převládají reakce s elektrony. Heteropřechod typu S vzniká při styku oxidačního a redukčního fotokatalyzátoru. Stejně jako v prvním případě heteropřechodu typu n zůstanou dominantní elektrony redukčního a díry oxidačního fotokatalyzátoru separovány, jak popisuje obr. (2.9b). Méně významné fotogenerované nosiče se vzájemně rekombinují (Xu, 2020).



Obrázek 2.9: Podvojně polovodiče s (a) heteropřechodem typu n-n; (b) heteropřechodem typu S.



## 3 Příprava dopovaných nanočástic ZnO a hodnocení fotokatalytické účinnosti

### 3.1 Příprava nanočástic ZnO dopovaných prvky vzácných kovů

Metody přípravy lze kategorizovat podle postupu. První skupinou jsou postupy chemické, např. precipitace z roztoků, hydrotermální metoda, sol-gel metoda, spalovací metoda a sprejová pyrolýza. Druhou skupinou jsou metody fyzikální, např. fyzikální depozice, a třetí skupinu tvoří postupy biologické využívající biologická činidla a mikroorganismy, např. bakterie, houby a rostlinné extrakty (Hinge & Pandit, 2017). Dále jsou popsány některé z nich.

#### Precipitace z roztoků

Precipitace neboli srážení z roztoků vychází z dobře rozpustných sloučenin zinku, např.  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn(NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , a kovu vzácných zemin, např.  $\text{RE(NO}_3)_3$  (z angl. *rare earth elements*), do kterých se za stálého míchání přidává po kapkách vhodné činidlo, např.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Při tomto ději dochází k vysrážení málo rozpustných částic dopovaného oxidu zinečnatého – RE-ZnO. Výsledné tvary a velikosti částic jsou ovlivňovány různými faktory jako je pH, teplota, prekurzory, sonifikace, mikrovlnné záření či použití surfaktantu (Girish Kumar & Kavitha, 2021). Dále je popsán vliv sonifikace a mikrovlnného záření.

Sonifikace podporuje Ostwaldovo zrání, během kterého se částice usazují do větších shluků. Výsledné shluky připomínají květy leknínu či chryzantémy v závislosti na době sonifikace. Pokud k sonifikaci nedochází, majoritně vzniká  $\text{Zn(OH)}_2$ , který je následným žháním převeden na ZnO. Již po 15 minutách sonifikace je však dominantním produktem z více než 90 % ZnO (Carp et al., 2017).

Stejně jako v případě sonifikace jsou hlavními výhodami mikrovlnného záření nižší časová náročnost, mírné okolní podmínky či výborná kontrola a ovládání růstu

částic. Parametrem růstu částic je čas a výkon mikrovlnného zařízení. Vznikající částice připomínají šestiboké hranoly (Barreto et al., 2013).

Pestrost vznikajících nanostruktur podle výchozích podmínek ilustruje následující tabulka.

Tabulka 3.1: Vliv podmínek při precipitaci na morfologii nanočástic Ce-ZnO.

prekurzory: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$			
činidlo	specifické podmínky	morfologie částic	
$\text{NH}_4\text{OH}$	mikrovlnné záření	nanokvěty	(Saad et al., 2020)
$\text{NaOH}$	zahřívání	nanotyčinky	(Wang et al., 2017)
$\text{NH}_4\text{OH}$	sonifikace	nanojehly	(Yayapao et al., 2013)

### Metoda sol-gel

Metoda sol-gel patří mezi nejjednodušší možnosti přípravy dopovaných nanočástic ZnO. Meziproduktem syntézy je sol, který může vznikat z různých prekurzorů. Jednou z možností je reakce octanu zinečnatého s dusičnanem prvku vzácných zemin. Roztok je intenzivně míchán, zahříván a po kompletním rozpuštění je do roztoku přidán hydroxid sodný. Roztok se nechá hydrolyzovat a vzniklý gel je po oddělení kalcinován (Alam et al., 2018).

Nevýhodou je náročné a pouze částečné ovlivňování růstu částic, které lze řídit intenzitou míchání (Khan et al., 2016).

### Hydrotermální metoda

Vodné roztoky sloučenin zinku a prvku vzácných zemin reagují s alkalickým hydroxidem, přičemž jsou vystaveny vysokému tlaku a teplotě. Celá reakce zpravidla probíhá v autoklávu. Jako prekurzory jsou použity dobře rozpustné sloučeniny nebo oxidy, které se rozpouštějí za vysokého tlaku. Oxidy zinku a prvků vzácných zemin se využívají zejména vzhledem k ekonomickému hledisku a k eliminaci interference cizích aniontů (Shahmoradi et al., 2018). Morfologie vznikajících nanočástic je ovlivňována teplotou, tlakem, pH a časem probíhající reakce.

V případě použití organických roztoků se jedná o syntézu solvotermální. Průběh reakce a výslednou morfologii produktů lze ovlivňovat typem rozpouštědla a stejnými mechanismy jako v případě syntézy hydrotermální. Vliv různých rozpouštědel je popsán v literatuře (Xu et al., 2009).

### Spalovací metoda

Syntéza je založena na rychlém zahřátí prekurzoru oxidačního činidla a vhodného paliva. Často se jako palivo používá glycin nebo kyselina citronová, jejichž vznícením nedochází k uvolňování toxických plynů. Zároveň nereagují bouřlivě a jsou poměrně levné. Jako oxidační činidlo se používá směs  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ , která zároveň slouží jako zdroj kovů. Při přípravě RE-ZnO je vhodné v prvním kroku smísit palivo se směsí dusičnanů, která je kvůli přítomnosti  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  hygroskopická. Zabrání se tak pohlcení vzdušné vlhkosti a vzniku kašovitě hmoty. Plynovým hořákem může být zahájena spalovací reakce vzniklého prekurzoru, během které se uvolňuje velký objem plynů za vzniku sypkého produktu. Vlastnosti produktu ovlivňuje množství a typ použitého paliva (Ahmad et al., 2012).

### Solární syntéza pomocí biologického extraktu

Metoda je zástupcem ekologičtějších a udržitelnějších metod, která kombinuje fotochemické a biologické přípravy. Morfologii ovlivňují především vybrané biologické extrakty. Nanočástice ZnO byly již dříve syntetizovány s pomerančovým džusem, limetkovou šťávou, výtažkem z aloe vera, koriandrem, palmovým olejem či zázvorem.

Organická zinečnatá sůl spolu s organickou solí prvku vzácných zemin je rozpuštěna v daném extraktu a promíchána. Směs je vystavena slunečnímu záření po dobu 2 hodin, kdy dozrávají jádra částic. Produkt je centrifugován, propláchnut destilovanou vodou a kalcinován za vzniku finálního produktu RE-ZnO (Hinge & Pandit, 2017).

## 3.2 Hodnocení fotokatalytické účinnosti

### 3.2.1 Kinetika

Jak již bylo výše popsáno, rychlost fotokatalytické reakce, a tedy i účinnost fotokatalyzátoru, je závislá na světelném toku, který je charakterizován světelným výkonem záření, absorpcí a kvantovou účinností. Tyto faktory však závisí na mnoha proměnných a neexistuje komplexní způsob stanovení rychlosti reakce. Ve všech případech se pracuje s modely, ve kterých se nějaká proměnná zanedbává.

Heterogenní katalýzu lze popsat dvěma modely, které vyjadřují krajní možnosti mechanismu. U prvního modelu je děj řízený pouze adsorpcí molekul na povrch. Předpokládá se, že povrchové reakce a desorpce jsou děje velmi rychlé, a proto

je koncentrace naadsorbovaných molekul zanedbatelná. Druhý model popisuje děj řízený pouze reakcemi na povrchu, neboť je koncentrace naadsorbovaných molekul v průběhu reakce v konstantním rovnovážném stavu. Obě krajní reakce lze formálně popsat kinetickou rovnicí prvního řádu, pro jejíž použití nejsou splněny výchozí podmínky, neboť se nejedná o monomolekulární reakci. Mezi další možnosti stanovení kinetiky patří Langmuir–Hinshelwoodův mechanismus, který navíc zahrnuje v podobě konstant limitující rychlost reakcí na povrchu, dobu ozařování, rovnovážnou konstantu adsorpce a koncentraci substrátu v objemu (Ohtani, 2008). Nezahrnuje však velikost částic, rychlost rekombinací, krystalinitu, povrchové defekty a další.

Objektivní stanovení fotokatalytické účinnosti je v dnešní době nemožné, a proto je nutné vyhodnocovat efektivitu na základě empirických dat vztažených k modelovým reakcím (Pichat, 2013).

### 3.2.2 Standardní modelové reakce

Pro vzájemné porovnávání kvality fotokatalyzátorů je nutné definovat jednotné testování. V dnešní době zajišťuje jeho vývoj a vydávání norem Mezinárodní organizace pro normalizaci (z angl. *International Organization for Standardization*) sídlící v Ženevě. Jedná se o nevládní, nezávislou organizaci se 167 členy včetně České republiky.

Standardní ISO normy (z řec. *isos* znamenající stejný)<sup>1</sup> nejsou běžně dostupné zdarma. Aktuálně je vydáno více jak 40 standardů pro testování fotokatalytické účinnosti. Dále jsou popsány některé z nich.

#### **ISO 10678:2010 Stanovení fotokatalytické aktivity povrchů ve vodném roztoku degradací methylenové modři**

Sklíčko čtvercového tvaru o ploše 10 cm<sup>2</sup> s nanosenou vrstvou vzorku se ozáří UVA zářením (tj. zářením o vlnové délce od 315 do 400 nm) o intenzitě 1 mW/cm<sup>2</sup> po dobu alespoň 24 hodin. Ke vzorku se upevní válec o průměru 3 až 4,7 cm se 35 ml methylenové modři o koncentraci 2·10<sup>-5</sup> mol/l. Po dobu 12 hodin se ponechá set ve tmě. Pokud koncentrace methylenové modři neklesne více jak na polovinu, přidá se dalších 35 ml totožného roztoku a válec se zakryje průhlednou skleněnou deskou. Systém je ozařován stejným zářením jako samotný vzorek na začátku měření a každých 20 minut míchán. Reakční teplota by měla být v rozmezí 21 až 25 °C.

<sup>1</sup>Dostupné z: <https://www.iso.org/about-us.html>, [cit. 2022-03-16].

Změna absorbance methylenové modři v závislosti na čase ozařování se zaznamenává spektrofotometricky po dobu 3 hodin (ISO, 2010).

### **ISO 10676:2010 Testovací metoda pro stanovení účinnosti čištění vody polovodičovými fotokatalyzátory měřením schopnosti tvorby aktivního kyslíku**

Vzorek je nejdříve vystaven UVA záření o intenzitě  $2 \text{ mW/cm}^2$  po dobu alespoň 5 hodin. Testování probíhá ve fotoreaktoru, kde je tenká vrstva vzorku o ploše  $10 \text{ cm}^2$  ozařována UVA zářením o intenzitě  $1 \text{ mW/cm}^2$ . Ve vzdálenosti 5 mm nad vzorkem se nachází hladina cirkulující vody, ve které je peristaltickou pumpou rovnoměrně rozptylován roztok dimethylsulfoxidu, jehož koncentrace je monitorována pomocí plynové chromatografie po dobu 5 hodin ozařování.

Dimethylsulfoxid reaguje rychle s  $\cdot\text{OH}$  radikály, které jej v několika krocích zoxidují na kyselinu sírovou (Mills, 2012).

### **ISO 20814:2019 Nanotechnologie – Testování fotokatalytické aktivity nanočástic oxidací NADH**

Norma definuje metodu testování fotokatalytické aktivity nanočástic suspendovaných ve vodě při vystavení UV záření. Účinnost je definována rychlostí fotooxidace NADH v přítomné suspenzi, kterou lze stanovit spektrofotometrickým pozorováním poklesu intenzity fluorescence NADH před ozářením a po něm.

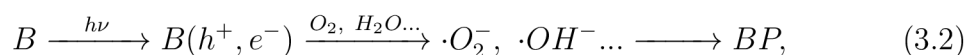
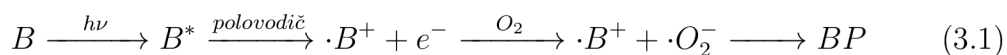
V prvním kroku je připraveno 50 ml suspenze nanočástic ve fosfátovém pufru ( $c = 5 \text{ mmol/l}$ ) o takové koncentraci  $C_0$ , aby nejvyšší absorbance suspenze ležela v rozmezí od 300 do 800 nm. Z této suspenze je připravena ředící řada. Z pracovního roztoku NADH je pipetováno  $100 \mu\text{l}$  do 54 jamek dané mikrotitrační destičky. Do 6 jamek je přidáno  $100 \mu\text{l}$  nanočásticové suspenze o koncentraci  $C_0$ . Krok je opakován pro každou koncentraci ředící řady a do posledních 6 jamek je pipetován fosfátový pufr o objemu  $100 \mu\text{l}$  a koncentraci  $5 \text{ mmol/l}$ . Mikrotitrační destička se umístí do UV transiluminátoru, kde je zapnuta po dobu 1 minuty lampa s vlnovou délkou záření  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Poté je změřena a zaznamenána fluorescence jednotlivých jamek. Intenzita je měřena při excitační vlnové délce  $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$  a emisní vlnové délce  $\lambda_{ems} = 460 \text{ nm}$ . Ozařování a měření se opakuje, dokud intenzita fluorescence čistého pufru neklesne pod 50 % (ISO, 2019).

### 3.2.3 Rozklad modelových inkoustů

Fotokatalytickou účinnost lze stanovit také jednodušeji pomocí barevné změny indikátorového inkoustu v závislosti na době vystavení UV záření dané vlnové délky. Této metodě se hojně věnuje Andrew Mills s kolegy a staví ji do opozice k ISO normám, které jsou zaměřené zejména na testování vysoce aktivních fotokatalyzátorů v tenkých vrstvách, náročné na analytický a technologický aparát, časově zdlouhavé a odborně náročné (Mills et al., 2014a).

Testování se zabývá buď redukčními procesy, kdy je fotokatalytická účinnost připisována reakcím fotogenerovaných elektronů a následným dějům, nebo oxidačními procesy vedoucími od fotogenerovaných děr zpravidla k celkovému rozkladu barviva.

Inkousty musí být fotosenzitivně a fotolyticky stabilní, aby nedocházelo k samovolné změně barviva působením daného záření. Fotosenzitivita barviva zahrnuje chemický děj, kdy je látka působením záření s vhodnou vlnovou délkou excitována do vyššího energetického stavu. V tomto stavu je elektron schopen přeskočit do vodivostní vrstvy polovodiče, kde reaguje za vzniku radikálů (rovnice 3.1). Fotolyticky aktivní látky při ozáření vhodnou vlnovou délkou nepotřebují ke vzniku fotogenerovaného páru přítomný fotokatalyzátor (Lee et al., 2018). Působením záření dochází k vybuzení elektronu do vodivostní vrstvy barviva a následné tvorbě radikálů podle rovnice (3.2).



kde B je barvivo, B\* je barvivo v excitovaném stavu, B(h<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>) je barvivo v excitovaném stavu, kdy je e<sup>-</sup> vybuzen do vodivostní vrstvy barviva, e<sup>-</sup> je elektron ve vodivostní vrstvě polovodiče, BP jsou bezbarvé produkty.

Obecně se inkousty používané pro redukční fotokatalýzu skládají ze složky vystupující jako donor elektronů, např. glycerolu, barviva, jehož oxidovaná forma se liší barvou od redukované, a vodného roztoku polymerů, např. polyvinylalkoholu či hydroxyethylcelulózy. Donorové elektrony se rychle rekombinují s fotogenerovanými děrami, čímž umožňují fotogenerovaným elektronům redukovat barvivo za současné změny barvy (Mills & McGrady, 2008; Mills & Wells, 2015a).

Změnu barvy inkoustu v přítomnosti fotokatalyticky aktivních látek lze vyhodnotit digitální analýzou obrazu, která je výrazně levnější a méně náročnější než

měření pomocí spektrofotometrie, přičemž výsledky obou metod spolu silně korelují (Mills et al., 2014b). Během ozařování jsou pořizovány snímky inkoustu v daných časech. V případě pořizování snímků mobilním telefonem je vhodné využít aplikaci eliminující automatickou úpravu fotografií (např. Color Meter). Ze snímků je vygenerován RGB kód pozorovaného vzorku definující daný barevný odstín. Možná změna světelných podmínek je kompenzována normalizací dat pro konkrétní barevnou složku. Obvykle je vyhodnocována barevná složka, jejíž zastoupení v barvě vzorku během ozařování narůstá. U inkoustů na bázi resazurinu, methylenové modři a Basic Blue 66 je vyhodnocována normalizovaná červená složka  $R_t$  podle rovnice (3.3), pro Acid Violet 7 je vhodné pozorovat složku zelenou (Mills et al., 2014a).

$$R_t = \frac{RGB_{r,t}}{RGB_{r,t} + RGB_{g,t} + RGB_{b,t}}, \quad (3.3)$$

kde  $RGB_r$ ,  $RGB_g$  a  $RGB_b$ , je červená, zelená resp. modrá složka RGB kódu a  $t$  je čas pořízení snímku od počátku ozařování. Hodnoty jsou vyneseny do grafu v závislosti na době ozařování.

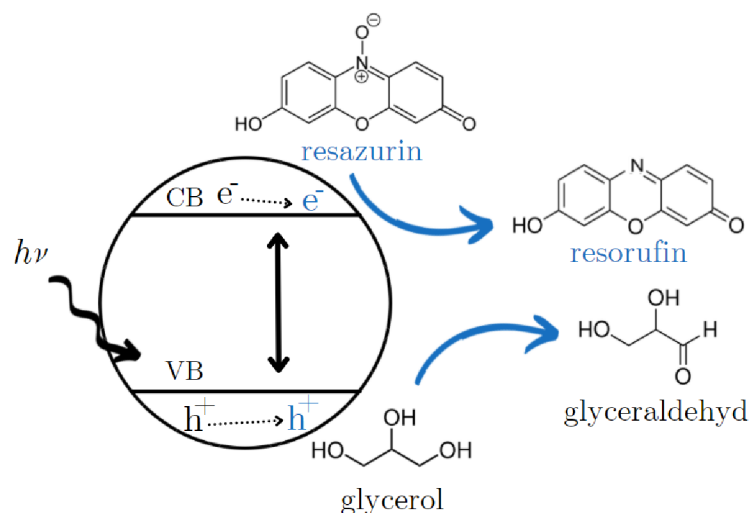
### Resazurin

Modelový inkoust na bázi resazurinu obsahuje modré barvivo a glycerol, který slouží jako donor elektronů a omezuje rekombinační reakce. Fotogenerované díry oxidují glycerol na glyceraldehyd nebo jiné oxidační produkty, zatímco excitované elektrony nevratně redukují barvivo inkoustu na bázi resazurinu do formy resorufinu. Redukce je doprovázena barevnou změnou z modrého do růžového odstínu (Mills & Wells, 2015b). Princip je znázorněn na obrázku (3.1).

Pro tenké, neporézní vrstvy fotokatalyzátoru (např. fotokatalytické sklo, barvy, obklady a markýzy) pod UV zářením je metoda testování pomocí barviva na bázi resazurinu zařazena mezi standardní ISO normy (ISO 21066:2018) pro kvantitativní a semikvalitativní analýzu. Pomocí této normy však není možné testovat samočisticí účinky fotokatalyzátoru, čištění vody, čištění vzduchu či fotokatalytickou aktivitu pod viditelným zářením.

### Methylenová modř

Methylenová modř – MB (z angl. *methylene blue*) oproti inkoustu na bázi resazurinu absorbuje i záření o vyšší vlnové délce. Naopak příliš neabsorbuje v oblasti UVA záření, kde je relativně fotochemicky stabilní. Proto se často používá pro standardní testování účinnosti působením UV záření.



Obrázek 3.1: Princip fotokatalytické reakce s resazurinem.

Jedná se o kationaktivní thiazinové barvivo modré barvy v oxidované formě. K jeho odbarvení může dojít během oxidace vedoucí k mineralizaci barviva podle rovnice (3.4). Oxidace probíhá za aerobních podmínek zpravidla v neutrálním či alkalickém prostředí. Dále může být odbarvování způsobeno redukcí, která vede ke vzniku leuko formy methylenové modři – LMB. Redukce probíhá naopak za anaerobních podmínek podle rovnice (3.5). Výhodou redukční fotokatalýzy je eliminace fotochemických dějů barviva (Mills & McFarlane, 2007). V zásaditém prostředí může být leuko forma reoxidována rozpuštěným kyslíkem a inkoust může být použit opakovaně (Zita et al., 2009).

Pro testování fotokatalytické účinnosti je nutné zajistit správné výchozí podmínky a jednoznačný průběh reakce. V případě redukční fotokatalýzy se k MB, stejně jako v případě inkoustu na bázi resazurinu, přidává nejčastěji jako donor elektronů glycerol (Lee et al., 2018).



### 2,6-dichlorindofenol

2,6-dichlorindofenol je redoxní barvivo modré barvy, které se redukcí přes růžový odstín odbarvuje za vzniku leuko formy. Mechanismus reakce je totožný se změnou barvy inkoustu na bázi resazurinu. Na rozdíl od něj a od MB není odbarvování ovlivňováno hladinou přítomného kyslíku a vzdušné vlhkosti (Mills et al., 2008).



## 4 Experimentální část

Byly použity chemikálie: hexahydrát dusičnanu ceritého (Veb Jenaphran), hexahydrát dusičnanu lanthanitého (Lachema), bezvodý dusičnan yttritý 99,9% (Johnson Matthey), dusičnan neodymitý<sup>1</sup>, hexahydrát dusičnanu zinečnatého 98% (Lachema), hydroxid sodný, methylenová modř.

Koncentrace roztoků dusičnanů yttritého a neodymitého byly stanoveny Ing. Jaroslavem Grofem na přístroji Agilent AA 280FS. Během přípravy fotokatalyticky aktivních nanočástic byl používán multimetr WTW 340i, ultrazvukový homogenizátor Bandelin Sonopuls HD 3100 a centrifuga Eppendorf 5702R. Snímky nanočástic a jejich EDX analýzu provedl Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D., na přístroji UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus. Spektrofotometrické měření bylo provedeno Ing. Michaelou Petržílkovou pomocí spektrofotometru T60 (UV-VIS) se softwarem UVWin Touch od společnosti PG instruments.

### 4.1 Příprava částic

Nanočástice oxidu zinečnatého dopované prvky vzácných zemin byly připraveny srážením a následnou sonifikací. Výchozí podmínky precipitace a sonifikace vycházely z dostupné literatury (Carp et al., 2017) a byly upraveny podmínkám dané laboratoře a přístrojů.

Nejdříve byly připraveny zásobní roztoky dusičnanů o dané koncentraci  $c(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0,2 \text{ mol/l}$  a  $c(\text{RE}(\text{NO}_3)_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ , kde RE = La, Ce, Nd resp. Y. Dusičnan zinečnatý je hygroskopický, a proto byla přesná koncentrace roztoku stanovena chelatometricky. Zinečnatá sůl se v prostředí amoniakálního tlumivého pufru o pH = 10 (Schwarzenbachův pufr, směs  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a vodného roztoku  $\text{NH}_3$ ) titrovala roztokem chelatonu III o koncentraci  $c = 0,1 \text{ mol/l}$  za přítomnosti eriochromové

---

<sup>1</sup>Dusičnan neodymitý byl připraven Mgr. Matějem Chválou v rámci jeho bakalářské práce. CHVÁLA, Matěj, 2018. Příprava a vlastnosti dusičnanů a hydroxidů prvků vzácných zemin [online]. Liberec. Bakalářská práce. Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/60711>

černi T jako indikátoru. V případě dusičnanu lanthanitého a ceritého byly přesné koncentrace roztoků vypočteny z navážek a známé molární hmotnosti. Koncentrace roztoků dusičnanů yttritího, který byl velmi vlhký, a neodymitého byly stanoveny atomovou emisní spektroskopií při vlnové délce 407,7 nm resp. 660,8 nm v plamenu  $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ . Standardy pro kalibraci byly vytvořeny z oxidů daných kovů. Skutečné molární koncentrace zásobních roztoků jsou shrnuty v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1: Molární koncentrace zásobních roztoků.

koncentrace [mol/l]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$
teoretická	0,200	0,100	0,100	0,100	0,100
skutečná	0,198	0,102	0,121	0,119	0,116

Do 13 kádinek bylo pipetováno po 20 ml zásobního roztoku  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Dále byly do jednotlivých kádinek pipetovány objemy zásobních roztoků dusičnanů prvků vzácných zemin odpovídající stanoveným molárním poměrům vzácného kovu a oxidu zinečnatého (tab. 4.2). Jednalo se o poměry 1 : 4, 1 : 10 a 1 : 100. Poslední kádinka obsahovala pouze roztok  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

Tabulka 4.2: Pipetované objemy zásobních roztoků  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ .

molární poměr RE : ZnO	pipetované objemy zásobních roztoků [ml]			
	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$
1 : 4	10	8	8	8
1 : 10	4	3	3	3
1 : 100	0,385	0,33	0,335	0,34

Za stálého míchání byl po kapkách přidáván do vzniklých roztoků hydroxid sodný, dokud pH roztoku měřené pomocí pH metru nedosáhlo 10. Suspenze s vysráženými částicemi byla sonifikována 15 minut v ultrazvuku při 80 W, přičemž se samovolně zahřívala přibližně na 80 °C. Dále byla suspenze odstředována 15 minut při 4 400 otáčkách za sekundu. Sraženina byla promyta destilovanou vodou a při stejných otáčkách se odstředovala dalších 10 minut. V případě vzorků dopovaných Ce, Nd, Y a nedopovaného ZnO bylo promytí provedeno dvakrát za účelem snížení množství nečistot ve výsledném produktu. Vzorek byl umístěn na 12 h do sušárny na 60 °C a poté se 3 h žíhal v peci při 300 °C.

## 4.2 Hodnocení fotokatalytické aktivity

### 4.2.1 Kvalitativní analýza

Na sklíčko byla nanесena tenká vrstva inkoustu na bázi resazurinu, na kterou bylo okamžitě přidáno malé množství fotokatalyzátoru, aby nedošlo k zaschnutí inkoustu. Takto byly na každé sklíčko připraveny vzorky ZnO dopovaného jedním vzácným kovem o různých koncentracích a vzorek nedopovaného ZnO.

Sklíčka se vzorky byla vystavena UV záření po dobu 1 hodiny. Zdrojem záření byla UV lampa na gelové nehty o výkonu 36 W. Pomocí mobilního telefonu byly pořizovány snímky v časech 0, 5, 15, 30, 45 a 60 minut od počátku ozařování. Barevný přechod byl zaznamenáván pomocí aplikace Color Meter.

### 4.2.2 Spektrofotometrické stanovení

Na analytických vahách bylo naváženo stejné množství ( $m = 0,184$  g) nedopovaného ZnO a ZnO dopovaného Ce, Nd resp. Y v nejnižších připravených molárních poměrech, které byly vybrány na základě dalších analýz. Navážky se rozpustily ve 25ml roztocích methylenové modři o koncentraci  $c = 10 \mu\text{mol/l}$ . Částice byly dispergovány v roztoku pomocí homogenizátoru.

Vzorky byly umístěny na 24 hodin do tmy a v prvních 4 hodinách byla v hodinovém intervalu měřena jejich absorbance. Do kyvet, které se umísťovaly do spektrofotometru, byly pipetovány 3 ml jednotlivých roztoků. Bylo změřeno absorpční spektrum v intervalu vlnových délek od 600 do 700 nm a absorbance při vlnové délce  $\lambda = 664$  nm. Po každém měření byl objem kyvet vrácen zpět do roztoku a vzorky byly zamíchány. Po 4 hodinách přestaly být vzorky míchány a nechaly se naopak co nejvíce usadit.

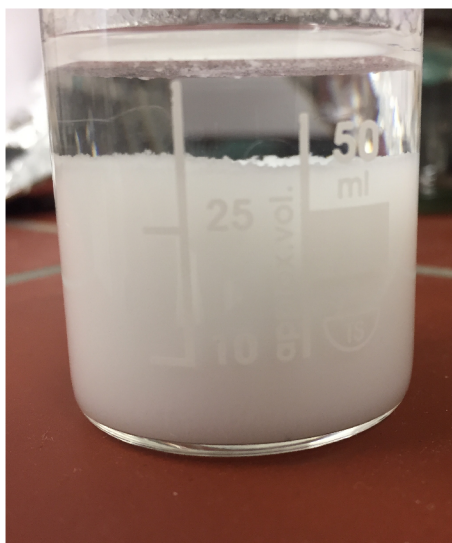
Vzorky se na 22 hodin umístily do ozařovacího UV boxu s intenzitou záření  $0,8 \text{ mW/cm}^2$ . Po 50, 100, 150, 200 minutách a na konci osvitů byla stanovena absorbance roztoků nad fotokatalyzátorem při stejných vlnových délkách jako v případě měření absorbance vzorků ponechaných ve tmě.

Roztoky se po měření nechaly několik dnů vystavené přirozenému dennímu světlu na okenním parapetu.

## 5 Výsledky a diskuze

### 5.1 Příprava

Po přidání NaOH byly vysrážené částice v roztoku sonifikovány. Čas sonifikace (15 min) byl maximální doporučenou dobou trvání sonifikace dostupného ultrazvuku a zároveň minimální dobou sonifikace vedoucí k částicím ZnO ve tvaru květu (Carp et al., 2017), které vykazují vysokou fotokatalytickou účinnost. Sonifikací se roztok nad sraženinou vyčeřil. Vysrážené částice zaujímaly v roztoku velký objem, jak je možné pozorovat na obrázku (5.1), na kterém je zachycen po sonifikaci vzorek Ce-ZnO v poměru 1 : 4.



Obrázek 5.1: Suspenze částic ZnO dopovaných Ce v poměru Ce : ZnO = 1 : 4 po sonifikaci.

## 5.2 Charakterizace částic

Ihned po sonifikaci a odstředění měly dopované částice ZnO ve všech případech jasně bílou barvu. Po 12 h v sušárně bylo pozorováno jemné fialové zbarvení u částic dopovaných neodymem a zelenožluté zbarvení u částic dopovaných cerem. Tato zbarvení odpovídají odstínům oxidů daných kovů a byla viditelná primárně u částic s nejvyšší koncentrací vzácného kovu (obr. 5.2).



Obrázek 5.2: Dopované částice ZnO v poměru 1 : 4. Zleva dopanty Ce, La, Nd a Y.

Vzhledem k možnému vzniku dalších oxidů (např.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) vedle dopovaného ZnO a neznámému poměru těchto potenciálních produktů nebylo možné stanovit procentuální výtěžky reakcí. Proto jsou v následující tabulce (5.1) uvedeny výsledné hmotnosti připravených vzorků. V případě nedopovaného ZnO byla výsledná hmotnost 0,26 g a výtěžek činil 80,5 %.

Tabulka 5.1: Výsledné hmotnosti částic ZnO dopovaných La, Ce, Nd resp. Y.

teoretický poměr RE : ZnO	hmotnost produktu [g]			
	La-ZnO	Ce-ZnO	Nd-ZnO	Y-ZnO
1 : 4	0,378	0,340	0,421	0,482
1 : 10	0,256	0,391	0,273	0,295
1 : 100	0,224	0,362	0,217	0,318

### EDX analýza

Pomocí EDX analýzy bylo ověřeno složení fotokatalyzátorů a poměr vzácného kovu k zinku resp. oxidu zinečnatému. Ve vzorcích dopovaných Ce, Nd resp. Y nebyly shledány žádné nečistoty. Lze se domnívat, že dvojí promývání suspenze bylo dostatečné. Naopak u vzorků dopovaných La, které byly promyty pouze jednou, bylo pozorováno velké množství nečistot. Nečistoty v podobě  $\text{Na}^+$  a  $\text{NO}_3^-$  mohou ovlivňovat fotokatalytickou účinnost (Dugandžić et al., 2017), a proto nebyly vzorky dopované La dále hodnoceny. V případě fotokatalyzátorů s nejvyšší

koncentrací vzácných kovů bylo molární zastoupení kyslíku výrazně vyšší oproti molárnímu zastoupení zinku. Jev by mohl být vysvětlen doprovodným vznikem oxidu vzácného kovu  $\text{RE}_2\text{O}_3$  vedle  $\text{ZnO}$ , který by také vysvětloval výše zmíněné zabarvení vzorků. Teoretické poměry molárního zastoupení vzácného kovu k oxidu zinečnatému a výsledky EDX analýzy jsou shrnuty v tabulce (tab. 5.2).

Tabulka 5.2: Poměry molárního zastoupení RE a  $\text{ZnO}$  podle analýzy EDX.

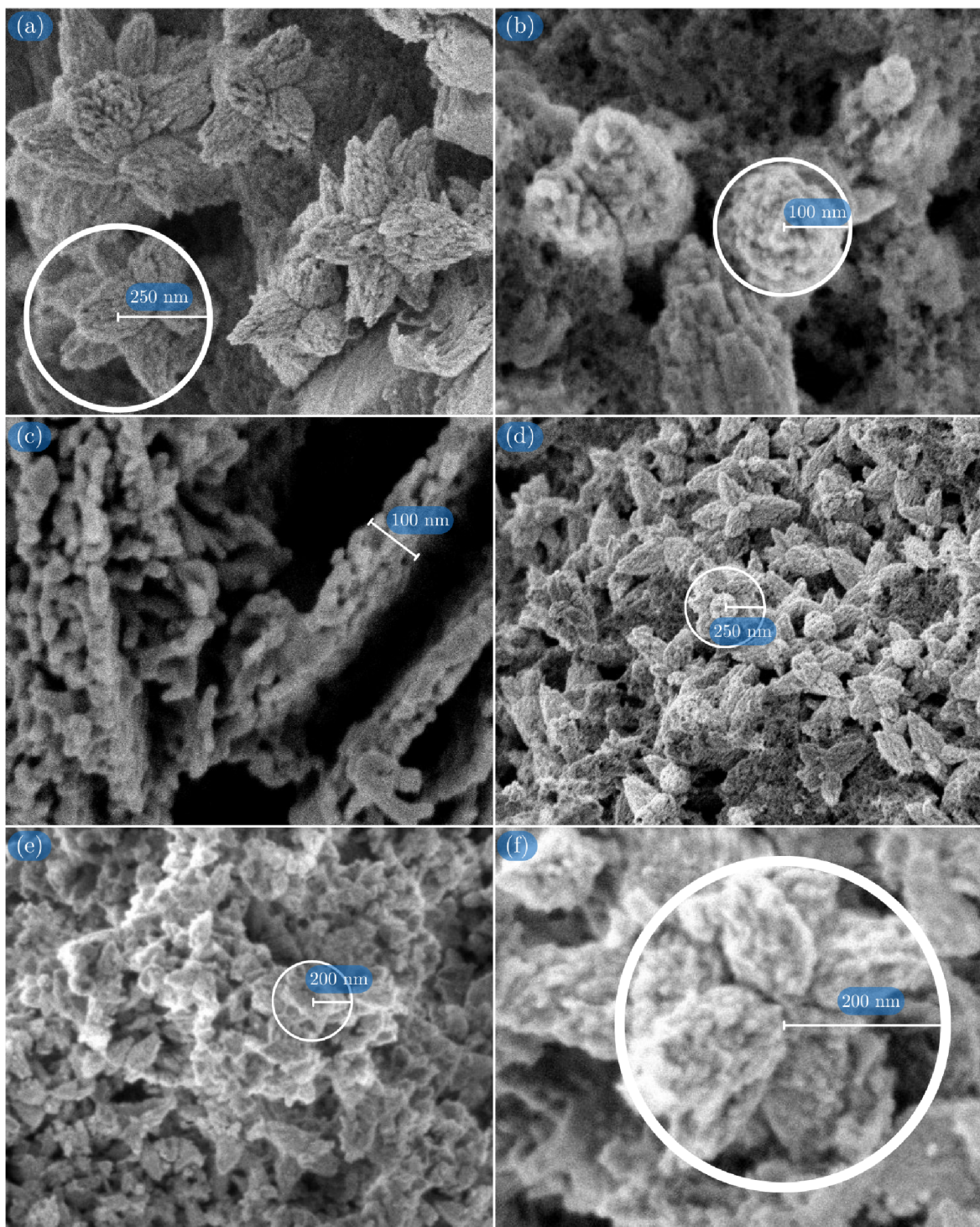
teoretický poměr RE : $\text{ZnO}$	La- $\text{ZnO}$	Ce- $\text{ZnO}$	Nd- $\text{ZnO}$	Y- $\text{ZnO}$
1 : 4	1 : 3,2	1 : 3,7	1 : 3,6	1 : 4,5
1 : 10	1 : 12,2	1 : 12,4	1 : 11,2	1 : 9,8
1 : 100	1 : 60,4	1 : 70,1	1 : 94,6	1 : 70,3

### Charakterizace SEM

U fotokatalyzátorů s nejnižším zastoupením vzácného kovu a u částic nedopovaného  $\text{ZnO}$  byla pozorována uniformní morfologie. Částice se shlukovaly do tvarů připomínajících lekníny. U částic s vyšším zastoupením RE se uniformita snižovala a zároveň docházelo k tvorbě jiných tvarů, např. čtyřbokých jehlanů či listů. Morfologie částic jednotlivých dopovaných vzorků je shrnuta v tabulce (5.3). Poloměr nanoleknínů se pohyboval od 200 do 300 nm, zatímco poloměr nanorůží a tloušťka listů byla rovna přibližně 100 nm (obr. 5.3).

Tabulka 5.3: Morfologie částic RE- $\text{ZnO}$ .

	La- $\text{ZnO}$	Ce- $\text{ZnO}$	Nd- $\text{ZnO}$	Y- $\text{ZnO}$
1 : 4	neuniformní	list	neuniformní	čtyřboký jehlan
1 : 10	růže	leknín	leknín	čtyřboký jehlan
1 : 100	leknín	leknín	leknín	leknín



Obrázek 5.3: Snímky SEM fotokatalyzátorů (a) 1 : 10 Nd-ZnO; (b) 1 : 10 La-ZnO; (c) 1 : 4 Ce-ZnO; (d) 1 : 10 Ce-ZnO; (e) 1 : 100 Y-ZnO; (f) ZnO.

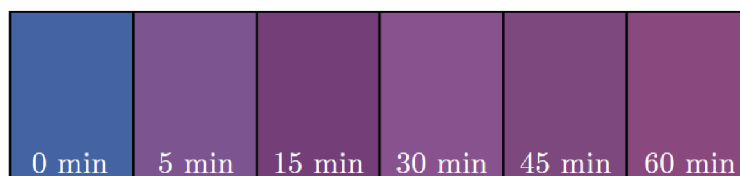
## 5.3 Testování fotokatalytické aktivity částic

### 5.3.1 Kvalitativní analýza

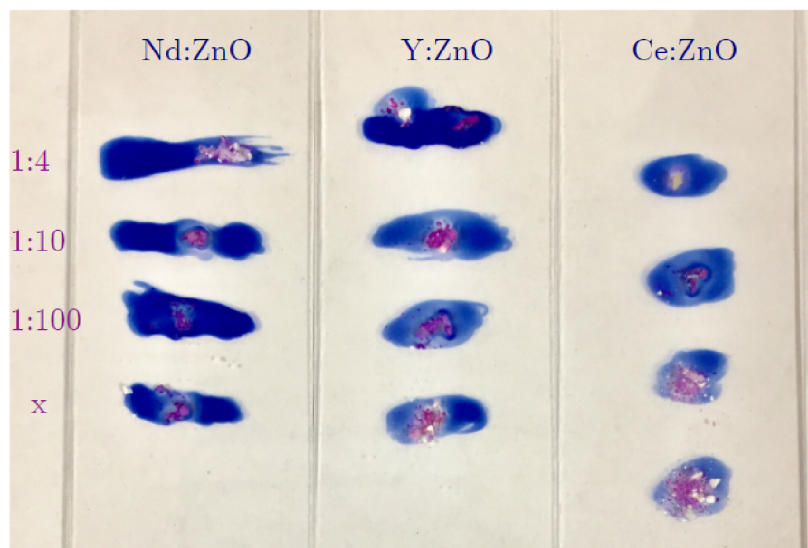
Fotokatalytická aktivita připravených nanočástic byla nejprve stanovena kvalitativně pomocí inkoustu na bázi resazurinu.

Nejvýraznější změny nastaly v prvních 5 minutách (obr. 5.4). Po 60 minutách byla velmi slabá změna zbarvení pozorována u nanočástic s vysokým molárním zastoupením vzácného kovu. Naopak výrazné zružovění bylo viditelné u nanočástic ZnO dopovaných yttriem a cerem v poměrech 1 : 10 a 1 : 100 (obr. 5.5). Množství inkoustu ani fotokatalyzátoru nebylo kvantifikované.

Cílem této analýzy bylo stanovit vzorky s dostatečnou fotokatalytickou účinností, které budou podrobněji zkoumány v dalších měřeních a u kterých bude provedena kvantitativní analýza.



Obrázek 5.4: Barevná změna inkoustu na bázi resazurinu v přítomnosti Y-ZnO (v poměru 1 : 10) během působení UV záření v závislosti na čase.



Obrázek 5.5: Kvalitativní porovnání fotokatalytické účinnosti nanočástic RE-ZnO.

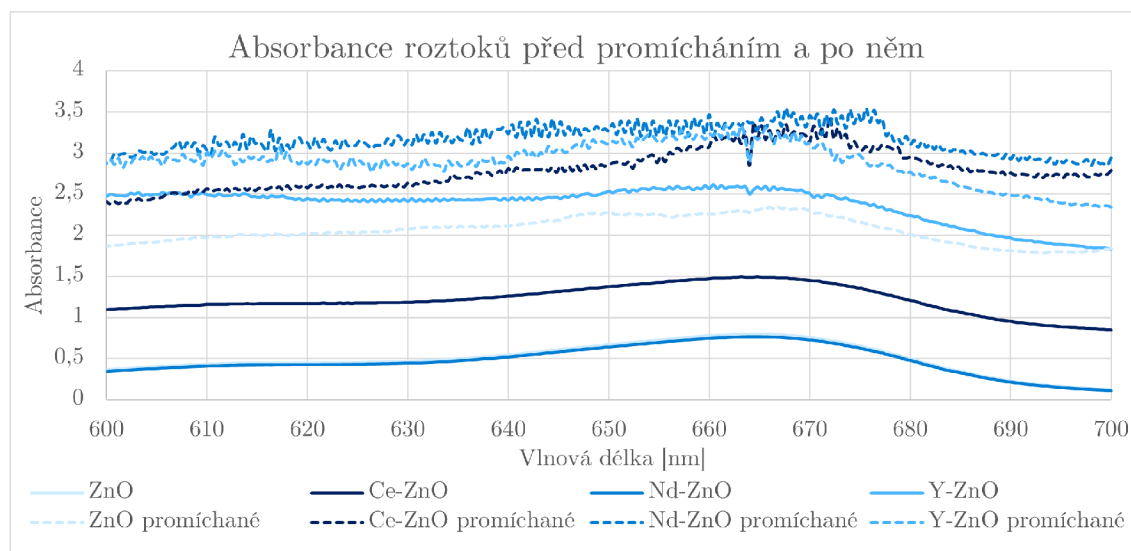


### 5.3.2 Spektrofotometrické stanovení

Pro spektrofotometrické měření byly vybrány na základě podílu nečistot dle EDX analýzy a odbarvování inkoustu na bázi resazurinu připravené vzorky nedopovaného ZnO a vzorky dopované Ce, Nd resp. Y v nejnižších molárních koncentracích. Zároveň tyto vzorky podle SEM vykazovaly vzájemně velmi podobnou uniformní morfologii. Porovnávání fotokatalytické účinnosti vzorků dopovaných různými prvky vzácných zemin tak nebylo ovlivněno tvarem ani velikostí částic.

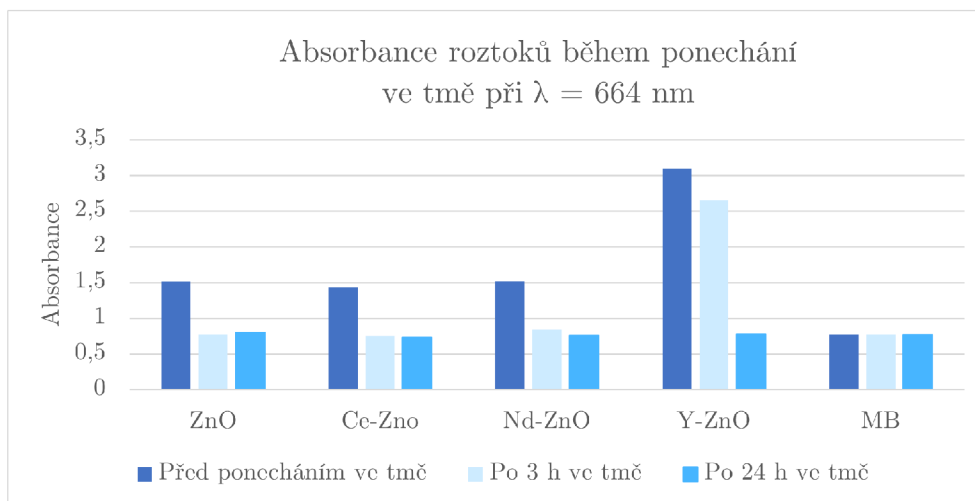
Při vlnové délce  $\lambda = 664$  nm bylo pozorováno maximum absorpce charakteristické pro absorpční spektrum methylenové modři. Z tohoto důvodu byla absorpce jednotlivých vzorků porovnávána při této vlnové délce a na viditelném spektru v intervalu od 600 do 700 nm.

Opakovaným měřením absorpce vzorků umístěných ve tmě byla zjištěna vysoká korelace mezi naměřenými hodnotami a mírou usazení částic v roztoku. Vysoká absorpce byla měřena u méně usazených směsí, ve kterých zářivý tok pravděpodobně dopadal na částice fotokatalyzátoru, které znemožňovaly průchod záření. Důsledkem bylo detekování nižší intenzity záření. Naměřené hodnoty nebyly tedy z pohledu fotokatalýzy vyhodnotitelné, neboť více popisovaly zastoupení neusazených částic fotokatalyzátoru v roztoku, jak je vidět v grafu (5.6). Bohužel se nepodařilo docílit stejné míry disperze u všech vzorků. Proto po 4 hodinách přestaly být vzorky míchány, aby byl při následném měření eliminován vliv aktuálního promíchání směsi.



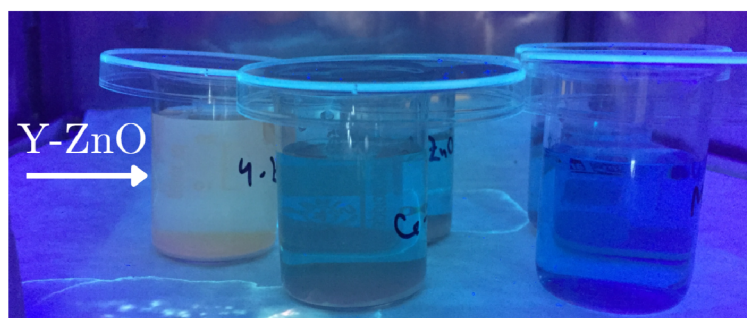
Obrázek 5.6: Vliv promíchání roztoků na měření absorpce.

Po 24 hodinách ve tmě došlo k vyčerení roztoků. Mírný zákal byl pozorován u vzorku dopovaného yttriem, který dokazoval, že jsou nanočástice v roztoku velmi stabilní. Křivky absorbancí roztoků nad fotokatalyzátory na intervalu daných vlnových délek kopírovaly absorpční spektrum roztoku čisté methylenové modři a charakteristické maximum při  $\lambda = 664$  nm bylo čitelnější. I přes vyšší naměřené hodnoty absorbance při  $\lambda = 664$  nm před umístěním vzorků do tmy, které byly způsobeny přítomností částic fotokatalyzátoru v roztoku, klesly hodnoty absorbance o polovinu s výjimkou již zmiňovaného yttria (obr. 5.7). Lze tedy předpokládat, že skutečný pokles byl ještě menší. Právě 50% pokles absorbance je podle ISO normy 10678:2010, ze které bylo při měření částečně vycházeno, maximální přípustnou mezí pro další měření. Pokles je způsoben tendencí substrátu adsorbovat na povrch molekuly barviva. Nebylo tedy přistoupeno k výměně roztoku methylenové modři nad fotokatalyzátorem a vzorky byly připraveny na zahájení měření absorbance v závislosti na době ozařování.



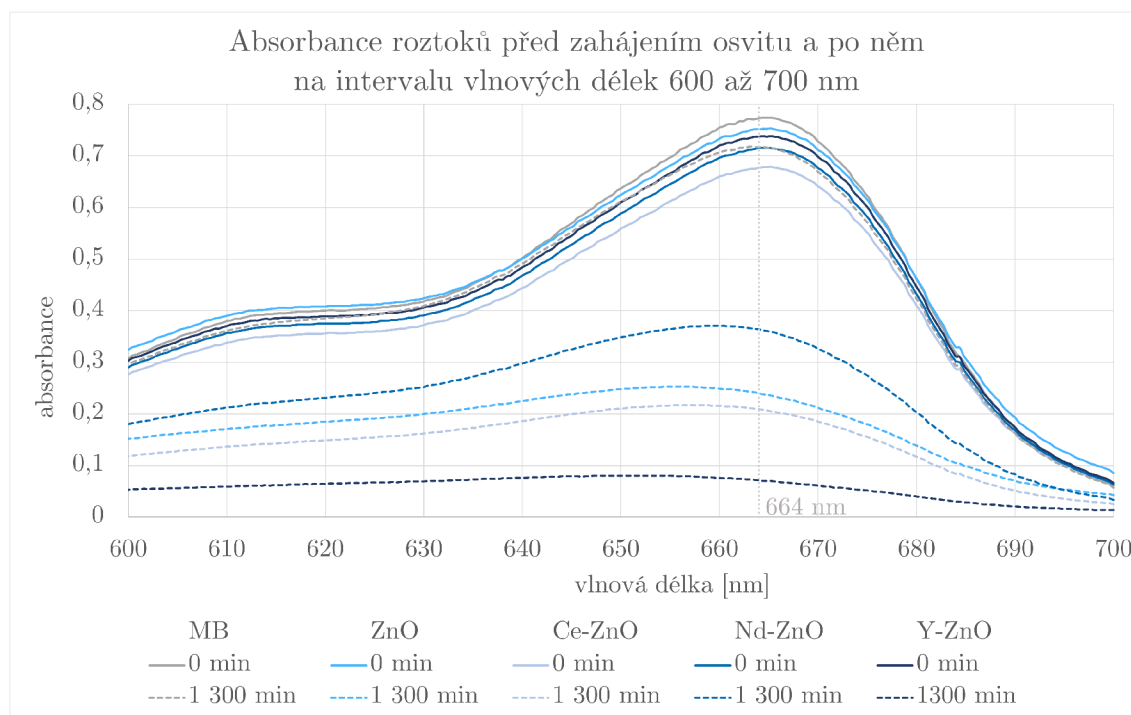
Obrázek 5.7: Absorbance roztoků při ponechání ve tmě.

Během osvitů v UV boxu vykazoval vzorek dopovaný yttriem fluorescenční vlastnosti, jak je možné pozorovat na obrázku (5.8). Spojitostí mezi fotokatalytickou aktivitou částic ZnO dopovaných vzácnými kovy a jejich fotoluminiscencí se zabývají např. Divya & Pradyumnan (2016), podle jejichž výzkumu mohou být fotokatalyticky aktivní látky zároveň vysoce fotoluminiscenční.



Obrázek 5.8: Fluorescenční vlastnosti vzorku dopovaného yttriem při vystavení UV záření.

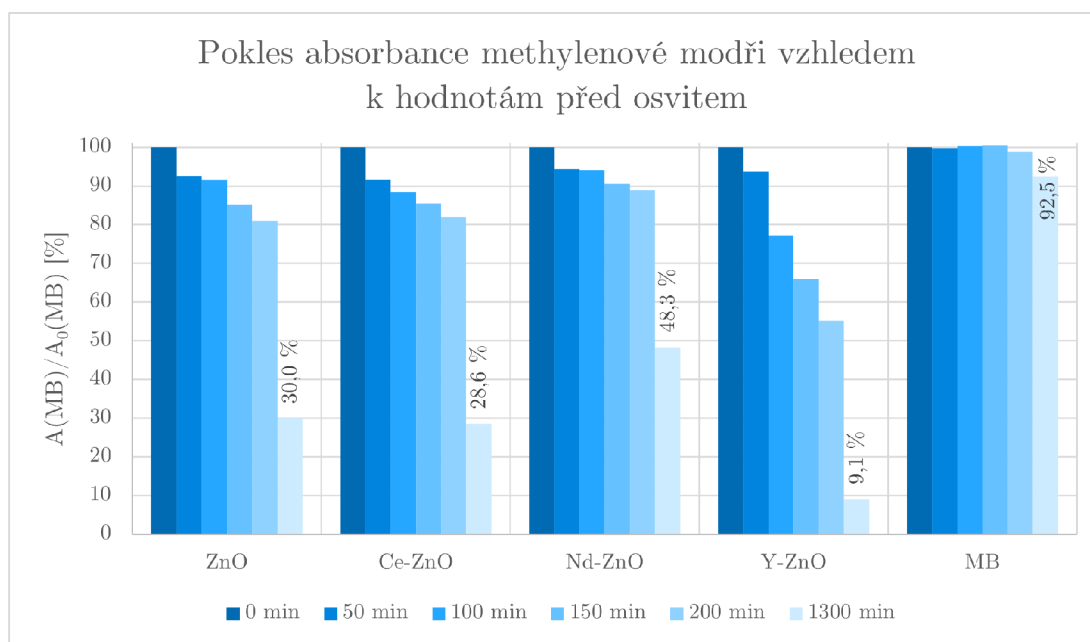
Absorbance roztoků po ukončení ozařování byla porovnávána s absorbcí před osvitom, jak popisuje graf (5.9). Vedle poklesu absorbcance u všech testovaných látek, který dokazoval jejich fotokatalytickou aktivitu, byl také pozorovatelný posun charakteristického maxima absorbcance roztoků směrem ke kratším vlnovým délkám.



Obrázek 5.9: Absorbance roztoků před zahájením osvitom a po něm na intervalu vlnových délek 600 až 700 nm.

Dále byl sestaven graf (5.10) popisující procentuální pokles absorbcance roztoků methylenové modři nad fotokatalyzátory vzhledem k počáteční absorbcanci jednotlivých roztoků  $A_0$  před osvitom,  $A_0 = 100 \%$ . Nejlepších výsledků dosahoval vzorek dopovaný yttriem, jehož absorbcance klesla po 1 300 minutách osvitom o 20 % více

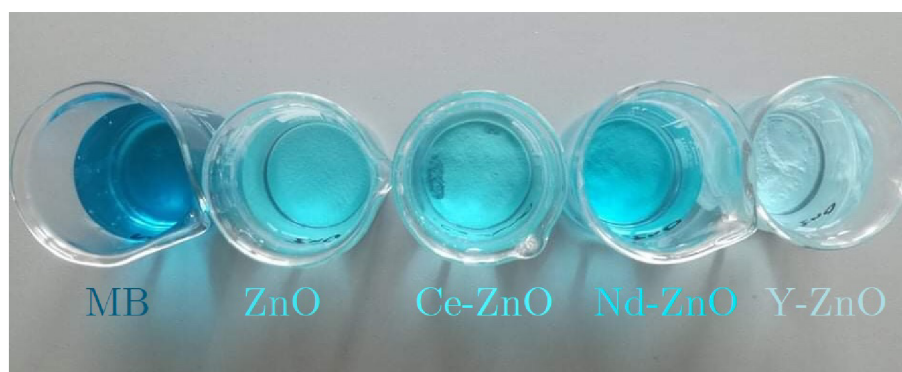
oproti absorpaci nedopovaného ZnO. Srovnatelných výsledků s čistým ZnO dosahoval vzorek dopovaný cerem a naopak nižší účinnost byla pozorována u vzorku dopovaného neodymem.



Obrázek 5.10: Pokles absorpance methylenové modři v závislosti na době ozáření vzhledem k hodnotám před osvitem.

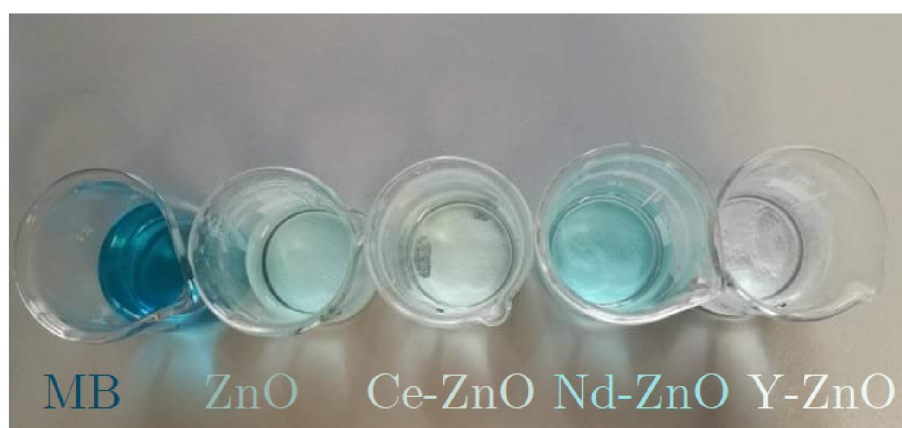
Vysoká fotokatalytická účinnost částic dopovaných yttriem může být vysvětlena na základě jeho elektronové konfigurace. Yttritý kation má zcela zaplněné elektronové vrstvy obsahující elektrony a prázdnou vrstvu valenční. Tato stabilní elektronová konfigurace je narušena zachycením fotogenerovaného elektronu. Dopant může být oxidován zpět do stabilnějšího stavu přenesením elektronu na naadsorbované molekuly, jak je popsáno v teoretické části. Přenos náboje tak může probíhat efektivněji na rozdíl od jiných dopantů. Dalším možným vysvětlením vyjímajících se vlastností yttria jako dopantu ZnO může být jeho poloměr. Iontové poloměry  $Zn^{2+}$  a  $Y^{3+}$  jsou si vzájemně blízké (Shannon, 1976), díky čemuž mohou ionty  $Y^{3+}$  nahrazovat  $Zn^{2+}$  přímo v krystalové mřížce oxidu, redukovat množství vakancí či se nacházet v intersticiální poloze. Naopak v případě ceru a neodymu, jejichž ionty jsou výrazně větší, je substituce iontů do mřížky omezena. Dopanty se tak hlavně ve vyšších koncentracích mohou hromadit na povrchu ZnO, čímž znesnadňují přenos náboje, jak popisuje Goodall et. al (2015).

Na konci ozáření bylo možné porovnat fotokatalytickou účinnost vzorků pouhým okem. Jednotlivé roztoky methylenové modři nad fotokatalyzátory se již dostatečně lišily barevným odstínem, jak je možné vidět na obrázku (5.11).



Obrázek 5.11: Porovnání barevných rozdílů jednotlivých roztoků po 1 300 min ozáření UV zářením. Zleva roztok methylenové modři a dále ZnO, Ce-ZnO, Nd-ZnO, Y-ZnO v poměrech 1 : 100.

Po ukončení osvitů UV zářením byly vzorky umístěny na okenní parapet a vystaveny přirozenému slunečnímu záření. Po několik dnů bylo pozorováno další postupné odbarvování roztoků (obr. 5.12), které dokazovalo pokračování probíhajících fotokatalytických dějů. Stejně jako v případě osvětlení UV zářením byla největší barevná změna pozorována u vzorku dopovaného Y a nejmenší u vzorku dopovaného Nd. Vzorek dopovaný Ce a nedopovaný ZnO vykazovaly pod UV zářením podobnou účinnost. Avšak u prvního zmíněného bylo pozorováno pod slunečním zářením výraznější odbarvení.



Obrázek 5.12: Porovnání barevných rozdílů jednotlivých roztoků po několika dnech vystavení slunečnímu záření. Zleva roztok methylenové modři a dále ZnO, Ce-ZnO, Nd-ZnO, Y-ZnO v poměrech 1 : 100.

## 5.4 Fotokatalýza ve výuce chemie

Ačkoli vývoj fotokatalyticky aktivních látek úzce souvisí s moderními poznatky 21. století, mohou být tyto látky připraveny pouze s využitím elementárního vybavení v prostředí školní laboratoře. Příprava fotokatalyzátorů žákům zprostředkovává setkání s aktuálními otázkami vědy a ochrany životního prostředí a propojuje výuku chemie s reálným světem.

Fotokatalýza může být námětem na projektovou výuku, či její součástí, rozvíjející klíčové kompetence žáka a začleňující nejen předmět chemie, ale i další vzdělávací oblasti. Téma fotokatalýzy úzce souvisí s environmentální výchovou, která vede žáka k pochopení komplexnosti a složitosti vztahů člověka a životního prostředí, tj. k pochopení nezbytnosti postupného přechodu k udržitelnému rozvoji společnosti (MŠMT, 2021). Žáci se skrze fotokatalýzu seznámí s problematikou čištění vody. Sami si podle postupu uvedeného níže připraví látky, díky kterým je možné rozložit modelové barvivo ve vodě, a stanoví jejich účinnost. Během přípravy částic ZnO se žáci seznámí s filtrační aparaturou, měřením pH pomocí indikátorových papírků a principem precipitace z roztoků nejen po stránce teoretické, ale i praktické. Při následném hodnocení fotokatalytické aktivity pomocí digitální analýzy obrazu žáci budou rozvíjet digitální gramotnost a inforatické myšlení během zpracovávání dat v tabulkovém procesoru.

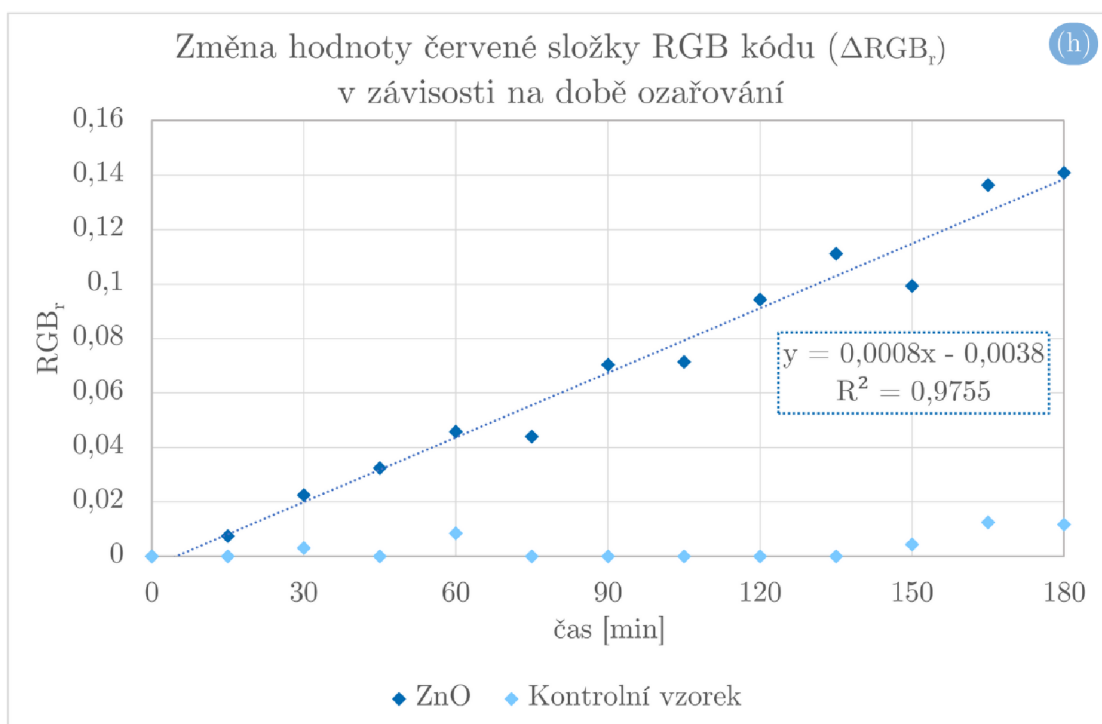
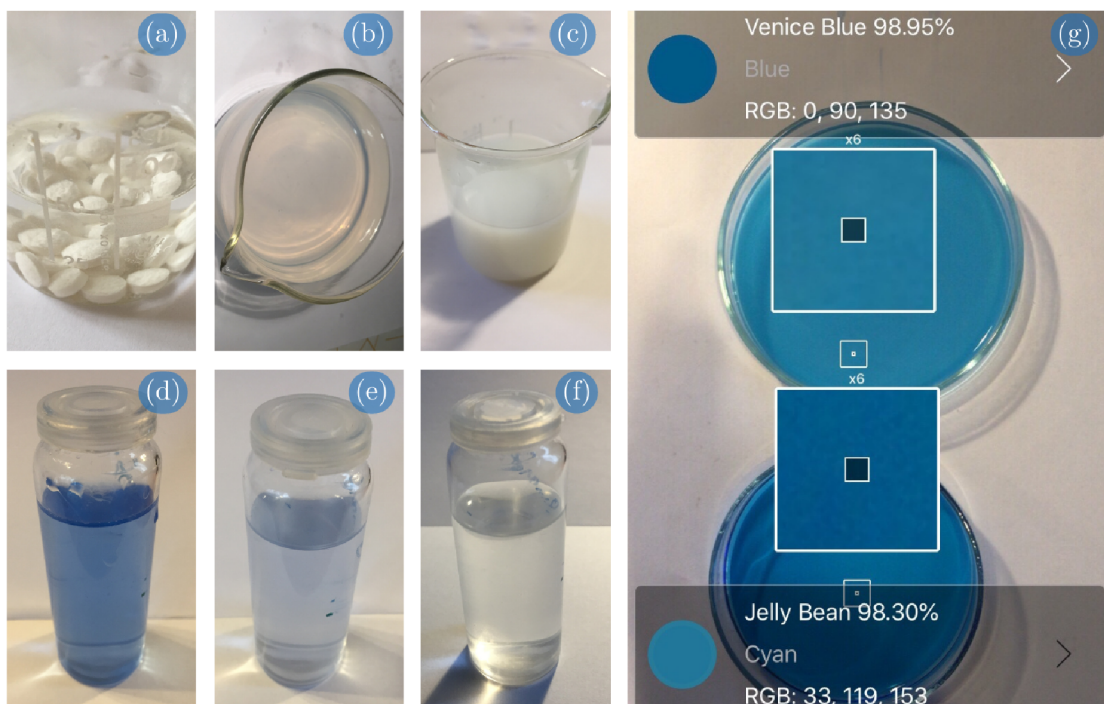
Zinek je jedním z esenciálních mikroelementů pro člověka, a proto jej lze koupit v lékárnách či drogeriích. Pro přípravu fotokatalyticky aktivních částic ZnO byly použity dva komerční přípravky. V případě obou přípravků tablety obsahovaly 15 mg zinku ve formě organických solí a další chemikálie vystupující jako plnidla či protispékavé látky, které jsou obvykle téměř nerozpustné ve vodě a mohou být odděleny od zinečnaté soli filtrací. Na základě experimentu bylo zjištěno, že jsou pro přípravu fotokatalyticky aktivních částic ZnO lepší přípravky s nižším počtem dalších látek.

Ve 30 ml destilované vody bylo rozpuštěno 30 tablet obsahujících celkem 450 mg zinku. Směs byla za stálého míchání zahřívána, aby bylo rozpouštění usnadněno. Směs byla zfiltrována a k čirému filtrátu byl přidáván roztok NaOH o koncentraci  $c = 1 \text{ mol/l}$ , dokud pH měřené pomocí univerzálních indikátorových papírků nedosáhlo 9. Roztok byl vystaven záření v mikrovlnné troubě o výkonu 700 W po dobu 180 s. Ozařováním vznikla bílá suspenze. Proces přípravy ilustrují obrázky 5.13a – 5.13c.

Pro testování fotokatalytické aktivity byl připraven roztok methylenové modři, která je v akvaristických potřebách běžně dostupná pod mnoha názvy jako

přípravek pro preventivní dezinfekci akvarijní vody. Ke 100 ml destilované vody bylo přidáno 10 kapek komerčního přípravku roztoku MB a roztok byl promíchán. Do 3 uzavíratelných baněk bylo přidáno po 20 ml takto připraveného roztoku a do 2 baněk byla přidána suspenze ZnO. Baňky byly vystaveny po několik dnů přirozenému záření, přičemž bylo možné okem pozorovat změnu barvy roztoku (obr. 5.13d – 5.13f). Dále byly stejným způsobem připraveny vzorky do Petriho misek, které byly po dobu 3 hodin vystaveny UV záření pod UV lampou na nehty. V 15min intervalech byly mobilním telefonem pomocí aplikace Color Meter pořizovány snímky vzorků a vygenerovány RGB kódy definující odstín roztoků (obr. 5.13g). Data byla zpracována pomocí digitální analýzy obrazu, která je popsána v teoretické části této práce (obr. 5.13h). Závislost byla proložena regresní přímkou o rovnici  $y = 0,0008x - 0,0038$ , jejíž koeficient determinace  $R^2 = 0,9755$  prokazoval vysokou míru lineární závislosti.

Bylo dokázáno, že lze připravit fotokatalyticky aktivní částice ZnO a stanovit jejich účinnost v prostředí školní laboratoře při použití základního chemického nádobí, UV lampy na nehty, mikrovlnné trouby a mobilního telefonu. Začlenění fotokatalýzy do výuky chemie bude dále zkoumáno a didakticky zpracováno.



Obrázek 5.13: Příprava fotokatalyticky aktivních látek v prostředí školní laboratoře (a) tablety zinku v destilované vodě; (b) filtrát obsahující zinečnatou sůl; (c) vysrážené částice ZnO po mikrovlnném ozařování; (d) roztok MB nad ZnO ihned po smíchání; (e) roztok MB nad ZnO po 1 týdnu; (f) roztok MB nad ZnO po 2 týdnech; (g) generování RGB kódu pomocí aplikace Color Meter; (h) vyhodnocení fotokatalytické aktivity pomocí digitální analýzy obrazu.



## 6 Závěr

V této bakalářské práci byl proveden rozbor přípravy nanočástic ZnO dopovaných prvky vzácných zemin a jejich fotokatalytické účinnosti. Teoretická část se zabývá mechanismem a využitím fotokatalýzy, typy fotokatalyzátorů a jejich možnou modifikací vedoucí ke zvýšení fotokatalytické účinnosti. V práci jsou představeny některé přípravy dopovaných nanočástic ZnO. Dále jsou popsány více i méně tradiční způsoby hodnocení fotokatalytické účinnosti.

V experimentální části byly připraveny precipitací z roztoků a následnou sonifikací nanočástice ZnO dopované cerem, lanthanem, yttriem a neodymem a nanočástice nedopovaného ZnO. Dopování vzácnými kovy proběhlo ve třech molárních poměrech vzácného kovu k oxidu, a to v 1 : 4, 1 : 10 a 1 : 100. Byly pořízeny snímky nanočástic skenovacím elektronovým mikroskopem. Struktura většiny připravených vzorků byla složena z nanokvětů o průměru 200 až 300 nm. Uniformní morfologii vykazovaly nanočástice ZnO dopované vzácnými kovy v nejnižších molárních koncentracích a nanočástice nedopovaného ZnO. Dále byla provedena EDX analýza, pomocí které byly stanoveny skutečné molární poměry dopantu a ZnO a byla ověřena čistota jednotlivých vzorků.

Hodnocení fotokatalytické aktivity takto připravených nanočástic bylo provedeno nejdříve kvalitativně pomocí odbarvování inkoustu na bázi resazurinu. Následně byla navržena metoda pro testování fotokatalytické účinnosti práškových fotokatalyzátorů vycházející z ISO normy 10678:2010. Nejlepších výsledků dosahoval vzorek dopovaný yttriem v nejnižší molární koncentraci, v jehož přítomnosti při vystavení UV záření klesla absorbance roztoku methylenové modři nad fotokatalyzátorem o 20 % více oproti nedopovanému ZnO. Dopování neodymem fotokatalytickou účinnost snížilo, zatímco dopování cerem účinnost výrazně neovlivnilo.

Fotokatalytická účinnost vzorků byla pozorována okem i při vystavení přirozenému slunečnímu záření. Stejně jako při osvětlení UV zářením se jevílo nejúčinnější dopování yttriem. Naopak vzorek dopovaný cerem, který pod UV zářením fotokatalytickou aktivitu neovlivňoval, vykazoval pod slunečním

zářením vyšší účinnost než nedopovaný ZnO. Z tohoto důvodu bude v následujících výzkumech provedeno spektrofotometrické měření fotokatalytické účinnosti při osvětlení viditelným zářením. Dále se nabízí zkoumat vliv pH roztoku na fotokatalytickou účinnost či provést měření absorbance roztoků i na intervalu kratších vlnových délek. Mezi 200 a 300 nm je možné pozorovat charakteristické maximum pro leuko formu methylenové modři, jejíž přítomnost popisuje fotokatalytickou účinnost z pohledu fotogenerovaných elektronů.

V poslední části práce bylo naznačeno možné začlenění problematiky fotokatalýzy do výuky chemie v podobě projektové výuky. Byl navrhnut postup přípravy fotokatalyticky aktivních látek a jejich následné hodnocení, které vychází z běžně dostupných chemikálií a přístrojů.

## Seznam použité literatury

ABE, R., H. TAKAMI, N. MURAKAMI a B. OHTANI, 2008. Pristine Simple Oxides as Visible Light Driven Photocatalysts: Highly Efficient Decomposition of Organic Compounds over Platinum-Loaded Tungsten Oxide. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **130**(25), 7780-7781. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja800835q

ALAM, U., A. KHAN, D. ALI, D. BAHNEMANN a M. MUNEER, 2018. Comparative photocatalytic activity of sol-gel derived rare earth metal (La, Nd, Sm and Dy)-doped ZnO photocatalysts for degradation of dyes. *RSC Advances* [online]. **8**(31), 17582-17594. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA01638K

AHMAD, M., E. AHMED, N. R. KHALID, M. J. JACKSON a W. AHMED, 2012. Synthesis and Characterization of Hexagonal Shaped Nanocrystalline Zinc Oxide Powders. *International Journal of Manufacturing, Materials, and Mechanical Engineering* [online]. **2**(2), 61-76. ISSN 2156-1680. Dostupné z: doi:10.4018/ijmmme.2012040104

AHMAD, M., E. AHMED, F. ZAFAR, et al., 2015. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method. *Journal of Rare Earths* [online]. **33**(3), 255-262. ISSN 10020721. Dostupné z: doi:10.1016/S1002-0721(14)60412-9

AL-HAJJI, L.A., A. A. ISMAIL, A. BUMAJDAD, M. ALSAIDI, S.A. AHMED, A. AL-HAZZA a N. AHMED, 2021. Photodegradation of powerful five estrogens collected from waste water treatment plant over visible-light-driven Au/TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Environmental Technology & Innovation* [online]. **24**. ISSN 23521864. Dostupné z: doi:10.1016/j.eti.2021.101958

ALAM, U., A. KHAN, D. ALI, D. BAHNEMANN a M. MUNEER, 2018. Comparative photocatalytic activity of sol-gel derived rare earth metal (La, Nd, Sm and Dy)-doped ZnO photocatalysts for degradation of dyes. *RSC Advances* [online]. **8**(31), 17582-17584. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C8RA01638K

AMETA, R., M. S. SOLANKI, S. BENJAMIN a S. C. AMETA, 2018. Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* [online]. Elsevier, 2018, 135-175. ISBN 9780128104996. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1

AUGUGLIARO, V., L. PALMISANO, A. SCLAFANI, C. MINERO a E. PELIZZETTI, 1988. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions. *Toxicological & Environmental Chemistry* [online]. **16**(2), 89-109. ISSN 0277-2248. Dostupné z: doi:10.1080/02772248809357253

BARRETO, G. P., G. MORALES a Ma. L. L. QUINTANILLA, 2013. Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: Effect of Precursor Reagents, Temperature, Irradiation Time, and Additives on Nano-ZnO Morphology Development. *Journal of Materials* [online]. **2013**, 1-11. ISSN 2314-4866. Dostupné z: doi:10.1155/2013/478681

- BHOWMICK, T. K., A. K. SURESH, S. G. KANE, A. C. JOSHI a J. R. BELLARE, 2009. Physicochemical characterization of an Indian traditional medicine, Jasada Bhasma: detection of nanoparticles containing non-stoichiometric zinc oxide. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. **11**(3), 655-664. ISSN 1388-0764. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-008-9414-z
- CARP, O., A. TIRSOAGA, R. ENE, A. IANCULESCU, R. F. NEGREA, P. CHESLER, G. IONITA a R. BIRJEGA, 2017. Facile, high yield ultrasound mediated protocol for ZnO hierarchical structures synthesis: Formation mechanism, optical and photocatalytic properties. *Ultrasonics Sonochemistry* [online]. **36**, 326-335. ISSN 13504177. Dostupné z: doi:10.1016/j.ultsonch.2016.12.005
- CERRATO, E., Ch. GIONCO, M. C. PAGANINI, E. GIAMELLO, E. ALBANESE a G. PACCHIONI, 2018. Origin of Visible Light Photoactivity of the CeO<sub>2</sub>/ZnO Heterojunction. *ACS Applied Energy Materials* [online]. **1**(8), 4247-4260. ISSN 2574-0962. Dostupné z: doi:10.1021/acsaeem.8b00887
- CHOI, W., A. TERMIN a M. R. HOFFMANN, 1994. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. **98**(51), 13669-13679. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/j100102a038
- DAIMON, T. a Y. NOSAKA, 2007. Formation and Behavior of Singlet Molecular Oxygen in TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Studied by Detection of Near-Infrared Phosphorescence. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. **111**(11), 4420-4424. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp070028y
- DEMYANENKO, A. V., A. S. BOGOMOLOV, N. V. DOZMOROV, A. I. SVYATOVA, A. P. PYRYAEVA, V. G. GOLDORT, S. A. KOCHUBEI a A. V. BAKLANOV, 2019. Singlet Oxygen <sup>1</sup>O<sub>2</sub> in Photocatalysis on TiO<sub>2</sub>. Where Does It Come from?. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. **123**(4), 2175-2181. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.8b09381
- DI PAOLA, A., G. MARCÍ, L. PALMISANO, M. SCHIAVELLO, K. UOSAKI, S. IKEDA a B. OHTANI, 2002. Preparation of Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. **106**(3), 637-645. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp013074l
- DIVYA, N.K. a P.P. PRADYUMNAN, 2016. Solid state synthesis of erbium doped ZnO with excellent photocatalytic activity and enhanced visible light emission. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. **41**, 428-435. ISSN 13698001. Dostupné z: doi:10.1016/j.mssp.2015.10.004
- DOERFFLER, W, K. HAUFFE, 1964. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis* [online]. **3**(2), 156-170. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1016/0021-9517(64)90123-X
- DOHNALOVÁ, L., V. DOHNAL, 2015. Nanočástice a jejich toxicita. *Chemické listy* [online]. **109**(6), 444-450. ISSN 1213-7103.
- DUGANDŽIĆ, A. M., A. V. TOMAŠEVIĆ, M. M. RADIŠIĆ, N. Ž. ŠEKULJICA, D. Ž. MIJIN a S. D. PETROVIĆ, 2017. Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **336**, 146-155. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2016.12.031
- EIBNER, A, 1911. Action of light on pigments I. *Chem-Ztg.* **35**, 753-755.

- FARAZ, M., F. K. NAQVI, M. SHAKIR a N. KHARE, 2018. Synthesis of samarium-doped zinc oxide nanoparticles with improved photocatalytic performance and recyclability under visible light irradiation. *New Journal of Chemistry* [online]. **42**(3), 2295-2305. ISSN 1144-0546. Dostupné z: doi:10.1039/C7NJ03927A
- FILIMONOV, V.N., 1964. Photocatalytic Oxidation of Gaseous Isopropanol on ZnO + TiO<sub>2</sub>. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. **154**(4), 922-925.
- FU, S.C., X.L. ZHONG, Y. ZHANG, T.W. LAI, K.C. CHAN, K.Y. LEE a Christopher Y.H. CHAO, 2020. Bio-inspired cooling technologies and the applications in buildings. *Energy and Buildings* [online]. **225**, 6. ISSN 03787788. Dostupné z: doi:10.1016/j.enbuild.2020.110313
- FUJISHIMA, A. a K. HONDA, 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* [online]. **238**(5358), 37-38. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/238037a0
- GEYER, R., J. R. JAMBECK a K. L. LAW, 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* [online]. **3**(7). ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.1700782
- GIRISH KUMAR, S. a R. KAVITHA, 2021. Lanthanide ions doped ZnO based photocatalysts. *Separation and Purification Technology*. **274**, 2-8. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2021.118853
- GOODALL, J. B. M., D. ILLSLEY, R. LINES, N. M. MAKWANA a J. A. DARR, 2015. Structure-Property-Composition Relationships in Doped Zinc Oxides: Enhanced Photocatalytic Activity with Rare Earth Dopants. *ACS Combinatorial Science* [online]. **17**(2), 100-112. ISSN 2156-8952. Dostupné z: doi:10.1021/co500109f
- GONÇALVES, N. P.F., M. A.O. LOURENÇO, S. R. BALEURI, S. BIANCO, P. JAGDALE a P. CALZA, 2022. Biochar waste-based ZnO materials as highly efficient photocatalysts for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. **10**(2). ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2022.107256
- GOODEVE, C. F. a J. A. KITCHENER, 1938. The mechanism of photosensitisation by solids. *Transactions of the Faraday Society* [online]. **34**. ISSN 0014-7672. Dostupné z: doi:10.1039/tf9383400902
- GUO, Y., X. QIU, H. DONG a X. ZHOU, 2015. Trends in non-metal doping of the SrTiO<sub>3</sub> surface: a hybrid density functional study. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. **17**(33), 21611-21621. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C5CP03005F
- HINGE, S. P. a A. B. PANDIT, 2017. Solar-assisted synthesis of ZnO nanoparticles using lime juice: a green approach. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* [online]. **8**(4). ISSN 2043-6262. Dostupné z: doi:10.1088/2043-6254/aa84e1
- HIRAKAWA, T. a Y. NOSAKA, 2002. Properties of O<sub>2</sub><sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> Formed in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Some Ions. *Langmuir* [online]. **18**(8), 3247-3254. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la015685a
- HOFFMANN, M. R., S. T. MARTIN, W. CHOI a D. W. BAHNEMANN, 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* [online]. **95**(1), 71-72. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr00033a004
- HOWE, R. F., 1998. Recent Developments in Photocatalysis. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* [online]. **6**(1-2), 55-84. ISSN 09691855. Dostupné z: doi:10.1002/apj.5500060105
- IBHADON, A. a P. FITZPATRICK, 2013. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* [online]. **3**(1), 189-218. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal3010189

- IKEKAWA, A., M. KAMIYA, Y. FUJITA a T. KWAN, 1965. On the Competition of Homogeneous and Heterogeneous Chain Terminations in Heterogeneous Photooxidation Catalysis by Zinc Oxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [online]. **38**(1), 32-36. ISSN 0009-2673. Dostupné z: doi:10.1246/bcsj.38.32
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2010. ISO Standard 10678:2010. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2019. ISO Standard 20814:2019. Nanotechnologies – Testing the photocatalytic activity of nanoparticles for NADH oxidation.
- JIAO, X., K. ZHENG, Q. CHEN, et al., 2020. Photocatalytic Conversion of Waste Plastics into C2 Fuels under Simulated Natural Environment Conditions. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. **59**(36), 15497-15501. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201915766
- JIN, Cheng-Zhao, Yue YANG, Xin-An YANG, Shang-Bing WANG a Wang-Bing ZHANG, 2020. Visible photocatalysis of Cr(VI) at g/L level in Si/N-TiO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by one-step co-hydrolysis method. *Chemical Engineering Journal* [online]. **398**. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.125641
- KHAN, M. F., A. H. ANSARI, M. HAMEEDULLAH, et al., 2016. Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics. *Scientific Reports* [online]. **6**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep27689
- KHATAEE, A.R. a M.B. KASIRI, 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. **328**(1-2), 9–11. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2010.05.023
- KLINGSHIRN, C., 2007. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem* [online]. **8**(6), 782-803. ISSN 14394235. Dostupné z: doi:10.1002/cphc.200700002
- KLOUDA, K., L. FRIŠHANSOVÁ a J. SENČÍK, 2016. Nanočástice, nanotechnologie a nanoprodukty a jejich vazba na bezpečnost a ochranu zdraví při práci. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. **9**, speciální č. Bezpečnost práce a kvalita života. ISSN 1803-3687. Dostupné z: <http://www.bozpinfo.cz/josra/nanocastice-nanotechnologie-nanoprodukty-jejich-vazba-na-bezpecnost-ochranu-zdravi-pri-praci>
- KUDO, A. a Y. MISEKI, 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev* [online]. **38**(1), 253-278. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/B800489G
- KUMBHAKAR, P., C. CHOWDE GOWDA, P. L. MAHAPATRA, et al., 2021. Emerging 2D metal oxides and their applications. *Materials Today* [online]. **45**, 142-168. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2020.11.023
- LASEK, J., Yi-Hui YU a J. C.S. WU, 2013. Removal of NO<sub>x</sub> by photocatalytic processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. **14**, 29-52. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.08.002
- LEE, Soo-Keun, Andrew MILLS a Nathan WELLS, 2018. Assessing photocatalytic activity using methylene blue without dye sensitisation. *Catalysis Today* [online]. **313**, 211-217. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2017.11.011
- LEITNER, J., D. SEDMIDUBSKÝ, 2016. Příprava, vlastnosti a využití nanostrukturovaného ZnO. *Chemické listy* [online]. **110**(6), 406-417. ISSN 1213-7103.

- LI, X., W. ZHU, X. LU, S. ZUO, C. YAO a C. NI, 2017. Integrated nanostructures of CeO<sub>2</sub>/attapulgite/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as efficient catalyst for photocatalytic desulfurization: Mechanism, kinetics and influencing factors. *Chemical Engineering Journal* [online]. **326**, 87-98. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.05.131
- LIU, C., X. HUANG, Yu-You WU, X. DENG, Z. ZHENG, Z. XU a D. HUI, 2021. Advance on the dispersion treatment of graphene oxide and the graphene oxide modified cement-based materials. *Nanotechnology Reviews* [online]. **10**(1), 34-49. ISSN 2191-9097. Dostupné z: doi:10.1515/ntrev-2021-0003
- LOW, J., J. YU, M. JARONIEC, S. WAGEH a A. A. AL-GHAMDI, 2017. Hetero-junction Photocatalysts. *Advanced Materials* [online]. **29**(20). ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201601694
- MAO, Y., Ch. SCHOENEICH a K. D. ASMUS, 1991. Identification of organic acids and other intermediates in oxidative degradation of chlorinated ethanes on titania surfaces en route to mineralization: a combined photocatalytic and radiation chemical study. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. **95**(24), 10080-10089. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/j100177a085
- MCLAREN, A., T. VALDES-SOLIS, G. LI a S. Ch. TSANG, 2009. Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **131**(35), 12540-12541. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja9052703
- MILLS, A. a M. MCFARLANE, 2007. Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films. *Catalysis Today* [online]. **129**(1-2), 22-28. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2007.06.046
- MILLS, A. a M. MCGRADY, 2008a. A study of new photocatalyst indicator inks. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **193**(2-3), 228-236. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2007.06.029
- MILLS, A., M. MCGRADY, J. WANG a J. HEPBURN, 2008b. A Rapid Method of Assessing the Photocatalytic Activity of Thin TiO<sub>2</sub> Films Using an Ink Based on the Redox Dye 2,6-Dichloroindophenol. *International Journal of Photoenergy* [online]. **2008**, 1-6. ISSN 1110-662X. Dostupné z: doi:10.1155/2008/504945
- MILLS, A., 2012. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. **128**, 144-149. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2012.01.019
- MILLS, A., J. HEPBURN, D. HAZAFY, et al., 2014a. Photocatalytic activity indicator inks for probing a wide range of surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **290**, 63-71. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2014.06.007
- MILLS, A., N. WELLS a C. O'ROURKE, 2014b. Correlation between  $\Delta$ Abs,  $\Delta$ RGB (red) and stearic acid destruction rates using commercial self-cleaning glass as the photocatalyst. *Catalysis Today* [online]. **230**, 245-249. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2013.11.023
- MILLS, A. a N. WELLS, 2015a. Smart, reusable labels for assessing self-cleaning films. *Chemical Communications* [online]. **51**(20), 4161-4163. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/C4CC09734C
- MILLS, A. a N. WELLS, 2015b. Indoor and outdoor monitoring of photocatalytic activity using a mobile phone app. and a photocatalytic activity indicator ink (paii). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **298**, 64-67. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2014.10.019

- MROWETZ, M., W. BALCERSKI, A. J. COLUSSI a M. R. HOFFMANN, 2004. Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts under Visible Illumination. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. **108**(45), 17269-17273. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp0467090
- MŠMT, 2021. *Rámcový vzdělávací program pro základní vzdělávání* [online]. [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: <https://www.nuv.cz/file/4983/>
- MURYN, C.A., P.J. HARDMAN, J.J. CROUCH, G.N. RAIKER, G. THORNTON a D.S.L. LAW, 1991. Step and point defect effects on TiO<sub>2</sub>(100) reactivity. *Surface Science* [online]. **251-252**, 747-752. ISSN 00396028. Dostupné z: doi:10.1016/0039-6028(91)91091-B
- NOZIK, A. J., 1977. Photochemical diodes. *Applied Physics Letters* [online]. **30**(11), 567-569. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.89262
- OHTANI, B., Y. OGAWA a S. NISHIMOTO, 1997. Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* [online]. **101**(19), 3746-3752. Dostupné z: doi:10.1021/jp962702+
- OHTANI, B., 2008. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chemistry Letters* [online]. **37**(3), 216-229. ISSN 0366-7022. Dostupné z: doi:10.1246/cl.2008.216
- PATRA, P. C. a Y. N. MOHAPATRA, 2021. Dielectric constant of thin film graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) and double dielectric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Applied Physics Letters* [online]. **118**(10). ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/5.0045911
- PICHAT, P., 2013. Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications. Weinheim: Wiley-VCH. *Materials for sustainable energy and development*. 26 resp. 78-85. ISBN 978-3-527-33187-1.
- RAN, L., D. ZHAO, X. GAO a L. YIN, 2015. Highly crystalline Ti-doped SnO<sub>2</sub> hollow structured photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of organic dyes. *CrystEngComm* [online]. **17**(22), 4225-4237. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C5CE00184F
- SAAD, A. M., M. R. ABUKHADRA, S. ABDEL-KADER AHMED, A. M. ELZANATY, Amr H. MADY, M. A. BETIHA, Jae-Jin SHIM a Abdelrahman M. RABIE, 2020. Photocatalytic degradation of malachite green dye using chitosan supported ZnO and Ce-ZnO nano-flowers under visible light. *Journal of Environmental Management*. **258**, 2. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2019.110043
- SALMANZADEH JAMADI, Z., A. HABIBI-YANGJEH, S. FEIZPOOR, et al., 2022. Novel visible-light TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br photocatalysts with n-n heterojunction: Highly impressive performance for elimination of tetracycline and dye contaminants. *Optical Materials* [online]. **123**. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2021.111831
- SERPONE, N., 1997. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **104**(1-3), 1-12. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/S1010-6030(96)04538-8
- SERPONE, N., 2006. Is the Band Gap of Pristine TiO<sub>2</sub> Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts?. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. **110**(48), 24287-24293. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp065659r
- SHAHMORADI, B., S. YAVARI, Y. ZANDSALIMI, et al., 2018. Optimization of solar degradation efficiency of bio-composting leachate using Nd: ZnO nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **356**, 201-211. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2018.01.002



- SHANNON, R. D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* [online]. **32**(5), 751-767. ISSN 0567-7394. Dostupné z: doi:10.1107/S0567739476001551
- TACHIKAWA, T., M. FUJITSUKA a T. MAJIMA, 2007. Mechanistic Insight into the TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. **111**(14), 5259-5275. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp069005u
- TEOH, W. Y., J. A. SCOTT a R. AMAL, 2012. Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. **3**(5), 629-639. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/jz3000646
- TÜNAY, O., 2010. Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters. *Water Intelligence Online* [online]. **9**, 1-50. ISSN 14761777. Dostupné z: doi:10.2166/9781780401416
- UEKERT, T., H. KASAP a E. REISNER, 2019. Photoreforming of Nonrecyclable Plastic Waste over a Carbon Nitride/Nickel Phosphide Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **141**(38), 15201-15210. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.9b06872
- UMEBAYASHI, T., T. YAMAKI, S. YAMAMOTO, A. MIYASHITA, S. TANAKA, T. SUMITA a K. ASAI, 2003. Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *Journal of Applied Physics* [online]. **93**(9), 5159. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1565693
- WANG, L., Z. JI, J. LIN a P. LI, 2017. Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. **71**, 402. ISSN 13698001. Dostupné z: doi:10.1016/j.mssp.2017.09.001
- WANG, H., X. LI, X. ZHAO, Ch. LI, X. SONG, P. ZHANG, P. HUO a X. LI, 2022. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis* [online]. **43**(2), 178-214. ISSN 18722067. Dostupné z: doi:10.1016/S1872-2067(21)63910-4
- WU, J., W. ZHENG a Y. CHEN, 2022. Definition of photocatalysis: Current understanding and perspectives. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* [online]. **33**. ISSN 24522236. Dostupné z: doi:10.1016/j.cogsc.2021.100580
- XIE, J., H. WANG, M. DUAN a L. ZHANG, 2011. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. *Applied Surface Science* [online]. **257**(15), 6358-6363. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.105
- XU, An-Wu, Yuan GAO a Han-Qin LIU, 2002. The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Catalysis* [online]. **207**(2), 151-157. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1006/jcat.2002.3539
- XU, L., Yan-Ling HU, Candice PELLIGRA, et al., 2009. ZnO with Different Morphologies Synthesized by Solvothermal Methods for Enhanced Photocatalytic Activity. *Chemistry of Materials* [online]. **21**(13), 2875-2885. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm900608d
- XU, M., T. YE, F. DAI, et al., 2015. Rationally Designed n-n Heterojunction with Highly Efficient Solar Hydrogen Evolution. *ChemSusChem* [online]. **8**(7), 1218-1225. ISSN 18645631. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.201403334
- XU, Q., L. ZHANG, J. YU, S. WAGEH, A. A. AL-GHAMDI a M. JARONIEC, 2018. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today* [online]. **21**(10), 1042-1063. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2018.04.008

- XU, Q., L. ZHANG, B. CHENG, J. FAN a J. YU, 2020. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. *Chem* [online]. **6**(7), 1543-1559. ISSN 24519294. Dostupné z: doi:10.1016/j.chempr.2020.06.010
- YAYAPAO, O., S. THONGTEM, A. PHURUANGRAT a T. THONGTEM, 2013. Sonochemical synthesis, photocatalysis and photonic properties of 3% Ce-doped ZnO nanoneedles. *Ceramics International* [online]. **39**, 563-568. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.10.136
- YI, H. a Z. CHENG, 2021. A Literature Review on High-Performance Photocatalysts for Sustainable Cancer Therapy. *Crystals* [online]. **11**(10). ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst11101241
- YINI LI, Y. QU a G. WANG, 2022. Europium single atom based heterojunction photocatalysts with enhanced visible-light catalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. **10**(11), 5990-5997. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/D1TA08253A
- ZAKHARCHENYA, B.P. a S.A. PERMOGOROV, 2005. Excitons in Crystals. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* [online]. Elsevier, 2005, s. 171-179. ISBN 9780123694010. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-369401-9/01147-5
- ZHANG, J., B. TIAN, L. WANG, M. XING a J. LEI, 2018. Mechanism of Photocatalysis. *Photocatalysis* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2018-10-12, s. 1-15. Lecture Notes in Chemistry. ISBN 978-981-13-2112-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-2113-9\_1
- ZHANG, T., G. XING, W. CHEN a L. CHEN, 2020. Porous organic polymers: a promising platform for efficient photocatalysis. *Materials Chemistry Frontiers* [online]. **4**(2), 332-353. ISSN 2052-1537. Dostupné z: doi:10.1039/C9QM00633H
- ZHOU, L., H. ZHANG, H. SUN, S. LIU, M. O. TADE, Sh. WANG a W. JIN, 2016. Recent advances in non-metal modification of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a historic review. *Catalysis Science & Technology* [online]. **6**(19), 7002-7023. ISSN 2044-4753. Dostupné z: doi:10.1039/C6CY01195K
- ZITA, J., J. KRÝSA a A. MILLS, 2009. Correlation of oxidative and reductive dye bleaching on TiO<sub>2</sub> photocatalyst films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **203**(2-3), 119-124. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2008.12.029