

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Příprava polovodičových fotoelektrod pro solární štěpení vody

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce:

Bc. Martin Slabý

Vedoucí práce:

Ing. Hana Kmentová, Ph. D.

Studijní obor:

Materiálová chemie

Olomouc 2021

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou práci zpracoval samostatně pod vedením Ing. Hany Kmentové, Ph.D. a že jsem všechnu použitou literaturu a ostatní zdroje, ze kterých jsem ve své práci čerpal, uvedl v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Martin Slabý

Poděkování:

Mé poděkování patří Ing. Haně Kmentové Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, věcné připomínky, vstřícnost při konzultacích, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování diplomové práce věnovala. Velké díky patří rovněž i všem zaměstnancům RCPTM, kteří mi poskytovali odborné rady a pomáhali s obsluhou používaných přístrojů. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat celé mé rodině za podporu po celou dobu studia.

BIBLIOGRAFICKÉ ÚDAJE

Jméno a příjmení:	Bc. Martin Slabý
Název práce:	Příprava polovodičových fotoelektrod pro solární štěpení vody
Typ práce:	Diplomová práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Ing. Hana Kmentová, Ph. D.
Rok obhajoby:	2021
Abstrakt:	<p>V této diplomové práci jsem se zaměřil na přípravu a charakterizaci fotoaktivního materiálu, který lze použít jako pracovní fotoelektrodu při solárním štěpení vody. Fotoaktivním materiálem byl zvolen hematit, jehož nanočástice jsem připravil pomocí chemické depozice ve vodní lázni. Fyzikální i chemické vlastnosti hematitu jsou pro fotoelektrochemické aplikace optimální. Pro vylepšení fotoelektrochemických vlastností byly nanočástice hematitu obohaceny vrstvou kokatalyzátoru NiO_x. Morfologie a strukturní vlastnosti připravených fotoelektrod byly studovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), skenovacího elektronového mikroskopu s fokusovaným elektronovým svazkem (SEM-FIB), rentgenové difrakční analýzy (XRD), a Ramanovy spektroskopie. Fotoelektrochemické vlastnosti byly následně studovány pomocí chronoamperometrie, cyklické a lineární voltametrie. V závěru této diplomové práce bylo prokázáno, že hematit patří mezi vhodný materiál využitelný při solárním štěpení vody.</p>
Klíčová slova:	Energie, hematit, nanočástice, fotoelektroda, fotochemie, vodík
Počet stran:	70
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and surname: Bc. Martin Slabý

Title: Preparation of semiconducting photoelectrode for solar water splitting

Type of thesis: Master thesis

Department: Department of physical chemistry

Supervisor: Ing. Hana kmentová, Ph. D.

Year of presentation: 2021

Abstract: This theses is focused on a preparation and characterization of photoactive material, which can be used as a working electrode for solar water splitting process. The hematite was chosen as a photoactive material. Hematite nanoparticles were prepared by chemical bath deposition (CBD) technique. Its physical and chemical properties are suitable for photoelectrochemical applications. In order to improve their photoelectrochemical properties the hematite nanoparticles were enriched by adding NiO_x co-catalyst. The morphological and structural properties of as prepared photoelectrodes were studied by scanning electron microscopy (SEM), scanning electron microscopy with focused electron beam (SEM-FIB), X-ray diffraction analysis (XRD) and Raman spectroscopy. Photoelectrochemical properties were then explored by chronoamperometry, cyclic and linear voltammetry. The obtained results proved that hematite is a suitable material for solar water splitting applications.

Key words: Energy, hematite, nanomaterials, photoelectrode, photochemistry, hydrogen

Number of pages: 70

Number of appendices: 0

Language: Czech

Seznam obrázků:

Obrázek 1: Jablonského diagram

Obrázek 2: Závislost změny toku slunečního záření dopadající na vnější povrch atmosféry během roku^[17]

Obrázek 3: Porovnání zakázaného pásu ve vodiči, polovodiči a izolantu

Obrázek 4: Znázornění Braggova zákona^[89]

Obrázek 5: Vzorový potenciálový program a proudová odezva při cyklické voltametii.^[107]

Obrázek 6: Vzorový chronoamperometrický záznam pro dvojí potenciálový krok

Obrázek 7: Difraktogram připravených nanočástic hematitu

Obrázek 8: Ramanovo spektrum připravených nanočástic hematitu

Obrázek 9: Povrch hematitové fotoelektrody po 3 hodinové depozici při zvětšení 40.0k

Obrázek 10: Povrch hematitové fotoelektrody po 2 hodinové depozici při zvětšení 40.0k

Obrázek 11: SEM snímek tloušťky vrstvy nanočástic hematitu

Obrázek 12: Povrch hematitové fotoelektrody po 3 hodinové depozici při zvětšení 10.0k

Obrázek 13: Povrch hematitové fotoelektrody po 2 hodinové depozici při zvětšení 10.0k

Obrázek 14: SEM snímek hematitové fotoelektrody s vrstvou kokatalyzátoru NiO_x

Obrázek 15: Povrch hematitové fotoelektrody s nanočásticemi kokatalyzátoru NiO_x

Obrázek 16: Cross section nanosené vrstvy kokatalyzátoru NiO_x

Obrázek 17: Detailnější SEM snímek povrchu pracovní elektrody s nanosenými nanočásticemi NiO_x

Obrázek 18: SEM-FIB cross section kokatalyzátoru NiO_x s vyznačenou tloušťkou připravených nanočástic

Obrázek 19: SEM snímek kokatalyzátoru NiO_x s vyznačenou tloušťkou nanočástic

Obrázek 20: Závislost proudové hustoty na vloženém potenciálu pro vzorek hematitové fotoelektrody, který prošel chemickou depozicí po dobu 3 hodin

Obrázek 21: Závislost proudové hustoty na vloženém potenciálu pro vzorek hematitové fotoelektrody, který prošel chemickou depozicí po dobu 2 hodin

Obrázek 22: Závislost proudové hustoty hematitové elektrody na čase, která byla připravená chemickou depozicí po dobu 3 hodin

Obrázek 23: Závislost proudové hustoty hematitové elektrody na čase, která byla připravená chemickou depozicí po dobu 2 hodin

Obrázek 24: Závislost proudové hustoty na potenciálu vzhledem k referentní argentochloridové elektrodě se vzorkem připravovaným 3 hodiny s přidaným kokatalyzátorem

Obrázek 25: Závislost proudové hustoty na potenciálu vzhledem k referentní argentochloridové elektrodě se vzorkem připravovaným 2 hodiny s přidaným kokatalyzátorem

Obrázek 26: Závislost proudové hustoty na potenciálu pro připravený vzorek hematitové fotoelektrody s kokatalyzátorem NiO_x s různou délkou depozice

Obrázek 27: Cyklický voltamogram pro vzorek hematitové fotoelektrody s kokatalyzátorem NiO_x, který byl připravován fotodepozicí po dobu 10 minut s různou rychlostí skenování

Obrázek 28: Cyklický voltamogram pro vzorek hematitové fotoelektrody s kokatalyzátorem NiO_x, který byl připravován fotodepozicí po dobu 30 minut s různou rychlostí skenování

Seznam použitých zkratek:

LCD	Displej z tekutých krystalů (Liquid crystal display)
DVD	Digitální univerzální disk (Digital Versatile Disc)
AM	Air Mass
STH	Účinnost přeměny sluneční energie na vodík
ABPE	Applied bias photon-to-current efficiency
CVD	Chemical vapor deposition
CBD	Chemical bath deposition
SPD	Spray pyrolysis deposition
MOD	Metal-organic decomposition
XRD	Rentgenová difrakční analýza (X-Ray diffraction)
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SEM-FIB	Skenovací elektronový mikroskop s fokusovaným iontovým svazkem
CCD	Charge-coupled device
DPV	Diferenční pulzní voltametrie
DV	Diferenční voltametrie
LSV	Lineární voltametrie
CV	Cyklická voltametrie
FTO	Oxid cíničitý dopovaný fluorem
PDF	Powder diffraction file

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Teoretická část.....	2
2.1. Fotochemie	2
2.1.1. Záření.....	2
2.1.1.1. Vlnový charakter	2
2.1.1.2. Elektromagnetické spektrum	3
2.1.1.3. Částicový charakter	5
2.1.2. Fotochemické zákony	5
2.1.3. Fotoefekt.....	6
2.1.4. Excitované stavy částic.....	7
2.1.5. Deaktivační procesy excitovaných stavů.....	7
2.1.6. Slunce a solární spektrum.....	9
2.2. Fotoelektrochemie	11
2.2.1. Fotoelektrochemické články.....	12
2.2.2. Polovodiče	13
2.2.3. Typy polovodičů.....	14
2.2.4. Rozhraní polovodiče a elektrolytu.....	15
2.2.5. Flat band potenciál	16
2.2.6. Přeměna sluneční energie na energii chemickou.....	17
3. Materiály využívané pro štěpení vody	19
3.1. Oxid titaničitý (TiO_2)	19
3.2. Hematit	21
3.3. Oxid wolframový (WO_3).....	22
3.4. Vanadičnan bismutitý (BiVO_4)	23
4. Charakterizace nanočástic	25
4.1. Rentgenová difrakce (XRD).....	25
4.2. Elektronová mikroskopie.....	27
4.3. Ramanova spektroskopie.....	29
5. Zvýšení účinnosti polovodičových fotoelektrod	30
6. Metody zjištění fotokatalytické aktivity hematitových fotoelektrod.....	32
6.1. Voltametrie.....	32
6.1.1. Cyklická a lineární voltametrie	33
6.1.2. Chronoamperometrie.....	34
7. Experimentální část.....	36

7.1.	Příprava hematitových polovodičových fotoelektrod	36
7.2.	Měření velikosti fotoproudu	37
7.3.	Depozice kokatalyzátoru	38
7.4.	Charakterizace připravených vzorků	39
8.	Výsledky a diskuse	40
8.1.	Morfologie připravených polovodičových fotoelektrod.....	40
8.2.	Fotokatalytická aktivita připravených hematitových fotoelektrod.....	50
9.	Závěr	57
10.	Summary.....	59
11.	Seznam použité literatury	61

1. Úvod

Současný trend přírůstků obyvatel na Zemi je vysoký a můžeme očekávat, že se v nadcházejících letech ještě zvýší. Ze zvyšujícího se počtu světové populace vyplývá, že budou stále potřebnější zdroje vody, potravy a základních lidských potřeb. Poptávka po těchto základních potřebách, bez kterých bychom si nedokázali život představit, závisí rovněž na energii a jejích zdrojích. Zvláště pak obnovitelných zdrojů energie není v dnešní době tolik, aby uspokojily veškerou její poptávku.

Dnes patří mezi nejvyužívanější obnovitelné zdroje energie převážně Slunce, voda, vítr nebo například biomasa. Všechny tyto obnovitelné zdroje mají své výhody i nevýhody, které se odrážejí jak v zátěži na životní prostředí, tak i zdraví světové populace. Lze však očekávat, že oproti běžným zdrojům energie, mezi které bezesporu patří fosilní paliva, budou tyto obnovitelné zdroje energie šetrnější jak k životnímu prostředí, tak i zdraví světové populace. Je obecně známo, že spalováním fosilních paliv se uvolňují emise, které způsobují celosvětové problémy např. formou globálního oteplování nebo devastace životního prostředí.

Řešením těchto problémů by mohly být alternativní zdroje energie, které by dokázaly uspokojit poptávku po produkci energií a zároveň by neprodukovaly emise, které by následně ničily životní prostředí a způsobovaly globální problémy. Hlavním problémem těchto alternativních zdrojů energií je však způsob uskladnění a možná přeprava. Z tohoto důvodu jsou způsoby přípravy, uskladnění a přepravy alternativních zdrojů energií stále podrobně studovány.

Mezi vhodné zdroje obnovitelné a čisté energie patří vodík (H_2). Prostřednictvím palivového článku jsme schopni vodík účinně přeměnit na zdroj energie. Palivový článek k vytvoření energie potřebuje pouze kyslík a vodík. Kyslík je jako hlavní složka atmosférického vzduchu přítomný ve větší míře všude kolem nás. Výroba vodíku je oproti kyslíku již značně náročnější. Nejčastěji se vodík získává ze zemního plynu nebo pomocí elektrolýzy vody. Metoda elektrolýzy vody je však energeticky nevýhodná a zpracováním zemního plynu

Vodík je považován za energetický zdroj budoucnosti šetrný k životnímu prostředí. V této diplomové práci jsem se zabýval vývojem hybridního nanomateriálu na bázi oxidu železitého, jež je schopen s využitím slunečního záření rozkládat vodu na kyslík a vodík. Technologie využívající tento materiál mohou v budoucnosti umožnit účinné štěpení vody a získání vodíku, významného udržitelného zdroje energie. Postup přípravy a funkční vlastnosti tohoto materiálu budou dále detailněji popsány na dalších stranách této diplomové práce.

2. Teoretická část

2.1. Fotochemie

Pojem fotochemie představuje vědní disciplínu z oblasti chemie, která se zabývá studiem chemických reakcí a fyzikálních změn, které mohou nastat v důsledku vzájemných interakcí mezi látkou a zářením. Fotochemie je charakteristická tím, že se na rozdíl od ostatních chemických vědních disciplín zabývá studiem vlastností částic v excitovaném, nikoli základním elektronovém stavu. Excitovaný stav popisuje fyzikální jev, kdy jsou elektrony v elektronovém obalu atomu vypuzeny do vyšších energetických hladin vzhledem k normálnímu stavu.

Princip fotochemie spočívá v absorpci světla (fotonu), která vyvolá následnou reakci, případně změnu elektronového uspořádání molekuly. Vzájemná interakce látek nebo živých organismů se zářením je popisována již několik tisíc let, základní fotochemické zákony však byly zformulovány teprve mezi 19. a 20. století. Rozvoj této vědní disciplíny úzce souvisí se zpracováním teoretických poznatků foto-redoxních reakcí. Mezi tyto reakce patří např. fotosyntéza, konverze sluneční energie na energii chemickou nebo elektrickou, fotokatalýza atd.^[1,2]

2.1.1. Záření

Jako záření se označuje proud částic s nenulovou hmotností (záření α , záření β , neutronové záření), případně proud fotonů, tedy částic s nulovou klidovou hmotností. Toto záření se označuje jako elektromagnetické. Nejen pro člověka je velice důležité elektromagnetické záření viditelné okem, které se souhrnně označuje jako světlo. Právě již zmíněné světlo nám umožňuje vidět předměty, jejichž vlastností je vyzařovat, odrážet, pohlcovat nebo propouštět světelné záření. Zrak představuje pro člověka velmi důležitý smysl, jelikož právě díky zraku, resp. světlu, člověk vnímá až 90 % všech informací. Představy o tom, jak samotné světlo vypadá, jsou různé. Proto je světlu přiřazován dvojí charakter. Konkrétně se jedná o tzv. vlnový a částicový charakter.^[2,3]

2.1.1.1. Vlnový charakter

S jednou z prvních zmínek o vlnovém charakteru světla přišel roku 1865 britský fyzik James Clerk Maxwell. Ten odvodil teorii, která popisuje světlo jako jednu z forem elektromagnetické energie šířící se v podobě vln. V této teorii vystupuje elektromagnetické záření s vlnovou délkou složenou ze dvou navzájem kolmých rovinných vln. Dochází tak k oscilaci elektrické

(\vec{E}) a magnetické (\vec{B}) složky. Publikace této teorie bývá označována jako nejvýznamnější poznatek v teoretické fyzice z 19. století. Mezi základní typy elektromagnetického záření patří např. radiové vlny, infračervené paprsky, gama záření atd. Všechny tyto typy elektromagnetického záření se pohybují ve vakuu v podobě vln rychlostí světla. Maxwell touto teorií významně přispěl k objasnění některých vlastností světla, jako např. odrazu, lomu nebo polarizaci.^[2,4,5]

Vlnová délka představuje parametr vlnění charakterizující jeho periodicitu. Je popisována jako nejmenší vzdálenost dvou bodů (dvou maxim nebo dvou minim) na šířící se vlně. Označuje se řeckým písmenem λ a je definována podílem rychlosti světla ve vakuu a frekvencí záření. Vzájemný vztah mezi těmito veličinami je popsán rovnicí (1). Souvislost uvedených veličin s vlnočtem a energií je uveden v rovnici (2) a (3).^[2,6,7]

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1)$$

$$v = c \cdot \tilde{\nu} \quad (2)$$

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3)$$

λ	Vlnová délka
c	Rychlost světla ve vakuu
ν	Frekvence
E	Energie
h	Planckova konstanta
$\tilde{\nu}$	Vlnočet

2.1.1.2. Elektromagnetické spektrum

Elektromagnetické spektrum zahrnuje elektromagnetické záření všech vlnových délek a frekvencí. Ty jsou následně rozděleny do příslušných typů záření podle vlnové délky a příslušné frekvence. I když je toto rozdělení celkově přesné, můžeme se občas setkat s jevem, kdy dochází k překryvu sousedních typů záření. Jako příklad je možné uvést gama záření, které má delší vlnovou délku než rentgenové záření. K tomu dochází, jelikož gama záření je souhrnné označení pro fotony vzniklé např. jaderným štěpením příslušné látky. Oproti tomu rentgenové záření spadá mezi charakteristické záření elektronu. Překryv sousedních druhů záření nastává, jelikož záření určujeme nejčastěji podle příčiny vzniku, nikoli podle frekvence.^[8]

Záření s nejdelší vlnovou délkou označujeme jako rádiové vlny. Ty jsou charakteristické vlnovou délkou v řádech několika milimetrů až po tisíce kilometrů. Nejčastějším zdrojem rádiových vln je elektromagnetický oscilátor. Toto záření se významně uplatňuje v přenosu rozhlasového signálu, televizního signálu, případně v mobilních telefonech. Uplatnění najde rovněž při užívání radarů.^[8]

Další v pořadí je mikrovlnné záření, jehož vlnová délka je v rozmezí několika metrů až mikrometrů. Zdrojem mikrovln je převážně magnetron. Využití mikrovlnného signálu je široké a nejčastěji se s ním setkáme v běžném životě nebo v medicíně. Mikrovlny se využívají v mikrovlnné troubě na ohřívání, při léčbě tumoru nebo při přenosu bezdrátové komunikační sítě Wi-Fi.^[8]

Infračervené záření je charakteristické vlnovou délkou řádově od mikrometru až po cca 760 nm. Zdrojem tohoto záření bývají tělesa zahřátá na velmi vysokou teplotu, která se souhrnně označují jako tzv. infrazářiče. Infračervené záření se nejčastěji využívá v elektronice, konkrétně v mobilních telefonech nebo dálkových ovládacích. Setkat se s ním můžeme ale také v medicíně v případě lymfatického odvodňování.^[8]

Viditelné světlo je záření s vlnovou délkou od 390 nm do 750 nm. Právě na tuto část elektromagnetického spektra je citlivé lidské oko. Zdrojem viditelného záření je například Slunce. Viditelné záření vycházející ze Slunce je složeno ze všech vlnových délek a na hranolu se lámou o určitý úhel. Tímhle způsobem dochází ke vzniku pozorovatelného světla, kdy jedna barva plynule přechází v druhou. Tento typ spektra označujeme jako spojitě. Při průchodu viditelného záření chromosférou však dochází k částečnému pohlcení (absorpci) záření. V absorpčním spektru takového spektra máme možnost pozorovat tzv. absorpční čáry. Z toho vyplývá, že existuje více druhů takovýchto spekter. Může se jednat o spektra čárová, pásová, spojitá, emisní nebo absorpční. Nejčastější využití tohoto světla je fotosyntéza, mikroskopy, LCD obrazovky nebo DVD přehrávače.^[8,9]

V případě ultrafialového záření mluvíme nejčastěji o vlnové délce od 400 nm do 10 nm. Zdrojem ultrafialového záření jsou hvězdy, tělesa s vysokou teplotou nebo rtuťové výbojky. Při dopadu ultrafialového záření na určité typy látek může dojít k přeměně na viditelné světlo. Tohoto jevu se využívá v bankovníctví jako ochranný prvek pro bankovky. Využívá se převážně v medicíně jako dezinfekce nebo sterilizace přístrojů. Ve vyšších dávkách může způsobit rakovinu kůže.^[8]

Rentgenové záření má rozsah vlnové délky od 10 nm do 1 pm. Za objevem tohoto záření stojí německý fyzik Wilhelm Conrad Röntgen, která za tento významný objev získal roku 1901 Nobelovu cenu za fyziku. Zdroj rentgenového záření je rentgenová trubice souhrnně označována jako rentgenka. Významně se uplatňuje v medicíně, kde se rentgenové záření používá k diagnostice nebo léčení nádorů. Pro lidský organismus je však škodlivé, proto je nutné používání příslušných stínících prostředků.^[8,10]

Nejkratší ze všech je záření gama, které vzniká nejčastěji v případě radioaktivních nebo jaderných dějích. Vlnová délka gama záření je menší než 1 pm. Toto záření vykazuje velmi silné ionizační účinky a v důsledku fotoefektu dokáže uvolňovat nabitě částice. Používá se v potravinářství k ošetřování potravin, ke sterilizaci lékařských nástrojů nebo neurochirurgii.^[8]

2.1.1.3. Částicový charakter

S teorií, která popisuje světlo jako množství energie, přišel na začátku 20. století německý fyzik Max Planck. Ten označil množství této energie jako tzv. světelné kvantum, které nám dává informaci o tom, v jaké energetické hladině mohou částice existovat. Takové částice, které jsou schopny existovat v dané velikosti energetické hladiny, označujeme jako fotony. Hodnotu energie fotonu jsme schopni spočítat podle rovnice (3). Max Planck za objev energetických kvant získal v roce 1918 Nobelovu cenu za fyziku.^[6,8,11]

Foton je stabilní částice charakteristická nulovou klidovou hmotností a nulovým elektrickým nábojem. Z rovnice (3) je patrné, že energie fotonu je přímo úměrná frekvenci. Elektromagnetické záření se šíří rychlostí světla, z toho lze odvodit, že i fotony se budou pohybovat stejnou rychlostí. Fotony s sebou nesou energii, kterou můžou v důsledku interakce s jinými látkami emitovat nebo absorbovat. Těmito interakcemi se podrobně zabývá kvantová fyzika.^[6,8]

2.1.2. Fotochemické zákony

Celkem byly publikovány tři základní fotochemické zákony. Jedná se o zákon kvalitativní, kvantitativní a zákon reciprocity. První fotochemický zákon sepsali vědci Theodor von Grotthus a John Draper. Z Grotthus-Draperova zákona, který je označován také jako kvalitativní zákon, vyplývá, že fotochemickou reakci vyvolá pouze takové záření, které je látkou absorbováno. Absorbovaný foton excituje molekulu ze základního stavu do stavu excitovaného, což je pro fotochemickou reakci klíčové. Z toho vyplývá, že emisní spektrum zdroje záření se musí navzájem překrývat s absorpčním spektrem látky, která záření absorbuje.

Chemické látky absorbují záření při specifických vlnových délkách, proto je nutné pro specifickou fotochemickou reakci zvolit správnou vlnovou délku záření.^[1,6,13]

Grotthus-Draperův zákon byl v důsledku rozvoje kvantové teorie upřesněn fyziky Johannesem Starkem a Albertem Einsteinem. Stark-Einsteinův zákon, označovaný také jako zákon ekvivalence, případně kvalitativní, říká, že počet aktivovaných molekul se rovná počtu absorbovaných světelných kvant. Z toho vyplývá, že jeden foton je schopen excitovat pouze jednu částici. Tento zákon se vztahuje pouze na primární děje. Produkt primárního děje může dále podléhat vlastní fotochemické reakci nebo se může deaktivovat. Pro vyjádření celkové informace o fotochemické reakci se zavedla veličina zvaná kvantový výtěžek. Ten je definován jako podíl počtu molekul vzniklých produktů (nebo zaniklých reaktantů) vzhledem k počtu absorbovaných kvant záření.^[11,12,14]

Kromě kvantového výtěžku se k popisu fotochemických reakcí využívají další tři veličiny. Kinetická veličina k , kterou nazýváme rychlostní konstanta a definujeme ji stejně jako v případě termických procesů. Doba životnosti t , která udává průměrnou dobu částic v excitovaném stavu, než dojde k jejich deexcitaci. Jako poslední se udává prahová energie E_{th} , která vyjadřuje nejmenší energii fotonu, jehož absorpce způsobí deaktivaci procesu.^[1]

Poslední fotochemický zákon, který je znám rovněž jako zákon reciprocity, definovali německý chemik Robert Wilhelm Bunsen a britský chemik Henry Roscoe. V Bunsen-Roscoe zákoně uvedli, že fotochemický účinek světla je přímo úměrný intenzitě světla I a doby expozice záření Δt . Chemické působení světla je úměrné celkovému množství absorbovaného světla, ne způsobu jeho „dávkování“.^[13,14]

2.1.3. Fotoefekt

Jako fotoefekt, případně fotoelektrický jev, je označován děj, při kterém dochází k emisi elektronů z dané látky způsobené absorpcí elektromagnetického záření (např. viditelné nebo rentgenové záření). Takto emitované elektrony se označují jako fotoelektrony. Samotný proces emise elektronů je definován jako fotoelektrická emise. Fotoefekt může probíhat na povrchu, ale i uvnitř látky. Pokud fotoefekt působí na povrchu látky v důsledku působení vnějšího elektromagnetického záření, dochází k emisi elektronu do okolí látky. Tento děj se označuje jako vnější fotoefekt. Tento děj může probíhat i uvnitř látky. V takovém případě emitované elektrony nepronikají do okolí, ale zůstávají uvnitř látky a působí jako vodivostní elektrony. V tomto případě se jedná o vnitřní fotoefekt. Setkat se můžeme i s inverzním (obráceným) fotoefektem, kdy na látku dopadají elektrony, které způsobí vyzáření fotonu.^[15]

2.1.4. Excitované stavy částic

Jak již bylo v úvodu zmíněno, pro fotochemické děje je klíčové, aby částice byly v excitovaném, nikoli základním stavu. Absorpce jednoho fotonu molekulou v základním stavu (S_0) vede k excitaci jednoho valenčního elektronu do nejbližšího volného orbitalu s vyšší energií. Tím dochází k přechodu do excitovaného stavu. Celkem existují dva druhy excitovaných stavů.^[2,6]

Singletový stav (S_1) je charakterizován energií E_s . V tomto stavu jsou spiny obou elektronů uspořádány opačně (antiparalelně). Stavy S_2 a S_3 jsou definovány relaxací v krátkém čase nezářivými přechody do stavu S_1 . Celkový spin singletového stavu je roven nule a multiplicita stavu je rovna jedné.^[2,6]

Tripletový stav je charakterizován energií základního stavu E_T . Spiny obou elektronů jsou v tomto případě shodné (paralelní). Stavy T_2 , T_3 apod. jsou definovány relaxací v krátkém čase nezářivými přechody do stavu T_1 . Ze singletového stavu (S_1) je možné dosáhnout tripletového stavu mezisystémovými zakázanými přechody. V případě tripletového stavu je celkový spin roven jedné a mutiplicita rovna třem.^[2,6]

Přechodem molekuly ze základního do excitovaného stavu může dojít ke změně tvaru molekuly. Tento jev je způsoben rozdílnou elektronovou konfigurací. Před přechodem do excitovaného stavu se elektron nachází v příslušném orbitalu, ale po excitaci je přesunut do orbitalu jiného. Nový orbital se vyznačuje jiným tvarem i prostorovou symetrií. Změna elektronové konfigurace způsobí hybridizaci atomů v excitovaných stavech. Tato hybridizace je doprovázena změnou délky vazeb, případně rozložením elektronové hustoty v atomu.^[6]

2.1.5. Deaktivací procesy excitovaných stavů

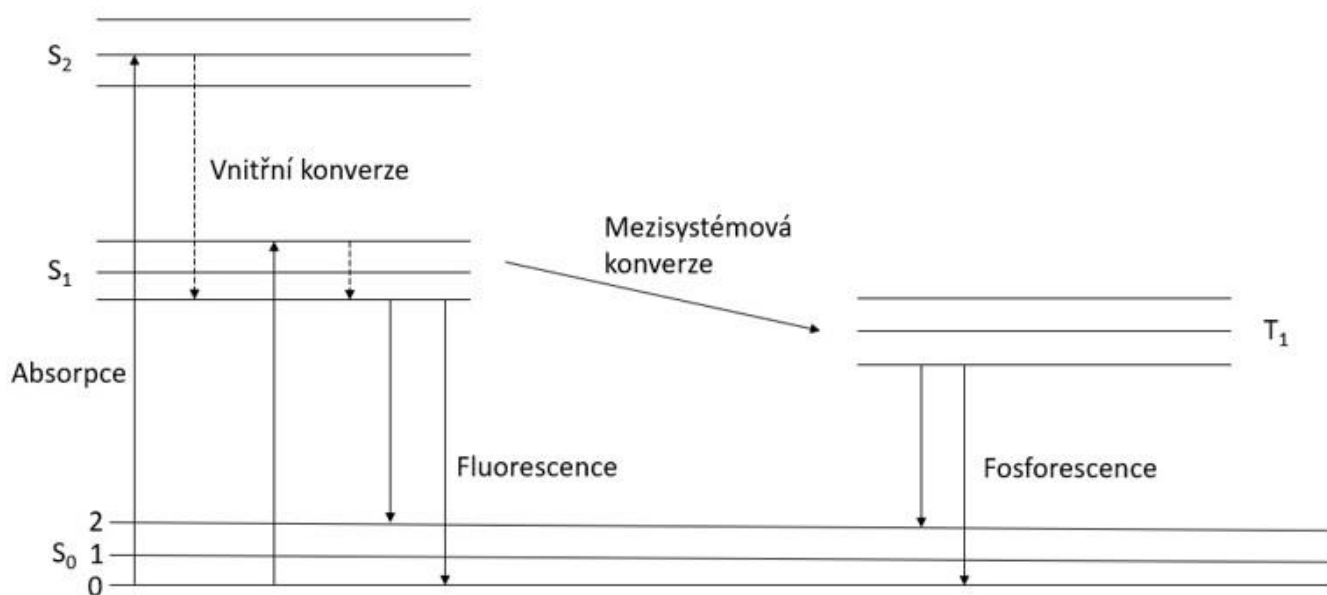
Molekuly jsou schopny udržet se v excitovaném stavu velmi krátkou dobu. Tento děj je způsoben převážně zpětnou emisí získané energie absorpcí. Souhrnně je tento jev označován jako deaktivace (zhasínání) excitovaných stavů. Důsledkem těchto deaktivacích procesů je přechod z excitovaného do základního stavu. Existuje několik forem emise.^[6]

Jako první se uvádí tzv. zářivé přechody. V tomto případě dochází k přechodu excitované molekuly ze stavu energeticky vyššího do nižšího. Tento děj je uskutečnitelný, jelikož dochází k vyzáření energie ve formě fotonu. Pozorovat můžeme emisi samovolnou (spontánní) nebo stimulovanou. K samovolné emisí dojde v případě, kdy dojde k vyzáření bez

účinku vnějšího zdroje záření. Stimulovaná emise nastává působením vnějšího elektromagnetického záření, které vstupuje do excitované molekuly a vyvolává elektromagnetickou změnu molekuly. To způsobí vyzáření energie formou fotonu o stejné frekvenci, jako dopadající elektromagnetické záření. Přechod molekuly z excitovaného singletového stavu (S_1) do základního stavu (S_0) je povolený proces a lze ho charakterizovat příslušnou rychlostní konstantou. Tento proces je znám rovněž jako fluorescence. V případě přechodu molekuly z excitovaného tripletového stavu (T_1) do základního stavu (S_0) je zakázaný proces. Tento proces je znám jako fosforescence. Dojít může i ke zpožděné termické fluorescenci, kdy molekula v excitovaném tripletovém stavu (T_1) absorbuje tepelnou energii, poté přejde do singletového excitovaného stavu (S_1) a následným projevem fluorescence přejde do základního stavu (S_0).^[2,6]

Nezářivé přechody nastávají mezi vibračně-rotacími hladinami. V tomto případě nedochází k emisi záření, jelikož se nemění celková energie systému. Dovolené jsou přechody mezi stavy se stejnou spinovou multiplicitou (např. ze stavu S_1 do stavu S_2). Tento děj je charakterizován rychlostní konstantou k_{ic} a označuje se jako vnitřní konverze. Zakázané jsou ovšem přechody mezi stavy s rozdílnou multiplicitou (např. ze stavu S_1 do stavu T_1). Tyto zakázané přechody můžeme definovat rychlostní konstantou k_{isc} a označují se jako mezisystémová konverze. Jako poslední je děj, který se nazývá vibrační relaxace. V tomto případě dochází k přechodu z vyššího vibračního stavu do stavu základního za současného uvolnění tepla.^[2,6]

Výše popsané děje zaznamenal polský fyzik Aleksander Jabłoński do tzv. Jablonského diagramu (viz Obr. 1). Z tohoto diagramu je patrné, že po absorpci světelného kvanta přecházejí elektrony ze základního stavu (S_0) do excitovaných singletových stavů (S_1 , S_2) a tripletových stavů (T_1 , T_2). Nejčastěji dochází k přechodu z rovnovážně vibrační hladiny základního stavu molekuly (S_0) do některých z vibračních hladin excitovaných stavů. K deaktivaci molekuly dochází buď zářivými přechody (fluorescence, fosforescence) nebo nezářivými přechody (vnitřní konverze, mezisystémová konverze a vibrační relaxace). Jednotlivé procesy jsou charakteristické délkou svého trvání. Absorpce může trvat až 10^{-15} s, fluorescence 10^{-8} s, nejdelší z nich je fosforescence, která může trvat řádově několik milisekund až sekund. Vibrační relaxace přetrvává 10^{-12} až 10^{-13} s, vnitřní konverze 10^{-6} až 10^{-12} s a mezisystémové křížení od 10^{-4} s do 10^{-12} s.^[6,16]



Obrázek 1: Jablonského diagram

2.1.6. Slunce a solární spektrum

Slunce patří mezi nejvýznamnější zdroj veškeré energie pro planetu Zemi. V porovnání se Zemí je velikost poloměru Slunce až 109× větší. Slunce je rovněž značně hmotnější než Země, představuje až 99,9 % hmotnosti sluneční soustavy, z tohoto důvodu jsou všechny ostatní planety Sluncem přitahovány a obíhají kolem něj.^[17]

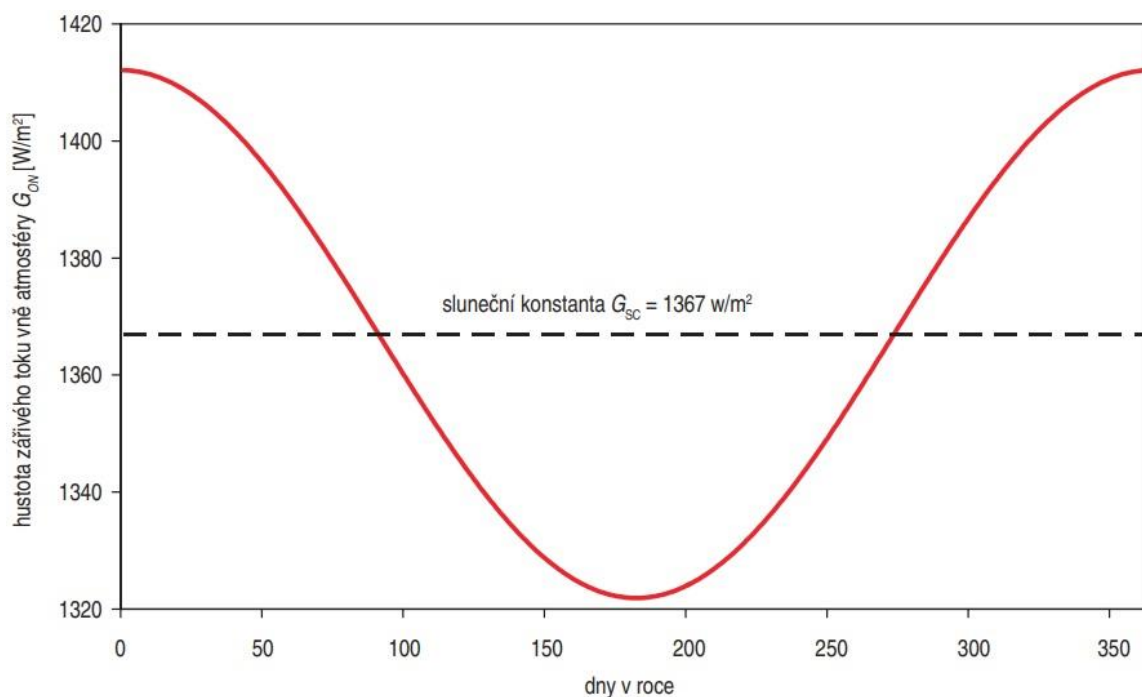
Slunce je složeno ze 70 % atomárním vodíkem, héliem (28 %) a ostatních prvků periodické soustavy (2 %). Ve Sluneční hmotě jsou všechny prvky přítomné ve skupenství plazmy. Zdrojem sluneční energie jsou termonukleární reakce, převážně termojaderné fúze, probíhající v centrální oblasti Slunce. Při těchto reakcích dochází k přeměně lehčích jader vodíku na těžší jádra hélia. Hmotnost vzniklých jader hélia je menší než hmotnost čtyř protonů vodíku vstupujících do reakce. Tento rozdíl hmoty se při reakci přeměny na energii podle vztahu (4).^[17]

$$E = m \cdot c^2 \quad (4)$$

Při cestě na Zem není sluneční záření ničím pohlcováno a na hranici s atmosférou dopadá v takovém spektrálním složení, ve kterém opustilo Slunce. V důsledku rostoucí vzdálenosti a dopadu na větší plochu však dopadá při výrazně menším zářivém toku. Zbývající tok záření (téměř celý tok vyzařované sluneční energie) uniká do mezihvězdného a mezigalaktického prostoru.^[17]

Pro charakteristiku hustoty zářivého toku sluneční energie dopadající při střední vzdálenosti Slunce od Země na vnější povrch zemské atmosféry se zavádí tzv. sluneční

konstanta. Hodnota této konstanty na základě dlouhodobého družicového měření se uvádí jako $1\,367\text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. I přes to, že hustota toku slunečního záření dopadajícího na zemskou atmosféru není po celý rok konstantní, se sluneční konstanta uvádí pouze jako jediná střední hodnota. To je způsobeno změnou vzdálenosti Země od Slunce, která se během roku mění pouze o $\pm 1,7\%$. Se změnou vzdálenosti se mění hustota dopadajícího slunečního záření o $\pm 3,3\%$. Z Obr. 2 je zřejmé, že v zimě zemská atmosféra přijímá více slunečního záření než v létě. To je způsobeno tím, že v zimě je Země k Slunci blíže než v létě.^[17,18]



Obrázek 2: Závislost změny toku slunečního záření dopadající na vnější povrch atmosféry během roku^[17]

Sluneční záření se definuje jako záření dokonale černého tělesa, jehož povrchová teplota je 5 800 K. Do atmosféry vstupuje sluneční záření ve výšce přibližně 60 km nad zemským povrchem. Atmosféra představuje klíčovou roli při ochraně života na Zemi. Skládá se převážně z dvouatomárního kyslíku a vodíku, které v nejvyšší vrstvě atmosféry (ionosféra) pohlcují škodlivé rentgenové a ultrafialové záření. Níže se nachází ozonosféra, ve které ozon zachycuje zbývající část škodlivých záření. Ve spodní vrstvě (troposféře) dochází k pohlcování různých vlnových délek spektra slunečního záření vodní parou, oxidem uhličitým atd.^[17]

Atmosféra nás tedy chrání před škodlivými účinky slunečního záření o krátkých vlnách. Pro vyjádření poměru délky dráhy slunečního záření procházejícího atmosférou vzhledem k nejkratší možné dráze na zemský povrch se zavádí označení spektra AM (z anglického Air Mass). S úhlem dopadajícího slunečního záření na zemský povrch se mění délka jeho dráhy, kterou sluneční záření musí urazit a tím i tloušťka vrstvy atmosféry, kterou musí projít.^[17,18]

Spektrum slunečního záření dopadajícího na zemský povrch bez ovlivnění atmosférou se označuje jako AM0. Pro sluneční záření, které dopadá na zemský povrch po průchodu atmosférou v kolmém úhlu, se zavádí označení AM1. Pokud sluneční záření dopadá v zenitovém úhlu (37°), označuje se jako AM1,5. Nakonec se uvádí ještě AM2, které definuje dopadající sluneční záření na zemský povrch pod úhlem 60°.^[17,18]

2.2. Fotoelektrochemie

Světová populace každým dnem roste a tento nárůst bude i nadále pokračovat. Všichni lidé potřebují vodu, jídlo, přístřeší a další spotřební zboží, jehož výroba spotřebovává značné množství energie. Poptávka po dodávce energie se do poloviny 21. století může až zdvojnásobit. Fosilní paliva by byla schopna tuto poptávku uspokojit, nicméně jejich spalováním se zvyšuje koncentrace CO₂ v atmosféře, což přináší nežádoucí klimatické změny, které ovlivňují život na celé Zemi. Solární energie představuje dostupný a nevyčerpatelný zdroj energie, která je oproti ostatním zdrojům bez emisí a její zpracování neškodí naší planetě.^[19]

Rostliny jsou schopny přeměňovat a uskladňovat sluneční energii pomocí fotosyntézy ve formě makromolekul, jakými jsou např. sacharidy. Fotosyntéza však není příliš efektivní a pěstování rostlin spotřebovává půdu, která by se dala využít k produkci potravin. Jako nejlepší nápad se proto jeví skladování sluneční energie ve formě vodíku a kyslíku. S tímto nápadem přišel mimo jiné již v roce 1874 spisovatel Jules Verne, který ve svém díle označil vodu za „uhlí budoucnosti“.^[19]

Solární štěpení vody patří mezi jedny z nejdůležitějších chemických reakcí. Oxidační cestou vzniká kyslík, pro člověka nejdůležitější prvek. Redukční cestou dochází ke tvorbě vodíku, který je považován za nosič čisté energie. Voda absorbuje jen málo záření ve viditelné oblasti. Fotony potřebují dostatečnou energii, aby došlo k rozštěpení vazeb vody. Z toho důvodu musí být reakce podpořena světelným zářením.^[19,20]

K solárnímu štěpení vody se využívají nejčastěji polovodiče, které jsou svými vlastnostmi velmi podobné přirozeně se vyskytujícím fotosystémům. Proces štěpení vody probíhající za standardních podmínek vyžaduje energii o hodnotě $273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Za standardní teploty, tlaku a osvětlení odpovídající intenzitě slunečního záření lze dosáhnout maximální účinnosti 30,7 %. Tento proces je znázorněn rovnicí (5). Pro výpočet požadovaného potenciálu nutného pro štěpení vody se užívá Nernstova rovnice (6).^[20,21]



$$E_{red.} = E_{red.}^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a_{red.}}{a_{ox.}} \right) \quad (6)$$

- $E_{red.}$ elektrodový redukční potenciál
 $E_{red.}^0$ standardní elektrodový potenciál,
 R univerzální plynová konstanta
 T termodynamická teplota
 F Faradayova konstanta
 Z počet vyměněných elektronů
 A chemická aktivita oxidované nebo redukované formy.

Z tohoto vztahu vyplývá, že potřebná energie $273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ odpovídá hodnotě standardního elektrodového potenciálu (E_0) 1,23 eV na jeden elektron. V případě solárního štěpení vody představuje hodnota 1,23 eV energii, kterou musí polovodič absorbovat. Podle rovnice (3) jsme schopni definovat energii, vlnovou délku a frekvenci fotonů. Vlnová délka fotonů absorbovaných polovodičem při solárním štěpení vody musí být rovna nebo kratší než 1 000 nm.^[20,21]

2.2.1. Fotoelektrochemické články

Donedávna se k přeměně slunečního záření na elektrickou energii využívaly fotovoltaické články vyráběné z křemíku. V posledních letech došlo k nástupu nové generace fotovoltaických článků založených na nanokrystalických materiálech nebo vodivými vrstvy polymeru. Dnes se pro přeměnu slunečního záření na elektrický, případně chemický zdroj energie, kterým je například vodík, využívají fotoelektrochemické články (PCE z anglického photoelectrochemical cells). Doposud známe dva druhy těchto článků.^[22,23]

Prvním z nich je regenerační článek. Princip tohoto článku spočívá v přeměně slunečního záření na elektrickou energii, přičemž nedochází k chemickým změnám. V případě regeneračních článků musejí fotony poskytovat dostatečné množství energie k tomu, aby došlo k vytvoření páru elektron-díra. Tento pár je následně rozdělen vnějším elektrickým polem. Tím dochází k tvorbě záporného náboje (elektronu), který putuje materiálem směrem ke kladnému pólu zdroje (k vnějšímu obvodu). Oproti tomu kladný náboj (díra) je absorbován na povrchu materiálu redukovanou formou molekuly, která následně přechází do oxidované formy a poté je redukována elektrony, které se z vnějšího obvodu vrací zpět do fotoelektrochemického článku.^[22,23]

Druhým typem fotoelektrochemického článku je fotosyntetický článek, který se od regeneračního v několika bodech liší. Ve fotosyntetickém článku generované elektrony a díry reagují s dvěma redoxními systémy. Na pomocné elektrodě reagují elektrony s jedním redoxním systémem a díry na povrchu materiálu reagují s druhým redoxním systémem. V případě solárního štěpení vody dochází k redukci vodíku na katodě za přítomnosti elektronů a díry jsou přítomny při oxidaci kyslíku na anodě.^[22,23]

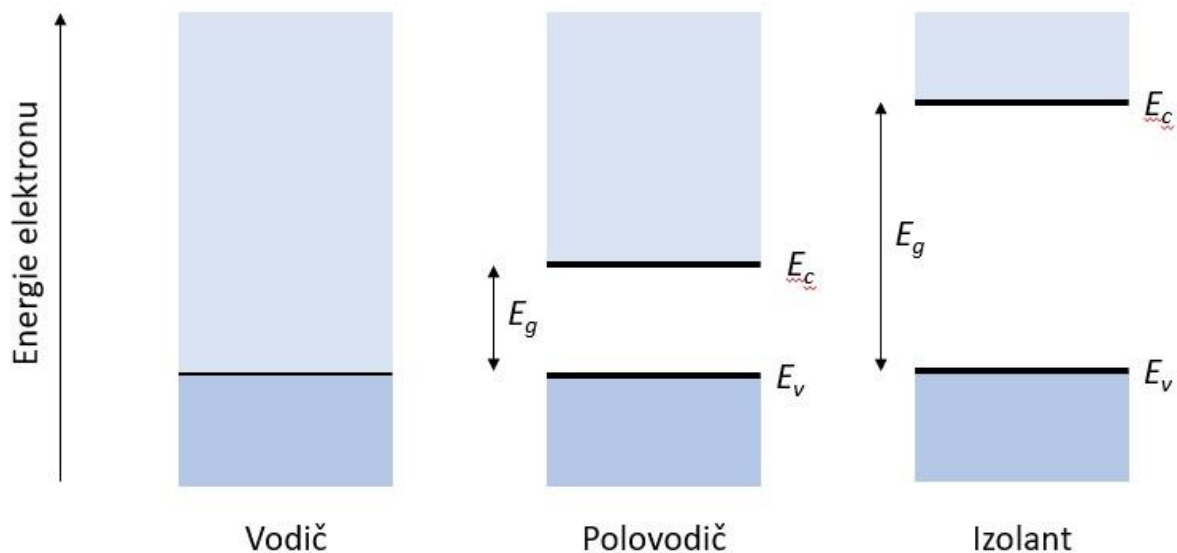
2.2.2. Polovodiče

Ve fotoelektrochemických člancích se nejčastěji jako pracovní elektrody pro štěpení vody používají polovodiče. Pro polovodiče jsou klíčové dvě vlastnosti. První z nich je flat-band potenciál U_{fb} odpovídající hodnotě potenciálu elektrody vzhledem k referenční elektrodě, jejíž potenciál je stálý a přesně definovaný.^[24]

Druhou vlastností je energie zakázaného pásu E_g . Ta je definována jako rozdíl mezi horní hranicí valenčního pásu a spodní hranicí zakázaného pásu v pásové struktuře polovodiče. V závislosti na energii zakázaného pásu rozdělujeme materiály na vodiče, polovodiče a izolanty. Vodiče jsou charakteristické tím, že se jejich vodivostní a valenční pásy dotýkají nebo překrývají. Z toho důvodu jsou elektrony schopny přecházet z jednoho pásu do druhého. K těmto přechodům je nutné vynaložit minimální energii.^[24,25]

V případě polovodičů se mezi valenčním a vodivostním pásem objevuje pás zakázaný. K překonání zakázaného pásu a následnému přechodu z valenčního do vodivostního pásu musejí elektrony vynaložit větší množství energie. Z toho důvodu je nutné dodat soustavě vnější energii, aby byly elektrony schopny zakázaný pás překonat. Po překonání zakázaného pásu se z polovodiče stává vodič.^[26]

Izolátory mají valenční elektrony velmi pevně vázané na atomy. Valenční a vodivostní pásy jsou tak od sebe velmi vzdálené. Energie potřebná pro překonání zakázaného pásu je proto velmi vysoká. V některých případech však může dojít k překonání zakázaného pásu a z izolantů se může stát vodič. Pravděpodobnost tohoto jevu je však velmi nízká, jelikož energie k překročení zakázaného pásu musí přesahovat 3 eV. Porovnání vodiče, polovodiče a izolantu je znázorněné na Obr. 3.^[25,26]



Obrázek 3: Porovnání zakázaného pásu ve vodiči, polovodiči a izolantu

2.2.3. Typy polovodičů

Některé vlastnosti polovodičů mohou být snadno upraveny pomocí příměsí, které jsou zavedeny do jejich struktury. Kontrolovaný proces přidávání těchto příměsí do polovodičů je souhrnně označován jako dopování. Jako příměsí se využívají vybrané prvky, v případě křemíkových polovodičů to může být například fosfor nebo hliník. Tyto příměsí mají za úkol produkovat více elektronů a děr. Polovodiče s nadopovanými příměsími označujeme jako tzv. extrinsické.^[27]

Polovodiče rozdělujeme na tři základní typy. Prvním z nich je vlastní (intrinsický) polovodič. Mezi tento typ polovodiče patří například křemík. Intrinsické polovodiče jsou charakteristické tím, že jejich valenční elektrony jsou při teplotě absolutní nuly pevně vázány ve valenční vrstvě. Koncentrace nosičů náboje je konstantní, počet elektronů a děr je tedy stejný. V intrinsických polovodičích dochází ke generaci a rekombinaci. Generace je proces, kdy za dodání tepelné energie dochází ke vzniku páru elektron-díra. To způsobuje schopnost polovodiče vést elektrický proud. Rekombinace je následný proces, kdy volný elektron obsazuje vzniklou díru a tím dochází k zániku páru elektron-díra. Fermiho hladina je v intrinsických polovodičích uprostřed zakázaného pásu.^[26,27]

Druhým je polovodič typu N. Ten vznikne v případě, kdy do intrinsického polovodiče (např. křemík), který má 4 valenční elektrony, přidáme prvek, který má valenčních elektronů 5 (např. fosfor). Fosfor v tomhle případě vystupuje jako donor elektronu. Všechny valenční elektrony fosforu se snadno navážou na sousední atomy křemíku. Pátý elektron se tak může uvolnit z vazby a pohybovat se v prostoru krystalové mřížky. Tyto volné elektrony svým

pohybem zprostředkovávají negativní elektronovou vodivost. Díry v polovodičích typu N vznikají působením teploty, kdy s rostoucí teplotou roste počet děr. V polovodičích typu N jsou elektrony majoritním nosičem náboje a díry minoritním nosičem náboje.^[26,27]

Jako poslední se uvádí polovodič typu P. V tomto případě je nutné zavést do intrinsického polovodiče prvek se třemi valenčními elektrony (např. hliník). Hliník má o jeden valenční elektron méně než křemík, proto musí přijmout do své valenční vrstvy volný elektron uvolněný z donoru v důsledku působení tepla. Hliník zastává funkci akceptoru volného elektronu. K vytvoření kovalentní vazby chybí jeden elektron. Volné místo po tomto chybějícím elektronu se chová jako díra. Volné elektrony vznikají v polovodiči typu P působením teploty, kdy s rostoucí teplotou roste počet volných elektronů. Takto vzniklé volné elektrony se snaží zaplnit sousední díru akceptoru. Při vzniku volných elektronů však vznikají další díry, které se snaží zaplnit další volné elektrony. Tento proces rekombinace se opakuje stále znovu. Děr je do polovodiče typu P dodáno více než elektronů, proto jsou díry majoritním nosičem náboje a elektrony minoritním.^[26,27]

2.2.4. Rozhraní polovodiče a elektrolytu

V momentě, kdy dojde ke vzájemnému kontaktu polovodiče s elektrolytem, ve kterém je přítomen redoxní pár, se začnou přenášet náboje mezi polovodičem a elektrolytem, dokud není dovršeno elektrostatické rovnováhy. Po dosažení této rovnováhy dojde k vyrovnání Fermiho hladiny a elektrochemického potenciálu. Tím dochází k ohýbání energetických pásů.^[28]

Ohyb pásů závisí převážně na Fermiho hladině. Pokud je Fermiho hladina rovna flat band potenciálu, nedochází k vzájemné výměně iontů a pásy se neohýbají. V případě, kdy je více elektronů na straně polovodiče, dochází k vytvoření akumulární vrstvy a dojde k ohybu pásu směrem dolů. Pokud více elektronů proudí z polovodiče do elektrolytu, dojde k vytvoření vyprázdněné (depletiční) vrstvy a pásy se ohnou směrem nahoru. Ve výjimečných případech může vzniknout inverzní vrstva, kdy přebytkem vyprázdněných elektronů dojde k vytvoření polovodiče typu P na povrchu a typu N v objemu polovodiče.^[28,29]

Při styku nabitého polovodiče s roztokem elektrolytu tak vzniká útvar, který je složený ze dvou opačně nabitých vrstev. Nabité povrch polovodiče vytváří vnitřní vrstvu. K této vrstvě jsou následně pomocí elektrostatických a adsorpčních sil přitahovány opačně nabití ionty. Tyto náboje jsou následně neutralizovány nábojem povrchu polovodiče, který je označován

jako vnější vrstva. Tento proces je souhrnně označován jako elektrická dvojvrstva. Existuje několik modelů elektrické dvojvrstvy.^[28,30]

Prvním modelem je tzv. Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy. V tomto modelu jsou náboje vnitřní vrstvy polovodiče zcela vyrovnány pomocí přilehlé vrstvy opačně nabitých iontů. Hustota nábojů na vnější vrstvě je rovna hustotě nabitého povrchu polovodiče. V tomto modelu jsou zahrnuty převážně vysoce koncentrované roztoky elektrolytů.^[28,29,30]

Druhý je následně Gouy-Chapmanův model. Tento model je definován vnitřní „kompaktní“ (Helmholtzovou) a vnější „difúzní“ (Gouy-Chapmanovou) vrstvou. Vnitřní vrstva nese žádný náboj a vnější vrstva obsahuje redoxní pár. V této difúzní vrstvě dochází k úměrnému poklesu koncentrace iontů vzhledem ke vzdálenosti od nabitého polovodiče. Vnější vrstva je charakterizována rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů.^[30,31]

2.2.5. Flat band potenciál

Mezi jednu z nejdůležitějších vlastností každého polovodiče patří jeho flat band potenciál. Jak bylo zmíněno již dříve, polovodič je definován svým vodivostním, valenčním a zakázaným pásem. Dále je velmi důležitá Fermiho hladina, což je energetická hladina, ve které je 50% pravděpodobnost, že se elektron nachází nad nebo pod touto hladinou. Pokud je tato hladina blíže k valenčnímu pásu, bude se jednat o polovodič typu P. V případě, kdy je tato hladina posunuta blíže k vodivostnímu pásu, se jedná o polovodič typu N.^[32,33]

Flat band potenciál se využívá převážně jako vhodný nástroj, s jehož pomocí jsme za určitých podmínek schopni stanovit energetické hladiny valenčního a vodivostního pásu. Systém, pro který chceme tyto parametry stanovit, musí obsahovat polovodič, který je v přímém kontaktu s roztokem elektrolytu a je do tohoto systému přiváděno vnější napětí.^[32]

V praxi se pro měření flat band potenciálu nejčastěji využívá Mott-Schottkyho metoda. Podstata této metody spočívá v měření diferenciálu kapacity elektrické dvojvrstvy na rozhraní polovodiče a roztoku elektrolytu. Celková kapacita elektrické dvojvrstvy závisí na kapacitě samotného polovodiče a kapacitě Helmholtzovy vrstvy v elektrolytu. Polovodič je vystaven vnějšímu napětí, které zvyšuje celkový potenciál elektrické dvojvrstvy a výsledný diferenciál kapacity se spočítá jako funkce vloženého napětí. Vše se řídí podle Mott-Schottkyho rovnice (7).^[32,33]

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e n} \left(U_{RE} - U_{FB} - \frac{k_B \cdot T}{e} \right) \quad (7)$$

C_{cs}	kapacita polovodiče
ϵ_0	permitivita vakua
ϵ_r	relativní permitivita polovodiče
E	náboj elektronu
N	koncentrace donorů
k_B	Boltzmannova konstanta
T	termodynamická teplota
U_{RE}	elektrodotový potenciál vzhledem k referenční elektrodě
U_{FB}	flat band potenciál.

2.2.6. Přeměna sluneční energie na energii chemickou

S postupným rozvojem moderní civilizace se zvyšují nároky na zdroje energie. Až 80 % veškeré energie je zprostředkováno ve formě fosilních paliv. Těmto palivům dominuje zejména ropa, uhlí a zemní plyn. I když jsou zdroje uvedených paliv pouze v určitých oblastech světa, jsou snadno dostupné pro všechny a lidstvo se je tak snadno naučilo efektivně zpracovávat a vyrábět tolik potřebnou energii. Spalování fosilních paliv má však negativní dopad na životní prostředí. Tím dochází k nežádoucím jevům, mezi které patří například klimatické změny, globální oteplování nebo zvyšování hladiny moří.^[34,35]

Mezi jeden z nejdůležitějších procesů přeměny sluneční energie na energii chemickou patří fotosyntéza. Právě díky tomuto procesu dochází ke tvorbě kyslíku, bez kterého by na Zemi neexistoval žádný život. Fotosyntéza dokáže přeměnit až 40 % dopadajícího slunečního záření na chemickou energii. I přes poměrně nízkou účinnost dochází k tvorbě takového množství energie, která je až čtyřikrát větší ve srovnání s roční spotřebou, kterou lidé využijí.^[34,36]

Fosilní paliva patří mezi neobnovitelné zdroje energie. Pozornost se v posledních letech zaměřuje převážně na obnovitelné zdroje energie, mezi které patří například sluneční záření. Nevýhoda těchto zdrojů spočívá převážně v přepravě a skladovatelnosti. Proto se vytvářejí stále dokonalejší nosiče energie. Mezi ty patří například vodík, který je snadno dostupný a svými vlastnostmi odpovídá ideální formě nosiče energie. Využití vodíku je všestranné a dokáže nahradit téměř jakoukoli formu fosilních paliv.^[34,35]

Velmi účinnou metodou výroby vodíku je štěpení vody. Tento děj využívá sluneční energii v přímé i nepřímé formě. Nejčastější metodou využívanou pro štěpení vody je elektrolýza. Štěpení vody představuje velmi účinnou formu pro uchovávání chemické energie. Aby byla účinnost přeměny sluneční energie na energii chemickou co největší, je nutné vyvíjet stále účinnější polovodiče, které se v tomto procesu využívají.^[34,35]

Účinnost přeměny vodíku na elektrickou energii prostřednictvím palivových článků může být mnohem vyšší než v případě tepelných elektráren, které využívají fosilní paliva. Účinnost přeměny vodíku na elektrickou energii se v palivových člancích pohybuje v rozmezí od 50 % do 70 %. V moderních člancích lze dosáhnout až 85 % účinnosti, což je v porovnání s ostatními palivovými články velmi vysoké číslo.^[34,35]

Pro vyjádření účinnosti přeměny sluneční energie na vodík se zavádí několik veličin. První z nich je účinnost přeměny sluneční energie na vodík (solar-to-hydrogen). Výsledek rychlosti produkce vodíku (r_{H_2}) a přírůstek Gibbsovy energie (ΔG) o velikosti 237 molů nám dává výstupní energii ve formě vodíku. Poměr výstupní energie ve formě vodíku vůči energii dopadajícího slunečního záření (P_{sun}) představuje účinnost přeměny slunečního záření na vodík podle vztahu (8).^[37]

$$STH = \frac{r_{H_2} \cdot \Delta G}{P_{sun}} \quad (8)$$

Další důležitou veličinou je applied bias photon-to-current efficiency (ABPE), který se používá v případě dvouelektrodevého uspořádání. Udává hustotu fotoproudu k teoretickému napětí využívanému při elektrolýze vody (V_{th} 1,23 V) a vnějšímu napětí (V_{bias}) vzhledem k energii dopadajícího slunečního záření. Vše je souhrnně znázorněno rovnicí (9).^[37]

$$ABPE = \frac{|j| \cdot (V_{th} - V_{bias})}{P_{sun}} \quad (9)$$

Jako další se uvádí Faradaická účinnost štěpení vody. Ta udává poměr proudu, který se podílí na rozštěpení vody na vodík a kyslík vůči pozorovanému (observed) proudu. Pokud je Faradaická účinnost rovna 1, fotoproud se zcela podílí na štěpení vody. V opačném případě, kdy je fotoproud menší než 1, se část fotoproudu účastní kromě štěpení vody i jiných redoxních procesů.^[37]

Jako poslední se udává účinnost jednotlivých fotoelektrod. Účinnost fotoanody i fotokatody jsme schopni spočítat zvlášť vzhledem k odděleným reakcím při štěpení vody. Pomocí těchto výpočtů se dají provést optimalizace materiálů, z nichž jsou fotoelektrody

vyrobeny. Jednotlivé elektrody produkují energii rovnající se části volné Gibbsovy energie potřebné k rozštěpení vody podle vztahu (10).^[37]

$$\eta = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{P_{in}} \quad (10)$$

η účinnost elektrody na základě jejího aktuálního napětí

J_{mp} hustota proudu při maximálním výkonu

V_{mp} napětí při maximálním výkonu

P_{in} energie dopadajícího záření.

3. Materiály využívané pro štěpení vody

Hlavní výhodou štěpení vody je téměř nevyčerpatelný zdroj vody a malý rozdíl v reakčním potenciálu, který představuje pouhých 1,23 eV. Rovněž nedochází k uvolňování emisí. Pro štěpení vody prostřednictvím slunečního záření se využívají nejrůznější fotoaktivní nanomateriály. Mezi ně patří převážně fotoelektrody, kdy se nejčastěji využívá fotoanoda a fotokatoda. Existuje několik požadavků, které charakterizují ideální fotoelektrody. Mezi tyto požadavky patří relativně úzký zakázaný pás, aby došlo k absorpci viditelného světla. Důležitá je rovněž vysoká stabilita při osvětlení v kyselých nebo zásaditých roztocích elektrolytu, vhodný přenos náboje nebo nízký overpotenciál pro oxidaci a redukci vody. Dodnes však nebyl nalezen takový materiál, který by všechny tyto požadavky splňoval. Dále budou popsány vybrané nanomateriály, které se pro štěpení vody využívají nejčastěji.^[38]

3.1. Oxid titaničitý (TiO₂)

Jeden z nejvyužívanějších materiálů používaných pro solární štěpení vody je oxid titaničitý. Mimořádné výsledky tohoto materiálu ve fotolýze vody poprvé publikovali Fujishima a Honda v roce 1972. Po publikaci tohoto významného článku došlo k nárustu jak vědeckého, tak i technického zájmu o polovodičovou fotokatalýzu.^[39] Oxid titaničitý se mimo jiné díky jeho velké dostupnosti, ceně a netoxickým vlastnostem používá v solárních článcích. Uplatňuje se rovněž ve fotokatalýze polutantů, redukci oxidu uhličitého nebo v lithiových bateriích. Kromě chemických odvětví se oxid titaničitý využívá rovněž v potravinářském průmyslu, medicíně nebo kosmetice.^[40-43]

Oxid titaničitý se vyskytuje ve třech krystalových strukturách, mezi které patří anatas, rutil a brookit. V přírodě je oxid titaničitý nejčastěji zastoupen ve formě rutilu. Nejlepší fotokatalytickou aktivitu vykazuje anatas, jehož energie zakázaného pásu je 3,2 eV. Problém v použití oxidu titaničitého ve fotokatalytických aplikacích je vysoký počet

rekombinací elektronů a děr na jeho povrchu a široký zakázaný pás. Tyto skutečnosti způsobují snížení fotokatalytické účinnosti TiO₂. Fotokatalytická aktivita oxidu titaničitého se dá zlepšit například dopováním, přidáním povrchově aktivních látek, zvětšením plochy povrchu nanočástic nebo heterostrukturalizací.^[44,45]

Nejstabilnější strukturou oxidu titaničitého je rutil. V nanoměřítku je však stabilnější anatas. Tento jev souvisí s povrchovou a objemovou energií, kdy při zmenšení velikosti částic dochází k přechodu do termodynamicky stabilnějšího uspořádání. V laboratoři lze snadno jednotlivé struktury TiO₂ připravit. Velmi často se nanočástice oxidu titaničitého připravují pomocí hydrotermální metody. Metastabilní anatas a brookit lze pomocí kalcinace při teplotě přesahující 600 °C snadno modifikovat na termodynamicky stabilní rutil.^[46,47]

Přípravu oxidu titaničitého a jeho výslednou strukturu ovlivňuje mnoho faktorů. Mezi ně patří metoda syntézy, teplota kalcinace nebo pH. Při hydrotermální syntézy TiO₂ s HNO₃ v závislosti na různé hodnotě pH docházelo ke vzniku různě velkých nanočástic. V případě vysoce kyselého prostředí (pH = 2,2) byla průměrná velikost nanočástic TiO₂ 10 nm. Při zvýšení pH na hodnotu 4 byla velikost nanočástic 20 × 60 nm a při hodnotě pH = 5,6 se velikost nanočástic dostala až na hodnotu 20 × 120 nm. Hodnota pH má vliv rovněž na strukturu TiO₂. Pokud je hodnota pH menší než 8, dochází převážně ke tvorbě rutilu. V rozmezí pH od 8 do 10 se začínají tvořit struktury anatasu a brookitu. Pokud hodnota pH překročí hodnotu 10, začne se tvořit převážně struktura anatasu.^[48,49]

Dalším důležitým faktorem je teplota kalcinace. Před kalcinací se oxid titaničitý vyskytuje v amorfnní struktuře. Abychom dosáhli krystalické struktury, je nutné provést kalcinaci při různých teplotách v závislosti na tom, jakou výslednou strukturu TiO₂ požadujeme. Za použití XRD (X-Ray diffraction) metody bylo zjištěno, že při teplotě 25 °C vykazuje TiO₂ amorfnní strukturu. Optimální teplota kalcinace pro přípravu anatasu se pohybuje kolem 450 °C. Po překročení této teploty dochází k přeměně termodynamicky metastabilního anatasu na stabilnější rutil. Nanočástice TiO₂ žháný při teplotách 250 °C a 450 °C vykazovaly strukturu anatasu. Po kalcinaci při 650 °C byla vytvořena směs anatasu (86,5%) a rutilu (13,5%). Pokud bylo žhánání provedeno při 850 °C, došlo k výraznému nárůstu struktury rutilu (87,9%) a úbytku struktury anatasu (12,1%).^[50]

Jak již bylo zmíněno, oxid titaničitý lze v laboratoři připravit pomocí několika metod, které mají na jeho výslednou strukturu značný vliv. Nejpoužívanější je hydrotermální metoda, která probíhá ve vodě při vyšších teplotách. Další je solvotermální metoda, která na rozdíl

od hydrotermální metody neprobíhá ve vodě, ale v alkoholu. Často se používá například benzylalkohol. Obě metody používají pro přípravu nanočástic TiO_2 prekurzory, kterými může být amorfni TiO_2 , TiCl_4 nebo TiOCl_2 .^[51,52] Kromě těchto metod se používají i další, například chemická depozice par,^[53] sonochemická metoda,^[54] elektrochemická anodizace^[55] nebo metoda sol-gel.^[56]

3.2. Hematit

Dalším velmi využívaným materiálem pro štěpení vody je hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), který představuje nejrozšířenější formu oxidu železa vyskytující se v přírodě. Kromě hematitu je v přírodě zastoupen také maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nebo magnetit (Fe_3O_4). Hematit je polovodič typu N, svou strukturou odpovídá korundu a vykazuje slabé feromagnetické vlastnosti. Využití hematitu jako vhodný materiál pro štěpení vody představili roku 1976 vědci Hardee a Bard.^[20,57]

Díky svým jedinečným vlastnostem je ideálním polovodičem pro štěpení vody. Mezi nejvýznamnější vlastnosti hematitu patří schopnost dobře absorbovat viditelné světlo, velká chemická stabilita, netoxicita, dostupnost a nízká cena. Vzhledem k nízké poloze zakázaného pásu (2,1 eV) lze dosáhnout vysoké termodynamické účinnosti přeměny solární energie na vodík (STH), která se pohybuje v rozmezí od 14 do 17 %. I přes vhodnou polohu valenčního pásu, jenž hraje důležitou roli v oxidaci vody, je vodivostní pás příliš nízký. Aby došlo ke štěpení vody, je nutné aplikovat vhodné předpětí.^[20,58]

I přes veškeré dobré vlastnosti hematitu je jeho účinnost ovlivněna řadou faktorů. Mezi tyto negativní faktory patří například vysoká absorpce viditelného světla v důsledku nepřímých přechodů mezer v zakázaném pásu. Další problémy mohou nastat v krátké životnosti nosičů nábojů nebo mobilitě. Tyto negativní faktory se však dají ovlivnit a celkovou účinnost hematitových fotoelektrod lze zlepšit. Toho můžeme dosáhnout například nanostrukturalizací nebo zavedením atomu dopantu do krystalové mřížky.^[58,59]

Nejčastěji se pro syntézu nanočástic hematitu používá prekurzor v podobě chloridu železitého a hydroxid sodný (NaOH) jako redukční činidlo. Při syntéze je nutné dbát na správnou teplotu kalcinace, která ovlivňuje výslednou formu i strukturu. Jelikož je chlorid železitý velmi hygroscopická látka, je nejprve nutné provést dehydrataci při teplotě 250 °C až 300 °C. Po dehydrataci dochází ke vzniku $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Po překročení teploty 300 °C dochází k odstranění chloridu ze vzniklé sloučeniny. Jelikož se železo vyskytuje v mnoha oxidačních stavech, začnou se při této teplotě formovat oxidy železa (FeO , FeO_2 atd.). Pro získání čistého

hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je pak nutné provést kalcinaci při teplotě 800 °C, kdy se vedlejší produkty v podobě oxidů železa zformují do struktury hematitu, který neobsahuje žádné další příměsi nebo nečistoty.^[57]

Velmi často používanou metodou syntézy hematitu je hydrotermální metoda. Obecně se syntéza hematitu provádí ve třech krocích. Prvním je dehydratace (ztráta molekul vody) z prekursoru, kterým může být například hexahydrát chloridu železitého ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Poté následuje dehydroxylace (ztráta OH skupiny) a následně oxidační procesy, kterou vedou ke vzniku hematitu. Ovlivněním reakčních podmínek, jakými může být teplota kalcinace, výběr prekursorů a pH, lze dosáhnout nejrůznějších výsledných struktur hematitu. Připravit tak lze nanočástice s nejrůznější morfologií, jako například mnohostěny, kosodélníky, krychle, vlákna, tyčinky apod.^[60]

Kromě hydrotermální metody se pro syntézu hematitu používá řada dalších účinných metod. Mezi ně patří například koprecipitace. Díky této levné a rychlé metodě lze syntetizovat nanočástice hematitu s velmi vysokou čistotou. Princip spočívá ve vysrážení pevných částic ve vodném roztoku díky vhodné rozpustnosti, homogenní distribuci dopovaného prvku a kontrole stechiometrie.^[61] Další využívané jsou elektrochemické metody, jako například chemická depozice par (CVD)^[62] nebo depozice v chemické lázni (CBD),^[63] dále sol-gel metoda,^[64] aerosolová pyrolýza^[65] nebo mikrovlnná syntéza.^[66] Nanočástice hematitu se kromě štěpení vody využívají v sanaci životního prostředí, medicíně, výzkumu koloidních věd nebo jako nanofluidika.^[67]

3.3. Oxid wolframový (WO_3)

Mezi široce využívaný materiál pro štěpení vody patří i oxid wolframový (WO_3). Jako první přišel s publikací o optických a fotoelektrických vlastnostech oxidu wolframového roku 1972 profesor Deb. Vzhledem k jeho unikátním vlastnostem se kromě štěpení vody používá v katalýze, elektrokatalýze, v plynových senzorech a dalších fotoelektrochemických zařízeních.^[68,69]

Oxid wolframový se řadí k polovodičům typu N. Mezi jeho nejvýznamnější vlastnosti patří převážně šetrnost k životnímu prostředí, dobrá dostupnost, nízká cena a chemická stabilita. Oproti TiO_2 disponuje WO_3 užším zakázaným pásem, který se pohybuje v rozmezí od 2,5 do 2,8 eV. Vzhledem k užšímu zakázanému pásu může účinnost přeměny slunečního záření na vodík (STH) dosáhnout až 6 %. Připravit lze nejrůznější struktury WO_3 , od 1D

nanotyčinek, přes 2D planární filmy až po 3D porézní filmy. V případě štěpení vody jsou účinnější 1D struktury v důsledku snížení rekombinace elektronů a děr.^[70]

Nanočástice oxidu wolframového lze připravit pomocí nejrůznějších metod. Často používanou metodou syntézy je spray pyrolysis deposition (SPD). Jako substrát pro depozici nanočástic WO_3 bylo použito průhledné vodivé sklo (TCO) a jako prekurzor se zvolil $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, jenž se připravil smícháním WO_3 s roztokem 25% amoniaku při 60 °C. Následně došlo pomocí spray pyrolysis deposition (SPD) za teploty 350 °C v inertní atmosféře (N_2) k přípravě nanovrstvy WO_3 . Poté připravená nanovrstva WO_3 prošla kalcinací po dobu 6 hodin při 400 °C. To způsobilo vznik vysoce krystalové formy WO_3 s monoklinickou strukturou. Výsledná struktura se skládá z oktaedru WO_6 , který se v rozích spojuje dohromady a vytváří tak symetrickou trojrozměrnou síť s kubickou symetrií.^[71]

Při syntéze nanočástic oxidu wolframového hraje teplota kalcinace důležitou roli. V důsledku volby teploty, při které dochází ke kalcinaci, se ve výsledku formují odlišné morfologie nanočástic WO_3 . Pokud se zvolí teplota kalcinace v rozmezí od 300 do 400 °C, dojde ke vzniku převážně hexagonální struktury. Oproti tomu monoklinická struktura vzniká, pokud se nanočástice WO_3 kalcinují při teplotách od 500 do 600 °C. Na výslednou strukturu mají kromě teploty kalcinace vliv i jiné faktory, jako například metoda syntézy, volba prekurzoru atd.^[72]

Jako další se pro syntézu nanočástic WO_3 používá hydrotermální metoda. Při této metodě se jako prekurzor používá například dihydrát wolframanu sodného ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a kyselina tetrafluoroboritá (HBF_4). Experiment probíhal po dobu 4 hodin při konstantní teplotě 180 °C. Ve výsledku byly syntetizované velmi čisté nanočástice WO_3 s ideální morfologií pro štěpení vody.^[73] Mezi další metody patří sol-gel syntéza,^[74] chemická depozice par (CVD),^[75] elektrodepozice^[76] nebo depozice pod velkým úhlem (GLAD).^[77]

3.4. Vanadičnan bismutitý (BiVO_4)

Dalším materiálem je vanadičnan bismutitý. Vzhledem ke svým vlastnostem se často využívá ve fotoelektrochemických celách používaných pro štěpení vody jako polovodič typu N. Nanočástice vanadičnanu bismutitého jsou schopny absorbovat široké spektrum viditelného záření. Při ozáření vykazuje šírku zakázaného pásu pohybujícího se kolem 2,4 eV. Šírka vodivostního pásu se blíží hodnotě 0 V vůči reverzibilní vodíkové elektrodě. Vzhledem k těmto skutečnostem dosahuje teoretická účinnost přeměny solární energie na vodík (STH)

až 9,1 % a teoretické maximum hustoty fotoproudu $7,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Prvotní použití vanadičnanu bismutitého jako polovodiče pro štěpení vody popsal roku 1998 profesor Kudo a spol.^[78,79]

Vanadičnan bismutitý vykazuje pod ozářením viditelným světlem velmi dobrou fotoaktivitu. Mezi další vlastnosti vanadičnanu bismutitého patří dobrá dostupnost, nízká pořizovací cena, šetrnost k životnímu prostředí, vysoká plocha povrchu a chemická stabilita. Díky těmto vlastnostem se kromě polovodičů pro štěpení vody nanočástice BiVO_4 využívají v úpravách vod, degradaci organických polutantů, v textilním průmyslu, farmacii a medicíně.^[80,81]

I přes své významné vlastnosti se vanadičnan bismutitý potýká i s několika nevýhodami. Nejzávažnější nevýhody jsou převážně špatné přenosové vlastnosti náboje a rychlost rekombinace fotogenerovaných párů elektron a děr nebo povrchové defekty. Jednotlivé nevýhody lze odstranit například přidáním vhodného kokatalyzátoru (Au, Ag, Pt). Fotokatalytickou aktivitu lze zlepšit také dopingem jinými sloučeninami, tvorbou kompozit nebo spojováním s jinými polovodiči. Možnými dopovanými polovodiči může být např. W-BiVO_4 , Mo-BiVO_4 Co-Pi/BiVO_4 .^[80,82]

V přírodě se vanadičnan bismutitý vyskytuje jako minerál v několika krystalových strukturách. První z nich je tetragonální struktura (dreyerit), monoklinická struktura (clinobisvanit) a orthorombická struktura (pucherit). Vlastnosti vanadičnanu bismutitého se v jednotlivých strukturách liší. BiVO_4 rovněž vykazuje polymorfismus. Známé jsou tři různé strukturální modifikace, monoklinická soustava (fergusonit) a tetragonální soustava (scheelit a zircon).^[83,84]

Výsledná struktura BiVO_4 výrazně ovlivňuje další vlastnosti. Monoklinická struktura je termodynamicky stabilnější a vykazuje lepší fotoaktivitu než ostatní strukturu. Z toho důvodu se při syntéze dává přednost právě této struktuře. Při syntéze má na strukturu největší vliv teplota kalcinace. Při elektrochemické syntéze byly připraveny nanočástice BiVO_4 při různých teplotách. Za teploty $300 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo ke vzniku tetragonální struktury BiVO_4 . Oproti tomu v případě kalcinace při $400 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo ke vzniku monoklinické soustavy. Nanočástice BiVO_4 kalcinované při $400 \text{ }^\circ\text{C}$ tak vedly k nejvyšší dosažené hustotě fotoproudu.^[80]

Kromě elektrochemické syntézy se často používá také hydrotermální metoda. Pro přípravu nanočástic vanadičnanu bismutitého se v tomto případě využívá prekurzor pentahydrát dusičnanu bismutitého ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) a vanadičnan amonný (NH_4VO_3). Tyto sloučeniny byly smíchány v roztoku diethylen glykolu a vodě v poměru 3:1.

Poté se vhodně upravila stupnice pH od 1 do 8 a vzorek se umístil na 12 hodin do autoklávu, který se nastavil na teplotu 140 °C. BiVO_4 s nejlepšími fotokatalytickými vlastnosti a čistou monoklinickou strukturou byl syntetizován při pH 3.^[85]

Další rozšířenou metodou pro přípravu nanočástic BiVO_4 je precipitace (srážení), při které byly použity stejné prekurzory jako v předchozí metodě. Tyto prekurzory byly následně při pokojové teplotě smíchány s roztokem kyseliny dusičné (HNO_3). Poté došlo k úpravě pH na hodnotu 9 a následně bylo pozorováno vysrážení oranžové sraženiny (BiVO_4). Ta se následně usušila a prošla kalcinací při 973 K po dobu 8 hodin. Výsledkem byla syntéza nanočástic BiVO_4 čisté monoklinické (scheelit) struktury.^[86] Kromě již zmíněných metod se pro syntézu nanočástic BiVO_4 používá metoda CBD (chemical bath deposition),^[85] MOD (metal-organic decomposition)^[85] nebo sprejová pyrolýza.^[87]

4. Charakterizace nanočástic

4.1. Rentgenová difraktometrie (XRD)

K charakterizaci připravených nanočástic se používá celá řada metod. Jednou z nich je rentgenová difraktometrie (XRD z anglického X-Ray Diffraction). Hlavní roli v této metodě sehrál Wilhelm Conrad Röntgen, který roku 1895 objevil rentgenové záření, které přineslo řadu důležitých inovací v oblasti vědy, medicíny a technologie. Roku 1912 publikovali Max von Laue a Walter Friedrich výzkum, jenž otevřel řadu nových možností ve studiu krystalických materiálů. Zjistili, že rentgenové záření o podobných vlnových délkách, jako je rozmístění krystalových rovin v krystalických látkách, působí jako trojrozměrná difrakční mřížka.^[88]

Rentgenové záření je součástí elektromagnetického spektra, jehož vlnová délka je v rozsahu od 10 nm do 1 pm (viz kapitola 2.1.1.2). Při šíření fotonů rentgenového záření látkou může dojít k jejich rozptylu nebo mohou být látkou absorbovány (ionizační a fotoelektrický efekt). Pokud chceme získat informace o krystalické mřížce daného materiálu, musíme se zaměřit převážně na rozptýlené rentgenové záření. Po rozptylu může vlnová délka fotonu zůstat konstantní (koherentní) nebo se může zvyšovat (nekoherentní). K difrakci záření vedou právě koherentní interakce.^[88,89]

Pro vznik koherentních interakcí je nutné, aby rentgenové záření interagovalo s elektrony obklopujícími jádro. Tím dojde ke vzniku oscilace se stejnou frekvencí, jako má složka elektrického pole elektromagnetické vlny. To má za následek záření vyzařované všemi

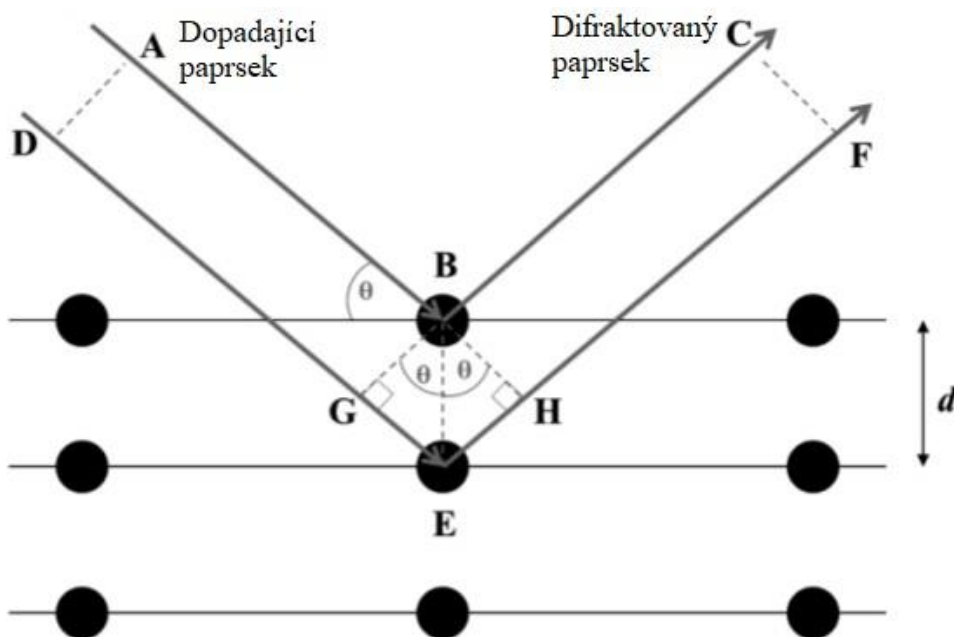
směry, které má stejnou vlnovou délku jako vstupní vlna. Pokud jsou atomy uspořádány v krystalické mřížce, může rentgenové záření interagovat s elektrony a koherentně rozptýlené vlny mohou působit destruktivně (ruší amplitudu vlny) nebo konstruktivně (zvyšují velikost vlny). Konstruktivní interakce rentgenového záření vytváří vlnové fronty, které jsou ve fázi a tento kooperativní efekt rozptylu je definován jako difrakce.^[88,89]

Jak již bylo zmíněno, při dopadu paprsků na vzorek může dojít k jejich odrazu, což vede ke konstruktivním interakcím. Tento jev nastane pouze v takovém případě, kdy je splněna podmínka Braggova zákona (rovnice 11). S tímto zákonem přišel roku 1912 britský fyzik William Lawrence Bragg. Druhý Braggův zákon následně roku 1987 publikoval E. W. Hughes.^[90,91]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11)$$

- N řád difrakce
- λ vlnová délka dopadajícího rentgenového záření [nm]
- D vzdálenost difrakčních rovin
- θ úhel dopadu rentgenového záření.

V krystalické mřížce uvažujeme rovnoběžné roviny, které jsou od sebe odděleny ve vzdálenosti d . Rentgenové paprsky dopadající na první rovinu jsou odráženy pod úhlem dopadu θ . Aby byla difrakce měřitelná, musejí být tyto dopadající paprsky zesíleny fázovými odrazy ostatních atomových rovin. Braggova podmínka je vyobrazena na Obr. 4.^[88,89]



Obrázek 4: Znárodnění Braggova zákona^[89]

Z Obr. 4 je patrné, že vlnová dráha první atomové roviny (ABC) je kratší než v případě druhé (DEF). Aby byly splněny difrakční podmínky, musí tyto hodnoty nabývat celých čísel vlnové délky ($n\lambda$). Roviny BG a BH směřují kolmo k AB a BC. Z toho vyplývá, že $AB = DG$ a $BC = HF$. Aby byla splněna fázová podmínka, pak musí roviny GE a EH být rovny $n\lambda$. Linie mezi body B a E je kolmá na atomovou rovinu a rovná se vzdálenosti difrakčních rovin (d).^[89]

4.2. Elektronová mikroskopie

Jako další metoda, která se k charakterizaci připravených nanočástic používá, je elektronová mikroskopie. Tyto mikroskopy využívají k zobrazení elektrony. Jako první popsal elektron roku 1897 J. J. Thompson. Významnou roli v tomto případě sehrál Luis de Broglie, který přišel v roce 1925 s teorií, že rychle pohybující se částice mají korpuskulární i vlnový charakter. Za tento objev získal roku 1929 Nobelovu cenu. Pomocí elektronové difrakce byla potvrzena vlnová povaha elektronů.^[92]

Podle de Broglieho teorie má pohybující se elektron o energii E a hybnosti p vlnovou povahu. To znamená, že se chová jako vlna o frekvenci f a vlnové délce λ . V případě elektronové mikroskopie je nutné, aby byly elektrony ve vakuu zrychleny elektrickým polem pomocí daného urychlovacího napětí U . Vlnovou délku elektronu lze vypočítat pomocí de Broglieho vztahu (rovnice 12). V praxi se však pro výpočet vlnové délky při známé hodnotě urychlovacího napětí U používá upravený vztah, do kterého byly dosazeny všechny konstanty (rovnice 13).^[92,93]

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \quad (12)$$

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{U}} \quad (13)$$

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

Pokud do vztahu 13 dosadíme běžnou hodnotu urychlovacího napětí, (10 kV), výsledná vlnová délka bude mít hodnotu 0,012. Ve srovnání s vlnovou délkou viditelného záření (cca 500 nm) je patrné, že elektronové svazky nám poskytnou podrobnější informace o struktuře vzorku. V případě rozlišovacích mezí elektronových mikroskopů poskytují elektronové svazky

až o 5 řádů lepší rozlišení než ostatní (např. optické) mikroskopy. Vzhledem k optickým vadám je ve skutečnosti zobrazení elektronovými mikroskopy lepší o 2 až 3 řády vzhledem ke světelným mikroskopům.^[92,93]

Elektrony jsou v atomu vázány výstupní energií E_v . Aby došlo k uvolnění elektronů z vazby, je nutné dodat energii, která je větší než E_v . Toho můžeme dosáhnout například sekundární emisí, kdy za pomoci studeného kovového vlákna dochází k bombardování urychlenými ionty, které nárazem uvolní elektrony z povrchu katody. Jiný možný postup je termoemise, kdy je nutné katodu zahřát, abychom zvýšili její vnitřní energii. Pokud dojde k překročení určité mezní teploty, uvolní ze svého povrchu elektron. Dalším možným postupem je autoemise, kdy je proti studenému kovovému vláknu ve tvaru hrotu umístěna elektroda s vysokým kladným napětím. V okolí hrotu dojde ke generaci silného elektrického pole, které následně vytrhává elektrony z povrchu hrotu. V elektronových mikroskopech se jako zdroj elektronů používá elektronová tryska, případně dělo.^[92,93]

Na zdroje elektronů v elektronové mikroskopii je kladeno mnoho podmínek. Mezi ně patří malá velikost zdroje, nízké rozpětí emisní energie elektronů, vysoká intenzita elektronového paprsku v malém prostorovém úhlu, nízký šum, dobrá stabilita, nízké náklady atd. Všechny tyto podmínky splňuje Schottkyho zdroj elektronů a studené emisní vlákno. Vyznačují se malou velikostí, velkou intenzitou a dlouhou životností. Rovněž vykazují vyšší stabilitu proudu svazku a k získání dobré emise elektronů požadují menší elektrické pole. U Schottkyho zdroje je šum velmi malý a nepřímo úměrný velikosti emisní plochy.^[92,93]

Schottkyho zdroj elektronů se nejčastěji využívá ve skenovací elektronové mikroskopii. Uplatňuje se zde Schottkyho jev, kdy dochází ke zvýšenému průtoku elektronů z povrchu zahřátého materiálu v důsledku působení elektrického pole. K tomu, aby se elektron vypudil z povrchu materiálu, je zapotřebí vynaložit určitou energii, která je zajištěna zvýšenou teplotou. Přitom se aplikuje elektrické pole, které odvádí emitované elektrony z povrchu materiálu. Při zvýšení hodnoty elektrického pole se snižuje energie potřebná k vypuzení elektronu z povrchu, což vede ke zvýšení emisního proudu elektronů. Schottkyho zdroj je nejčastěji tvořen monokrystalickým wolframovým drátem vyleptaným do hrotu.^[92,93]

Prostor uvnitř mikroskopu, ve kterém se pohybují elektrony, musí být pod vakuem. Hlavní důvodem je, že elektronová tryska musí být izolována vakuem. Jelikož vzduch není dobrý izolant, vzniká nebezpečí ionizace vzduchu, což může vést k elektrickému výboji

mezi katodou a anodou elektronové trysky. Kromě toho obsahuje vzduch plyny (O_2 , N_2 a CO_2), které mohou kontaminovat pozorovaný vzorek.^[92]

Elektromagnetickou čočku můžeme sestrojít prostřednictvím ovlivněné trajektorie elektronů magnetickým polem. Tato čočka je podobná selenoidu, což je cívka s velkým počtem závitů, jenž mají mnohem menší průměr, než jaká je délka cívky. Uvnitř selenoidu vzniká nedokonalé magnetické pole. Tento jen má za následek několik vad, které mohou při elektronové mikroskopii nastat. První vadou je optická (sférická) vada. V tomto případě čočka nezostřuje všechny elektronové paprsky vycházejícího z bodového zdroje do jednoho bodu na totožné ose. Elektrony jsou tak zaostřeny do bodu ležícího blíže k čočce. Tuto vadu lze napravit zmenšením průměru čočky.^[92,93]

Další je chromatická vada, která vzniká v důsledku rozdílných energií elektronů ve svazku. Elektrony s nižší rychlostí a větší vlnovou délkou jsou v magnetickém poli rozprostřeny odlišně a protínají osu cívky v jiném bodě než rychlejší elektrony. Vadu lze omezit snížením urychlovacího napětí. Poslední vadou je osový astigmatismus, který je způsoben nesymetrií elektronového svazku, což vede k různým ohniskům. V tomto případě lze vadě zabránit přidáním magnetickým polem stigmátoru.^[92,93]

Skenovací elektronový mikroskop se často využívá v kombinaci s fokusovaným iontovým svazkem (FIB z anglického focused ion beam). Zařízení SEM-FIB oproti SEM nevyužívá svazek elektronů, ale využívá usměrněný tok ionizovaných atomů, které jsou fokusované na daný vzorek. Sekundární elektrony jsou generovány interakcí iontového svazku s povrchem vzorku. V místě dopadu vyrážejí urychlené ionty atomy z materiálu. Jako zdroj iontů se v případě FIB nejčastěji využívá galium. Ionty galia mají relativně vysokou hmotnost, díky tomu se hodí k vyrážení těžších prvků z materiálu.^[94,95]

4.3. Ramanova spektroskopie

Metodou, kterou můžeme zkoumat fyzikální i chemické stavy látek, je Ramanova spektroskopie. V tomto případě měříme rozptýlené záření, které vzniká v důsledku interakcí monochromatického záření s určitou látkou ve viditelné, případně blízké infračervené oblasti. Při těchto interakcích musí dojít ke změnám vibračně-rotálních stavů molekul látky. Při interakci záření s látkou je část záření absorbována, část látkou prochází a z části je rozptýleno. Pokud má rozptýlené záření frekvenci shodnou s frekvencí zdroje, tak dochází k Rayleighovu rozptylu. Pokud jsou frekvence záření a zdroje rozdílné, mluvíme o Ramanovu

rozptylu. Podmínkou pro vznik Ramanova záření je, aby docházelo ke změně polarizovatelnosti.^[96,97]

Jako polarizovatelnost se rozumí schopnost molekuly posouvat náboje v důsledku působení elektrického pole. Tímto procesem dochází ke tvorbě indukovaného dipólu. Polarizovatelnost jednotlivých molekul souvisí s charakterem jejich molekulových orbitalů. Změna polarizovatelnosti molekuly je způsobena deformací jejich molekulových orbitalů.^[96,97]

Princip Ramanovy spektroskopie je založen na neelastickém rozptylu záření, jehož energie je vyšší než energie vibračních přechodů a menší než energie elektronových přechodů. Při vzájemné interakci záření s molekulou dojde k absorpci primárního fotonu následované zářivou emisí sekundárního fotonu. Tento sekundární jev je označován jako rozptýlené záření. Z velmi krátkého přechodného stavu se může molekula vrátit zpět do základního vibračního stavu (Rayleighův rozptyl) nebo do jiného vibračního stavu, který je svou energií blízký základnímu stavu. V průběhu Ramanova rozptylu mohou molekuly přecházet pouze mezi svými vibračními stavy. Ve spektru emitovaného záření v okolí Rayleighova rozptylu tak můžeme sledovat dvě série linií. Jedná se o Stokesovy a anti-Stokesovy linie.^[96,97]

Zdroj monochromatického záření bývala například rtuťová lampa. Dnes se více využívají plynové lasery, které generují monochromatické viditelné, případně blízké infračervené záření. Při pozorování rozptýleného záření je nutné použít monochromátor, který eliminuje Rayleighův rozptyl. Jako detektory se nejčastěji používají mnohokanálové CCD detektory nebo fotonásobiče. Novodobé přístroje pro detekci používají interferometry, které zpracovávají data za pomoci Fourierovy transformace. Mezi hlavní výhody Fourierovy transformace patří vysoká rychlost měření a vyšší intenzita signálu.^[96,97]

5. Zvýšení účinnosti polovodičových fotoelektrod

Hematit patří mezi často používané materiály využívané pro solární štěpení vody. Jak již bylo zmíněno výše, má mnoho pozitivních vlastností, mezi které patří především dobrá fotoelektrochemická stabilita, dobrá dostupnost, nízká cena nebo nízká absorpce záření ve viditelné oblasti. I přes všechny výhody je fotoaktivita hematitu limitována mnohými faktory, které se projevují snížením účinnosti fotokatalytických procesů.^[98,99]

Z tohoto důvodu se zavedla řada účinných metod, které pomáhají zlepšit fotokatalytickou účinnost hematitových fotoelektrod. Efektivní metodou pro tyto účely je

dopování povrchu hematitových fotoelektrod dalšími prvky. K těmto účelům je vhodné použít například Si, Ta, Ti, Cr, Ni, Nb, Sn a další. Povrch hematitových fotoelektrod lze nadopovat i nanočásticemi oxidů těchto prvků, např. často používané nanočástice IrO_2 .^[98,99]

Dostupné studie uvádějí, že velmi účinným dopantem pro zlepšení fotokatalytických účinků hematitových fotoelektrod je tantal (Ta). K získání přehledu o navýšení účinků fotoelektrod se hematitové elektrody dopovaly tantalem o koncentraci od 2 do 10 %. Poté byly kalcinovány při různých teplotách. Následně byly provedeny experimenty, ze kterých bylo zjištěno, že nejvyšší účinnost vykazují hematitové fotoelektrody s 2 % tantalu, které byly kalcinovány při 500 °C. Takto připravené fotoelektrody vykazovaly až 32× vyšší účinnost než čisté hematitové elektrody. Při teplotách kalcinace vyšších než 500 °C se stal substrát více odolný a tantal měl tendenci oddělit se od objemové fáze hematitové elektrody a vytvořit tak TaO_2F . Tyto fotoelektrody následně vykazovaly mnohem menší fotokatalytickou aktivitu.^[98,100]

Ke zvýšení fotokatalytické účinnosti hematitové fotoelektrody se využívá rovněž zavedení kokatalyzátoru na povrch polovodičových elektrod. Jako kokatalyzátory se používají nanočástice kovových komplexů, které jsou nadeponovány na povrch hematitových fotoelektrod. Takto upravené hematitové fotoelektrody vykazují vyšší fotokatalytickou účinnost, větší stabilitu a vhodnější polohu zakázaného pásu.^[101,102]

Vhodné materiály pro kokatalyzátory jsou komplexy na bázi železa nebo niklu, které generují vyšší hustotu fotoproudu při nižším potenciálu. Kokatalyzátory na bázi Fe-Ni jsou charakteristické rovněž tím, že zvyšují fotoaktivitu hematitových elektrod při nízkém overpotenciálu. Kromě kokatalyzátorů na bázi železa a niklu se používají také kokatalyzátory na bázi železa a kobaltu (Fe-Co) nebo kobaltu a fosforu (Co-P_i).^[101,102]

Metodou, pomocí které můžeme kokatalyzátor nadeponovat na povrch hematitové fotoelektrody, může být například fotoelektrochemická depozice. V případě depozice kokatalyzátoru FeNiOOH se jako prekurzor použil tetrahydrát octanu nikelnatého $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$, síran železitý $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ a síran sodný (Na_2SO_4). Všechny prekurzory byly rozpuštěny v destilované vodě, poté byla do této směsi vložena hematitová fotoelektroda, proudová hustota se nastavila na hodnotu $150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a následně proběhla elektrochemická depozice, která trvala 20 minut. Tímto procesem došlo k navýšení fotokatalytické účinnosti až na 85 %. Dalšími kokatalyzátory mohou být například $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiFeO_x nebo IrRuO_x .^[102,103]

6. Metody zjištění fotokatalytické aktivity hematitových fotoelektrod

6.1. Voltametrie

Voltametrie patří mezi elektroanalytické metody, při které se sleduje časová závislost proudu I , který protéká pracovní elektrodou, na potenciálu E , jenž je na tuto elektrodu vkládán. Rozlišujeme různé druhy voltametrických metod, které se liší v závislosti na časovém průběhu potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu. Mezi tyto metody patří například diferenční pulzní voltametrie (DPV), diferenční voltametrie (DV), lineární a cyklickou voltametrii (LSV a CV) atd. Princip voltametrických metod objevil český chemik Jaroslav Heyrovský. Jako pracovní elektrodu využil rtuťovou kapající elektrodu, čímž dal základ pro metodu, kterou později pojmenoval jako polarografie. Za tento objev získal roku 1959 Nobelovu cenu za chemii. Dlouho byly pojmy polarografie a voltametrie považovány za synonyma, dnes se termín polarografie používá pouze v případě, kdy se používá rtuťová kapající elektroda.^[104,105]

Nejčastěji se při měření voltametrickými metodami využívá tříelektrodové zapojení. Systém použitých elektrod zahrnuje pracovní, pomocnou a referentní elektrodu. Vhodným materiálem pro pomocnou elektrodu je například platinový drátek. Jako referentní elektrody se nejčastěji používají argentschloridové nebo kalomelové elektrody. Pracovní elektrody se ve voltametrických metodách liší. Mohou být použity kovové elektrody (Au, Pt, Hg), uhlíkové a jinak modifikované elektrody (grafit, skelný uhlík) nebo hematitové elektrody.^[104,105]

Při voltametrickém měření prochází proud pouze mezi pracovní a pomocnou elektrodou. Pokud by proud procházel i referentní elektrodou, došlo by ke změně jejího potenciálu a následnému znehodnocení elektrody. Referentní elektroda se používá pro kontrolu potenciálu pracovní elektrody, k čemuž dochází měřením napětí mezi pracovní a referentní elektrodou. Potenciál referentní elektrody je známý a v průběhu měření se nemění. Veškeré reakce probíhající na pomocné elektrodě můžeme ignorovat. Potenciostat se nejčastěji využívá jako zdroj napětí, který udržuje konstantní hodnotu napětí vkládanou na pracovní elektrodu.

V experimentech se časový průběh změny potenciálu označuje jako rychlost skenování (scan rate). Rychlost skenování (polarizace) se označuje řeckým písmenem v a je definován vztahem (14) s jednotkou $V \cdot s^{-1}$. Výsledkem měření je graf označován jako voltamogram, ve kterém se vynáší závislost proudu na potenciálu, případně proudu na čase.^[104,105]

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (14)$$

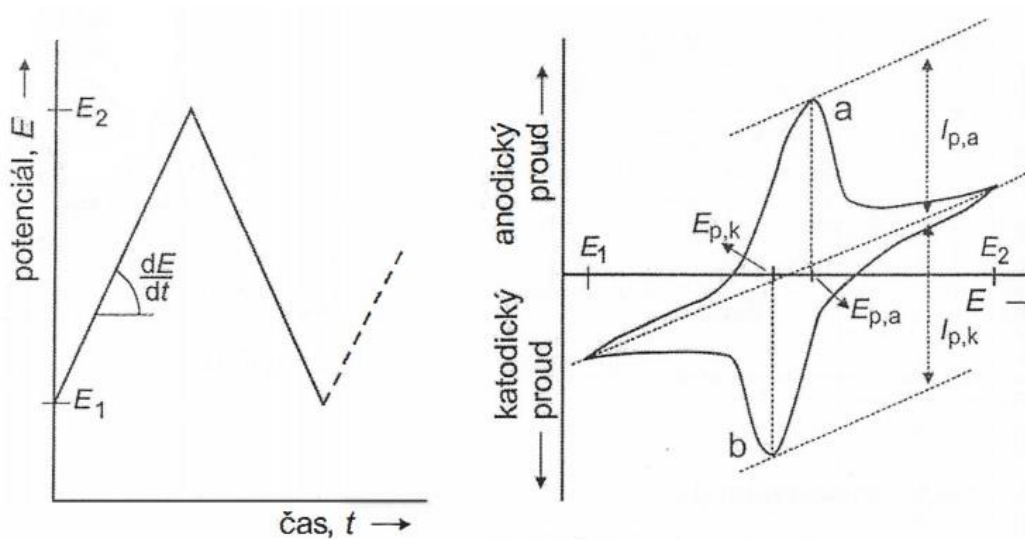
6.1.1. Cyklická a lineární voltametrie

Cyklická a lineární voltametrie patří mezi jedny z nejvyužívanějších voltametrických metod pro studování oxidačně-redoxních dějů probíhajících v příslušném roztoku. Hlavní výhody těchto metod jsou především schopnost poskytovat informace o jednotlivých krocích probíhajících v elektrochemických procesech, poměrně krátký čas měření a dobrá interpretace dat. Při samotném experimentu celou soustavou prochází elektrický proud a na elektrodu je vkládán příslušný potenciál, jenž se v průběhu experimentu mění. Tímto způsobem lze zjistit, jestli v soustavě dochází ke zvyšování fotoproudu.^[105,106]

V případě cyklické voltametrie dochází k nárustu potenciálu na pracovní elektrodě. Principem této metody je pravidelné opakování „dopředného“ (forward) a „zpětného“ (reverse) scanu. Počáteční hodnota potenciálu je rovna konečné hodnotě potenciálu. Dopředný a zpětný scan společně tvoří jeden cyklus. Lineární „sweep“ voltametrie (LSV) je cyklická voltametrie omezená pouze na polovinu cyklu. Rychlost změny potenciálu poté určí časové okno experimentu.^[107]

Na pracovní elektrodu vnořenou do nemíchaného roztoku elektrolytu se vkládá potenciál trojúhelníkového průběhu s předem nastavenou rychlostí změny polarizace. Polarizační křivky mají tvar píku a proud píku závisí na rychlosti časové změny potenciálu. Rozdíl potenciálů anodického a katodického píku nám umožňuje zjistit, jestli se jedná o reverzibilní, případně ireverzibilní elektrodový děj. Pokud se jedná o reverzibilní děj, rozdíl potenciálů anodického a katodického píku je roven $E_{p,a} - E_{p,k} = 0,059/n$ a podíl jejich proudů je $\frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} = 1$. Proměnná n představuje počet vyměněných elektronů. Potenciál píku je o $28,5/n$ mV negativnější (v případě katodického píku) nebo pozitivnější (u anodického píku) než půlvlnový potenciál. Pokud se jedná o ireverzibilní děj, potenciál anodického a katodického píku závisí na rychlosti polarizace. U dějů, které jsou řízeny difúzí, platí přímá úměra mezi

výškou píku a odmocninou rychlosti polarizace $\left(\frac{dE}{dt}\right)^{\frac{1}{2}}$. Pokud je děj kontrolován adsorpcí, je výška píku přímo úměrná rychlosti polarizace. Vše je přehledně zaznamenáno na Obr. 5.^[107]



Obrázek 5: Vzorový potenciálový program a proudová odezva při cyklické voltametii.^[107]

6.1.2. Chronoamperometrie

Další elektrochemickou metodou, která se používá k měření zvyšujícího se potenciálu, je chronoamperometrie. V průběhu této metody dochází ke zvyšování potenciálu na pracovní elektrodě a sledování proudu, který vzniká v důsledku faradaických procesů, které probíhají na elektrodě. Při experimentech se sleduje výsledný proud na čase. Závislost proudu na čase se měří po určitých potenciálových krocích. Chronoamperometrie se nejčastěji provádí za použití systému skládajícího se ze tří elektrod.^[108]

Základy této metody stanovil roku 1902 americký chemik Frederick Gardner Cottrell, který odvodil Cottrellovu rovnici (viz rovnice 15)^[109] na základě lineární difúze na rovinné elektrodě za využití difúzního zákona a Laplaceovy transformace. Výsledkem experimentu je graf závislosti proudu na čase, ze kterého vyplývá hodnota koncentračního gradientu roztoku poblíž povrchu elektrody. Proud je v tomto případě přímo úměrný koncentraci na povrchu elektrody. Cottrellova rovnice rovněž popisuje rozpad faradaického proudu, ke kterému dochází v důsledku přenosu elektronů.^[108]

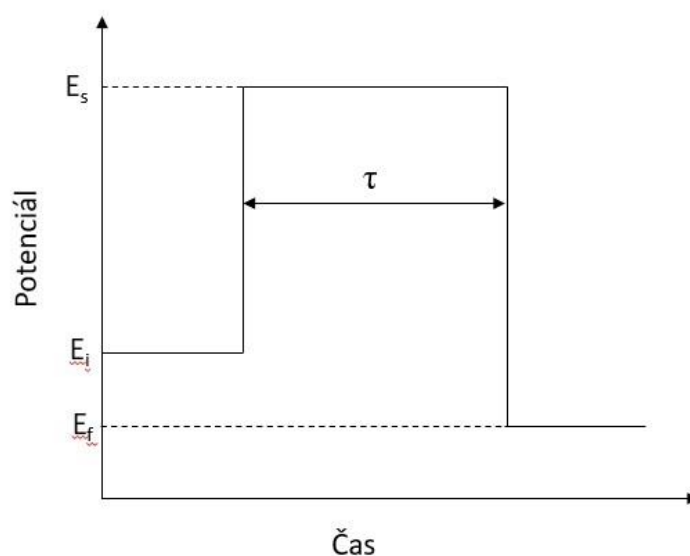
$$I = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{t\pi}} \quad (15)$$

I Proud [A]

n Počet elektronů účastnících se elektrochemického děje

- F Faradayova konstanta
- A Plocha rovinné elektrody [cm^2]
- C Počáteční koncentrace analytu [mol/cm^3]
- D Difúzní koeficient pro určitou látku [cm^2/s]
- t Čas [s]

V experimentech má excitační signál chronoamperometrie charakteristický čtvercový průběh a vzorový záznam pro dvojí potenciálový krok je uveden na Obr. 6. Ze záznamu vyplývá, že se při chronoamperometrickém měření střídají dva kroky. V prvním kroku je dosaženo takového potenciálu pracovní elektrody, při kterém nedochází ke generaci faradaického proudu. Tento potenciál označujeme jako E_i . V případě druhého kroku je hodnota potenciálu pracovní elektrody na hodnotě E_s , při které je povrchová koncentrace elektroaktivních látek rovna nule a dochází ke generaci faradaického proudu. Potenciál může být udržován na hodnotě E_s po celou dobu experimentu, případně může být určen konečný potenciál E_f po uplynutí určitého časového úseku t .^[108]



Obrázek 6: Vzorový chronoamperometrický záznam pro dvojí potenciálový krok

V praxi se nejčastěji využívají dva typy chronoamperometrie. Prvním z nich je chronoamperometrie s řízeným potenciálem. Před použitím této metody je nutné provést měření cyklické nebo lineární voltametrie, abychom byli schopni určit redukční potenciál analytů. Druhým typem je chronoamperometrie s řízeným proudem. Jak již bylo řečeno, při těchto metodách se nejčastěji využívá systém tří elektrod. Pracovní elektroda by měla mít přesně definovanou plochu pro co nejlepší výsledky.^[108]

7. Experimentální část

Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií

Hexahydrát chloridu železitého	SIGMA-ALDRICH, 99%
Dusičnan sodný?	SIGMA-ALDRICH, 99%
2-propanol	VWR CHEMICALS, 100%
Aceton	Lach-Ner, p. a.
Kyselina chlorovodíková	Lach-Ner, p. a.
Chlorid draselný	METTLER TOLEDO, 3 mol/l
Hydroxid sodný	Lach-Ner, p. a.
Ethanol	Lach-Ner, p. a.
Dusík	
Destilovaná voda	

Tabulka 2: Seznam použitých přístrojů

Magnetická míchačka s ohřevem
Analytické váhy
pH metr
Teploměr
Solární simulátor (Oriel Newport)
Skenovací elektronový mikroskop

7.1. Příprava hematitových polovodičových fotoelektrod

Prvním krokem přípravy polovodičových fotoelektrod byla depozice tenké vrstvy hematitu na skleněný substrát potažený transparentní vrstvou oxidu cínitého dopovaného fluorem (FTO z anglického Fluorine doped Tin Oxide $\text{SnO}_2:\text{F}$). Pro dosažení co nejlepších výsledků jsem nejdříve skleněný substrát řádně vyčistil. V kádince jsem smíchal aceton s 2-propanolem v poměru přibližně 2:1. Poté jsem do této směsi ponořil skleněný substrát a kádinku umístil do ultrazvukové lázně. Teplotu lázně jsem nastavil na 25 °C a výkon na 200 Hz. Časovač jsem nastavil na 20 minut a následně ultrazvukovou lázeň spustil.

Mezitím jsem si připravil hematitové prekurzory. Na analytických vahách jsem navážil 8,449 g dusičnanu sodného a 2,433 g hexahydrátu chloridu železitého. Obě navážky jsem kvantitativně přesunul do kádinky a doplnil 100 ml destilované vody. Kádinku s prekurzory jsem přenesl na magnetickou míchačku s ohřevem, kterou jsem nastavil na 200 otáček a vše nechal rozpustit. Poté jsem pomocí kyseliny chlorovodíkové, případně hydroxidu sodného, upravil pH na požadovanou hodnotu 1,5. Následně jsem nastavil teplotu ohřevu na 70 °C a nechal roztok zahřívát.

Po skončení čištění v ultrazvukové lázni jsem skleněný substrát očistil destilovanou vodou a ethanolem. Následně jsem ho upevnil na stojan a vnořil do roztoku prekurzorů. Poté jsem nechal 2 až 3 hodiny nanášet nanočástice hematitu na skleněný substrát. Po ukončení chemické depozice jsem vzorky opatrně omyl destilovanou vodou. Následovala dvoustupňová kalcinace. V prvním kroku jsem vzorky s nanosenými nanočásticemi vložil na jednu hodinu do pece a teplotní program nastavil na 550 °C s teplotním nárustem 5 °C/min. Po skončení kalcinace jsem nechal sklíčko vychladnout. Ve druhém kroku jsem skleněný substrát s nanočásticemi hematitu vložil na 20 minut do pece vyhřáté na 750 °C. Po skončení teplotního programu jsem sklíčka nechal vychladnout. Tímto způsobem byla příprava hematitových fotoelektrod hotová a vzorky byly připraveny k dalšímu použití.

7.2. Měření velikosti fotoproudu

Před samotným experimentem bylo nutné sestavit fotoelektrochemickou celu s tříelektrodevým uspořádáním. Jako referentní elektrodu jsem použil argentochloridovou elektrodu, platinový drátek sloužil jako pomocná elektroda a pracovní elektroda byla výše připravená hematitová fotoelektroda. Jednotlivé elektrody jsem postupně připevnilo fotoelektrochemické cely a zapojení pečlivě zkontroloval. Následně jsem si připravil elektrolyt, kterým byl 1 M-NaOH. Ten jsem připravil rozpuštěním 4 g pevných granulí hydroxidu sodného (NaOH) ve 100 ml vody. Takto připraveným elektrolytem jsem naplnil fotoelektrochemickou celu a všechny elektrody do něj dostatečně ponořil.

Jakmile byla fotoelektrochemická cela připravená, uvedl jsem do provozu solární simulátor a intenzitu světla nastavil na hodnotu odpovídající intenzitě 1 sun ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Poté jsem spustil program (Gamry ElChem) a navolil optimální podmínky experimentu pro metodu lineární voltametrie (LSV). Experiment jsem prováděl pro každou připravenou hematitovou fotoelektrodu dvakrát. V prvním experimentu jsem sledoval odezvu fotoproudu na hematitové fotoelektrodě, když byl solární simulátor vypnutý (dark mode). Ve druhém experimentu jsem již solární simulátor zapnul a navýšení fotoproudu proměřil pod osvětlením fotoelektrochemické cely (light mode). Pro reprodukovatelnost dat jsem experiment provedl na nejméně 3 různých hematitových fotoelektrodách. Na konci experimentu jsem si pečlivě uložil výsledné záznamy a poté s nimi dále pracoval.

Po ukončení lineární voltametrie jsem vzorky připravil pro měření druhé metody, chronoamperometrie. Zapojení pracovní, pomocné a referentní elektrody zůstalo stejné, jako tomu bylo v předchozím experimentu. V programu jsem navolil optimální podmínky pro metodu chronoamperometrie a vše pečlivě zkontroloval. Poté jsem spustil samotný experiment. V průběhu chronoamperometrie jsem střídavě každých 15 sekund zapínal a vypínal solární simulátor (střídal jsem dark a light mode). Po uplynutí 3 minut jsem experiment přerušil a záznam pečlivě uložil, abych s ním mohl dále pracovat.

7.3. Depozice kokatalyzátoru

Nejprve jsem si připravil vhodný prekurzor kokatalyzátoru. Na analytických váhách jsem si navážil 2,18 g hexahydrátu dusičnanu nikelnatého. Tuto navážku jsem kvantitativně přesunul do kádinky a doplnil 75 ml destilované vody. Poté jsem kádinku umístil na magnetickou míchačku a počkal, až se obsah zcela rozpustí. Jakmile byl všečen obsah rozpuštěn, vzniklý roztok jsem pět minut probublával dusíkem, abych z roztoku vytěsnil rozpuštěný kyslík.

Následně jsem do tohoto roztoku dusičnanu nikelnatého ponořil pracovní hematitovou fotoanodu z předchozích měření. Naproti ní jsem umístil platinový plíšek tak, aby směřoval čelem k pracovní elektrodě. Nakonec jsem přidal referentní argentochloridovou elektrodu a vše pečlivě zapojil. Poté jsem spustil program (Gamry EChem) a navolil vhodné experimentální podmínky.

Depozici kokatalyzátoru jsem provedl dvěma metodami. První metodou byla elektrodepozice. V tomto případě jsem navolil hustotu fotoproudu na hodnotu $-32 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a kokatalyzátor nechal deponovat na hematitovou elektrodu po dobu 60 s, 120 s a 180 s. Tato metoda probíhala bez zapnutého solárního simulátoru (dark mode). Druhou metodou byla fotodepozice. V tomto případě jsem v programu navolili napětí 0,11 V a depozici kokatalyzátoru prováděl se zapnutým solárním simulátorem (light mode). Fotodepozice probíhala pod osvětlením po dobu 10, 20 a 30 minut. Poté jsem solární simulátor vypnul a vše nechal za tmy pod napětím 1,2 V ustálit po dobu 60 sekund. Tímto způsobem jsem nanesl vrstvu kokatalyzátoru na pracovní hematitovou fotoanodu. Následně jsem provedl měření metodou lineární voltametrie (LSV) podle postupu popsáno v kapitole 6.2.

7.4. Charakterizace připravených vzorků

Charakterizaci připravených vzorků hematitových fotoelektrod byla provedena za pomoci Ramanovy spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy (XRD). Výsledkem byla informace o struktuře vzorku a ověření, že nanočástice na vzorcích odpovídají hematitu. Stejným způsobem jsem provedl analýzu připravených vzorků na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) a SEM-FIB. Z mikroskopických snímků jsem získal informace o velikosti hematitových nanočástic a velikosti obsazené plochy substrátu pokrytého nanočásticemi hematitu. Rovněž jsem porovnal účinnost jednotlivých metod při nanášení kokatalyzátoru a závislost délky nanášení hematitových nanočástic na skleněný substrát pomocí chemické depozice.

Provedením analýzy XRD jsem získal difraktogram, který jsem dále vyhodnocoval. V difraktogramu jsem vyznačil rentgenové indexy (indexy krystalových rovin) pro jednotlivé píky. Největší odezvu měly v difraktogramu píky s rentgenovými indexy 104, 110, 024 a 116. Po zaznamenání rentgenových indexů jsem tento soubor jsem porovnal s tabelovými hodnotami databáze PDF. Tímto způsobem jsem si ověřil, že připravené nanočástice skutečně odpovídají struktuře hematitu.

Obdobně bylo postupováno při vyhodnocování Ramanova spektra, které bylo získáno pomocí Ramanovy spektroskopie. Z výsledného spektra byla určena pozice píků, poměr intenzit a jednotlivé typy vibrací daných vazeb. Na závěr jsem získané spektrum porovnal s dalšími spektry, které jsem dohledal v dostupných databázích Ramanových spekter a podle těchto vzorových spekter jsem určil, že se jednalo o hematit.

8. Výsledky a diskuse

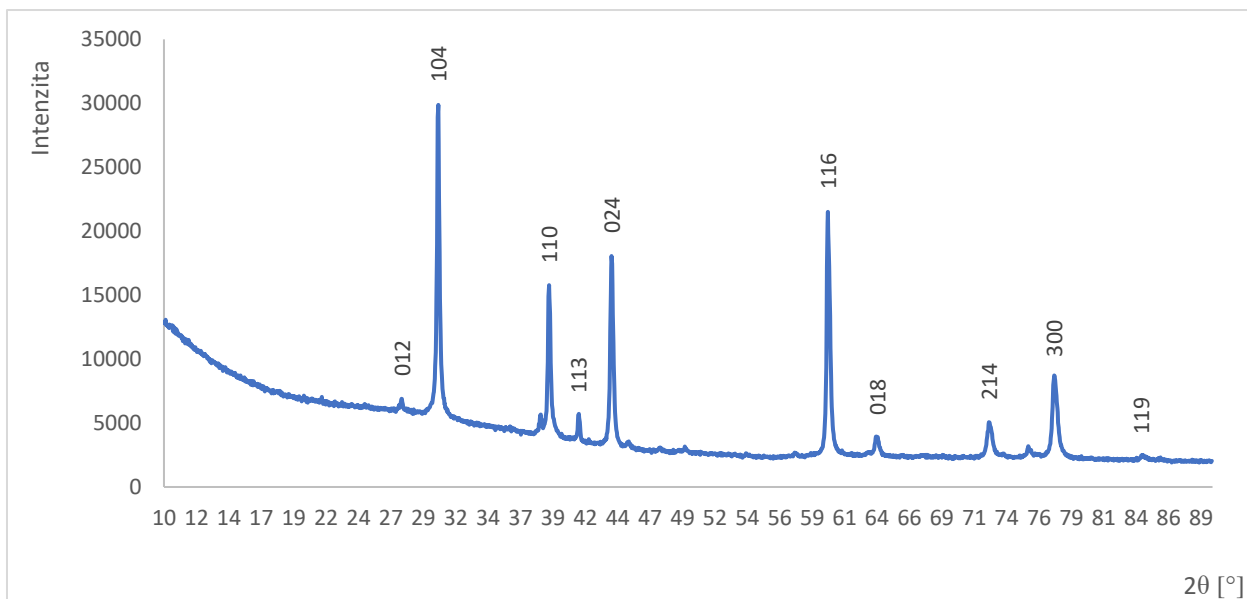
Veškeré hodnoty, které jsem získal z předchozích měření, jsem pečlivě zaznamenal a zpracoval do jednotlivých záznamů. Následně jsem všechna dostupná data porovnal a vyhodnotil jednotlivé závislosti. Tímto způsobem jsem porovnal závislost doby depozice hematitových nanočástic na jejich výsledné velikosti, obsazenost nanočástic na skleněném substrátu, zlepšení katalytických účinků přidáním kokatalyzátoru atd.

8.1. Morfologie připravených polovodičových fotoelektrod

Vzorky hematitových fotoelektrod jsem připravil metodou chemické depozice ve vodní lázni. Dobu trvání depozice pro jednotlivé vzorky jsem stanovil na dvě a tři hodiny, abych mohl lépe porovnat výsledky a určit závislost doby depozice na morfologii hematitových fotoelektrod. Po ukončení chemické depozice jsem vybral reprezentativní vzorky a podrobil je analýze na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) a rentgenové difrakční analýze (XRD). Získané snímky jsem následně porovnal a zaměřil se na rozdíly, které se k jednotlivé délce depozice vztahovaly.

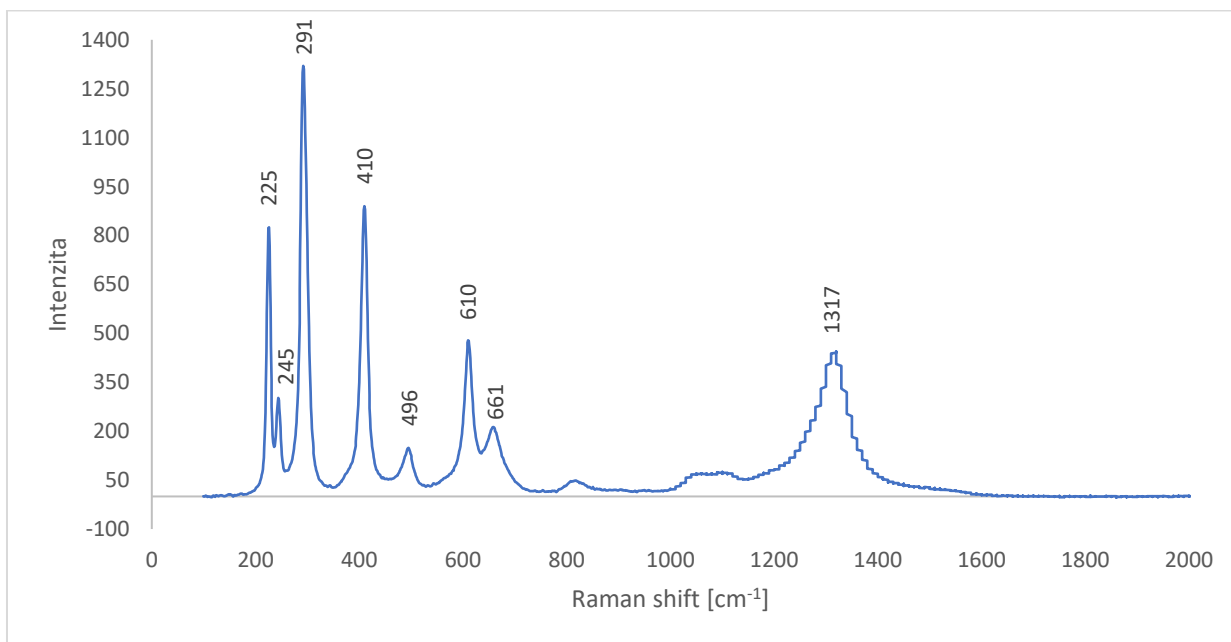
Stejný postup jsem uplatnil na vybraných reprezentativních vzorcích připravených hematitových fotoelektrod po depozici kokatalyzátoru. Elektrody obohacené o nanosenou vrstvu kokatalyzátoru jsem opět podrobil analýze na SEM a SEM-FIB. Z výsledných snímků jsem porovnal morfologické vlastnosti nanosené vrstvy kokatalyzátoru v závislosti na metodě, kterou byl kokatalyzátor na hematitovou elektrodu nanášen.

Obr. 7 zachycuje výsledný záznam z rentgenové difrakční analýzy, který se souhrnně označuje jako difraktogram. Ze závislosti intenzity vzhledem k úhlové rychlosti detektoru jsem získal píky, které jsem následně porovnával se vzorky v PDF databázi. Z dostupných vzorků v databázi jsem zjistil, že se jedná o charakteristické píky pro hematit. V difraktogramu jsou viditelné i píky, které nejsou pro hematit charakteristické. To může být způsobeno vznikem jiných struktur oxidu železa (např. magnetitu) při přípravě vzorku. Výskyt těchto vedlejších produktů je však pro naši práci zanedbatelný a ve výsledcích se nijak výrazně neprojevuje, jelikož převažuje struktura hematitu.



Obrázek 7: Difraktogram připravených nanočástic hematitu

Na Obr. 8 je znázorněno Ramanovo spektrum připravených vzorků, které jsem získal pomocí Ramanovy spektroskopie. Ve spektru jsem vyznačil píky, které jsou dle dostupných databází charakteristické pro krystalografickou modifikaci $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit). Kromě charakteristických píků pro hematitovou strukturu, je ve spektru patrný pík odpovídající hodnotě 661 cm^{-1} , který potvrzuje přítomnost jiné oxidační formy železa. V tomto případě se jednalo o pík charakteristický pro krystalografickou strukturu Fe_3O_4 neboli magnetitu. Tato forma často doprovází oxid železitý a může vzniknout nedokonalou tepelnou úpravou nanočástic Fe_2O_3 připravených chemickou depozicí.

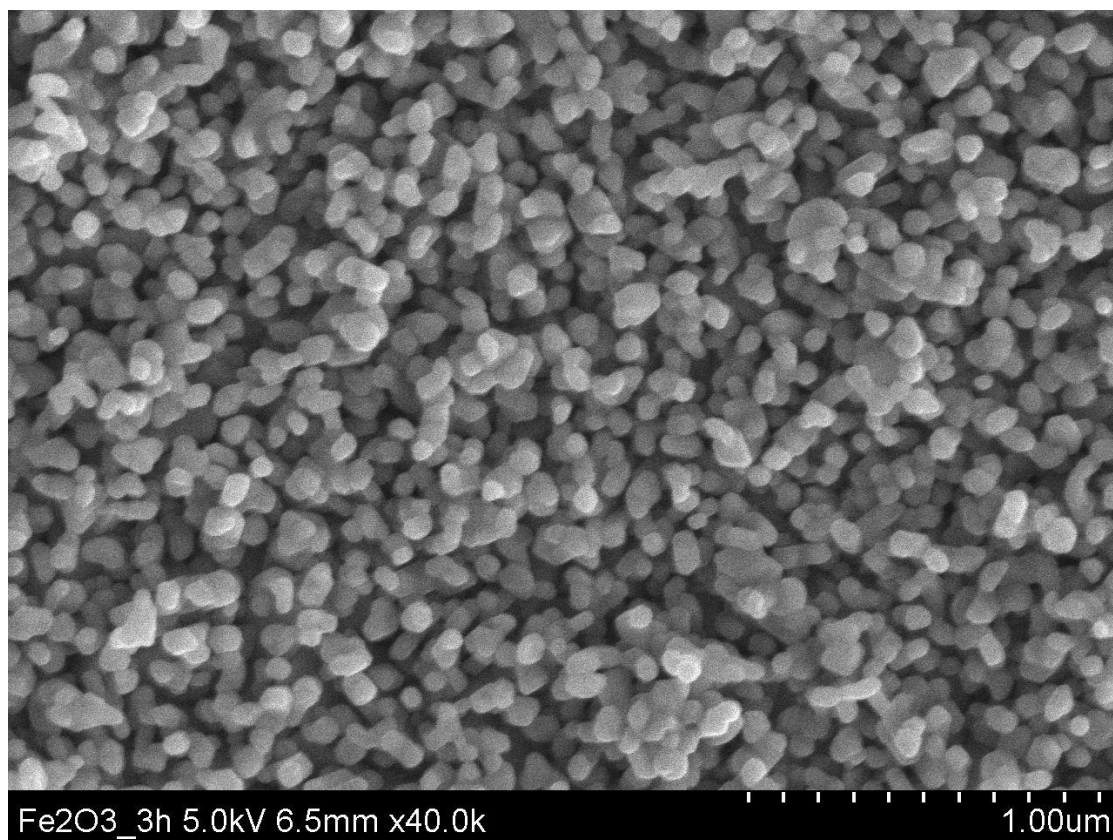


Obrázek 8: Ramanovo spektrum připravených nanočástic hematitu

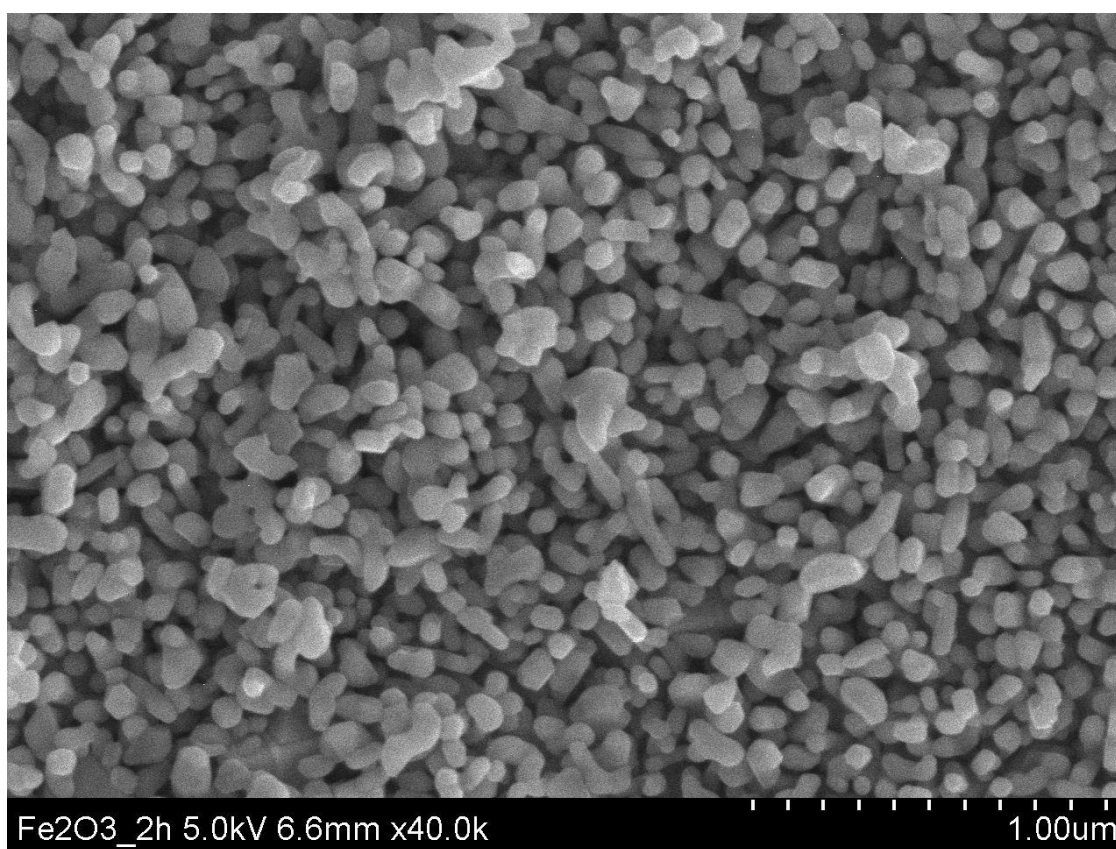
Vzorky byly měřeny na skenovacím elektronovém mikroskopu (Hitachi, model SU6600). Zdrojem elektronů byla v tomto případě Schottkyho dioda. Všechna pozorování byla prováděna za stejných podmínek. Připravená hematitová fotoelektroda byla vložena do skenovacího elektronového mikroskopu. Pozornost byla zaměřena na morfologii připravených nanočástic hematitu. Pozorování bylo prováděno při zvětšení od 1.00k do 80.0k. Snímky pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem byly uloženy pro pozdější porovnání.

Ze snímků pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem vidíme povrch hematitových fotoelektrod při zvětšení 40.0k. Doba depozice nanočástic hematitu byla v případě Obr. 9 tři hodiny a Obr. 10 dvě hodiny. Na obou snímcích vidíme nanočástice hematitu, které byly pomocí chemické depozice ve vodní lázni nanášeny na skleněný substrát. Tvar hematitových nanočástic je v případě obou vzorků velmi podobný a má kulový charakter.

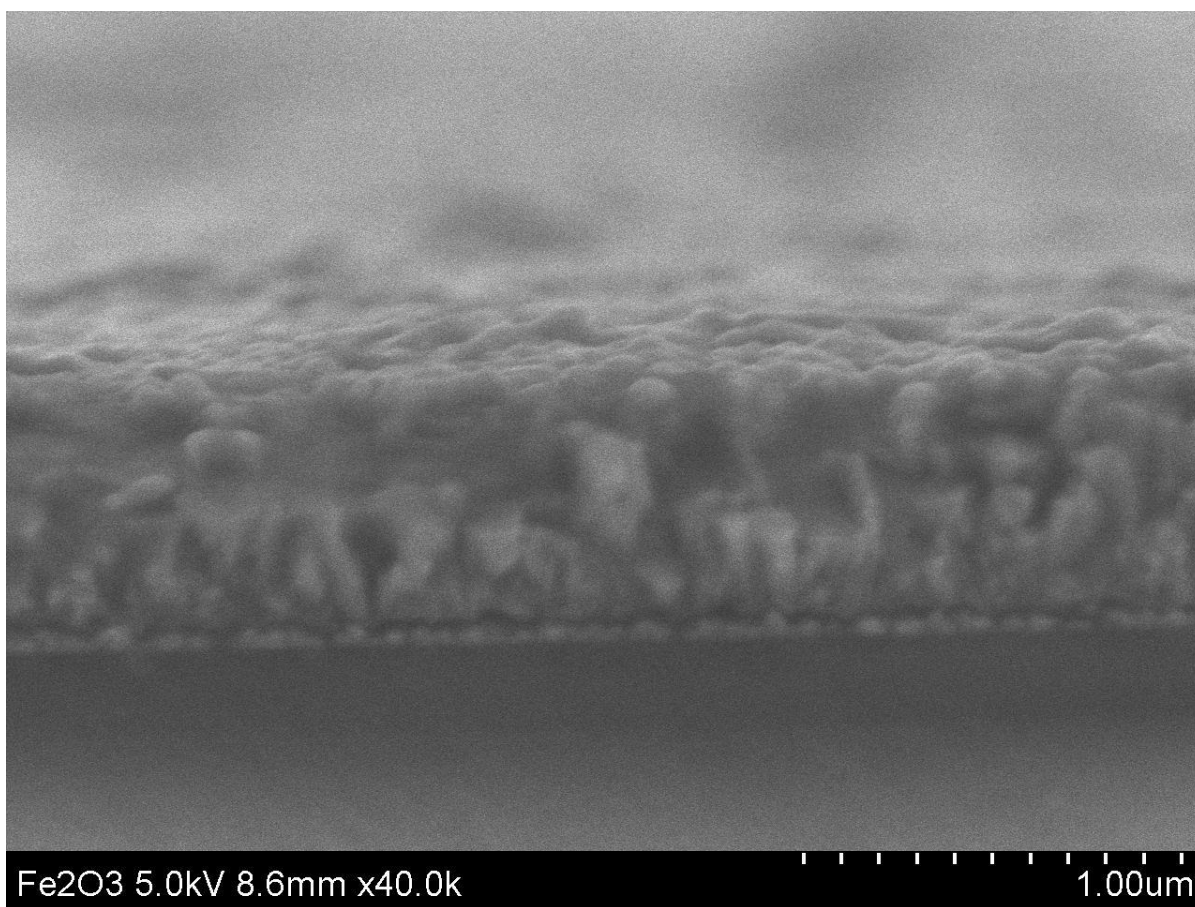
Vzhledem k měřítku lze tvrdit, že i velikost hematitových nanočástic je v obou vzorcích velmi podobná. V případě vzorků, které byly připravovány 3 hodiny, byl zaznamenán větší výskyt klastrů. Ty však nemají v dalších analýzách negativní význam, z tohoto důvodu lze usoudit, že doba depozice hematitových nanočástic neovlivňuje jejich výslednou velikost, ale může přispět k tvorbě většího množství klastrů. Na Obr. 11 vidíme pohled v řezu (tzv. cross section) nanášených nanočástic hematitu na pracovní elektrodě. V případě vzorků, které byly nanášeny 2 a 3 hodiny, je tloušťka nanočástic velmi podobná. Doba depozice tudíž na výslednou tloušťku vrstvy nanočástic nemá výrazný vliv.



Obrázek 9: Povrch hematitové fotoelektrody po 3 hodinové depozici při zvětšení 40.0k

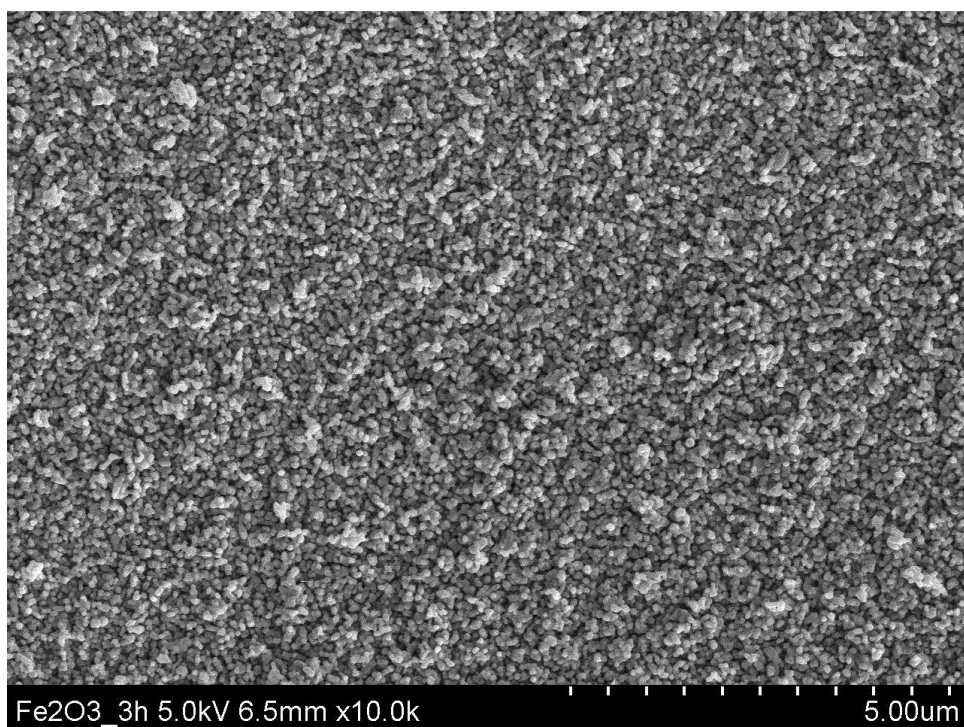


Obrázek 10: Povrch hematitové fotoelektrody po 2 hodinové depozici při zvětšení 40.0k

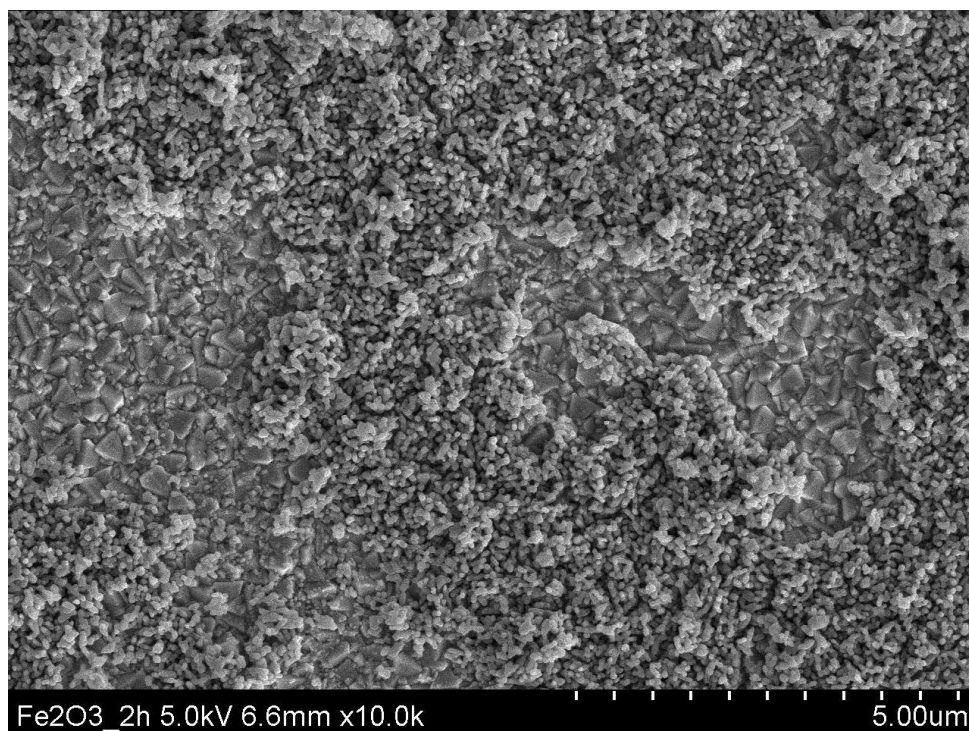


Obrázek 11: SEM snímek tloušťky vrstvy nanočástic hematitu

Větší rozdíl je patrný v případě, kdy se na totožné vzorky hematitových fotoelektrod podíváme při zvětšení 10.0k. Po porovnání Obr. 12 a 13 je zřejmé, že v případě, kdy byla prováděna depozice po dobu 3 hodin, je plocha pokrytá hematitovými nanočásticemi mnohem větší. Na Obr. 13 jsou viditelná místa, která nejsou pokryta hematitovými nanočásticemi, jelikož doba depozice byla 2 hodiny a nanočástice se nestihly přichytit k povrchu. Oproti tomu na Obr. 12, kdy byla depozice prováděna po dobu 3 hodin, tato místa nejsou a vidíme, že povrch fotoelektrody je kompletně zaplněn hematitovými nanočásticemi. V závislosti na výsledcích SEM analýzy lze usoudit, že doba chemické depozice výrazně ovlivňuje velikost plochy, na kterou jsou hematitové nanočástice nanášeny.



Obrázek 12: Povrch hematitové fotoelektrody po 3 hodinové depozici při zvětšení 10.0k

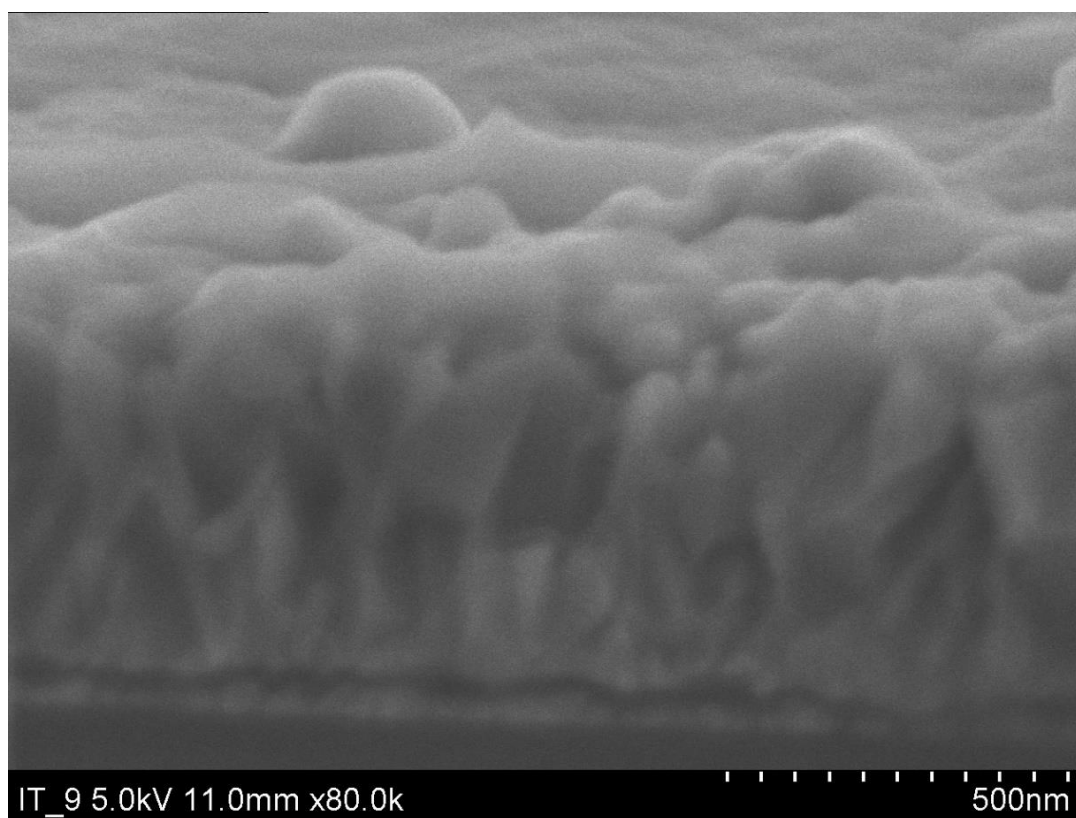


Obrázek 13: Povrch hematitové fotoelektrody po 2 hodinové depozici při zvětšení 10.0k

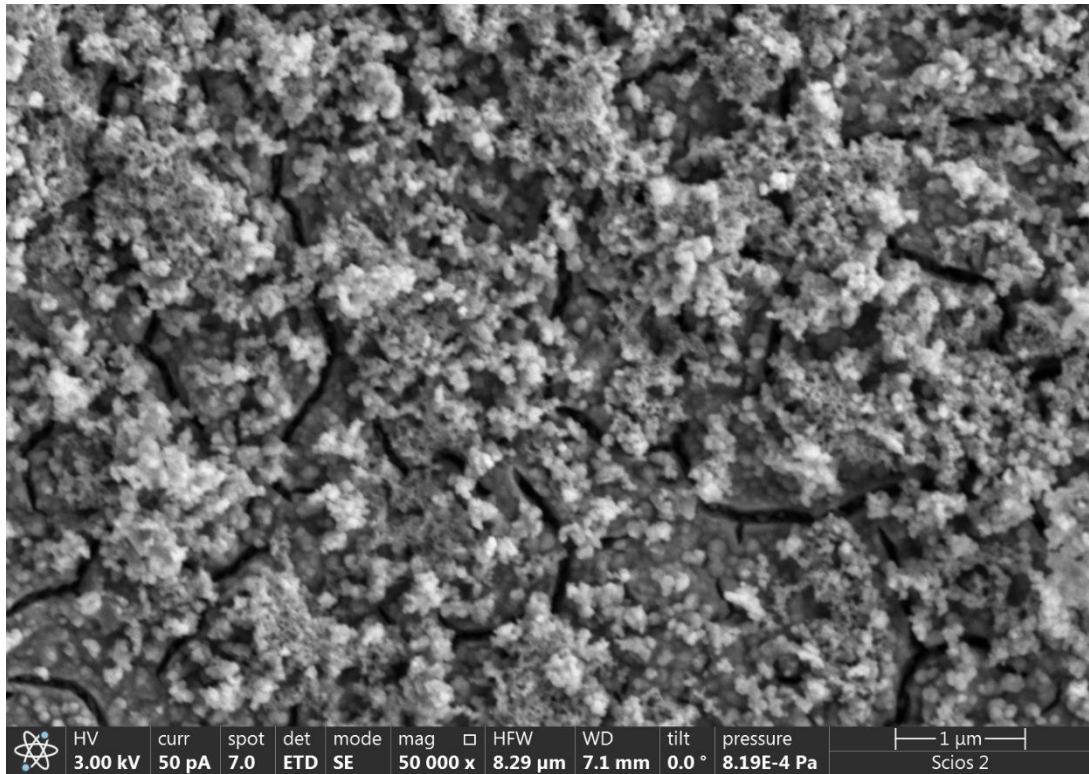
Na Obr. 14 je snímek pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem, na kterém je zobrazena tloušťka vrstvy hematitové fotoelektrody s nanesenými nanočásticemi kokatalyzátoru NiO_x . Snímek byl pořízen při zvětšení 80.0k. V tomto případě

byl kokatalyzátor na hematitovou fotoelektrodu nanesen pomocí elektrodepozice. Po porovnání experimentálních výsledků všech vzorků bylo zjištěno, že délka elektrodepozice nemá na velikost nanočástic kokatalyzátoru značný vliv. Délka depozice převážně ovlivňuje velikost povrchu, na který byl kokatalyzátor přichycen.

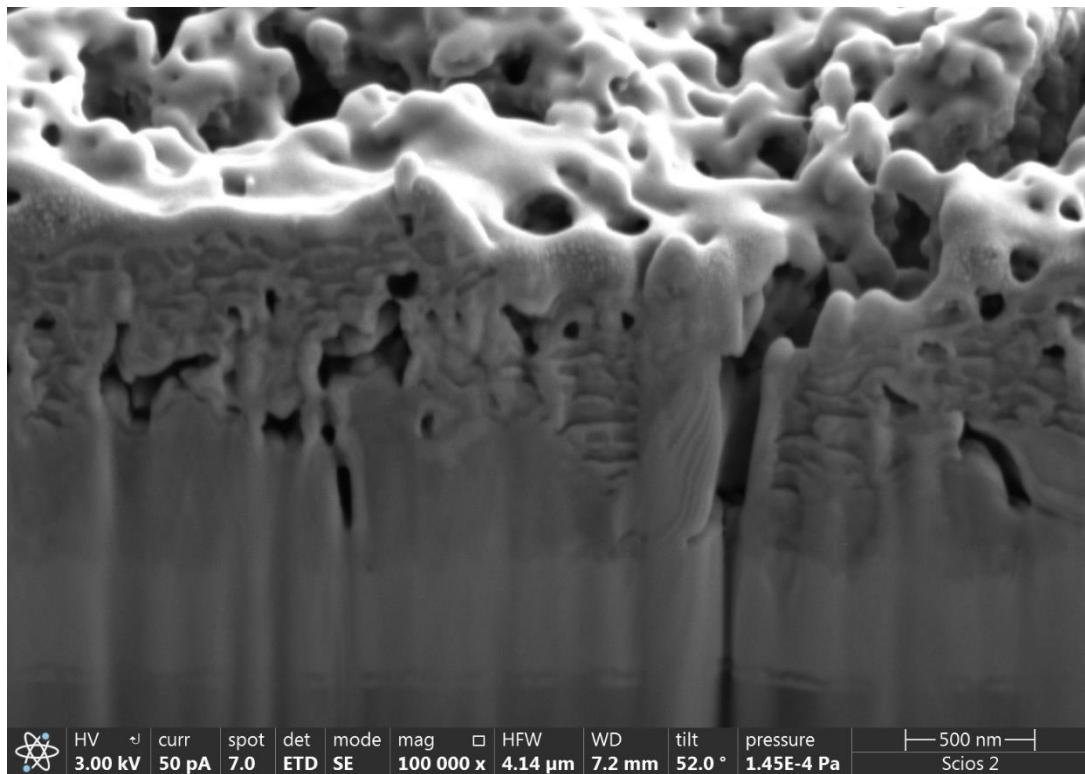
Obr. 15 zachycuje snímek pořízený přístrojem SEM-FIB včetně podmínek, při kterých byl snímek pořízen a povrch hematitové fotoelektrody s nanesenými nanočásticemi kokatalyzátoru NiO_x . V tomto případě byl kokatalyzátor nanášen použitím fotodepozice. Porovnáním výsledků elektrodepozice a fotodepozice jsem dospěl k velmi podobným závěrům. Velikost a tvar nanočástic kokatalyzátoru NiO_x byla v obou metodách podobná a nebyly zaznamenány žádné výraznější odchylky. Největší rozdíly byly zaznamenány v délce depozice. Při kratších časech depozice byl kokatalyzátor nanášen na menší povrch hematitové fotoelektrody. Při delších časech depozice byl povrch fotoelektrody pokryt více. Na Obr. 16 poté vidíme SEM-FIB snímek zachycující detail tloušťky vrstvy hematitové fotoelektrody s nanesenou vrstvou kokatalyzátoru.



Obrázek 14: SEM snímek hematitové fotoelektrody s vrstvou kokatalyzátoru NiO_x



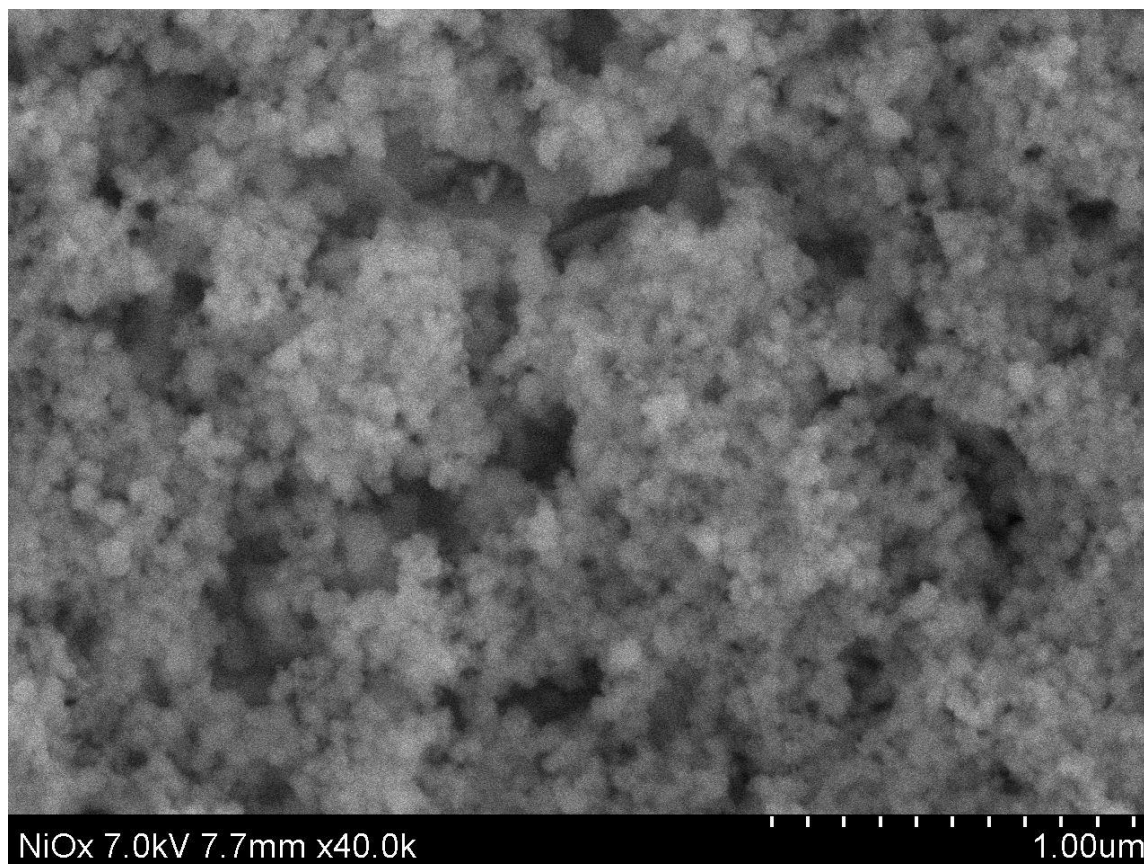
Obrázek 15: Povrch hematitové fotoelektrody s nanočásticemi kokatalyzátoru NiO_x



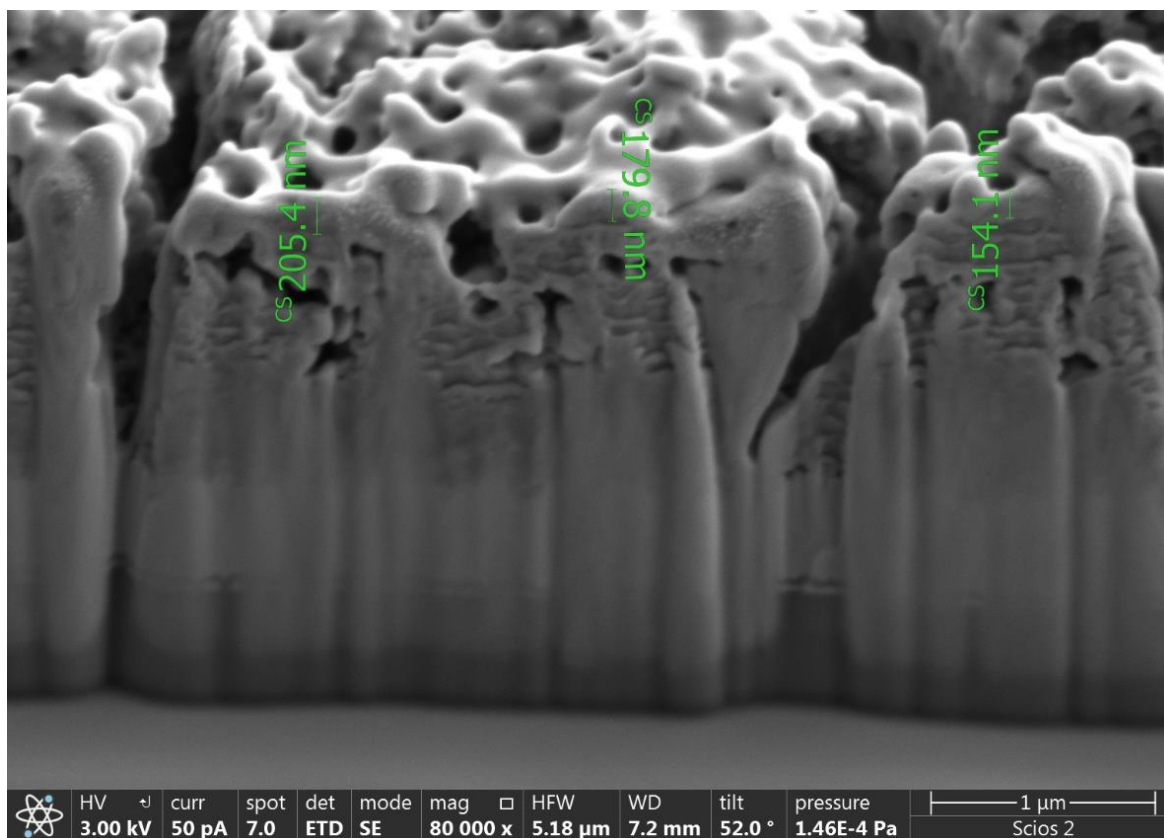
Obrázek 16: Cross section nanosené vrstvy kokatalyzátoru NiO_x

Na Obr. 17 je zachycen detailnější SEM snímek povrchu připravené hematitové fotoelektrody při zvětšení 40.0k. V tomto případě jsem nanočástice NiO_x kokatalyzátoru nanasl pomocí fotodepozice, která trvala 30 minut. Nanočásticemi kokatalyzátoru se podařilo pokrýt

téměř celý povrch pracovní fotoelektrody. I v tomto případě došlo k tvorbě klastrů, které však na další analýzu neměly významný vliv. Obr. 18 poté zachycuje cross section vrstvy kokatalyzátoru NiO_x s podmínkami měření, které byly pořízeny pomocí SEM-FIB. Na snímku je vyznačena tloušťka vybraných nanočástic kokatalyzátoru. Podobný snímek (Obr. 19) byl pořízen pomocí SEM, ve kterém byla rovněž vyznačena tloušťka vrstvy kokatalyzátoru NiO_x . Po detailnějším prozkoumání bylo zjištěno, že průměrná tloušťka připravených nanočástic NiO_x se pohybovala kolem 100 nm.



Obrázek 17: Detailnější SEM snímek povrchu pracovní elektrody s nanosenými nanočásticemi NiO_x



Obrázek 18: SEM-FIB cross section kokatalyzátoru NiO_x s vyznačenou tloušťkou připravených nanočástic



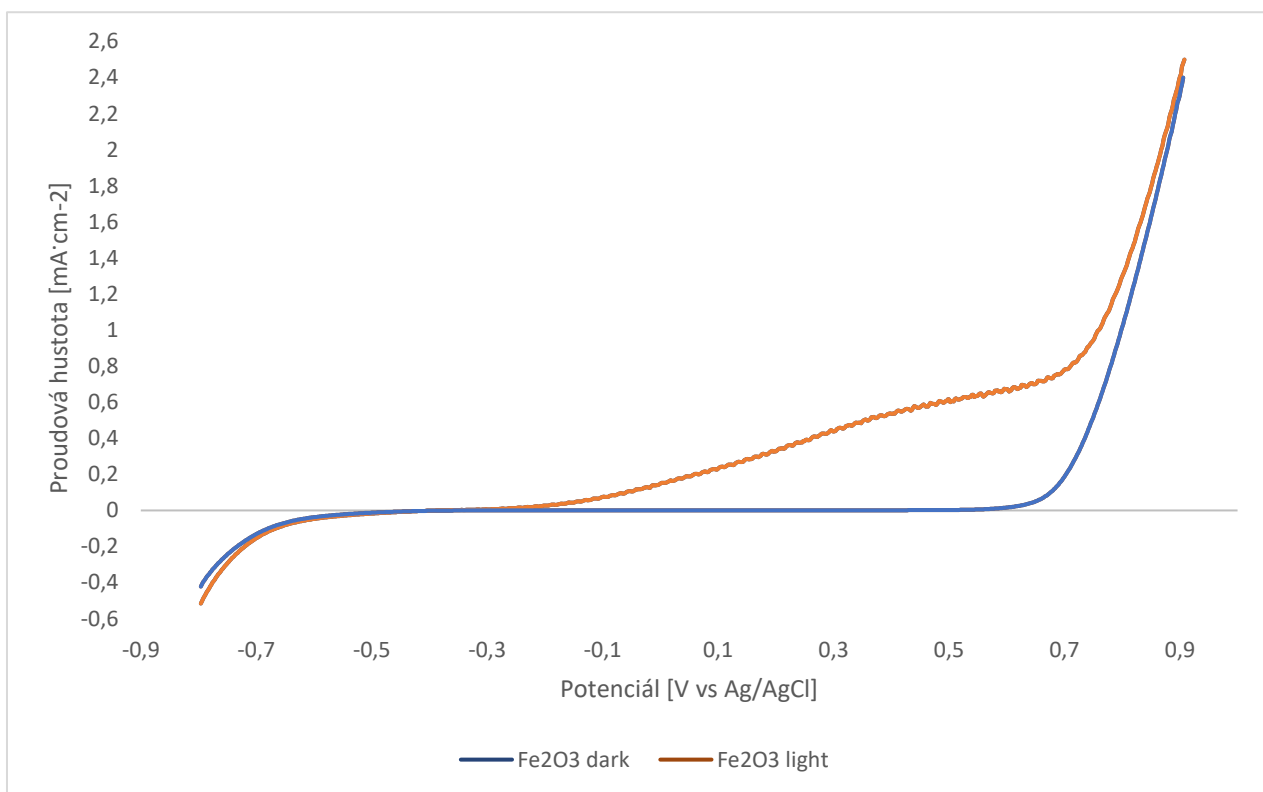
Obrázek 19: SEM snímek kokatalyzátoru NiO_x s vyznačenou tloušťkou nanočástiv

8.2. Fotokatalytická aktivita připravených hematitových fotoelektrod

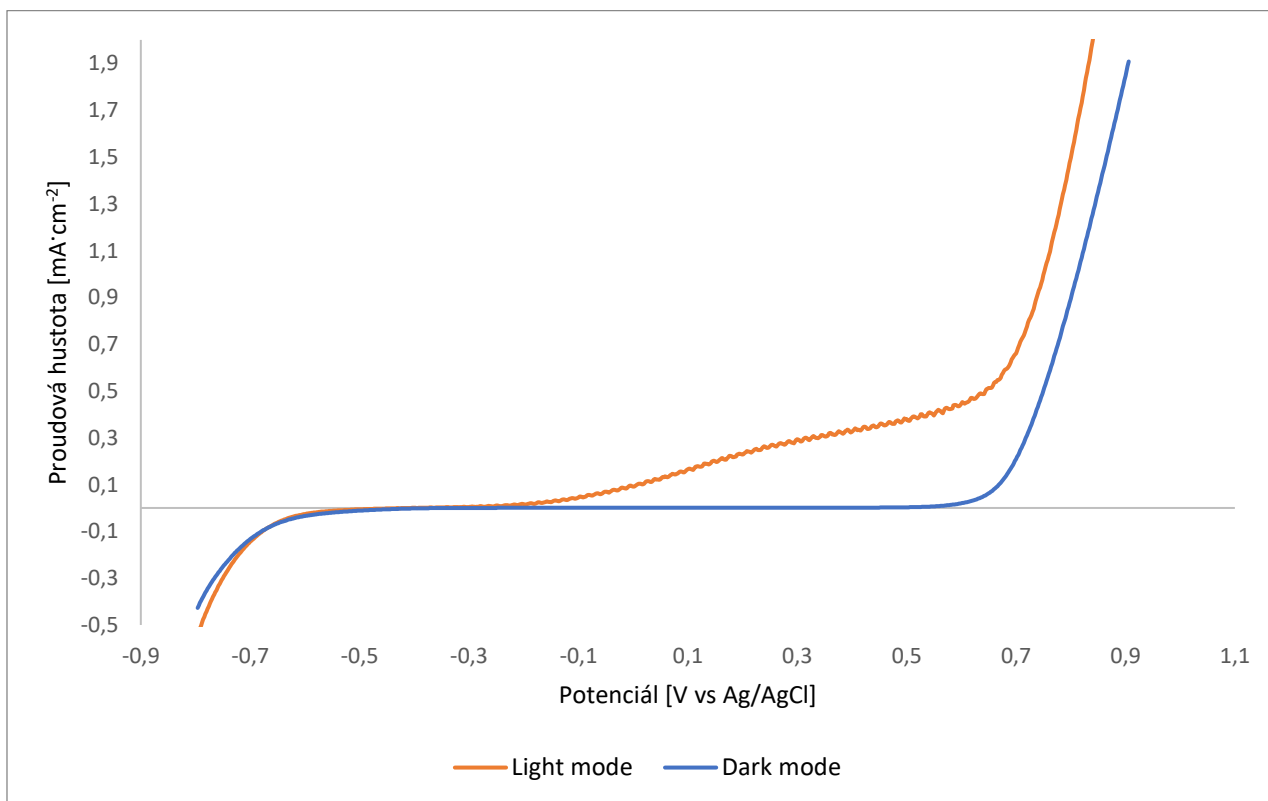
Po provedení morfologické analýzy vzorků pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a SEM-FIB jsem se zaměřil na fotoelektrochemickou aktivitu. Všechny vzorky byly podrobeny analýzám metodami lineární voltametrie a chronoamperometrie. Pomocí solárního simulátoru byly připravené vzorky hematitových fotoelektrod ozařovány světlem o intenzitě 1 sun. Výsledkem provedených měření byl v případě lineární voltametrie záznam, ve kterém byla vynesena závislost proudové hustoty na potenciálu vzhledem k referentní argentochloridové elektrodě. Výsledkem chronoamperometrie byl záznam závislosti proudové hustoty na čase měření. Jednotlivé výsledky jsem porovnal pro hematitové fotoelektrody, které byly připravovány pomocí chemické depozice ve vodní lázni po dobu 2 a 3 hodin.

Na Obr. 20 a 21 vidíme záznamy jednotlivých vzorků hematitových fotoelektrod získány metodou lineární voltametrie. Ze záznamů je patrné, že vzorek fotoelektrody, která byla vystavována chemické depozici po dobu 3 hodin, vykazovala vyšší odezvu fotoproudu než v případě vzorku, který byl připravován pouze 2 hodiny. Jak bylo zjištěno ze snímků pořízených pomocí SEM, vyšší odezva fotoproudu mohla být způsobena větším pokrytím plochy povrchu hematitové fotoelektrody, která byla připravována delší dobu. Elektroda připravovaná kratší dobu nemá povrch pokryt tak dobře, proto je odezva fotoproudu nižší. Měření bylo prováděno pro každou hematitovou fotoelektrodu dvakrát.

První měření bylo prováděno v temném režimu (dark mode), kdy byl solární simulátor vypnutý a proudová hustota byla nulová. Prudký nárůst proudové hustoty nastal až v momentě, kdy začaly vznikat produkty oxidačních reakcí. Druhé měření bylo prováděno pod osvětlením, kdy byl solární simulátor zapnutý (light mode). Z obou záznamů je patrné, že v tomto případě se začaly tvořit produkty oxidačních reakcí mnohem rychleji. Vliv na konečnou fotoelektrochemickou aktivitu připravených vzorků polovodivých fotoelektrod může mít i nedokonalé pročištění skleněných substrátů v ultrazvukové lázni, nepřesná příprava hematitových prekurzorů nebo poškození povrchu fotoelektrody v průběhu měření.

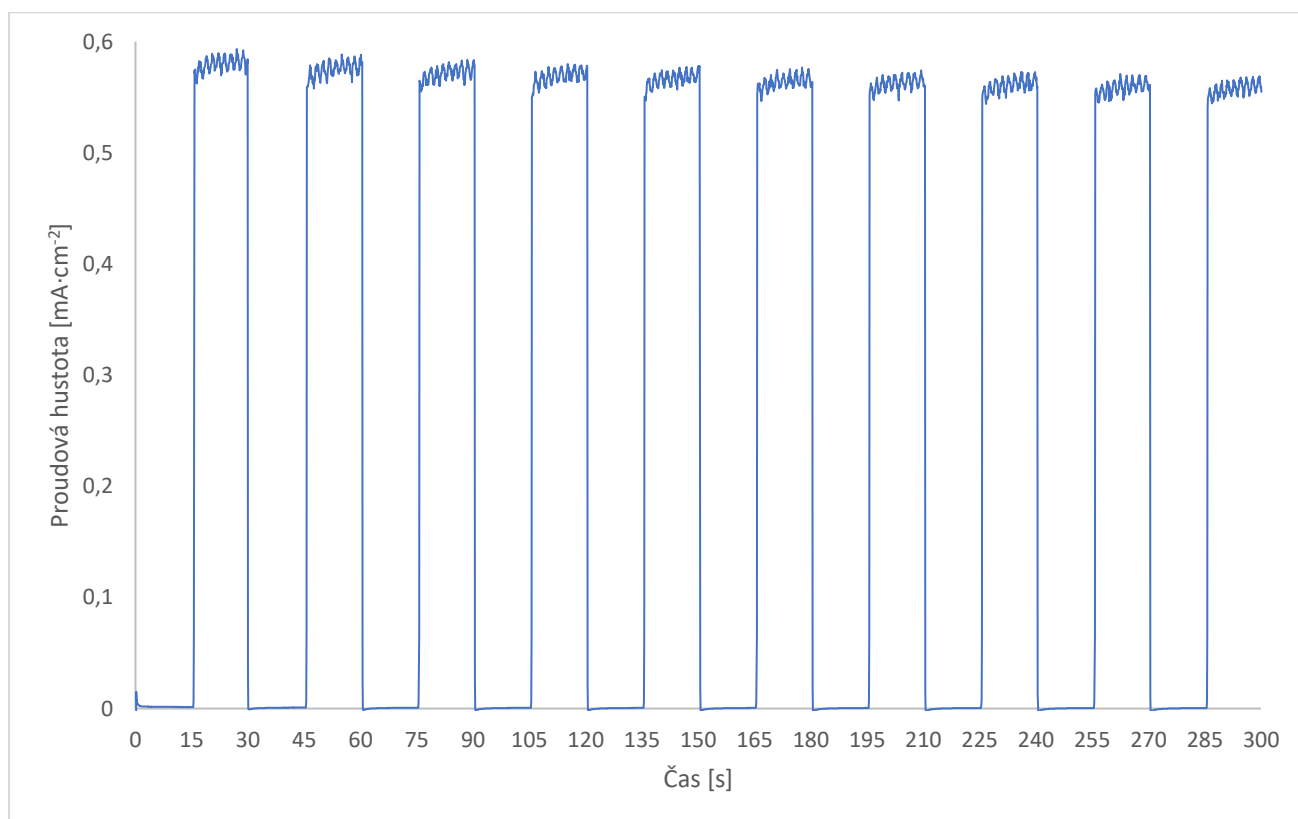


Obrázek 20: Závislost proudové hustoty na vloženém potenciálu pro vzorek hematitové fotoelektrody, který prošel chemickou depozicí po dobu 3 hodin

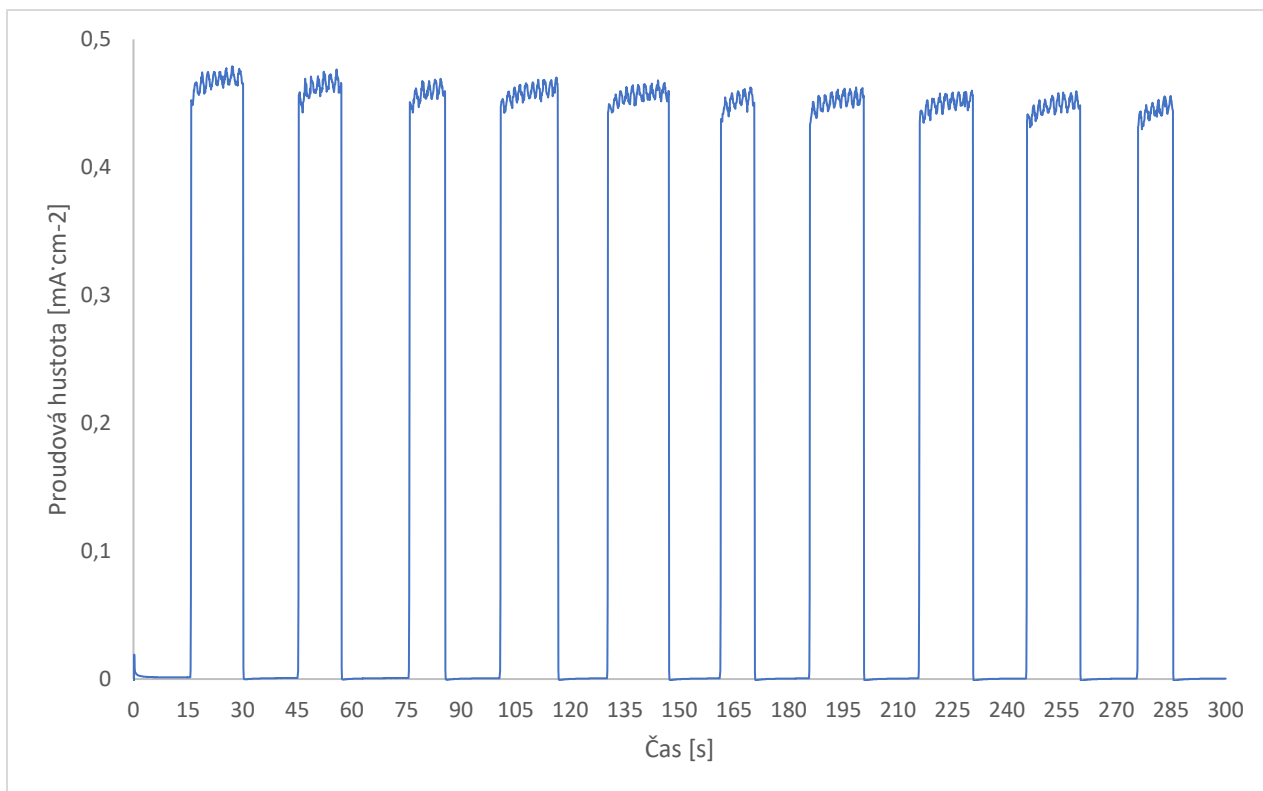


Obrázek 21: Závislost proudové hustoty na vloženém potenciálu pro vzorek hematitové fotoelektrody, který prošel chemickou depozicí po dobu 2 hodin

Obdobně jsem postupoval v případě chronoamperometrického měření. Oba vzorky jsem podrobil analýze, ze které jsem získal závislost proudové hustoty na čase. Na Obr. 22 a 23 jsou záznamy získané pomocí chronoamperometrické metody. V tomto případě byl solární simulátor opětovně zapínán a vypínán v časovém intervalu 15 s. Pravidelně se tak střídal temný režim (dark mode) a světelný režim (light mode). V případě temného režimu je vidět, že proudová hustota byla nulová. V případě světelného režimu se proudová hustota skokově zvýšila. I v tomto případě vykazovala fotoelektroda, která byla připravována po delší dobu, vyšší odezvu fotonového proudu. Způsobeno je to opět větším pokrytím povrchu fotoelektrody, nedokonalou přípravou hematitových prekurzorů nebo špatně připraveným substrátem.

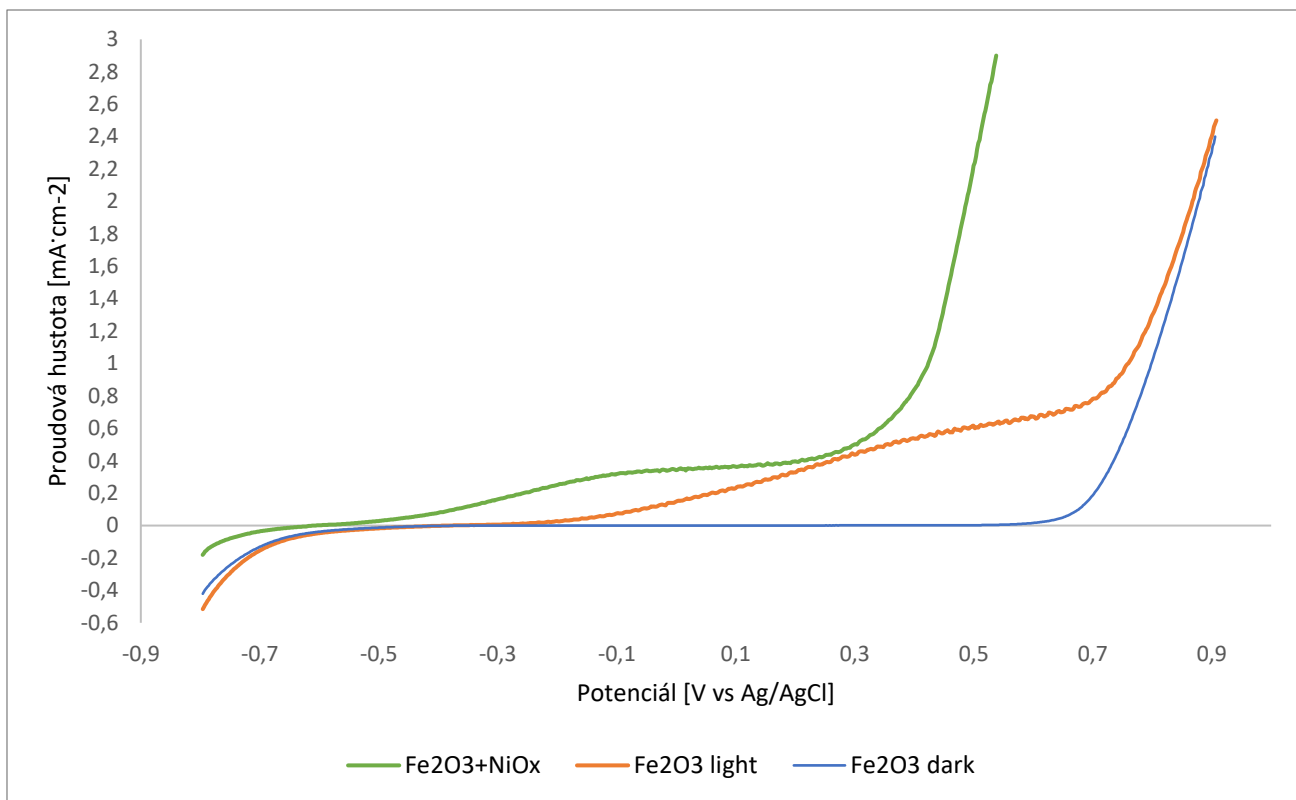


Obrázek 22: Závislost proudové hustoty hematitové elektrody na čase, která byla připravená chemickou depozicí po dobu 3 hodin

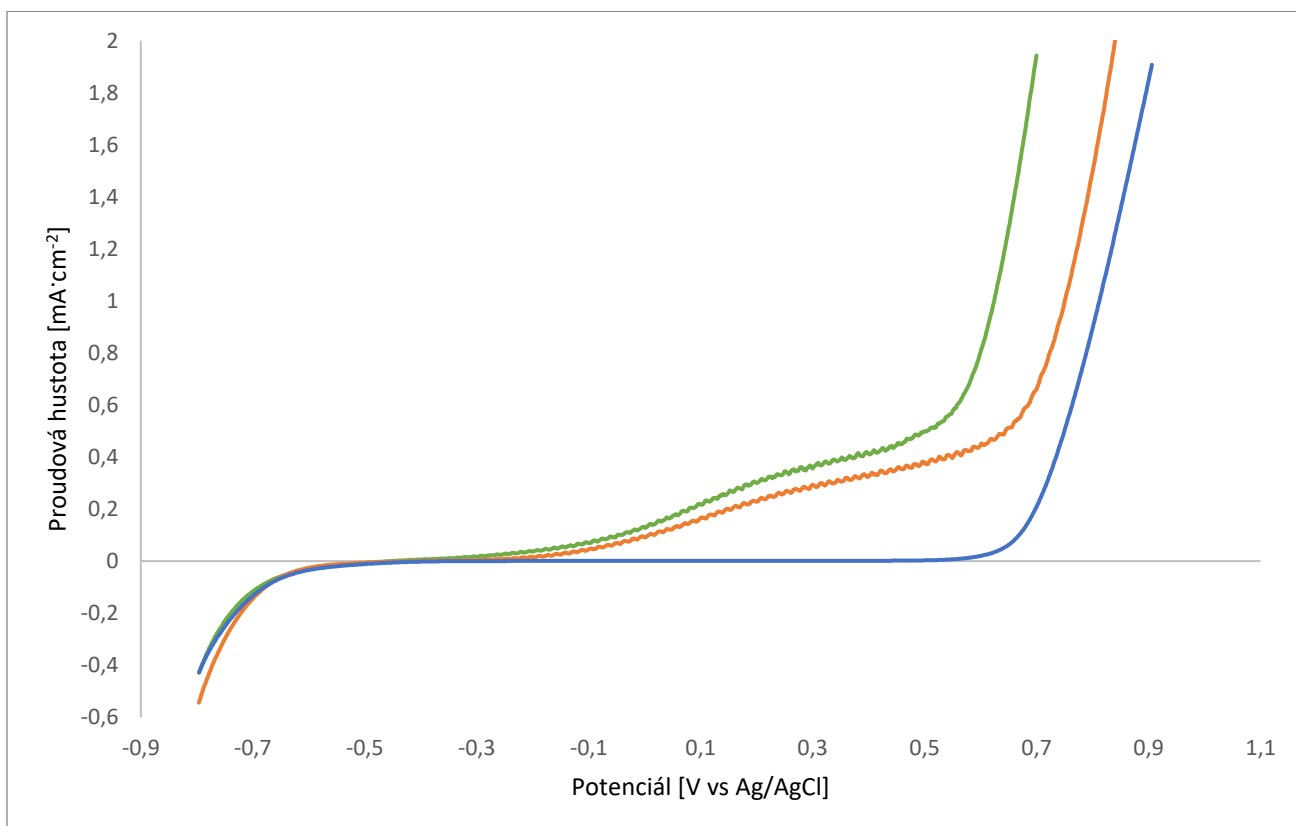


Obrázek 23: Závislost proudové hustoty hematitové elektrody na čase, která byla připravená chemickou depozicí po dobu 2 hodin

Stejný postup měření byl proveden v případě, kdy jsem na vybrané vzorky nanesl nanočástice NiO_x kokatalyzátoru. V prvním případě byl kokatalyzátor nanášen pomocí fotodepozice po dobu 15 sekund a v druhém případě pomocí elektrodepozice rovněž po dobu 15 sekund. Po úpravě fotoelektrody byla změřena lineární voltametrie a výsledné záznamy byly porovnány. Z Obr. 24 a 25 je znatelné, že se proudová odezva v obou případech zvýšila. Hlavním důvodem nízké účinnosti rozkladu vody fotoelektrochemickou cestou je rychlá rekombinace vygenerovaných elektronů a děr. Rychlou rekombinaci lze upravit právě pomocí kokatalyzátoru naneseného na povrch pracovní fotoelektrody. V případě, kdy je Fermiho hladina nanočástic kovu kokatalyzátoru energeticky níže než vodivostní pás nanočástic pracovní elektrody (hematitu), elektrony jsou přeneseny do kokatalyzátoru a díry zůstanou ve vrstvě hematitu. Tím dochází k zachytávání elektronů, které tak mohou přispívat k redukčním reakcím.

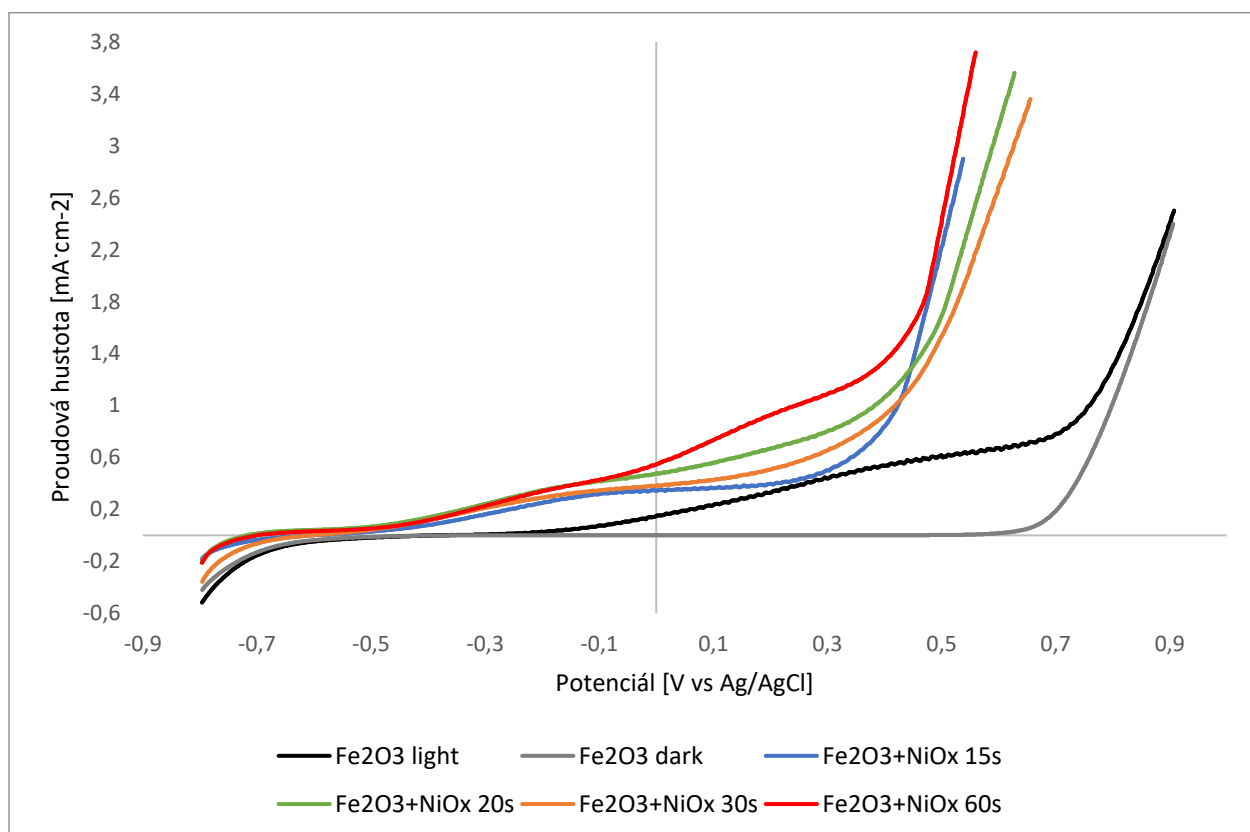


Obrázek 24: Závislost proudové hustoty na potenciálu vzhledem k referenční argentochloridové elektrodě se vzorkem připravovaným 3 hodiny s přidáním kokatalyzátorem



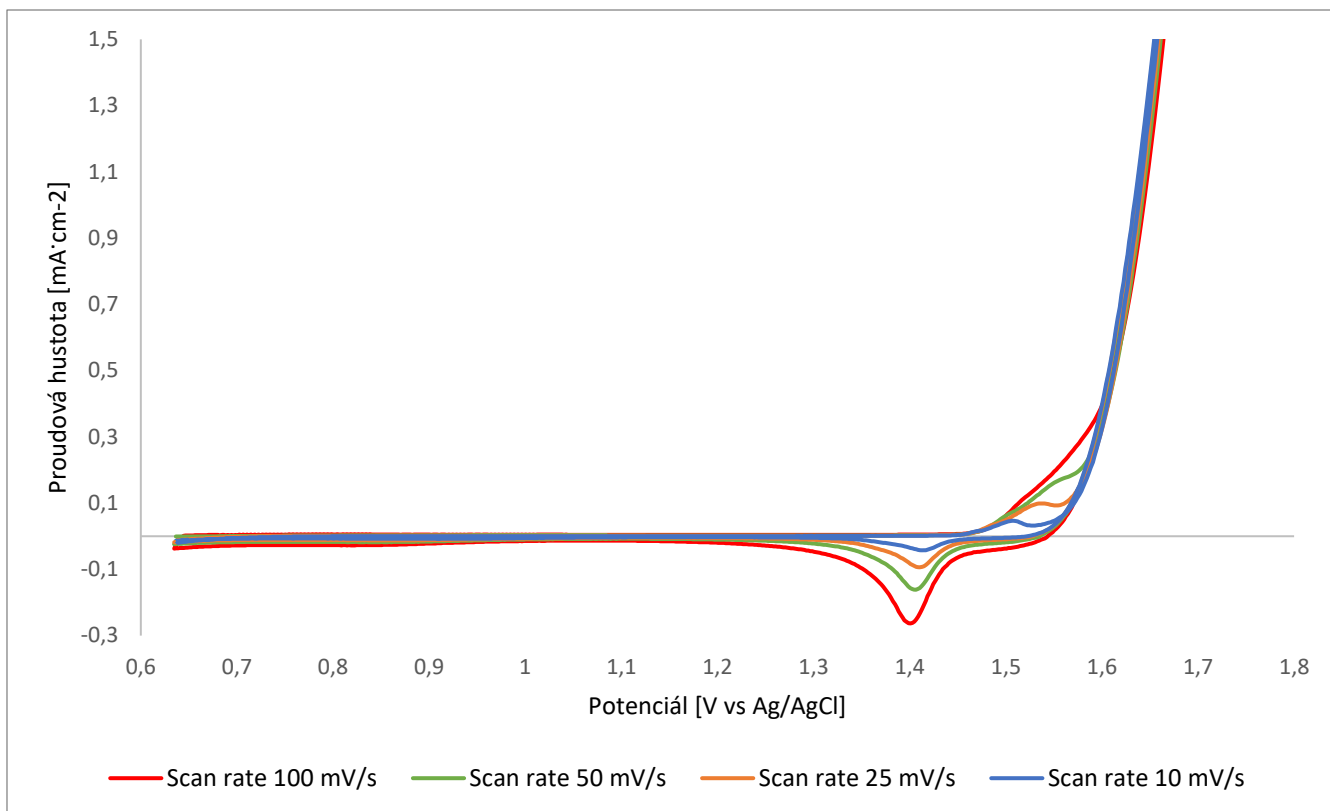
Obrázek 25: Závislost proudové hustoty na potenciálu vzhledem k referenční argentchloridové elektrodě se vzorkem připravovaným 2 hodiny s přidáním kokatalyzátorem

Na Obr. 26 jsou zahrnuty výsledky pro různou dobu nanášení kokatalyzátoru, která byla stanovena od 15 do 60 sekund. Provádět depozici kokatalyzátoru delší dobu bylo riskantní, jelikož v několika případech došlo ke znehodnocení vzorků po překročení 1 minuty depozice. Z výsledků je patrné, že čím delší doba depozice byla, tím byla odezva proudové hustoty vyšší. Jak jsem se již výše zmínil, je to především větším množstvím naneseného kokatalyzátoru, díky čemuž došlo ke zpomalení rekombinace elektronů a děr.

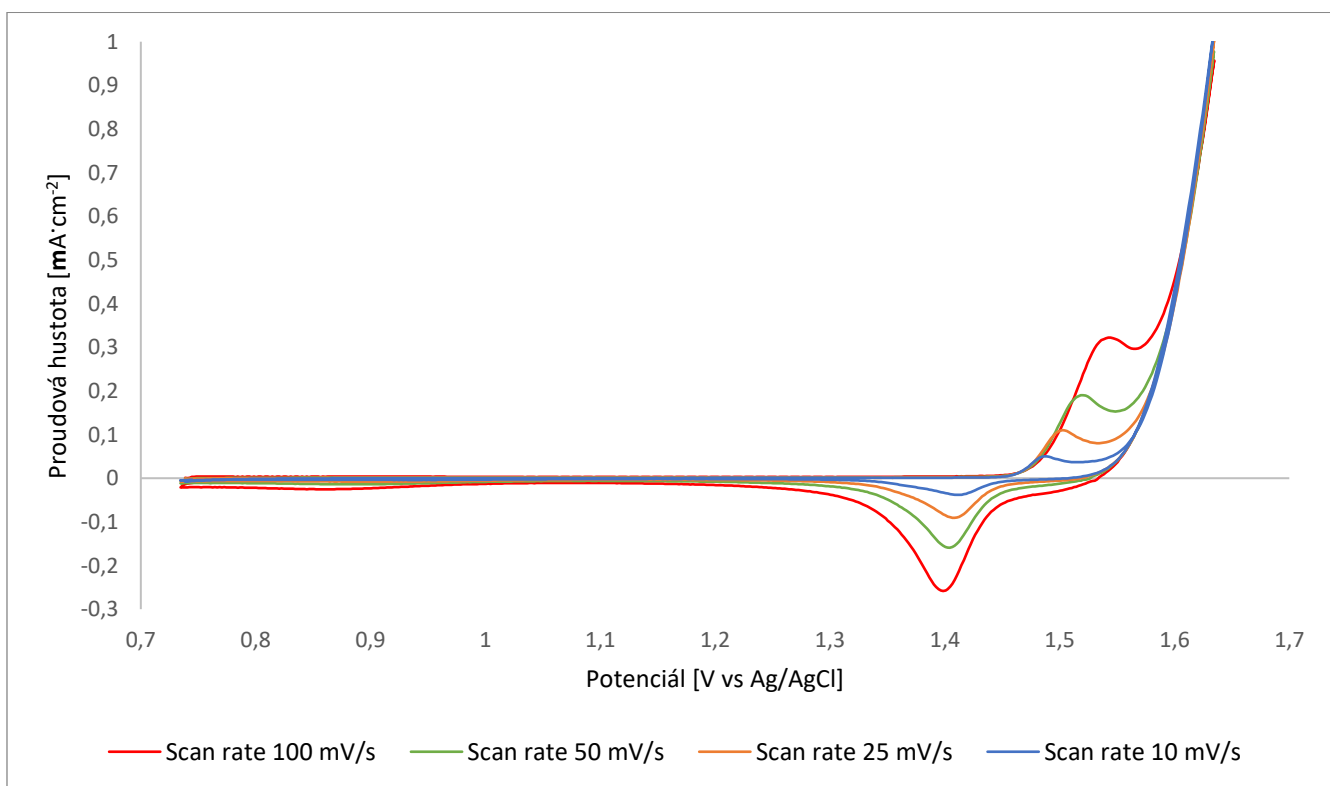


Obrázek 26: Závislost proudové hustoty na potenciálu pro připravený vzorek hematitové fotoelektrody s kokatalyzátorem NiO_x s různou délkou depozice

Kromě lineární voltametrie jsem provedl experimenty rovněž pro cyklickou voltametrii při různých rychlostech skenování (tzv. scan rate). V prvním případě (Obr. 27) jsem použil vzorek hematitové fotoelektrody s kokatalyzátorem NiO_x, který jsem nanášel pomocí fotodepozice po dobu 10 minut. Ve druhém případě (Obr. 28) jsem použil vzorek, na který jsem kokatalyzátor nanášel stejnou metodou po dobu 30 minut. Po porovnání cyklických voltamogramů je patrné, že je proudová odezva se vzrůstající rychlostí skenování vyšší. Vzorek, na který jsem nanášel kokatalyzátor po dobu 30 minut, vykazuje vzhledem k druhému vzorku lepší fotoelektrochemickou aktivitu. Způsobeno je to lepším pokrytím pracovní elektrody nanočásticemi kokatalyzátoru NiO_x, což vedlo k zachycení většího počtu elektronů, které se tak mohly účastnit redukčních reakcí.



Obrázek 27: Cyklický voltamogram pro vzorek hematitové fotoelektrody s kokatalyzátorem NiOx, který byl připravován fotodepozicí po dobu 10 minut s různou rychlostí skenování



Obrázek 28: Cyklický voltamogram pro vzorek hematitové fotoelektrody s kokatalyzátorem NiOx, který byl připravován fotodepozicí po dobu 30 minut s různou rychlostí skenování

9. Závěr

Hlavním cílem této diplomové práce byla příprava polovodičových fotoelektrod, které vykazovaly ideální vlastnosti k využití ve fotoelektrochemickém článku používaném při solárním štěpení vody. Všechny vzorky byly připraveny pomocí chemické depozice ve vodní lázni, kdy jsem na skleněný substrát s vrstvou fluórem dopovaného oxidu cínu (FTO) nanasl nanočástice hematitu. Experiment jsem prováděl po dobu 2 a 3 hodin. Po skončení chemické depozice jsem všechny vzorky vystavil dvoukrokové tepelné úpravě, po které byly připraveny pro další použití.

Následovala analýza morfologie povrchu připravených nanočástic a jejich fotoelektrochemických vlastností. Pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) jsem ověřil, že připravené nanočástice nanesené na skleněný FTO substrát odpovídají hematitu. Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a skenovacího elektronového mikroskopu s fokusovaným elektronovým svazkem (SEM-FIB) jsem se podíval na tvar připravených nanočástic, plochu skleněného FTO substrátu pokrytou těmito nanočásticemi a jejich velikost. Výsledkem analýzy na XRD byl difraktogram, který je zobrazen na Obr. 7. Provedením Ramanovy spektroskopie bylo získáno Ramanovo spektrum, které je zobrazeno na Obr. 8. Na Obr. 9. – 13 jsou výsledné snímky pořízené SEM, na kterých je vidět povrch připravených fotoelektrod a tvar jednotlivých hematitových nanočástic nanesených na FTO substrátu. Z výsledků je patrné, že délka přípravy nanočástic hematitu nemá vliv na velikost a tvar nanočástic, ale na plochu skleněného FTO substrátu, která je těmito nanočásticemi pokrytá. Tato skutečnost se promítla v dalších měření.

Fotoelektrochemické vlastnosti připravených polovodičových elektrod jsem změřil pomocí cyklické a lineární voltametrie. Poté jsem provedl chronoamperometrické měření. V obou případech jsem vzorky proměřil ve dvou režimech. Nejprve jsem vzorky podrobil analýze bez osvětlení (dark mode). Až poté jsem pomocí solárního simulátoru vygeneroval osvětlení o intenzitě 1 sun a vzorky opět proměřil pod tímto osvětlení (light mode). Chronoamperometrická analýza probíhala za pravidelného střídání dark a light režimu. Výsledné záznamy jsou k nahlédnutí na Obr. 12. – 23. V případě vzorků fotoelektrod, které jsem připravoval po dobu 3 hodin, byla odezva proudové hustoty vyšší. To bylo způsobeno převážně větším pokrytím skleněného FTO substrátu nanočásticemi hematitu.

Do těchto výsledků se mohly promítnout rovněž nepřesnosti v čištění skleněných substrátů, nepřesná příprava hematitových prekurzorů apod.

Následně jsem na tyto polovodičové fotoelektrody nanasl vrstvu kokatalyzátoru NiO_x . Kokatalyzátor jsem nanášel pomocí fotodepozice nebo elektrodepozice s různou dobou nanášení. Poté jsem opětovně provedl všechny analýzy. Kokatalyzátor má za úkol vylepšovat účinnost procesu solárního štěpení vody. Nevýhodou většiny fotoelektrochemických materiálů, mezi které patří i hematit, je rychlá rekombinace vygenerovaných elektronů a děr. Nanesení kokatalyzátoru NiO_x na povrch hematitové fotoelektrody tento problém částečně vylepší. Fermiho hladina nanočástic NiO_x je energeticky níže než vodivostní pás hematitu. To způsobuje přesun vygenerovaných elektronů do vrstvy kokatalyzátoru NiO_x . Díry naopak zůstanou ve vrstvě nanočástic hematitu. Tím dochází k zachytávání většího množství elektronů, které mohou přispívat k redukčním reakcím.

Výsledek SEM a SEM-FIB snímků nanesené vrstvy kokatalyzátoru je k nahlédnutí na Obr. 14. – 18. Výsledné záznamy fotoelektrochemické aktivity jednotlivých vzorků polovodičových fotoelektrod s vrstvou kokatalyzátoru jsou vyobrazeny na Obr. 24. – 28. Připravené vzorky hematitových fotoelektrod s nanesenou vrstvou kokatalyzátoru po bližším porovnání vykazovaly lepší fotoelektrochemické vlastnosti. Způsobeno to bylo převážně zpomalením rekombinace elektronů a děr pomocí kokatalyzátoru.

V průběhu zpracování diplomové práce se mi podařilo připravit hematitové polovodičové fotoelektrody, které vykazovaly vhodné vlastnosti využitelné ve fotoelektrochemických článcích používaných při solárním štěpení vody. Výroba těchto fotoelektrod ve větším měřítku by v budoucnu dokázala zajistit velmi levný, rychlý, šetrný a efektivní zdroj vodíku, který by se dal využít prostřednictvím palivových článků jako obnovitelný zdroj energie. Vzhledem k aktuálním globálním problémům představuje tento proces naději, jak výrazně zlepšit nežádoucí jevy, které vznikají v důsledku spalování fosilních paliv a dalších způsobů výroby energie, které značně znečišťují životní prostředí.

10. Summary

The main aim of this thesis was to prepare semiconductive photoelectrodes, that show ideal properties for usage as a photoelectrochemical cell for solar water splitting. All of the samples were prepared by chemical bath deposition, where a hematite nanoparticle layer was prepared on a surface of a glass substrate with a layer of fluorine-doped tin oxide (FTO) on top. The time of the experiment was set to 2 and 3 hours. After the deposition ended, the samples were exposed to two-step calcination, after which they were ready for the next applications.

After photoelectrode samples preparation, morphology analysis and photoelectrochemical measurements were done. Using X-ray diffraction analysis (XRD) I proved that nanoparticles deposited on the TFO glass substrate were indeed hematite. Using scanning electron microscope (SEM) and scanning electron microscopy with focused electron beam (SEM-FIB), I studied the morphology of the prepared nanoparticles, the surface of glass FTO substrate covered by those nanoparticles, and their size. XRD analysis result is shown in Fig. 7. The Raman spectroscopy of the as-prepared sample is depicted in Fig. 8. Fig. 9.-13. show the SEM images of the surface of electrodes and the shape of the hematite nanoparticles deposited on the FTO substrate. Obtained results show that the time of hematite nanoparticle preparation has no influence on the size and shape of nanoparticles, but influences the covered surface area of the substrate. This fact affected other experiments.

Photoelectrochemical properties of the prepared semiconductive electrodes were studied by cyclic and linear voltammetry technique. Then, the chronoamperometry measurement was done. In both cases, the samples were measured in 2 modes. First, the analysis was held out without light exposure (dark more). Then the measurement was carried out under illumination of 1 sun using solar simulator with AG1,5 filter (light mode). Chronoamperometric analysis was done by periodic changing between dark and light modes. The results are shown in Fig. 20.-23. The higher current densities were observed in the case of samples with a preparation time of 3 hours. This was mostly caused by higher density of hematite nanoparticles on the FTO substrate. Another reason could be that the substrate was not properly cleaned or hematite precursors preparation not being precise etc.

After that, a NiOx cocatalyst layer was deposited on the semiconductor electrodes. Cocatalyst was deposited using a photodeposition and electrodeposition method with various deposition times. Then I performed all of the photoelectrochemical measurements again.

The function of a cocatalyst is to improve the efficiency of solar water splitting. A disadvantage of the most photoelectrochemical materials, which include hematite, is the fast recombination of a generated electrons and holes. NiOx cocatalyst deposition on a hematite photoelectrode surface partly improves this problem. The energy of Fermi level for NiOx nanoparticles is lower than a conductive band energy of hematite. This results in a transition of the generated electrons into NiOx cocatalyst layer, while holes stay in hematite nanoparticle layer. Therefore more electrons are available for reduction reactions.

The SEM and SEM-FIB images are shown in Fig. 14.-19. Photoelectrochemical activity results of the samples with cocatalyst layer are shown in Fig. 27.-28. Hematite photoelectrode samples with cocatalyst layer shown better photoelectrochemical properties. The reason is slower recombination of electrons and holes caused by presence of cocatalyst.

During working on my thesis I managed to prepare hematite semiconductive photoelectrodes, that show optimal properties for using them in solar water splitting applications. The photoelectrode preparation in large scale could provide a very cheap, fast, environment-friendly, and effective hydrogen source. Regarding current global problems, this method presents hope and a possibility of a decrease of negative effects, that are happening due to the burning of fossil fuels and other energy production methods that negatively affect the environment.

11. Seznam použité literatury

- [1] WARDLE, Brian. *Principles and applications of photochemistry*. Chichester, U. K.: Wiley, 2009. ISBN 04-700-1494-6.
- [2] ŠIMA, Jozef. *Fotochémiá: princípy a aplikácie*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2011. ISBN 978-80-227-3440-0.
- [3] DVOŘÁK, Lubomír., KUPKA, Zdeněk, (1980). Fyzikální podstata a využití luminiscence (1. vyd.). Praha: Státní pedagogické nakladatelství.
- [4] LOWTHER, D.A a E.M FREEMAN. The application of the research work of James Clerk Maxwell in electromagnetics to industrial frequency problems. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [online]. 2008, 366(1871), 1807-1820 [cit. 2021-01-18]. ISSN 1364-503X. Dostupné z: doi:10.1098/rsta.2007.2188
- [5] Forfar, J. (2002). James Clerk Maxwell: His qualities of mind and personality as judged by his contemporaries. *Mathematics Today*, 38(3), 83.
- [6] LAPČÍK, Lubomír, Peter PELIKÁN a Michal ČEPPAN. *Fotochemické procesy*. Bratislava: Alfa, 1989. ISBN 80-050-0049-9.
- [7] MCPHEE, Isaac. *Fyzika bez (m)učení: od elektronu ke kosmické rychlosti: teorie relativity v každodenním životě : fascinující zákony hmoty*. Praha: Grada, 2012. ISBN 9788024741246.
- [8] HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER. *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. Brno: VUTIUM, 2000. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 80-214-1868-0.
- [9] BOCHNÍČEK, Zdenek. Why can we see visible light? *Physics Education* [online]. 2007, 42(1), 37-40 [cit. 2021-01-18]. ISSN 0031-9120. Dostupné z: doi:10.1088/0031-9120/42/1/002
- [10] RIESZ, P B. The life of Wilhelm Conrad Roentgen. *American Journal of Roentgenology* [online]. 1995, 165(6), 1533-1537 [cit. 2021-01-18]. ISSN 0361-803X. Dostupné z: doi:10.2214/ajr.165.6.7484601
- [11] The Quantum Theory. *Nature* [online]. 1920, 106(2668), 508-509 [cit. 2021-01-19]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/106508a0
- [12] KLÁN, Petr. *Organická fotochemie*. Brno: Masarykova univerzita, 2001. ISBN 80-210-2526-3.

- [13] ALBINI, Angelo. Some remarks on the first law of photochemistry. *Photochemical & Photobiological Sciences* [online]. 2016, 15(3), 319-324 [cit. 2021-01-19]. ISSN 1474-905X. Dostupné z: doi:10.1039/C5PP00445D
- [14] BONFIELD, Holly E., Thomas KNAUBER, François LÉVESQUE, Eric G. MOSCHETTA, Flavien SUSANNE a Lee J. EDWARDS. Photons as a 21st century reagent. *Nature Communications* [online]. 2020, 11(1) [cit. 2021-01-19]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-019-13988-4
- [15] SABBATUCCI, Lorenzo a Francesc SALVAT. Theory and calculation of the atomic photoeffect. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2016, 121, 122-140 [cit. 2021-01-20]. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2015.10.021
- [16] FRACKOWIAK, Danuta. The Jablonski diagram. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* [online]. 1988, 2(3) [cit. 2021-01-20]. ISSN 10111344. Dostupné z: doi:10.1016/1011-1344(88)85060-7
- [17] MATUŠKA, Tomáš. Solární zařízení v příkladech. Praha: Grada, 2013. Stavitel. ISBN 978-80-247-3525-2.
- [18] KIRK, Alexander P. From Nuclear Fusion to Sunlight. *Solar Photovoltaic Cells* [online]. Elsevier, 2015, 2015, s. 9-24 [cit. 2021-01-21]. ISBN 9780128023297. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-802329-7.00002-X
- [19] OSTERLOH, Frank E. a Bruce A. PARKINSON. Recent developments in solar water-splitting photocatalysis. *MRS Bulletin* [online]. 2011, 36(1), 17-22 [cit. 2021-01-22]. ISSN 0883-7694. Dostupné z: doi:10.1557/mrs.2010.5
- [20] LIN, Yongjing, Guangbi YUAN, Stafford SHEEHAN, Sa ZHOU a Dunwei WANG. Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science* [online]. 2011, 4(12) [cit. 2021-01-22]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c1ee01850g
- [21] SHAPOSHNIK, V. A. Walter Nernst and analytical chemistry. *Journal of Analytical Chemistry* [online]. 2008, 63(2), 199-201 [cit. 2021-01-22]. ISSN 1061-9348. Dostupné z: doi:10.1134/S1061934808020160
- [22] LICHT, Stuart. Multiple Band Gap Semiconductor/Electrolyte Solar Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2001, 105(27), 6281-6294 [cit. 2021-01-25]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp010552j
- [23] FUJISHIMA, AKIRA a KENICHI HONDA. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* [online]. 1972, 238(5358), 37-38 [cit. 2021-01-25]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/238037a0
- [24] TOMKIEWICZ, M. a H. FAY. Photoelectrolysis of water with semiconductors. *Applied Physics* [online]. 1979, 18(1), 1-28 [cit. 2021-01-26]. ISSN 0340-3793. Dostupné z: doi:10.1007/BF00935899

- [25] SHEN, W. Z. A Novel Approach for the Evaluation of Band Gap Energy in Semiconductors. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves* [online]. 23(1), 61-69 [cit. 2021-01-26]. ISSN 01959271. Dostupné z: doi:10.1023/A:1015033901163
- [26] REINDERS, Angèle, Pierre VERLINDEN, Wilfried VAN SARK a Alexandre FREUNDLICH, ed. *Photovoltaic Solar Energy* [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2016 [cit. 2021-01-26]. ISBN 9781118927496. Dostupné z: doi:10.1002/9781118927496
- [27] *Electrons and holes in a semiconductor. Nanostructured Semiconductor Oxides for the Next Generation of Electronics and Functional Devices* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 1-49 [cit. 2021-01-27]. ISBN 9781782422204. Dostupné z: doi:10.1533/9781782422242.1
- [28] TURNER, John A. Energetics of the semiconductor-electrolyte interface. *Journal of Chemical Education* [online]. 1983, 60(4) [cit. 2021-01-28]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed060p327
- [29] NOZIK, Arthur J. a Rüdiger MEMMING. *Physical Chemistry of Semiconductor–Liquid Interfaces. The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1996, 100(31), 13061-13078 [cit. 2021-01-28]. ISSN 0022-3654. Dostupné z: doi:10.1021/jp953720e
- [30] MEMMING, R. a G. SCHWANDT. Potential and Charge Distribution at Semiconductor-electrolyte Interfaces. *Angewandte Chemie International Edition in English* [online]. 1967, 6(10), 851-861 [cit. 2021-01-28]. ISSN 0570-0833. Dostupné z: doi:10.1002/anie.196708511
- [31] OLDHAM, Keith B. A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2008, 613(2), 131-138 [cit. 2021-01-28]. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2007.10.017
- [32] HANKIN, Anna, Franky E. BEDOYA-LORA, John C. ALEXANDER, Anna REGOUTZ a Geoff H. KELSALL. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2019, 7(45), 26162-26176 [cit. 2021-01-29]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C9TA09569A
- [33] GELDERMAN, K., L. LEE a S. W. DONNE. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *Journal of Chemical Education* [online]. 2007, 84(4) [cit. 2021-01-29]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed084p685
- [34] VEZIROGLU, T. Nejat a Frano BARBIR. Solar–Hydrogen Energy System: The Choice of the Future. *Environmental Conservation* [online]. 1991, 18(4), 304-312 [cit. 2021-01-30]. ISSN 0376-8929. Dostupné z: doi:10.1017/S0376892900022554
- [35] JIA, Jieyang, Linsey C. SEITZ, Jesse D. BENCK, et al. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. *Nature Communications* [online]. 2016, 7(1) [cit. 2021-01-30]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms13237
- [36] SUGIYAMA, Masakazu, Katsushi FUJII a Shinichiro NAKAMURA, ed. *Solar to Chemical Energy Conversion* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2016 [cit. 2021-01-30]. *Lecture Notes in Energy*. ISBN 978-3-319-25398-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-25400-5

- [37] COLMENARES, Juan Carlos a Yi-Jun XU, ed. Heterogeneous Photocatalysis [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016 [cit. 2021-01-30]. Green Chemistry and Sustainable Technology. ISBN 978-3-662-48717-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-662-48719-8
- [38] VAN DE KROL, Roel a Michael GRÄTZEL, ed. Photoelectrochemical Hydrogen Production [online]. Boston, MA: Springer US, 2012 [cit. 2021-02-05]. Electronic Materials: Science & Technology. ISBN 978-1-4614-1379-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4614-1380-6
- [39] FUJISHIMA, AKIRA a KENICHI HONDA. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* [online]. 1972, 238(5358), 37-38 [cit. 2021-02-06]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/238037a0
- [40] SHA, Baoyong, Wei GAO, Yulong HAN, ShuQi WANG, Jinhui WU, Feng XU a TianJian LU. Potential Application of Titanium Dioxide Nanoparticles in the Prevention of Osteosarcoma and Chondrosarcoma Recurrence. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2013, 13(2), 1208-1211 [cit. 2021-02-06]. ISSN 15334880. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2013.6081
- [41] YUAN, Yali, Jianqiang DING, Jinsheng XU, Jian DENG a Jianbo GUO. TiO₂ Nanoparticles Co-Doped with Silver and Nitrogen for Antibacterial Application. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2010, 10(8), 4868-4874 [cit. 2021-02-06]. ISSN 15334880. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2010.2225
- [42] LIU, Lianjun, Huilei ZHAO, Jean M. ANDINO a Ying LI. Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catalysis* [online]. 2012, 2(8), 1817-1828 [cit. 2021-02-06]. ISSN 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/cs300273q
- [43] GULER, Mehmet Oguz, Ozgur CEVHER, Tugrul CETINKAYA, Ubeyd TOCOGLU a Hatem AKBULUT. High capacity TiO₂ anode materials for Li-ion batteries. *Energy Conversion and Management* [online]. 2013, 72, 111-116 [cit. 2021-02-06]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2012.11.026
- [44] HONARMAND, M. Mahdi, M. Emami MEHR, Mohadeseh YARAHMADI a M. Hossein SIADATI. Effects of different surfactants on morphology of TiO₂ and Zr-doped TiO₂ nanoparticles and their applications in MB dye photocatalytic degradation. *SN Applied Sciences* [online]. 2019, 1(5) [cit. 2021-02-07]. ISSN 2523-3963. Dostupné z: doi:10.1007/s42452-019-0522-4
- [45] LEE, Kisung, Hyewon YOON, Changui AHN, Junyong PARK a Seokwoo JEON. Strategies to improve the photocatalytic activity of TiO₂: 3D nanostructuring and heterostructuring with graphitic carbon nanomaterials. *Nanoscale* [online]. 2019, 11(15), 7025-7040 [cit. 2021-02-08]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C9NR01260E
- [46] DA SILVA, Andre Luiz, Dachamir HOTZA a Ricardo H.R. CASTRO. Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: A predictive diagram for Nb₂O₅-doped-TiO₂. *Applied Surface Science* [online]. 2017, 393, 103-109 [cit. 2021-02-07]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.126

- [47] FANG, F., J. KENNEDY, E. MANIKANDAN, J. FUTTER a A. MARKWITZ. Morphology and characterization of TiO₂ nanoparticles synthesized by arc discharge. *Chemical Physics Letters* [online]. 2012, 521, 86-90 [cit. 2021-02-07]. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2011.11.046
- [48] NIAN, Jun-Nan a Hsisheng TENG. Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods with Nanotubes as the Precursor. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, 110(9), 4193-4198 [cit. 2021-02-07]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp0567321
- [49] YANG, Zewei, Bing WANG, Hao CUI, Hao AN, Yang PAN a Jianping ZHAI. Synthesis of Crystal-Controlled TiO₂ Nanorods by a Hydrothermal Method: Rutile and Brookite as Highly Active Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2015, 119(29), 16905-16912 [cit. 2021-02-07]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.5b02485
- [50] ALSAWAT, Mohammed, Tariq ALTALHI, Joe G. SHAPTER a Dusan LOSIC. Influence of dimensions, inter-distance and crystallinity of titania nanotubes (TNTs) on their photocatalytic activity. *Catal. Sci. Technol* [online]. 2014, 4(7), 2091-2098 [cit. 2021-02-07]. ISSN 2044-4753. Dostupné z: doi:10.1039/C3CY01100C
- [51] YIN, Hengbo, Yuji WADA, Takayuki KITAMURA, Shingo KAMBE, Sadao MURASAWA, Hirotaro MORI, Takao SAKATA a Shozo YANAGIDA. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 11(6), 1694-1703 [cit. 2021-02-08]. ISSN 09599428. Dostupné z: doi:10.1039/b008974p
- [52] AGUILAR, Teresa, Ivan CARRILLO-BERDUGO, Roberto GÓMEZ-VILLAREJO, et al. A Solvothermal Synthesis of TiO₂ Nanoparticles in a Non-Polar Medium to Prepare Highly Stable Nanofluids with Improved Thermal Properties. *Nanomaterials* [online]. 2018, 8(10) [cit. 2021-02-08]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano8100816
- [53] MARUYAMA, Toshiro a Susumu ARAI. Titanium dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 1992, 26(4), 323-329 [cit. 2021-02-08]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/0927-0248(92)90051-P
- [54] YU, Jimmy C., Lizhi ZHANG a Jianguo YU. Direct Sonochemical Preparation and Characterization of Highly Active Mesoporous TiO₂ with a Bicrystalline Framework. *Chemistry of Materials* [online]. 2002, 14(11), 4647-4653 [cit. 2021-02-08]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm0203924
- [55] SUGIAWATI, Vinsensia Ade, Florence VACANDIO, Alina GALEYEVA, Andrey P. KURBATOV a Thierry DJENIZIAN. Enhanced Electrochemical Performance of Electropolymerized Self-Organized TiO₂ Nanotubes Fabricated by Anodization of Ti Grid. *Frontiers in Physics* [online]. 2019, 7 [cit. 2021-02-08]. ISSN 2296-424X. Dostupné z: doi:10.3389/fphy.2019.00179
- [56] YANG, Huaming, Ke ZHANG, Rongrong SHI, Xianwei LI, Xiaodan DONG a Yongmei YU. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2006, 413(1-2), 302-306 [cit. 2021-02-08]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2005.06.061

- [57] JUSTUS, J Sharmila, S Dawn Dharma ROY a A Moses Ezhil RAJ. Synthesis and characterization of hematite nanopowders. *Materials Research Express* [online]. 2016, 3(10) [cit. 2021-02-10]. ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/3/10/105037
- [58] DIAS, Paula, António VILANOVA, Tânia LOPES, Luísa ANDRADE a Adélio MENDES. Extremely stable bare hematite photoanode for solar water splitting. *Nano Energy* [online]. 2016, 23, 70-79 [cit. 2021-02-09]. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2016.03.008
- [59] KLAHR, Benjamin, Sixto GIMENEZ, Francisco FABREGAT-SANTIAGO, Thomas HAMANN a Juan BISQUERT. Water Oxidation at Hematite Photoelectrodes: The Role of Surface States. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2012, 134(9), 4294-4302 [cit. 2021-02-09]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja210755h
- [60] LIN, Ming, Liling TNG, Tongyi LIM, Meeling CHOO, Jia ZHANG, Hui Ru TAN a Shiqiang BAI. Hydrothermal Synthesis of Octadecahedral Hematite (α -Fe₂O₃) Nanoparticles: An Epitaxial Growth from Goethite (α -FeOOH). *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014, 118(20), 10903-10910 [cit. 2021-02-10]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp502087h
- [61] MANSOUR, Houda, Radhouane BARGOUGUI, Cécile AUTRET-LAMBERT, Abdellatif GADRI a Salah AMMAR. Co-precipitation synthesis and characterization of tin-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activities. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2018, 114, 1-7 [cit. 2021-02-10]. ISSN 00223697. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpcs.2017.11.013
- [62] SINGH, Aadesh P., Andreas METTENBÖRGER, Peter GOLUS a Sanjay MATHUR. Photoelectrochemical properties of hematite films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2012, 37(19), 13983-13988 [cit. 2021-02-10]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2012.06.097
- [63] COTS, Ainhoa, Dejan CIBREV, Pedro BONETE a Roberto GÓMEZ. Hematite Nanorod Electrodes Modified with Molybdenum: Photoelectrochemical Studies. *ChemElectroChem* [online]. 2017, 4(3), 585-593 [cit. 2021-02-10]. ISSN 21960216. Dostupné z: doi:10.1002/celec.201600644
- [64] TADIC, Marin, Matjaz PANJAN, Biljana Vucetic TADIC, Jelena LAZOVIC, Vesna DAMNJANOVIC, Martin KOPANI a Lazar KOPANJA. Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by sol-gel synthesis method: The influence of particle size and particle size distribution. *Journal of Electrical Engineering* [online]. 2019, 70(7), 71-76 [cit. 2021-02-10]. ISSN 1339-309X. Dostupné z: doi:10.2478/jee-2019-0044
- [65] KOTRLA, T., Š. PAUŠOVÁ, M. ZLÁMAL, M. NEUMANN-SPALLART a J. KRÝSA. Preparation of Sn-doped semiconducting Fe₂O₃ (hematite) layers by aerosol pyrolysis. *Catalysis Today* [online]. 2018, 313, 2-5 [cit. 2021-02-10]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2017.09.062
- [66] AIVAZOGLU, E., E. METAXA a E. HRISTOFOROU. Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment. *AIP Advances* [online]. 2018, 8(4) [cit. 2021-02-10]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.4994057

- [67] CHEN, Xiao-Quan, Shi-Bin WU, Ren-Bo CAO a Jin-Song TAO. Preparation and Characterization of Nanosized Hematite Colloids Using Green Vitriol as Ferrum Source. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2014, 2014, 1-8 [cit. 2021-02-10]. ISSN 1687-4110. Dostupné z: doi:10.1155/2014/749562
- [68] DEB, S. K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine* [online]. 2006, 27(4), 801-822 [cit. 2021-02-12]. ISSN 0031-8086. Dostupné z: doi:10.1080/14786437308227562
- [69] ALEXANDER, Bruce D. a Jan AUGUSTYNSKI. Nanostructured Thin-Film WO₃ Photoanodes for Solar Water and Sea-Water Splitting. VAYSSIERES, Lionel, ed. *On Solar Hydrogen & Nanotechnology* [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2010, s. 333-347 [cit. 2021-02-12]. ISBN 9780470823996. Dostupné z: doi:10.1002/9780470823996.ch12
- [70] EMIN, S., M. DE RESPINIS, M. FANETTI, W. SMITH, M. VALANT a B. DAM. A simple route for preparation of textured WO₃ thin films from colloidal W nanoparticles and their photoelectrochemical water splitting properties. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2015, 166-167, 406-412 [cit. 2021-02-12]. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2014.11.053
- [71] ENESCA, Alexandru, Anca DUTA a Joop SCHOONMAN. Study of photoactivity of tungsten trioxide (WO₃) for water splitting. *Thin Solid Films* [online]. 2007, 515(16), 6371-6374 [cit. 2021-02-12]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2006.11.135
- [72] SUSANTI, Diah, N. STEFANUS HARYO, Hasnan NISFU, Eko Prasetyo NUGROHO, Hariyati PURWANINGSIH, George Endri KUSUMA a Shao-Ju SHIH. Comparison of the morphology and structure of WO₃ nanomaterials synthesized by a sol-gel method followed by calcination or hydrothermal treatment. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* [online]. 2012, 6(4), 371-380 [cit. 2021-02-12]. ISSN 2095-0179. Dostupné z: doi:10.1007/s11705-012-1215-3
- [73] ADHIKARI, Sangeeta a Debasish SARKAR. Hydrothermal synthesis and electrochromism of WO₃ nanocuboids. *RSC Adv* [online]. 2014, 4(39), 20145-20153 [cit. 2021-02-12]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA00023D
- [74] BREEDON, Michael, Paul SPIZZIRRI, Matthew TAYLOR, et al. Synthesis of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films: A Simple, Controllable, Inexpensive, Aqueous Sol-Gel Method. *Crystal Growth & Design* [online]. 2010, 10(1), 430-439 [cit. 2021-02-12]. ISSN 1528-7483. Dostupné z: doi:10.1021/cg9010295
- [75] BRESCACIN, E., M. BASATO a E. TONDELLO. Amorphous WO₃ Films via Chemical Vapor Deposition from Metallorganic Precursors Containing Phosphorus Dopant. *Chemistry of Materials* [online]. 1999, 11(2), 314-323 [cit. 2021-02-12]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm980741n
- [76] SANTOS, L., J.P. NETO, A. CRESPO, P. BAIÃO, P. BARQUINHA, L. PEREIRA, R. MARTINS a E. FORTUNATO. Electrodeposition of WO₃ Nanoparticles for Sensing Applications. ALIOFKHAZRAEI, Mahmood, ed. *Electroplating of Nanostructures* [online]. InTech, 2015, 2015-12-02 [cit. 2021-02-12]. ISBN 978-953-51-2213-5. Dostupné z: doi:10.5772/61216

- [77] DENIZ, Derya, David J. FRANKEL a Robert J. LAD. Nanostructured tungsten and tungsten trioxide films prepared by glancing angle deposition. *Thin Solid Films* [online]. 2010, 518(15), 4095-4099 [cit. 2021-02-12]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2009.10.153
- [78] YAW, Chong Siang, Meng Nan CHONG a Ai Kah SOH. Bismuth Vanadate-Based Photoelectrodes for Photoelectrochemical Water Splitting: Synthesis and Characterisation. *Advances in Science and Technology* [online]. 2016, 99, 9-16 [cit. 2021-02-13]. ISSN 1662-0356. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AST.99.9
- [79] KE, Dingning, Tianyou PENG, Liang MA, Ping CAI a Ping JIANG. Photocatalytic water splitting for O₂ production under visible-light irradiation on BiVO₄ nanoparticles in different sacrificial reagent solutions. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2008, 350(1), 111-117 [cit. 2021-02-13]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2008.08.003
- [80] CHEN, Su-Hua, Yong-Siang JIANG a Hsin-yu LIN. Easy Synthesis of BiVO₄ for Photocatalytic Overall Water Splitting. *ACS Omega* [online]. 2020, 5(15), 8927-8933 [cit. 2021-02-13]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.0c00699
- [81] ANKU, William W., Samuel O.B. OPPONG a Penny P. GOVENDER. Bismuth-Based Nanoparticles as Photocatalytic Materials. ZHOU, Ying, Fan DONG a Shengming JIN, ed. *Bismuth - Advanced Applications and Defects Characterization* [online]. InTech, 2018, 2018-06-20 [cit. 2021-02-13]. ISBN 978-1-78923-262-2. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.75104
- [82] YE, Kai-Hang, Haibo LI, Duan HUANG, et al. Enhancing photoelectrochemical water splitting by combining work function tuning and heterojunction engineering. *Nature Communications* [online]. 2019, 10(1) [cit. 2021-02-13]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-019-11586-y
- [83] ZHAO, Zongyan, Zhaosheng LI a Zhigang ZOU. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2011, 13(10) [cit. 2021-02-13]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/c0cp01871f
- [84] WOOD, P a F.P GLASSER. Preparation and properties of pigmentary grade BiVO₄ precipitated from aqueous solution. *Ceramics International* [online]. 2004, 30(6), 875-882 [cit. 2021-02-13]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2003.10.008
- [85] LEI, Bing-Xin, Li-Li ZENG, Ping ZHANG, Zhen-Fan SUN, Wei SUN a Xian-Xi ZHANG. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of visible-light induced BiVO₄ with different morphologies. *Advanced Powder Technology* [online]. 2014, 25(3), 946-951 [cit. 2021-02-13]. ISSN 09218831. Dostupné z: doi:10.1016/j.apt.2014.01.014
- [86] YU, Jianqiang, Yan ZHANG a Akihiko KUDO. Synthesis and photocatalytic performances of BiVO₄ by ammonia co-precipitation process. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2009, 182(2), 223-228 [cit. 2021-02-13]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2008.10.021
- [87] SIVAKUMAR, Venkataraman, Ranganathan SURESH, Krishnan GIRIBABU, Vengidusamy NARAYANAN a Alexandra Martha Zoya SLAWIN. BiVO₄ nanoparticles:

Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Cogent Chemistry* [online]. 2015, 1(1) [cit. 2021-02-13]. ISSN 2331-2009. Dostupné z: doi:10.1080/23312009.2015.1074647

[88] EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 81-124 [cit. 2021-02-19]. ISBN 9780081000403. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3

[89] UNRUH, Daniel K. a Tori Z. FORBES. X-ray Diffraction Techniques. KENNEY, Janice P. L., Harish VEERAMANI a Daniel S. ALESSI, ed. *Analytical Geomicrobiology* [online]. Cambridge University Press, 2019, 2019-7-18, s. 215-237 [cit. 2021-02-19]. ISBN 9781107707399. Dostupné z: doi:10.1017/9781107707399.009

[90] STANJEK, H. a W. HÄUSLER. Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interactions* [online]. 2004, 154(1-4), 107-119 [cit. 2021-02-19]. ISSN 0304-3843. Dostupné z: doi:10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38

[91] HUMPHREYS, C. J. The significance of Bragg's law in electron diffraction and microscopy, and Bragg's second law. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* [online]. 2013, 69(1), 45-50 [cit. 2021-02-19]. ISSN 0108-7673. Dostupné z: doi:10.1107/S0108767312047587

[92] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.

[93] UL-HAMID, Anwar. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018 [cit. 2021-02-19]. ISBN 978-3-319-98481-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-98482-7

[94] SEZEN, Meltem. Focused Ion Beams (FIB) — Novel Methodologies and Recent Applications for Multidisciplinary Sciences. JANECEK, Milos a Robert KRAL, ed. *Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences* [online]. InTech, 2016, 2016-02-18 [cit. 2021-04-14]. ISBN 978-953-51-2252-4. Dostupné z: doi:10.5772/61634

[95] VOLKERT, C. A. a A. M. MINOR. Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. *MRS Bulletin* [online]. 2007, 32(5), 389-399 [cit. 2021-04-14]. ISSN 0883-7694. Dostupné z: doi:10.1557/mrs2007.62

[96] SMITH, Ewen a Geoffrey DENT. *Modern Raman Spectroscopy* [online]. Hoboken: Wiley, 2019 [cit. 2021-02-21]. ISBN 9781119440550. Dostupné z: doi:10.1002/9781119440598

[97] MCCREERY, Richard L. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2000 [cit. 2021-02-21]. ISBN 9780471721642. Dostupné z: doi:10.1002/0471721646

[98] ZHANG, Xinsheng, Huicheng LI, Shijun WANG, Fu-Ren F. FAN a Allen J. BARD. Improvement of Hematite as Photocatalyst by Doping with Tantalum. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014, 118(30), 16842-16850 [cit. 2021-03-03]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp500395a

- [99] DENG, JiuJun, Jun ZHONG, Aiwu PU, Duo ZHANG, Ming LI, Xuhui SUN a Shuit-Tong LEE. Ti-doped hematite nanostructures for solar water splitting with high efficiency. *Journal of Applied Physics* [online]. 2012, 112(8) [cit. 2021-03-03]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4759278
- [100] ZHANG, Yuchao, Shiqi JIANG, Wenjing SONG, et al. Nonmetal P-doped hematite photoanode with enhanced electron mobility and high water oxidation activity. *Energy & Environmental Science* [online]. 2015, 8(4), 1231-1236 [cit. 2021-03-03]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/C4EE03803G
- [101] FREITAS, Andre L. M., Dereck N. F. MUCHE, Edson R. LEITE a Flavio L. SOUZA. Interface engineering of nanoceramic hematite photoelectrode for solar energy conversion. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2020, 103(12), 6833-6846 [cit. 2021-03-03]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.17390
- [102] FRANCISCO, Filipe, Paula DIAS, Dzmitry IVANOU, Fátima SANTOS, João AZEVEDO a Adélio MENDES. Synthesis of Host-Guest Hematite Photoelectrodes for Solar Water Splitting. *ChemNanoMat* [online]. 2019, 5(7), 911-920 [cit. 2021-03-03]. ISSN 2199-692X. Dostupné z: doi:10.1002/cnma.201900141
- [103] LO VECCHIO, Carmelo, Stefano TROCINO, Sabrina CAMPAGNA ZIGNANI, et al. Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting at Hematite Photoanodes by Effect of a NiFe-Oxide co-Catalyst. *Catalysts* [online]. 2020, 10(5) [cit. 2021-03-03]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10050525
- [104] BARD, Allen J., ed. *Encyclopedia of Electrochemistry* [online]. Wiley, 2007 [cit. 2021-03-16]. ISBN 9783527302505. Dostupné z: doi:10.1002/9783527610426
- [105] SCHOLZ, Fritz. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. *ChemTexts* [online]. 2015, 1(4) [cit. 2021-03-16]. ISSN 2199-3793. Dostupné z: doi:10.1007/s40828-015-0016-y
- [106] BONTEMPELLI, G. a R. TONIOLO. MEASUREMENT METHODS | Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* [online]. Elsevier, 2009, 2009, s. 643-654 [cit. 2021-03-16]. ISBN 9780444527455. Dostupné z: doi:10.1016/B978-044452745-5.00069-1
- [107] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [108] KISSINGER, Peter T. *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. 2nd ed., rev. and expanded. Editor William R. HEINEMAN. New York: Marcel Dekker, 1996. ISBN 0-8247-9445-1.
- [109] GAU, Vincent, Shu-Ching MA, Hua WANG, Joni TSUKUDA, John KIBLER a David A. HAAKE. Electrochemical molecular analysis without nucleic acid amplification. *Methods* [online]. 2005, 37(1), 73-83 [cit. 2021-03-24]. ISSN 10462023. Dostupné z: doi:10.1016/j.ymeth.2005.05.008