

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

FOTOKATALYTICKÝ ROZKLAD VODY OXIDOVÝMI POLOVODIČI MODIFIKOVANÝMI GRAFENEM/GRAFENOXIDEM

PHOTOCATALYTIC WATER SPLITTING BY OXIDE SEMICONDUCTORS MODIFIED WITH
GRAPHEN/GRAPHENOXIDE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. et Bc. JIŘÍ MAREK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. JAROSLAV CIHLÁŘ, CSc.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0883/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. et Bc. Jiří Marek	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Fotokatalytický rozklad vody oxidovými polovodiči modifikovanými grafenem/grafenoxidem

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše
2. Materiály, postupy, vyhodnocení experimentů
3. Optimalizace vybraných metod syntézy, analýzy a testování fotoaktivity
4. Experimentální řešení cílů práce
5. Výsledky a jejich diskuze
6. Závěry

Termín odevzdání diplomové práce: 15.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. et Bc. Jiří Marek
Student(ka)

prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na téma alternativního získávání vodíku jako energetického zdroje budoucnosti pomocí fotokatalytického rozkladu vody v přítomnosti polovodičových materiálů - zejména modifikovaného a nemodifikovaného TiO_2 . Cílem práce jsou syntézy nanostrukturních oxidových, grafen/grafenoxidových částic a jejich kompozitů a studium jejich struktury a fotokatalytických vlastností při fotolýze vody. Produkty syntéz jsou popsány z hlediska jejich fázového složení, měrného povrchu a fotokatalytické aktivity. Základním přínosem práce je popis vlivu alkalických chelátových činidel na hydrotermální nízkoteplotní syntézu bifázového TiO_2 a dále popis vlivu modifikace bifázového TiO_2 grafenem resp. grafenoxidem na výslednou fotoaktivitu kompozitů.

ABSTRACT

This master thesis deals with the topic of alternative production of hydrogen as the energy carrier of the future. The primary focus is on the production of hydrogen based on photocatalytical water splitting in the presence of semiconductor materials (especially modified and unmodified TiO_2). The aim of the thesis is a synthesis of nanostructured oxide, graphene/graphene oxide particles and its composites, and a study of its structures and photocatalytical properties regarding photolysis of water. Products of the syntheses are described from the point of view of phase composition, surface area and photocatalytical activity. The main output of the thesis is a discussion of the influence of alkaline complex forming reagents on the hydrothermal low-temperature synthesis of biphasic TiO_2 , and a study of the influence of graphene/graphene oxide modification on photocatalytical activity of biphasic TiO_2 .

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotolýza vody, fotokatalytický rozklad vody, produkce vodíku, fotokatalyzátor, oxidové polovodiče, grafen, grafen oxid, TiO_2 , bifázový TiO_2

KEY WORDS

Photolysis of water, photocatalytical water splitting, photocatalyst, hydrogen production, oxide semiconductors, graphene, graphene oxide, TiO_2 , biphasic TiO_2

MAREK, J. *Fotokatalytický rozklad vody oxidovými polovodiči modifikovanými grafenem/grafenoxidem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 60 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval prof. RNDr. Jaroslavu Cihlářovi, CSc. za odborné vedení moji diplomové práce a za cenné podněty, které mi dopomohly k hlubšímu pochopení tématu v celém kontextu i mimo akademické prostředí. Další poděkování poté patří Ing. Vítovi Kašpárkovi za ochotu, cenné rady a provedené analýzy, Ing. Kláře Částkové, Ph.D. za pomoc a podporu v laboratoři, Mgr. Zorce Cihlářové a Mgr. Janu Čuperovi za provedené analýzy a Ing. Aleši Matouškovi, Ph.D. za pomoc při domluvě analýzy. Třetí poděkování poté míří ke všem členům rodiny, blízkým přátelům a přítelkyni Karolíně, kteří mi byli velkou oporou při tvorbě této práce.

Analýzy části vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur a ve Sdílené laboratoři strukturní analýzy CEITEC VUT a byly hrazeny z projektu **CEITEC - open access LM2011020**. Tímto bych chtěl poděkovat také všem operátorům za pomoc a ochotu při měření výsledků - jmenovitě Ing. Pavle Roupčové, Ph.D., Ing. Zdeňku Spotzovi, Ph.D. a Ing. Daliboru Šulcovi.

OBSAH

ÚVOD	6
1 TEORETICKÁ ČÁST	7
1.1 Fotokatalýza	7
1.2 Oxid titaničitý	11
1.3 Grafen.....	12
1.4 Polovodičové materiály modifikované grafenem	18
2 CÍLE PRÁCE.....	22
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1 Použité chemikálie	23
3.2 Metody	23
3.3 Hydrotermální nízkoteplotní syntéza bifázového TiO ₂ v alkalickém prostředí	25
3.4 Syntéza grafenu metodou mechanické exfoliace v kapalném prostředí	26
3.5 Syntéza grafen oxidu.....	27
3.6 Syntéza bifázového TiO ₂ modifikovaného grafenem/grafen oxidem.....	28
3.7 Studium fotokatalytické aktivity	30
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	31
4.1 Syntéza bifázového oxidu titaničitého v alkalickém prostředí	31
4.2 Syntéza grafenu metodou mechanické exfoliace v kapalném prostředí	36
4.3 Syntéza grafen oxidu.....	38
4.4 Syntéza bifázového oxidu titaničitého modifikovaného grafenem/grafen oxidem.....	40
4.5 Studium fotokatalytické aktivity	46
ZÁVĚR.....	52
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	60

ÚVOD

Získávání, přeměna a využití různých druhů energie bylo odedávna důležitým zdrojem lidské činnosti, které posouvalo vývoj dále dopředu a umožňovalo rozvoj nových průmyslových, vědeckých, pracovních a dalších odvětví. Stejně tak jako v 19. století průmyslová revoluce společně s uhlím přinesla výrazný rozvoj a ve 20. století na tento trend navázalo využití ropných produktů. Století 21. přináší nový pohled, kterým je využití obnovitelných zdrojů. Tento trend v sobě skrývá dva základní předpoklady. Snížení závislosti na fosilních (neobnovitelných) palivech a zájem o to, jak je daná energie vyráběna i užívána pro různé potřeby, aby bylo možné zajistit tzv. „udržitelný růst“ (angl. sustainable growth).

Konceptem, který se rozvíjí přibližně od 60. let 20. století a jeho počátky sahají až do století 19., je využití vodíku jako paliva budoucnosti (celá oblast je rovněž označováno jako „vodíková ekonomika“). Proto aby mohl být tento koncept uveden v praxi, je nutné splnit dvě výše uvedené podmínky – vodík musí být vyráběn z obnovitelného zdroje a jeho výroba nesmí negativně ovlivňovat životní prostředí. Mezi potenciální udržitelné možnosti výroby vodíku splňující tyto podmínky patří i fotokatalytický rozklad vody neboli fotolýza vody.

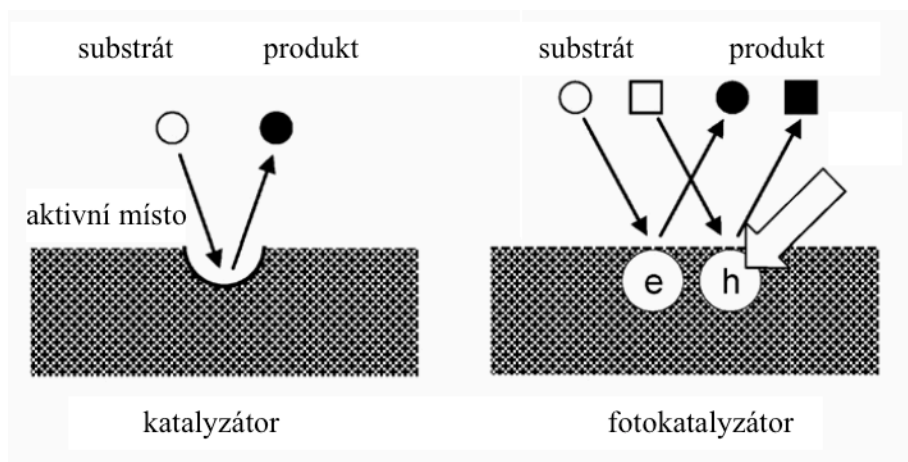
Fotokatalytický rozklad vody (angl. *Photocatalytical water splitting*) představuje jednu z možných cest, jak do budoucna řešit energetické otázky [1]. Proces je založen na využití energie slunce (nevyčerpatelný zdroj energie) a dále na přeměně vody, která je považována také za nevyčerpatelný zdroj, za účelem rozložení vody na vodík a kyslík, kdy oba z těchto prvků by bylo dále možné využít. Vodík by bylo následně možné přeměnit například na elektrickou energii pomocí palivových článků.

K výše uvedenému je zapotřebí k celému systému přidat ještě prvek třetí a to katalyzátor, který by umožnil rozklad vody na jednotlivé prvky za běžných podmínek. Mezi nejznámější patří polovodičové fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého, jehož fotorozkladné účinky jsou dnes již hojně průmyslově využívány (samočistící nátěry apod.) [2]. Jeho fotokatalytická aktivita za účelem produkce vodíku nicméně není stále rentabilní. Proto se výzkum zaměřuje na modifikaci tohoto polovodiče za účelem zlepšení jeho vlastností při fotolýze vody. Jednu z těchto modifikací představuje i modifikace grafenem, který je považován za klíčový materiál 21. století [3].

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza patří mezi heterogenní katalýzu, katalyzátor - látka která změní rychlost reakce, aniž by se objevila v jakémkoliv jejím produktu, je v jiné fázi než složky reakční směsi [2]. Základní schéma heterogenní katalýzy se skládá z adsorpce výchozí látky na povrchu katalyzátoru, chemické reakce a desorpce. Látky mohou být poutány ke katalyzátoru pomocí fyzikální sorpce nebo chemisorpce [2]. Fotokatalýza probíhá na aktivních místech (aktivních plochách, viz obrázek 1) a její aktivita závisí především na intenzitě a vlnové délce světla, které je použito pro celý proces [4].



Obrázek 1: Srovnání katalyzátoru a fotokatalyzátoru [4]

Základním mechanismem fotokatalýzy je fotoabsorbce světla polovodičovým materiálem, při které dochází k excitaci elektronů z valenčního (angl. *valence band* – V.B.) do vodivostního (angl. *conduction band* – C.B.) pásu za vzniku dvojice elektron (e^-) a díra (h^+) [2].

Obecně je možné fotokatalýzu definovat jako proces energetické konverze sluneční energie na energii chemickou. Využití fotokatalýzy je různorodé a můžeme ho rozdělit na dvě základní podskupiny:

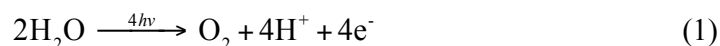
1. Fotokatalytický rozklad vody za účelem získání vodíku jako energetického vektoru
2. Fotokatalytická degradace polutantů (samočistící povrchy, organické polutanty...).

Mezi další aplikace patří například čištění vzduchu, léčba rakoviny, offsetový tisk a mnohé další [5].

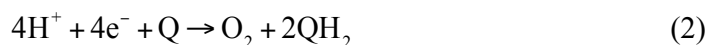
1.1.1 Fotokatalytický rozklad vody

Fotokatalytický rozklad vody (fotolýza vody), jak již bylo zmíněno v úvodu, patří mezi významné možnosti získání čisté a obnovitelné energie ve formě vodíku, která by mohla být dále přeměněna na energii elektrickou případně energie termickou.

Fotolýzu vody můžeme také označit za snahu napodobit přírodní energetické procesy za účelem vyvinutí tzv. „umělé fotosyntézy“ [6]. Fotosyntéza rostlin je významným producentem energie potřebné pro život na Zemi a začíná právě fotolýzou vody (proto je voda považována za základ všeho života), která je zdrojem elektronů a protonů v první části fotosyntetického procesu s názvem fotosyntéza 2 (PS2). Elektrony a protony jsou následně zdrojem energie pro systém fotosyntéza 1 (PS1). Jako fotokatalyzátor zde působí chlorofyl. Proces fotolýzy vody lze vyjádřit jako proces o 4 elektronech, kdy systém musí absorbovat 4 fotony, aby reakce probíhala (rovnice (1)):

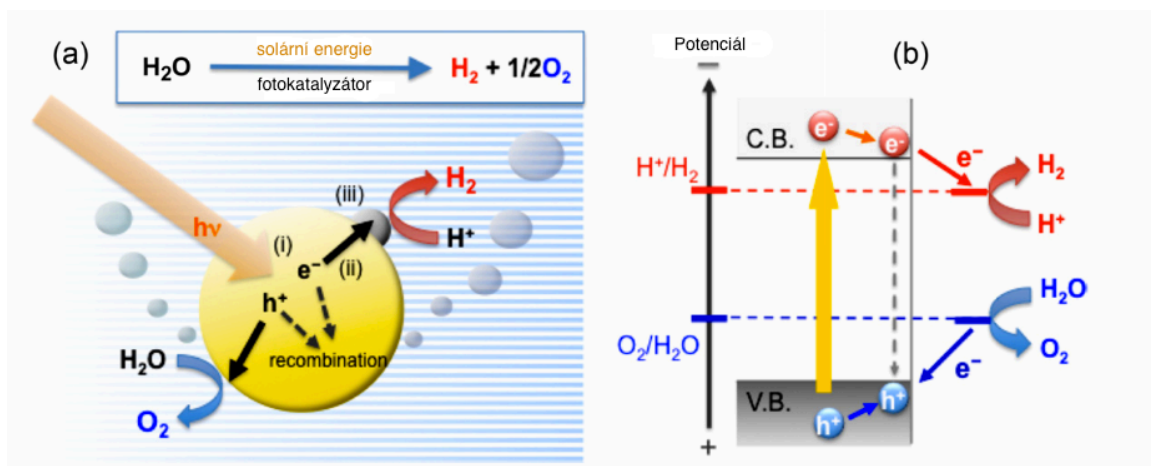


Elektrony a protony následně reagují za vzniku plastochynonu (QH_2), který dále vstupuje do PS1 a dochází k uvolňování kyslíku do atmosféry dle následující rovnice: [7]



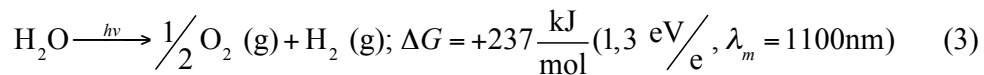
Umělá fotolýza vody nejčastěji využívá oxidové polovodiče a skládá se ze tří hlavních kroků:

1. Absorbce fotonů o vyšší energii než je zakázaný pás polovodiče umožňující vytvoření dvojice elektron e^- a h^+ , díky fotoexcitaci e^- z V.B. do C.B.
2. Migrace těchto nositelů náboje strukturou polovodiče.
3. Chemická reakce na povrchu polovodiče mezi nositelem náboje a různými látkami adsorbovanými na povrchu polovodičových částic [5, 6, 8].

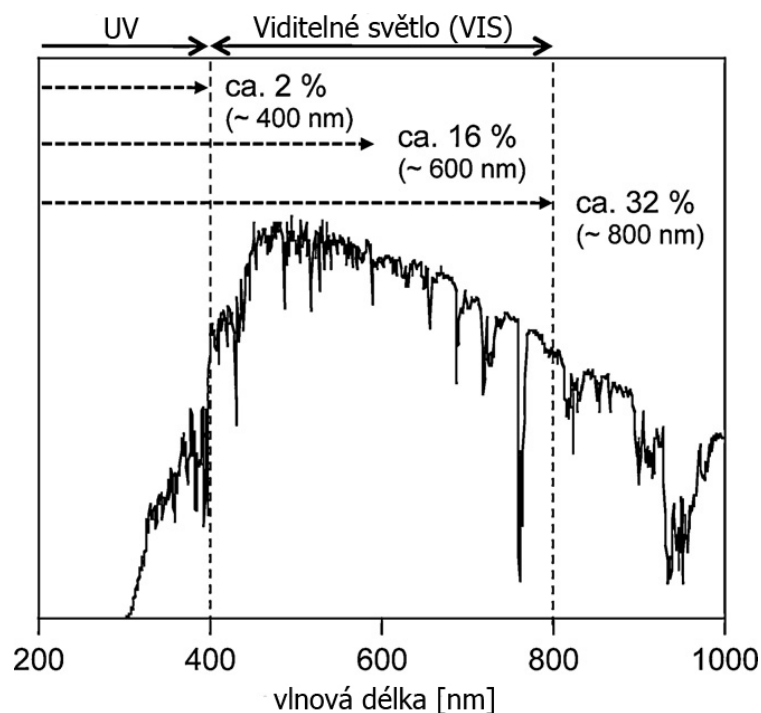


Obrázek 2: Princip fotokatalytického rozkladu vody: (a) schéma popisující proces rozkladu a (b) schématické zobrazení vodivostního a valenčního pásu potřebného pro redukci a oxidaci [9]

Výše popsáný proces je názorně vidět na obrázku 2a). Dalším důležitým prvkem je šířka zakázaného pásu (angl. *band gap*) polovodiče. Vodivostní pás polovodiče musí být dostatečně negativní, aby umožňoval redukci H^+ na vodík a valenční pás dostatečně pozitivní, aby proběhla oxidace oxidového iontu na kyslík. Pro fotolýzu vody by zakázaný pás polovodičové struktury měl v ideálním případě ležet v oblasti od 1,23 do 3,0 eV. Proces fotolýza vody je vyjádřen [6] rovnicí (3).



Fotokatalytický rozklad vody není aktuálně z ekonomického hlediska výhodný, jelikož se zatím nepodařilo získat vhodný fotokatalyzátor zajišťující dostatečné množství produkovaného vodíku [4]. To je způsobeno zejména dvěma základními faktory. První z nich představuje nevhodný vodivostní pás fotokatalyzátoru, který neumožňuje efektivní využití celého spektra dopadajícího záření. Většina fotokatalyticky aktivních látek je charakteristická širokým zakázaným pásem, který vyžaduje energeticky bohatší fotony z ultrafialové (UV) oblasti pro excitaci elektronů do vodivostního pásu. Pokud by bylo možné využít energeticky méně bohatých fotonů (viditelná oblast - VIS), bylo by možné získat až o 16 % vyšší efektivitu celého procesu (obrázek 3) [6, 9, 10].

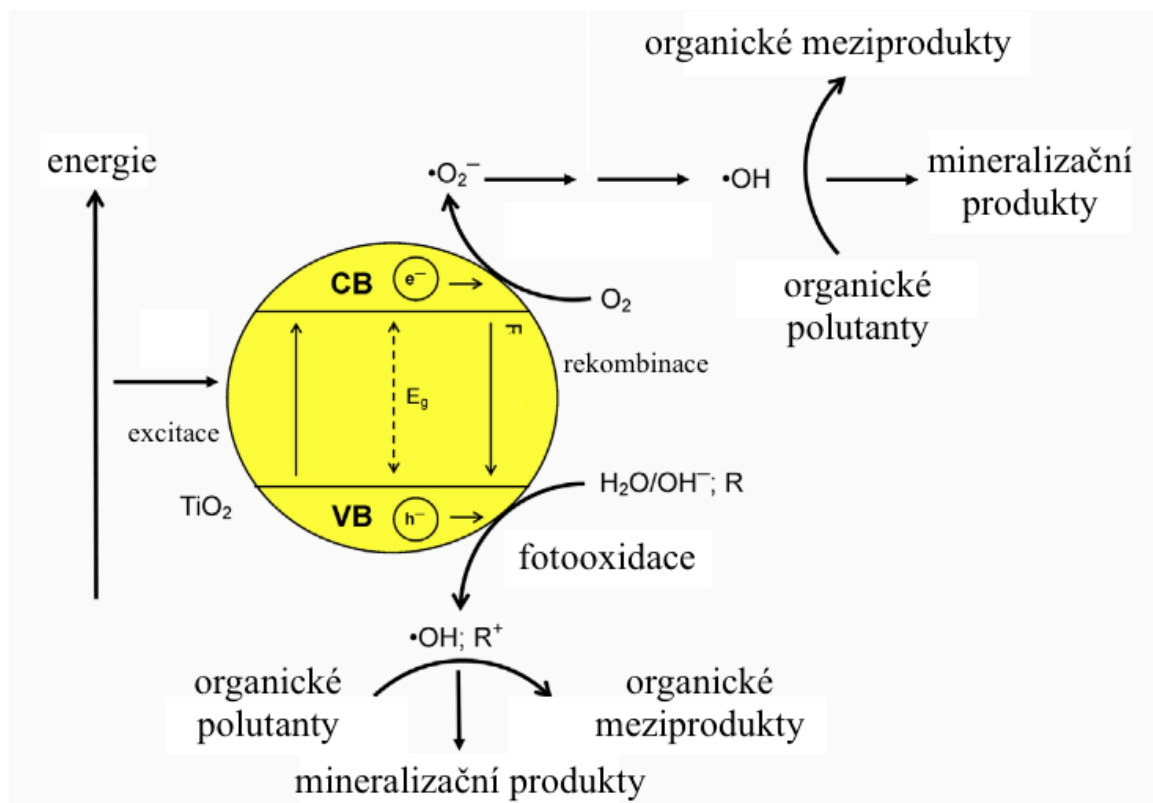


Obrázek 3: Spektrum slunečního záření a jeho možnosti pro využití ve fotolýze vody [9]

Druhou oblastí intenzivního výzkumu je efektivní separace nositelů náboje při fotokatalytickém procesu, kdy část generovaných elektronů a děr není využita pro fotokatalytický rozklad, ale vzájemně rekombinuje mezi sebou a stává se neaktivní [9, 11, 12]. Tento problém je například možné pozorovat u TiO_2 , který patří mezi nejvýznamnější fotokatalyzátory. Proto se další vývoj zabývá především modifikacemi a dopováním již známých fotokatalyzátorů za účelem posunu do VIS a zvýšení katalytické aktivity. Jedná se například o dopování struktur fotokatalyzátoru a tvorbu dvou až tří složkových systémů, kdy je do krystalické mřížky zabudován heteroatom (jako aniont nebo kationt) [9, 13, 14]. Dále se jedná o tvorbu bifázových struktur, kdy výsledný produkt je tvořen dvěma fázovými strukturami téhož fotokatalyzátoru [15–18] případně o další formy modifikací [12, 19, 20].

1.1.2 Fotodegradace organických polutantů

Fotokatalytické reakce představují mimo energetické využití i významnou cestu k odstranění organických polutantů [21]. Toho je možné využít při samočisticích a antimlhových aplikacích případně pro degradaci polutantů ve vodném prostředí. Speciální vlastností nejčastěji používaného TiO_2 při ozáření UV světlem je jeho superhydrofilita, která je způsobena změnou chemické konformace na povrchu polovodiče [5]. Toto dále podporuje rozklad polutantů, jelikož vznikají velmi reaktivní species $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , a O_2^- [22]. Schématické znázornění procesu rozkladu organických polutantů je uvedeno na obrázku 4.



Obrázek 4: Schématické znázornění fotokatalytických procesů při degradaci organických polutantů na polovodičových systémech v kapalném prostředí [23]

1.1.3 Studium fotokatalytické aktivity

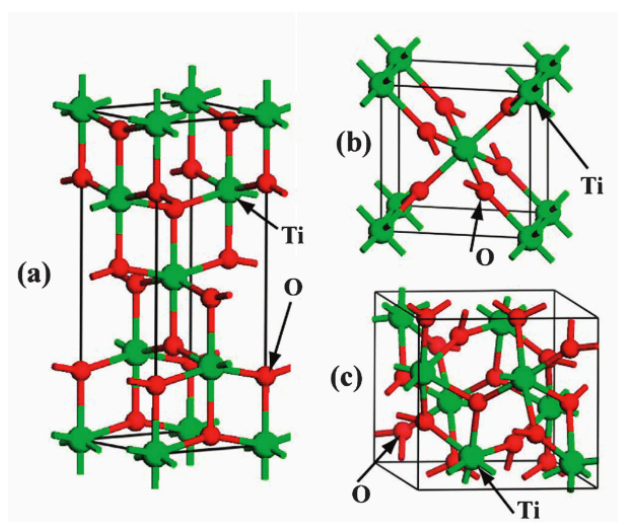
Studium fotokatalytických účinků se provádí ve speciálních reaktorech. Reaktory je možné rozdělit do několika skupin dle sledovaných katalytických vlastností. Jedná se o reaktory pro studium degradace různých druhů polutantů (methyloranž, methylenová modř) [24, 25], reaktory pro studium transformace oxidu uhličitého [26] a reaktory pro výzkum fotolýzy vody. Další možnost dělení je dle fáze, ve které rozklad probíhá (kapalné nebo plynné prostředí). Produkty reakce jsou následně měřeny a analyzovány dle zkoumané oblasti pomocí plynového chromatografu nebo hmotnostního spektrometru [15, 27].

1.2 Oxid titaničitý

Velmi využívanými materiály pro fotokatalytické aplikace jsou především oxidové polovodiče přechodných kovů. Mezi nejčastěji studované stále patří oxid titaničitý, který byl objeven jako katalyzátor pro fotolýzu vody v roce 1972 [1]. Jedná se o sloučeninu kyslíku a titanu, která se za normálního tlaku vyskytuje v polymorfních fázových modifikacích anatas, rutil a brookit [28]. Vhodnost TiO_2 jako fotokatalyzátoru je dána především jeho dlouhodobou chemickou stabilitou, netoxicitou, odolností vůči degradaci, cenovou dostupností a transparentností při ozáření světlem [5]. Vybrané vlastnosti 3 fázových modifikací oxidu titaničitého je možné vidět v tabulce 1.

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti polymorfních fázových modifikací TiO_2

Parametr	Anatas	Brookit	Rutil
krystalová mřížka [29]	tetragonální	orthorombická	tetragonální
stabilita za normální tlaku [30]	metastabilní	metastabilní	stabilní
hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] [29]	3,89	4,12	4,25
index lomu [29]	2,48	2,69	2,89
délka vazby Ti-O [Å] [31]	1,92-1,95	1,87-2,04	1,87-2,04
rozsah zakázaného pásu [eV]	3,2 [32] až 3,42 [29]	3,14 [29]	3,0 [33] až 3,04 [29]
pořadí fotokatalytické aktivity dle literatury [34–37]	1.	2.	3.



Obrázek 5: Krystalová mřížka fázových modifikací TiO_2 : (a) anatas, (b) rutil, (c) brookit [35]

1.2.1 Syntéza bifázového oxidu titaničitého

Syntéza nanočástic oxidu titaničitého je možná pomocí několika cest, kdy jsou použity různé druhy reaktantů. Mezi nejvíce používané patří tetrachlorid titaničitý (TiCl_4) nebo tetraisopropoxid titaničitý ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$). Dle zvolených podmínek syntézy je možné připravit rozdílné fázové složení výsledného produktu [30].

Bylo zjištěno, že při využití chelátových činidel je možné připravit nízkoteplotní hydrotermální syntézou bifázové soustavy anatas-brookit, které vykazují kooperativní chování obou fází při fotokatalytickém procesu [15, 16, 38, 39]. Syntéza je založena na tvorbě rozpustných komplexů Ti (IV) během hydrolýzy a kondenzace titanových alkoxidů. Tyto komplexy jsou strukturně podobné anatasové nebo brookitové fázi, což usměrňuje jejich růst [40].

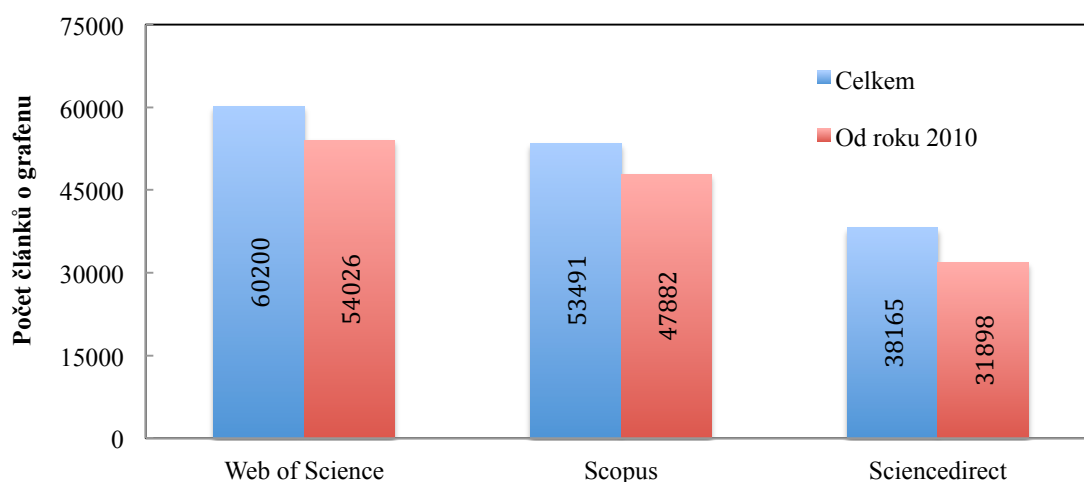
Celý proces syntézy je složen z následujících tří kroků:

1. tvorba komplexu propoxidu titanu s donorní látkou
2. hydrolýza/kondenzace komplexu propoxidu titanu ve vodě
3. transformace Ti-komplexu při mírných hydrotermálních podmínkách přes hydrolýzu a oxolaci na TiO_6 oktaedry, které sdílejí hrany a rohy, což umožňuje tvorbu brookitové fáze [41].

Reakce je katalyzována v kyselém i alkalickém prostředí, kdy v kyselém prostředí je urychlena hydrolýza a v alkalickém kondenzace, což ovlivňuje výslednou strukturu produktu (hydrolýza podporuje nerozvětvené produkty, kondenzace rozvětvené) [14].

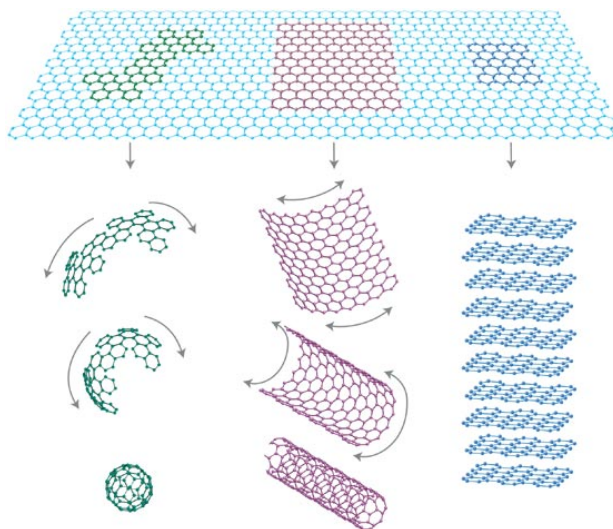
1.3 Grafen

Grafen (angl. *graphene*) představuje jeden z nejvíce studovaných materiálů současnosti. Tuto skutečnost dokazuje například iniciativa Evropské unie s názvem Grafen Flagship, která by měla soustředit snahy o zkoumání tohoto materiálu [42] a dále aktuální počet článků související s tématem (viz obrázek 6).



Obrázek 6: Počet článků o grafenu [43–45]

Grafen jako vrstva grafitu je znám již od poloviny 20. století. Dle tehdejších teorií ale neexistoval způsob jak materiál izolovat. Tato teorie přetrvávala až do roku 2004, kdy se podařilo dvěma původně ruským vědcům působících na univerzitě v Manchesteru Andreji Geimovi a Konstantinu Novoselovi poprvé grafen izolovat, aby bylo možné provést základní experimenty popisující jeho vlastnosti [46]. Grafen tak rozšířil velmi dynamicky se rozvíjející oblast nanostrukturních materiálů na bázi uhlíku jako jsou fullereny (objevené v roce 1985), nanotrubičky (objeveny v roce 1991), které společně s grafitem z grafenu jako základní uhlíkové struktury zmíněných modifikací vychází (Obrázek 7) [47].



Obrázek 7: Grafen jako základní stavební jednotka uhlíkových nanotubic, fullerenů a grafitu [47]

1.3.1 Vlastnosti grafenu

Grafen je pro svoje vlastnosti často označován jako tzv. „miracle material“ neboli „zázračný materiál“ [12]. Jedná se o první tzv. „2D“ materiál, který je tvořen krystalovou hexagonální strukturou spojenou sp^2 vazbami o tloušťce jednoho uhlíkového atomu (přibližně 0,34 nm) [48], což ho činí doposud nejtenčím známým materiálem. Grafen je dále nejpevnější a velmi elastický materiál. Jeho nositele náboje se chovají téměř jako bezhmotné Diracovy fermiony, patří mezi výborné tepelné a elektrické vodiče a [46] je nepropustný pro většinu částic [49]. Více o vlastnostech grafenu je možné nalézt v publikacích od výše zmíněných autorů a poté v řadě dalších pramenů [3].

V oblasti fotolýzy vody je nejdůležitější především jeho velmi dobrá elektrická vodivost, která je dána symetrií grafenové mřížky, kdy mobilita nositelů nábojů dosahuje až $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. To umožňuje dotýkat se valenčního a vodivostního pásu ve dvou bodech blízko první Brillouinovy oblasti, což z grafenu dělá polokov s nulovým zakázaným pásem. Grafen by tak mohl působit jako vhodný separátor nábojů a zabránovat rekombinaci elektronů a děr. Mezi další významné vlastnosti z pohledu fotokatalýzy patří velký teoretický specifický povrch (až $2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) a výrazné adsorpční vlastnosti [50]. Vyjmenované vlastnosti vedly k nárůstu zájmu o tuto modifikaci uhlíku a po 6 letech byly jeho objevitelé oceněni Nobelovou cenou za fyziku [46].

1.3.2 Metody přípravy grafenu

Rozvoj a plné využití potenciálu tohoto materiálu aktuálně nejvíce brání jeho výroba v dostatečném množství, kvalitě a především o daných vlastnostech [48].

Zejména je nutné sledovat tyto parametry:

1. tloušťka grafenové vložky (počet vrstev na sobě)
2. délka grafenové vložky
3. strukturní defekty grafenové mřížky

Nároky na každý z parametrů se liší s ohledem na zamýšlené aplikace, kdy například pro aplikace grafenu v rámci elektronických zařízení se vyžaduje jiný „typ“ grafenu než například pro aplikace v kompozitech [3]. Proto je nutné správně pojmenovat grafenový produkt, který byl pro jednotlivé aplikace použit. V rámci odvětví se ustálilo toto označení:

Tabulka 2: Popis jednotlivých grafenových produktů [51]

Český překlad	Anglický termín	Používaná zkratka	Poznámka
(monovrstva) grafenu	(monolayer) graphene	G	tzv. „pravý grafen“
dvojvrstva grafenu	bilayer graphene	BLG	dvouvrstvý grafen, který se liší svými vlastnostmi od monovrstvy
trojvrstva grafenu	trilayer graphene	TLG	opět odlišné vlastnosti od mono a dvojvrstvy
několikavrstevnatý grafen	few-layer graphene	FLG	4-10 vrstev grafenu, nad 10 vrstev je materiál označován za velmi tenký grafit
grafit	graphite	-	modifikace uhlíku tvořená více než 10 vrstvami grafenu spojenými Van der Waalsovými silami
grafen oxid	graphene oxide	GO	grafen modifikovaný kyslíkovými funkčními skupinami na povrchu (nejčastěji epoxy, karboxy a hydroxy skupinou)
redukovaný grafen oxid	reduced graphene oxide	RGO	dříve špatně označován za grafen, jedná se o materiál podobný grafenu, který byl ale zredukován z GO a vykazuje specifické vlastnosti
grafit oxid	graphite oxide	-	oxidovaný grafit se zvýšeným rozestupem mezi vrstvami, který je možné exfoliací přeměnit na GO

Výše uvedená nomenklatura se vyvinula na základě syntetických postupů přípravy grafenu, které lze obecně rozdělit do dvou základních skupin:

1. příprava grafenu tzv. „od shora dolů“ (angl. *top-down approach*)
2. příprava grafenu tzv. „od spodu nahoru“ (angl. *bottom-up approach*) [3]

Metody syntézy grafenu „od shora dolů“

Syntézou grafenu „od shora“ je myšlena příprava způsoby, kdy se jako výchozí materiál používá materiál o vyšší tloušťce (grafit) a postupně je dosaženo produktu o tloušťce nižší (grafenu). Mezi tyto metody se řadí:

1. příprava grafenu (přesněji redukováného grafen oxidu, dále jen RGO) chemickou cestou redukcí grafen oxidu (dále jen GO) jako prekursoru metodou:
 - a. dle Brodieho [52]
 - b. dle Hummerse (Hummers-Offerman) [53]
 - c. vylepšenou Hummersovou metodou
 - d. dle Marcana a kol. [54]
 - e. dle Tanga a kol. [55]

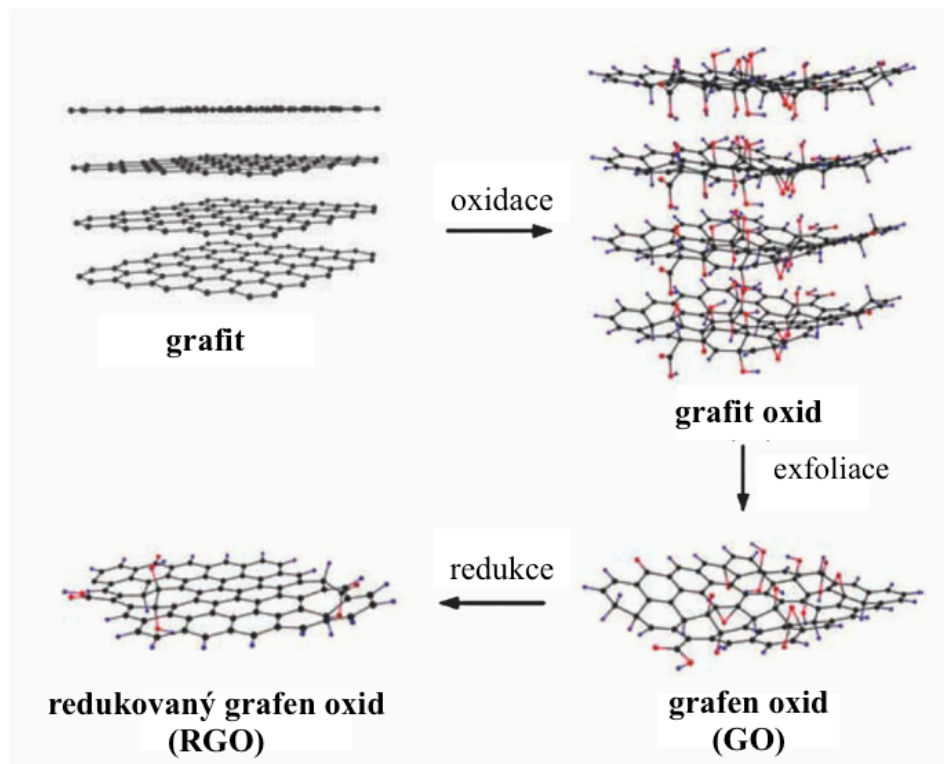
Připravený GO je možné redukovat chemickou (hydrazin, kyselina jodovodíková), termickou, hydrotermální nebo fotokatalytickou cestou za vzniku RGO. Důležité je u této metody upozornit, že k tvorbě GO dojde až po exfoliaci grafitu oxidu připraveného dle výše uvedených metod. Bez tohoto kroku (nejčastěji provedeného ultrazvukem) je připraven grafit oxid (viz obrázek 8) [3].

2. příprava grafenu přímou exfoliací v kapalném prostředí (angl. *liquid phase exfoliation*, dále jen LPE) pomocí ultrazvuku
3. příprava grafenu metodou LPE pomocí vysokosmykového tření [48]
4. příprava grafenu mechanickou exfoliací pomocí adhezivní pásky s následnou stabilizací na vhodném substrátu (tzv. „scotch-tape method“) [3].

Metody přípravy grafenu „od spodu nahoru“

Mezi způsoby přípravy grafenu „od spodu nahoru“ patří tzv. „růstové metody“, kdy produkt roste na substrátu z prekursoru. Mezi tyto metody patří:

1. příprava grafenu pomocí heterogenní epitaxe z karbidu křemíku (SiC)
2. příprava grafenu pomocí chemické depozice z plynné fáze na kovovém nebo izolačním substrátu (metoda je zkráceně nazývá CVD – Chemical Vapor Depositon) [3].



Obrázek 8: Schéma přípravy RGO redukcí GO jako prekursoru [50]

1.3.3 Výroba grafenu a její dílčí problémy

Výše uvedené metody a nomenklatura používána při výzkumu grafenu se vyvinula na základě zvyšujícího se poznání o tomto materiálu. Každá z metod má určitá specifika, která ovlivňují finální produkt. Jako první je nutné zmínit, že především praktický postup, kterým je daná metoda provedena, ovlivňuje výsledek. Toto je nejvíce patrné především u přípravy grafenu pomocí redukce GO jako prekursoru, kdy teplota během reakce, doba míchání, intenzita, míra oxidace/redukce a čistící proces výsledného produktu syntézy ovlivňuje její výsledek [54, 56–58]. Metody syntézy ze skupiny LPE jsou ovlivněny především prostředím, ve kterém je exfoliace (delaminace) provedena, jelikož vhodné prostředí charakteristické podobnou hodnotou povrchové energie jako má grafit (68 mJ.m^{-2}) umožňuje delaminaci na grafen, jeho stabilizaci a zabraňuje reagregaci jednotlivých vrstev [59]. Nejčastěji se jedná o organické rozpouštědlo (např. N-metyl-pyrrolidon, DMF) [60, 61] nebo povrchově aktivní látku (např. cholát sodný) [48, 62–65]. Vhodné prostředí o podobné povrchové energii je charakterizováno nízkou entalpií exfoliace (delaminace) k jednotce objemu dle rovnice (4),

$$\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \approx \frac{2}{T_{\text{flake}}} (\delta_{\text{g}} - \delta_{\text{sol}})^2 \phi \quad (4)$$

kde δ je druhá mocnina rozdílu povrchové energie grafitu a rozpouštědla (povrchová energie grafitu je definována jako minimální energie na jednotku plochy potřebná k překonání Van der Waalsových sil, aby mohlo dojít k exfoliaci), T_{flake} je tloušťka grafenové vločky a ϕ je objemové procento grafenu v suspenzi. Čím blíže je hodnota povrchové energie rozpouštědla

hodnotě povrchové energie grafitu, tím menší je entalpie exfoliace, čímž je dosaženo vyššího procenta delaminace grafitu na grafen [66]. Výsledný produkt metody LPE dále ovlivňuje doba, po kterou je produkt exfoliován, intenzita působení delaminační techniky a výchozí koncentrace grafitu. Při metodách čištění je dále nutné zohlednit i dobu centrifugace [48].

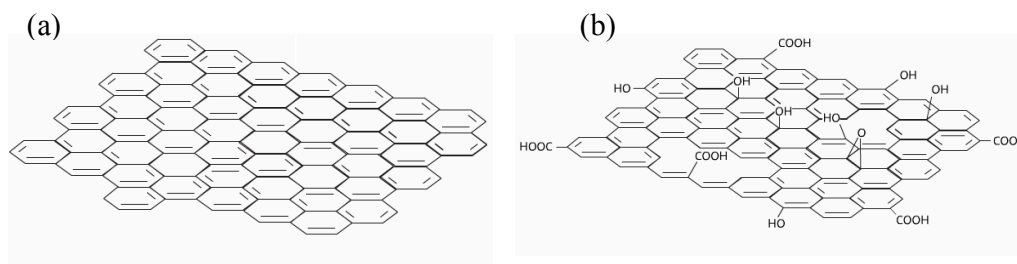
Pro metody CVD a heterogenní epitaxi (metody „od spodu nahoru“) je důležitá především vhodnost prekurzorů a substrátu. Problematickou oblast těchto technik představuje přenos výsledného produktu na aplikační místo, aby nebyl grafen poškozen [67]. Jelikož tyto techniky se využívají na přípravu grafenu především pro oblast elektronických aplikací, nebudou již dále v textu diskutovány. Autor je zde považoval za vhodné nicméně uvést, jelikož se již začínají objevovat i využití daných metod pro oblast fotokatalýzy [68].

Jednotlivé metody lze také rozdělit dle výsledného produktu, který lze získat. Shrnutí vlastností produktů nejčastěji využívaných metod podává tabulka 3.

Tabulka 3: Vlastnosti produktů grafenu nejčastěji využívaných metod [67]

Metoda přípravy	Finální produkt	Kvalita grafenu	Problémové oblasti	Množství /velikost vloček
redukce GO	RGO	+	defektní mřížka, zbytky kyslíkových funkčních skupin, kontrola procesu	g/μm
LPE (ultrazvuk)	FLG	++	zbytky rozpouštědla, doba syntézy, cena, náchylnost na reagregaci, kontrola procesu	mg/μm
LPE/vysokosmykové tření	FLG	++	zbytky rozpouštědla, náchylnost na reagregaci, kontrola procesu	mg/μm
CVD	G-FLG	+++	přenos produktu na aplikační substrát	mg/mm-cm

Závěrem k této podkapitole je nutné doplnit, že pro některé aplikace představuje GO produkt sloužící pro další zpracování (blíže viz další kapitola). Základní rozdíl mezi GO a grafenem je v jeho struktuře, optických a elektrických vlastnostech, kdy GO je neprůhledný izolant (změna hybridizace vazeb na sp^3 dána přítomností kyslíkových funkčních skupin) a grafen transparentní vodič [69]. Rozdíl mezi strukturou grafenu a GO je možné vidět na obrázku 9.



Obrázek 9: Struktura (a) grafenu a (b) grafen oxidu (patrné strukturní defekty a kyslíkové funkční skupiny) [83]

1.4 Polovodičové materiály modifikované grafenem

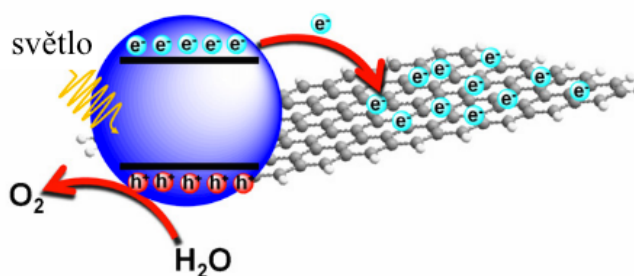
Modifikace polovodičových materiálů uhlíkovými materiály patří mezi velmi studovaná témata v oblasti fotokatalýzy. Grafen díky svým vlastnostem (výborná elektrická vodivost, vysoká mobilita nositelů náboje, transparentnost, apod.) představuje pro oblast polovodičových fotokatalytických materiálů významný potenciál pro zlepšení jejich vlastností. Grafenem modifikované fotokatalyzátory mohou pozitivně ovlivňovat především tyto oblasti:

1. zlepšení separace fotoindukovaných elektronů a děr za účelem snížení jejich rekombinace (viz obrázek 10)
2. zlepšení fotokatalytické aktivity ve viditelné oblasti (zúžení šířky zakázaného pásu) [69]
3. využití většího adsorpčního povrchu (především pro aplikace fotodegradace polutantů)
4. využití grafenu jako substrátu pro polovodičové materiály (více aktivních míst na povrchu katalyzátoru) [70]

Využití plného potenciálu grafenu jako modifikátoru polovodičových materiálů za účelem zvýšení aktivity připravených produktů ovlivňují tyto parametry:

1. povrchový kontakt mezi grafenem a polovodičem
2. metoda přípravy kompozitu
3. míra zastoupení grafenu v kompozitu
4. výchozí zdroj grafenové modifikace (grafen nebo GO)

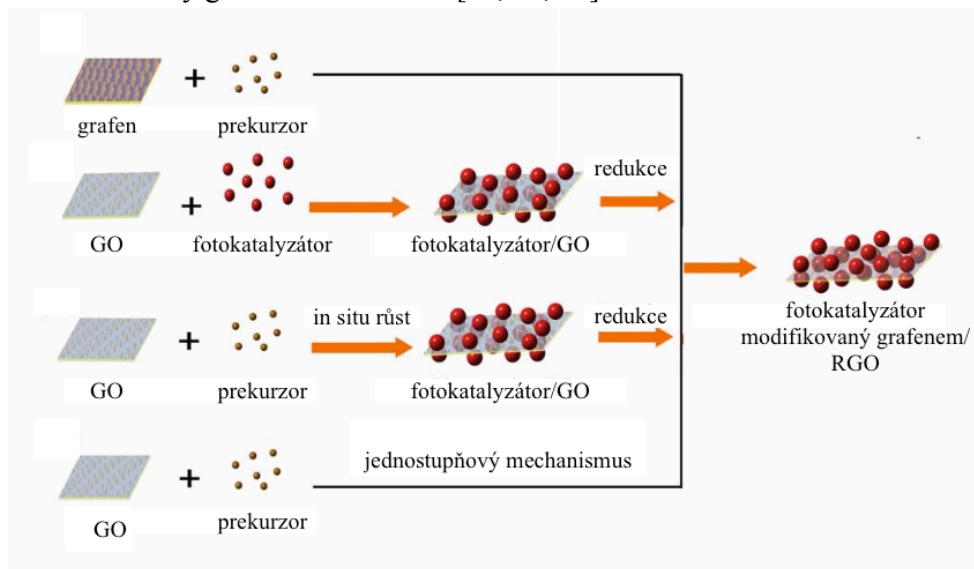
Uvedené parametry následně určují finální vlastnosti kompozitního materiálu a tím určují i jeho fotokatalytickou aktivitu [12].



Obrázek 10 Funkce grafenu jako elektronového akceptoru [71]

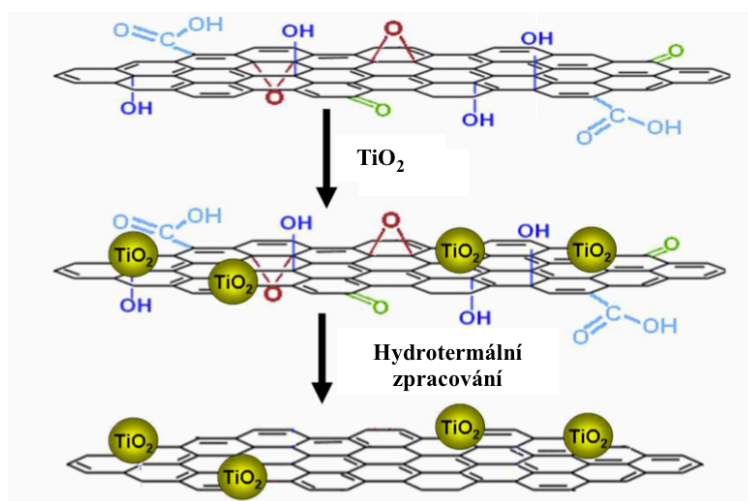
1.4.1 Metody syntézy polovodičových materiálů modifikovaných grafenem

Výsledné vlastnosti produktu jsou ovlivněny zejména metodou syntézy grafenem modifikovaných materiálů. Metody lze dělit dle několika kritérií (dle převažující syntetické metody, dle redukčního mechanismu při využití GO jako prekursoru,...). Rozdělení dobře reflektující aktuální stav poznání tématiky je založeno na mechanismu, jak je polovodičový materiál modifikovaný grafenem formován [50, 69, 70].



Obrázek 11: Rozdělení metod syntézy polovodičových materiálů modifikovaných grafenem dle způsobu formování kompozitu [70]

Z obrázku 11 je patrné, že především GO je aktuálně významným reaktantem v přípravě grafenem modifikovaných polovodičů. Z dostupných zdrojů z literatury vyplývá, že při použití hydrotermální metody pro samotný syntetický proces nebo jako redukční metodu GO na RGO, vznikají produkty vykazující nejvyšší aktivitu, jelikož hydrotermální metoda by měla umožňovat lepší rozložení nanočástic polovodiče na grafenový podklad (viz obrázek 12) [50, 69, 70].

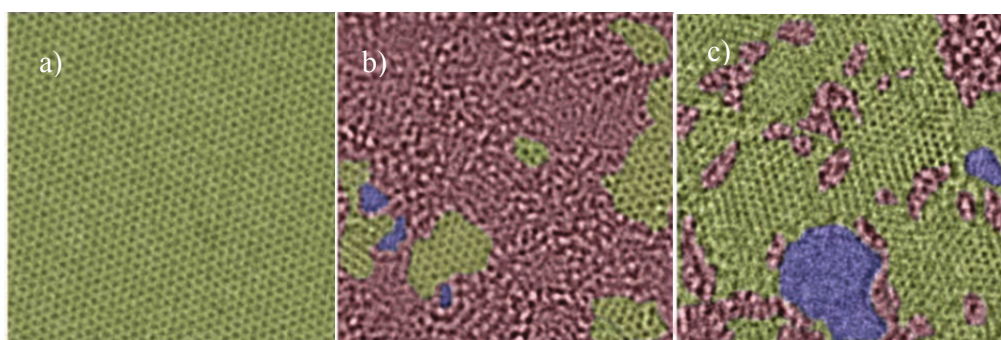


Obrázek 12: Depozice TiO_2 na GO s následnou redukcí na RGO pomocí hydrotermální metody [72]

Mezi další možné způsoby syntézy polovodičových soustav modifikovaných grafenem patří elektrochemická, elektroforetická depozice nebo chemická depozice z plynné fáze (CVD), kdy je možné polovodičové materiály nechat růst na grafenovém substrátu [69].

Z výše uvedeného je patrné, že výsledný produkt ovlivňuje zdroj grafenu, ze kterého se při syntéze vychází. Nejčastěji se používají grafen exfoliovaný v kapalně fázi (LPE) nebo GO. Kyslíkem modifikovaná forma grafenu je oproti grafenu hydrofilní a kyslíkové funkční skupiny (nejčastěji epoxy, karboxy a hydroxy skupiny) pravděpodobně přispívají k pevnější interakci polovodiče a grafenu. Předpokládá se, že napomáhají k tvorbě kompozitu, protože mohou fungovat jako heterogenní nukleační centra na základě interakce s kationty polovodiče. GO je proto charakteristický vyšší chemickou reaktivitou než čistý grafen. Míra, typ a umístění funkčních skupin ovlivňuje reaktivitu GO a závisí především na podmínkách syntézy GO [50]. Funkční skupiny dále umožňují GO rozpustit v polárních a nepolárních rozpouštědlech, což dále zvyšuje homogenitu rozložení fotokatalyzátoru na jeho povrchu [70].

Z pohledu fotokatalytické aktivity kompozitů, GO resp. RGO vykazuje oproti grafenu připraveného jinými technikami více defektní mřížku [66]. Tuto charakteristiku je nutné hodnotit ze dvou rovin, jelikož defekty pravděpodobně zhoršují elektrickou vodivost materiálu, na druhou stranu ovšem je možné, že právě defektní místa jsou zárodkem nukleačních center kompozitu případně zvyšují fotokatalytické účinky [50, 56]. Doposud nebylo zjištěno, zda je pro zvýšení fotokatalytické aktivity důležitější nedefektní grafen připravený např. metodou LPE nebo defektní GO resp. RGO [73]. To je dáno tím, že většina kompozitů byla připravena modifikací v přítomnosti GO jako prekurzoru, jelikož nebylo doposud přímo možné získat dostatečné množství grafenu. Výzkum v této oblasti je více a více aktuální [73]. Redukce GO umožňuje částečně získat opět sp^2 hybridizovanou mřížku, zatím ale nebylo dosaženo celkového odstranění defektů způsobených oxidací tak, aby grafen a RGO bylo možné zaměnit [56] (viz obrázek 13). Míru redukce je také možné využít pro kontrolu šířky zakázaného pásu GO (GO samotný je potencionální fotokatalyzátor s šířkou zakázaného pásu od 2,3 eV - 4,3 eV) [69, 71].



Obrázek 13: HRTEM smínky (a) grafenu připraveného metodou LPE, (b) GO připraveného Hummersovou metodou, (c) RGO připravený chemickou redukcí hydrazinem; zelená barva - grafenová mřížka, červená - kyslíkové modifikace, modrá - defekty mřížky [74]

Mezi další oblasti ovlivňující výslednou aktivitu kompozitu patří množství grafenu resp. RGO v kompozitu. Optimální obsah grafenu dle literatury se pohybuje v rozsahu

$w_{G,GO/katalyzátor} = 0,5 \% \text{ do } 10 \%$. Vyšší hodnota již většinou způsobuje výskyt reagregovaných vrstev a tím se snižuje aktivita celého systému [50, 69, 75].

Polovodičové fotokatalytické materiály mohou být modifikovány rozdílným způsobem za využití různých syntetických metod a různorodého druhu reaktantů a prekurzorů grafenu i fotokatalyzátoru. Pochopení jednotlivých určujících kroků syntézy by mělo více přispět k dalšímu výzkumu modifikací a také k návrhu specifických soustav vedoucích k vyšší aktivitě. Důležitá je také možná inspirace dalšími uhlíkovými materiály (nanotrubice, fullereny), které mohou přinést řadu již známých poznatků do oblasti grafenového výzkumu [12, 69].

2 CÍLE PRÁCE

Cílem práce je studium fotochemických reakcí probíhajících v kapalně fázi v přítomnosti polovodičových fotokatalyzátorů na bázi oxidů přechodných kovů (zejména Ti) modifikovaných grafenem/grafen oxidem. Mezi dílčí cíle patří:

1. syntéza bifázového oxidu titaničitého v alkalickém prostředí
2. syntéza grafenu přímou exfoliací v kapalném prostředí (LPE) pomocí vysokosmykového tření
3. syntéza grafen oxidu (GO)
4. syntéza bifázového oxidu titaničitého modifikovaného grafenem/grafen oxidem
5. studium fotokatalytické aktivity připravených materiálů.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Argon (99,999 %, SIAD)
Dietanolamin (p.a., Lachema)
Dusičnan sodný (p.a., Lachema)
Etanolamin (čistý, Fluka)
Etylendiamin (p.a., Sigma-Aldrich)
Etylenglykol (p.a., Lach-Ner)
Glycerol (p.a., Penta)
Grafit (99,5%, Graphite Týn)
Isopropanol (čistý, Lach-Ner)
Kyselina hexachloroplaticitá (99,95 %, Sigma Aldrich)
Kyselina dichloroctová (p.a., Sigma-Aldrich)
Kyselina fosforečná (85 %, p.a., Lachema)
Kyselina chlorovodíková (36 %, p.a., Lach-Ner)
Kyselina sírová (98 %, p.a., Lach-Ner)
Manganistan draselný (p.a., Lachema)
Peroxid vodíku (čistý, Lach-Ner)
Tetraisopropoxid titaničitý (97 %, Merck)
Trietanolamin (čistý, Lachema)

3.2 Metody

Rentgenová fázová analýza (XRD)

Analýza fázového složení produktů byla provedena na přístroji Rigaku SmartLab ve středovém fokusačním uspořádání s využitím záření $\text{CuK}\alpha$ a Bragg-Brentanovou geometrií. Zastoupení krystalických fází bylo vypočteno Rietveldovým algoritmem. Velikost krystalitů byla stanovena výpočtem z Debye-Scherrerovy rovnice.

Termogravimetrická analýza (TG/DTA)

Analýza byla provedena na přístroji Seiko Instruments TG/DTA 6300. Teplotní nárůst byl 20 °C/min v teplotním rozsahu 30-1200°C; prostředí bylo vzduch a argon 1:1.

Stanovení měrného povrchu (BET)

Stanovení měrného povrchu bylo provedeno na přístroji Quantachrome Chembet – 3000. Produkty byly měřeny při 77 K s předchozí vysušením vzorku při teplotě 473 K.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Snímky byly provedeny na přístroji MORGAGNY 268D od firmy FEI na uhlíkovém mřížkovém substrátu.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

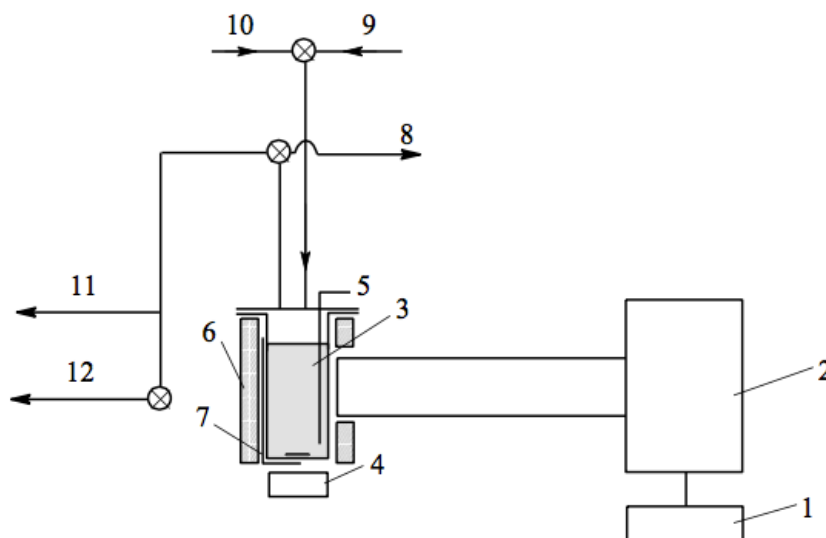
Měření bylo provedeno na přístroji Ultra Plus od firmy Zeiss s EDS analyzátozem Oxford instruments X-Max.

Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Měření bylo provedeno na přístroji Litographic Scanning Probe Microscope od firmy Dimension Icon v modu „tapping“ na substrátu Si/SiO₂. Substrát byl před nanesením vzorku předehtřát na 190 °C, aby došlo k rychlému odpaření vzorku a bylo zabráněno aglomeraci grafenových vrstev. Vzorek byl dále před samotnou analýzou omyt 5 cm³ deionizované vody a 5 cm³ isopropanolu.

Fotokatalytické testování

Schématické zobrazení reaktoru zkonstruovaného na ÚMVI-OKAP pro analýzu fotoaktivity připravených materiálů je zobrazeno na obrázku 14.

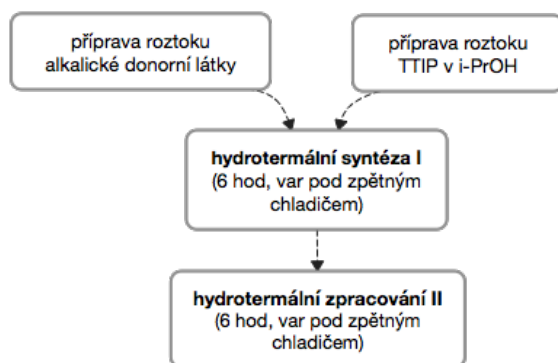


Obrázek 14: Schématické znázornění reaktoru pro studium fotokatalytické aktivity: (1) zdroj energie, (2) světelný zdroj – výbojka, (3) reaktor, (4) magnetická míchačka, (5) tepelný senzor, (6) chlazení, (7) hliníková folie, (8) zdroj vakua, (9) přívod Ar, (10) přívod kalibračního plynu, (11) hmotnostní spektrometr, (12) výstup

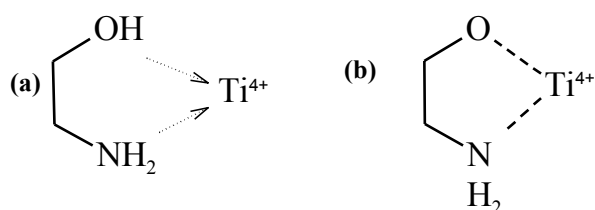
Pro studium fotoaktivity byl použit světelný zdroj s Xe-výbojkou (OSRAM 450 W OFR XB0) se světelným výkonem 23,8 mW/cm². Před měřením byl reaktor 3× evakuován a propláchnut proudem Argonu. Při měření se průtok Ar udržoval při 3 cm³.min⁻¹. Analýza plynných produktů byla měřena na hmotnostním spektrometru Omnistar GSD 300 s násobičem pro měření nízkých koncentrací vodíku (Pfeiffer Vacuum). Teplota reakční směsi byla 25 °C.

3.3 Hydrotermální nízkoteplotní syntéza bifázového TiO₂ v alkalickém prostředí

Průběh hydrotermální nízkoteplotní syntézy (100 °C) bifázového TiO₂ (a-TiO₂ - anatas, b-TiO₂ - brookit) v alkalickém prostředí je schematicky vyjádřen rovnicí (5) a obrázkem 15. Jako prekursor oxidu titaničitého byl použit tetraisopropoxid titaničitý (dále jen TTIP). Předpokládaný průběh reakce je popsán rovnicemi (6)-hydrolyza alkoxidu, (7)-kondenzace/oxalace, (8)-kondenzace/alkoxalace [14] a obrázkem 16 (komplexace).



Obrázek 15: Schématické zobrazení postupu syntézy bifázového TiO₂ v alkalickém prostředí



Obrázek 16: (a) Komplexace donorních skupin na kation titanu (b) vznik 5-členého chelátového kruhu [15]

Postup byl následující: Byl vytvořen vodný roztok (1500 cm³ H₂O) alkalické donorní látky a roztok TTIP v i-PrOH (210 cm³ i-PrOH, 81 cm³ TTIP). Molární poměr alkalická donorní látka/TTIP byl 1:30 (0,009 mol/0,294 mol). Roztok alkalické donorní látky byl přiveden k varu. Typ a množství donorní látky pro jednotlivé syntézy je uveden v tabulce 4. Pomocí přikapávací nálevky byl roztok TTIP přidán do vroucího roztoku donorní látky. Roztok byl za stálého varu pod zpětným chladičem míchán mechanickou míchačkou po dobu 6 hodin. Směs byla následně ponechána sedimentovat přes noc. Poté bylo provedeno odstředění

a 1× promytí deionizovanou H₂O. Sediment byl rozmíchán v 1000 cm³ deionizované H₂O, převeden do reaktoru a suspenze byla vařena dalších 6 hod. Suspenze byla opět ponechána sedimentovat přes noc, odstředěna a 3× promyta deionizovanou H₂O. Produkt byl vysušen při teplotě 120 °C po dobu 12 hod. Celková doba reakce byla 12 hod., průběžně probíhalo měření pH pomocí indikátorového papírku.

Tabulka 4: Parametry syntézy bifázového TiO₂ v alkalickém prostředí

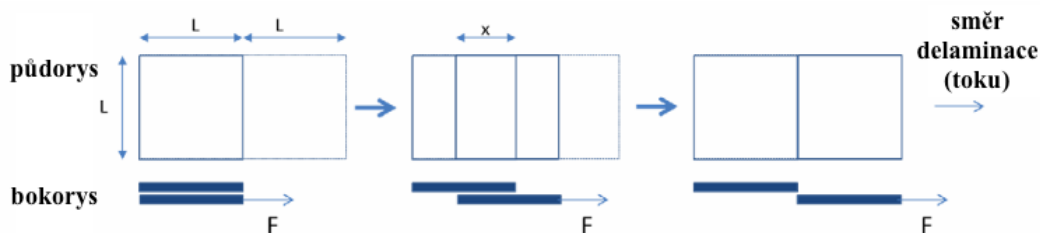
Použitá donorní látka	množství donorní látky [cm ³]
etanolamin	0,56
dietanolamin	0,94
trietanolamin	1,30
etylenglykol	0,55
etylendiamin	0,65
glycerol	0,72

3.4 Syntéza grafenu metodou mechanické exfoliace v kapalném prostředí

Grafen byl připraven metodou LPE. Jako kapalně prostředí byl zvolen vodný roztok cholátu sodného o koncentraci 2 g/l. K 50 g grafitu v kádince o 1000 cm³ sloužící jako reaktor bylo přidáno 500 cm³ roztoku cholátu sodného. Vzniklá směs byla podrobena mechanické exfoliaci pomocí laboratorního vysokosmykového mixéru Silverson L5M-A (obrázek 17) dle parametrů uvedených v tabulce 5 za vzniku směsi grafen/grafit. Princip exfoliace grafitových vrstev na grafen je znázorněn na obrázku 18. Teplota směsi nepřesáhla 38 °C v průběhu celého experimentu.



Obrázek 17 (a) Laboratorní mixér Silverson L5M-A[76], (b) mixovací hlava mixéru, (c) princip vysoké účinnosti mixéru [48]

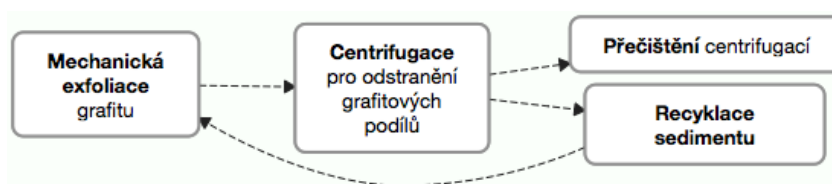


Obrázek 18: Princip exfoliace (delaminace) grafitových vrstev na grafen ve vhodném prostředí [48]

Tabulka 5: Podmínky mechanické exfoliace grafitu metodou LPE pomocí vysokosmykového tření

Doba exfoliace [min]	Rychlost otáček [RPM]	Průměr rotoru [mm]
20 min	4500 RPM	32

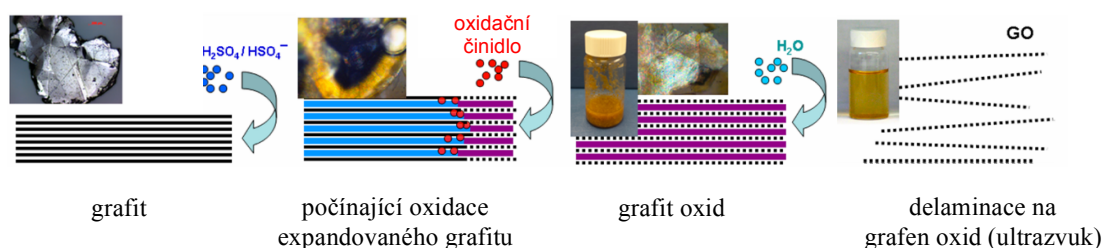
Vrchní část vzniklé suspenze (400 cm^3) byla odebrána a odstředěna po dobu 40 min při 1500 RPM, aby bylo docíleno oddělení větších neexfoliovaných vloček od grafenu. Ze supernatantu bylo následně odebráno 320 cm^3 , které byly opět podrobeny centrifugaci po dobu 40 min při 2500 RPM otáčkách jako další čistící krok. Supernatant byl odebrán a ponechán pro další použití. Zbylých 80 cm^3 z první centrifugace bylo včetně sedimentu převedeno zpět do reakční nádoby a podrobeno opětovné exfoliaci za stejných podmínek. Proces byl takto opakován 8x a sediment recyklován. Bylo vytvořeno 2560 cm^3 grafenové suspenze. Celkový proces syntézy je schematicky zobrazen na obrázku 19.



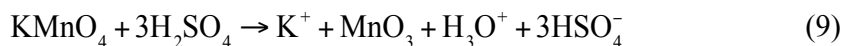
Obrázek 19: Schématické zobrazení postupu přípravy grafenu metodou LPE

3.5 Syntéza grafen oxidu

Pro syntézu GO jako prekurzoru pro přípravu hydrotermálně redukováného grafen oxidu (RGO) při syntéze kompozitních materiálů byly zvoleny dva postupy. Postup obecně známý jako „upravená Hummersova metoda“ a postup dle Marcana a kol. [54]. Obrázek 20 schematicky znázorňuje základní schéma obou syntéz a účel jednotlivých kroků. Rovnice (9) a (10) vznik oxidačního činidla (oxid manganistý) v přítomnosti koncertované kyseliny sírové [77].



Obrázek 20: Schéma průběhu přípravy GO, upraveno [77]



3.5.1 Grafen oxid připravený upravenou Hummersovou metodou

Metoda slouží pro běžnou přípravu GO a je často využívána. Její nevýhodou je použití NaNO_3 a vývoj toxických plynů během reakce.

Ke 3 g grafitu a 1,5 g NaNO_3 byla přidána kyselina sírová o objemu 69 cm^3 . Směs byla vychlazená na 0°C a pomalu bylo přidáváno 9 g KMnO_4 tak, aby byla zachována teplota do 20°C . Poté byla suspenze zahřata na 35°C a míchána po dobu 12 hodin. Jelikož během reakce jednotlivých složek docházelo k postupnému uvolňování NO_2 , byla reakční nádoba obalena hliníkovou fólií. Po této době bylo jednorázově přidáno dalších 9 g KMnO_4 a při teplotě 35°C byla směs míchána dalších 5 hod do vytvoření hnědé pastovité hmoty. Poté byla směs ochlazená na pokojovou teplotu a obsah reakční nádoby byl převeden do nádoby obsahující $3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ a přibližně 400 cm^3 ledu. Vytvořená hnědá suspenze byla intenzivním mícháním zhomogenizovaná a bylo přidáno dalších $7 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, což vedlo ke změně barvy na žlutohnědou. Centrifugací byly odstraněny nezareagované reaktanty. Suspenze byla rozdělena na 3 části, každá část byla zředěna 200 cm^3 deionizované H_2O a odstředěna při 900 RPM po dobu 3 min. Supernatant bez nezareagovaných podílů byl podroben opětovné centrifugaci po dobu 6 min při 4500 RPM, promyt $200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 200 cm^3 30% HCl , $2 \times 200 \text{ cm}^3$ etanolu. Po každém promytí následovalo opětovné odstředění po dobu 6 min při 4500 RPM. Výsledný produkt byl ponechán k sušení za laboratorní teploty přes noc. Bylo získáno 1,22 g grafit oxidu. Přeměna (exfoliace) grafit oxidu na GO byla provedena ultrazvukem ve vodném prostředí po dobu 30 min.

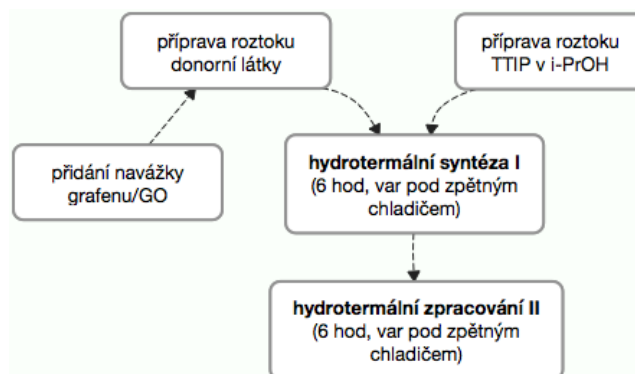
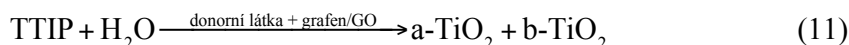
3.5.2 Grafen oxid připravený metodou dle Marcana a kol.

GO byl připraven metodou vycházející z práce Marcana a kol. Tato metoda vynechává využití NaNO_3 a zabraňuje tak vývoji toxických plynů během syntézy [54].

Ke 3 g grafitu a 18 g KMnO_4 byla přidána směs kyseliny sírové a fosforečné v poměru 9:1 ($360:40 \text{ cm}^3$). Následně byla vzniklá suspenze zahřata na teplotu 50°C a míchána po dobu 12 hod. Poté byla směs ochlazená na pokojovou teplotu a obsah reakční nádoby byl převeden do nádoby obsahující $3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ a přibližně 400 cm^3 ledu. Následně byla směs rozdělena do dvou kyvet a odstředěna po dobu 6 min při 4500 RPM, promyta $200 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 200 cm^3 30% HCl , $2 \times 200 \text{ cm}^3$ etanolu. Po každém promytí následovalo opětovné odstředění po dobu 6 min při 4500 RPM. Výsledný produkt byl ponechán k sušení za laboratorní teploty přes noc. Bylo získáno 3,53 g grafit oxidu. Přeměna (exfoliace) grafit oxidu na GO byla provedena ultrazvukem ve vodném prostředí po dobu 30 min.

3.6 Syntéza bifázového TiO_2 modifikovaného grafenem/grafen oxidem

Průběh hydrotermální nízkoteplotní syntézy (100°C) bifázových soustav TiO_2 modifikovaných grafen/GO je schematicky vyjádřena rovnicí (11) a obrázkem 21. Předpokládaný průběh reakce je opět vyjádřen rovnicemi (6), (7), (8) a obrázkem 16.



Obrázek 21: Schématické zobrazení postupu syntézy bifázového TiO_2 modifikované grafenem/GO

Byl vytvořen vodný roztok ($1500 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) donorní látky a roztok TTIP v i-PrOH (210 cm^3 i-PrOH, 81 cm^3 TTIP). Molární poměr donorní látka/TTIP byl 1:30 ($0,009 \text{ mol}/0,294 \text{ mol}$). Do roztoku donorní látky bylo přidáno odpovídající množství grafenu nebo GO (množství je vztaženo k teoretickému výtěžku TiO_2 $23,2 \text{ g}$) a roztok byl přiveden k varu. Obsah grafenu/GO, typ a množství donorní látky pro jednotlivé syntézy jsou uvedeny v tabulce 6. Pomocí příkapávací nálevky byl roztok TTIP přidán do vroucího roztoku donorní látky. Roztok byl za stálého varu pod zpětným chladičem míchán mechanickou míchačkou po dobu 6 hodin. Směs byla následně ponechána sedimentovat přes noc. Poté bylo provedeno odstředění a $1\times$ promytí deionizovanou H_2O . Sediment byl rozmíchán v 1000 cm^3 deionizované H_2O , převeden do reaktoru a suspenze byla vařena dalších 6 hod. Suspenze byla opět ponechána sedimentovat přes noc, odstředěna a $3\times$ promyta deionizovanou H_2O . Produkt byl vysušen při teplotě $120 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 12 hod. Celková doba reakce byla 12 hod., průběžně probíhalo měření pH pomocí indikátorového papírku.

Tabulka 6: Parametry syntézy bifázového TiO_2 modifikovaného grafenem/GO

Použitá donorní látka	Metoda přípravy grafenu/GO	$\text{W}_{\text{G,GO/TiO}_2}^*$ [%]
etanolamin	G (LPE)	0,5
kyselina dichloroctová	G (LPE)	0,5
kyselina dichloroctová	GO (Marcano)	0,5
kyselina dichloroctová	GO (Hummers+)	0,5
kyselina dichloroctová	G (LPE)	10

* hmotnostní procento grafenu nebo GO jako modifikátoru vztažené k teoretickému výtěžku TiO_2

Grafen připravený metodou LPE byl do roztoku donorní látky přidán ze suspenze o koncentraci $1,6 \text{ mg/ml}$. Odpovídající množství GO bylo naváženo a poté exfoliováno pomocí ultrazvuku ve vodném prostředí. Vzniklá suspenze byla přidána do roztoku donorní látky.

3.7 Studium fotokatalytické aktivity

Bylo naváženo 50 mg vzorku, který byl smíchán s roztokem metanolu (120 cm^3 , 20 obj. %). Následně byl přidán roztok H_2PtCl_6 ($w_{\text{Pt/fotokatalyzátor}} = 0,5\text{ hm. \%}$). Ze suspenze byly odstraněny rozpuštěné plyny evakuací rektoru při tlaku 10^2 Pa . Reaktorem protékal argon ($3\text{ nml}\cdot\text{min}^{-1}$). Fotokatalytický rozklad probíhal po dobu 12 hod, množství připraveného vodíku bylo kalibrováno kalibračním plynem (3,00 obj. % H_2 v Ar).

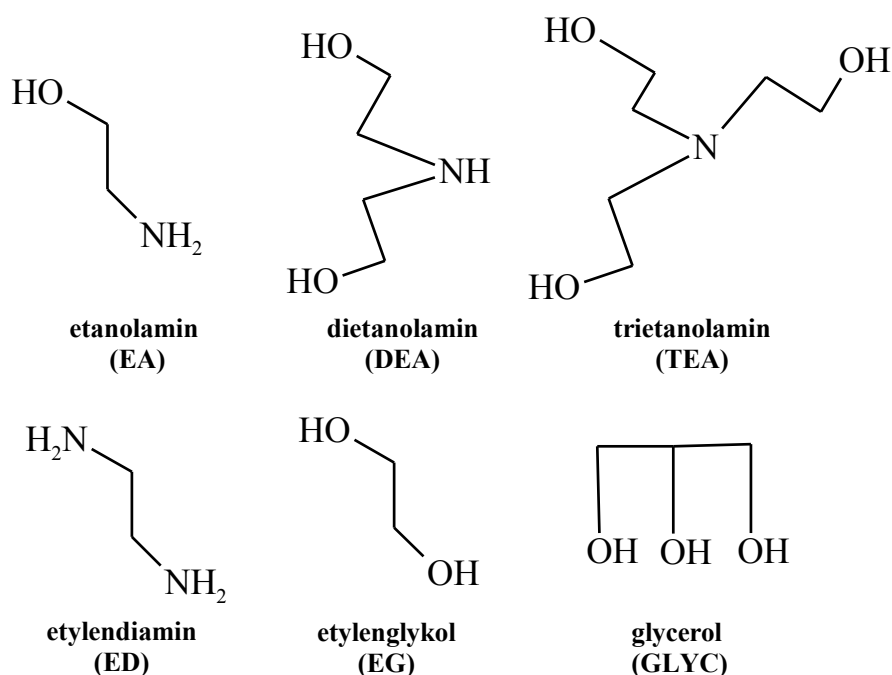
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Syntéza bifázového oxidu titaničitého v alkalickém prostředí

Byly připraveny bifázové nanočástice oxidu titaničitého v alkalickém prostředí za přítomnosti chelátových donorních látek uvedených v tabulce 7, jejichž strukturní vzorce jsou zobrazeny na obrázku 22. Všechny použité chelátové látky v molekule obsahují alespoň dvě donorová centra (skupiny), která se mohou vázat bidentátní koordinací k titanovému atomu [40]. Cílem experimentu bylo prozkoumání vlivu alkalických donorních látek na fotokatalytickou aktivitu TiO_2 a jeho fázové složení.

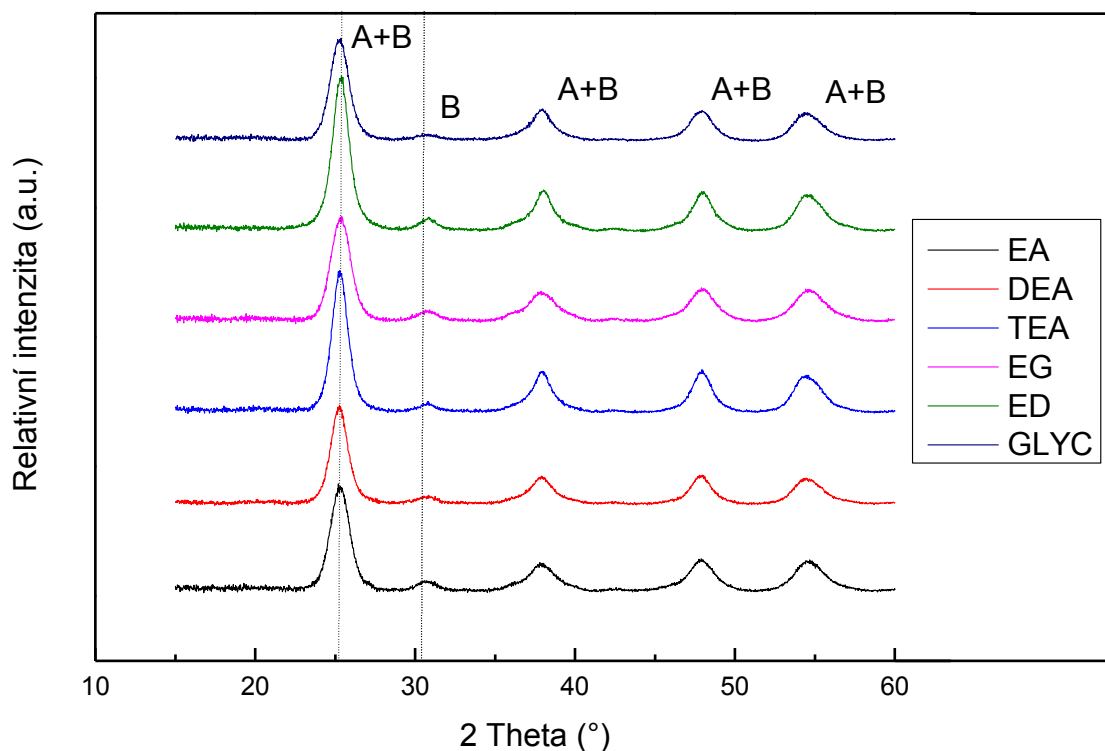
Tabulka 7: pH teoretické a pH experimentální roztoků alkalických donorních látek použitých pro syntézu bifázového TiO_2

Alkalická donorní látka	pKa	pH teoretické	pH experimentální
etanolamin	9,50	10,5	10,5
dietanolamin	8,88	10,2	9,5
trietanolamin	7,74	9,7	9,0
etylenglykol	14,22	8,3	8,0
etylendiamin	(1) 9,93 (2) 6,85	11,2	11,0
glycerol	14,15	8,3	8,0



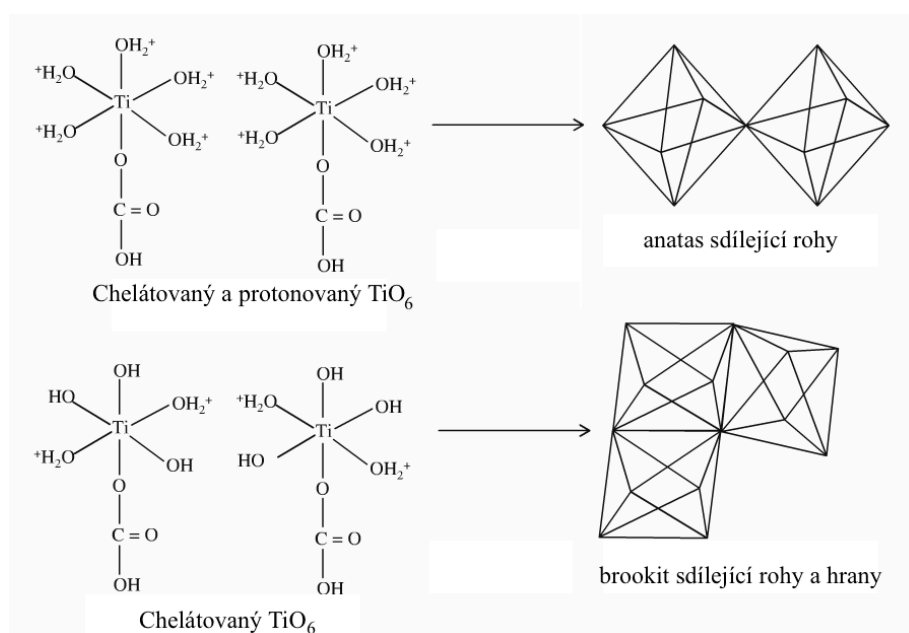
Obrázek 22: Strukturní vzorce použitých alkalických donorních látek pro syntézu bifázového TiO_2

Všechny připravené nanočástice obsahovaly dvě fáze oxidu titaničitého a to anatas a brookit, což je vidět z RTG difraktogramu na obrázku 23, kdy charakteristická difrakce v oblasti $25,81^\circ$ ($\text{A}+\text{B}$) je společná pro anatas a brookit. Přítomnost brookitu je potvrzena výskytem difrakce v oblasti $30,81^\circ$ (B) [15, 36].



Obrázek 23: RTG difraktogram bifázového TiO₂ připraveného v přítomnosti alkalických donorních látek (A-anatas, B-brookit)

Obsah jednotlivých fází je uveden v tabulce 8. Procentuální zastoupení fází je závislé především na typu a struktuře alkalických chelátových činidel. Za daných podmínek syntézy vznikají oktaedry TiO₆. V případě že se oktaedry stýkají hranami, tvoří se brookit, v případě že sdílejí rohy, vzniká anatas (viz obrázek 24) [41].



Obrázek 24: Schéma vzniku anatasu a brookitu dle postavení oktaedrů [41]

Obsah brookitu v připravených vzorcích se pohyboval v rozmezí od 17 do 48 %. Nejvyšší zastoupení brookitu v bifázovém TiO_2 bylo získáno v přítomnosti glycerolu, nejnižší v přítomnosti etanolaminu. To je pravděpodobně ovlivněno alkalitou vodných roztoků donorních látek a typem elektronegativního atomu v donorní skupině (O/N), protože nižší obsah brookitu je vidět u vzorků s deriváty amino skupiny. Široké difrakce pro anatas a brookit dále ukazují, že připravené vzorky jsou tvořeny nanočásticemi, což potvrzují i velikosti krystalitu v rozmezí od 4,1 do 10,1 nm uvedené v tabulce 9 [15].

Tabulka 8: Fázové složení připraveného bifázového TiO_2 v alkalickém prostředí

Alkalická donorní látka	Obsah anatasu [%]	Obsah brookitu [%]
etanolamin	83	17
dietanolamin	79,0	21
trietanolamin	69	31
etylenglykol	62	38
etylendiamin	80	20
glycerol	52	48

Na základě analýzy měrného povrchu bylo zjištěno, že všechny připravené vzorky měly relativně velký měrný povrch, který se pohyboval od 192,7 – 227,1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Hodnoty měrného povrchu pro konkrétní vzorky jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9: Měrný povrch a velikost krystalitu bifázového TiO_2 připraveného v alkalickém prostředí

Alkalická donorní látka	Měrný povrch (z BET) [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Velikost krystalitu (z RTG) [nm]
etanolamin	222,7	10,1
dietanolamin	192,7	4,7
trietanolamin	192,8	6,1
etylenglykol	227,1	4,1
etylendiamin	198,8	4,9
glycerol	221,3	4,9

Termogravimetrická analýza připravených vzorků sloužila pro studium změn hmotnosti připravených produktů v závislosti na teplotě (viz tabulka 10). Analýza ukázala tyto trendy hmotnostního úbytku produktů v závislosti na teplotě:

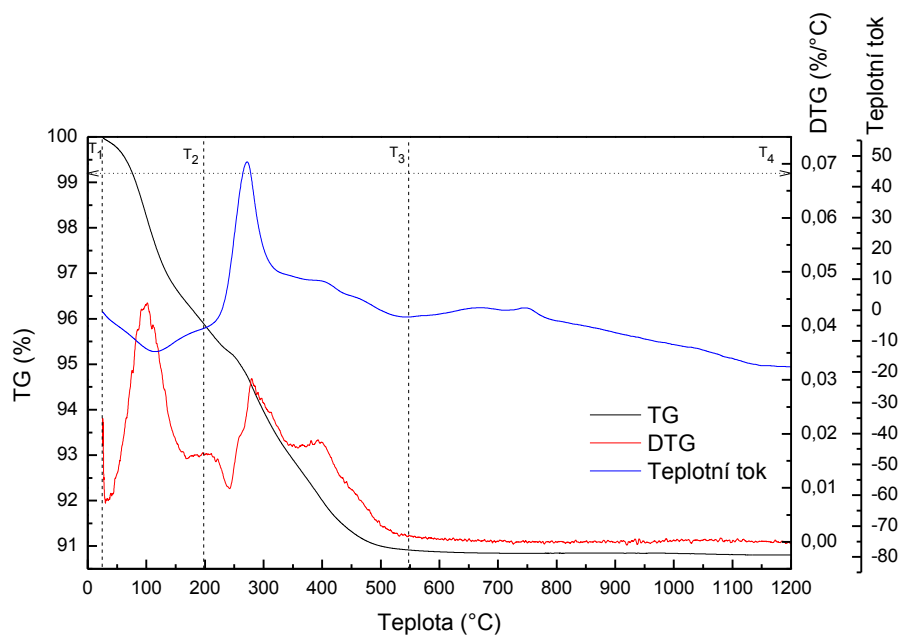
1. endotermní pík v oblasti kolem 150 °C odpovídající uvolňování fyzikálně vázané vody
2. dva až tři exotermní píky v oblasti 200-550 °C odpovídající uvolňování zbytků organických podílů (nezreagované alkoxy skupiny z TTIP a zbytky donorních látek)
3. dva exotermní píky v oblasti 550-1200 °C představující fázovou přeměnu z fáze anatas a brookit na stabilní fázi rutil [15].

Příklad TGA analýzy vzorku připraveného za přítomnosti alkalické donorní látky etanolamin je znázorněn na obrázku 25.

Tabulka 10: Vyhodnocení TGA analýzy bifázového TiO₂ připraveného v alkalickém prostředí

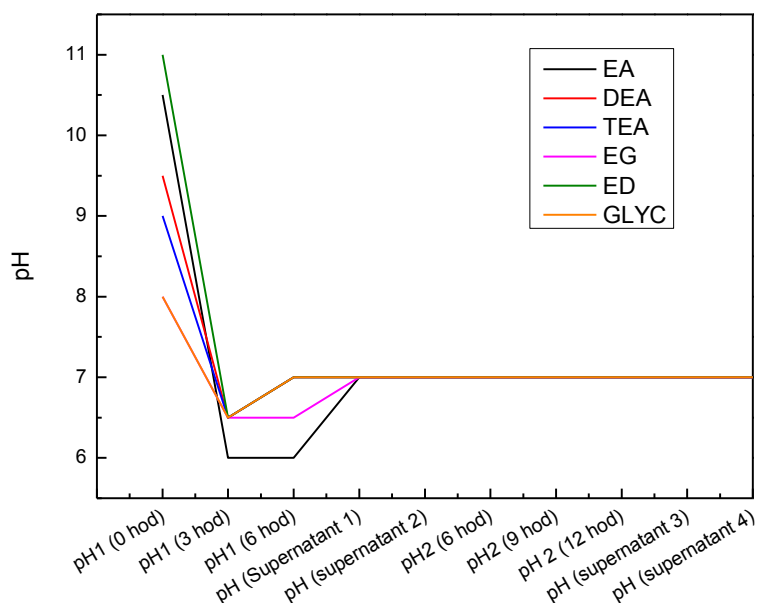
Donorní látka	Veličina	T ₁ -T ₂ [°C]	T ₂ -T ₃ [°C]	T ₃ -T ₄ [°C]	ΣΔm [%]	M [g/mol]	ΣΔm (T ₂ -T ₃) [g/100 g TiO ₂]	ΣΔn (T ₂ -T ₃) [mol/mol TiO ₂]
EA	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	-9,1	61,08	-5,5	-0,07
	Δm [%]	3,6	5,5	-				
	T _m [°C]	101	206/279/394	-				
	Endo/Exo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	109	271/399/456	663/749				
DEA	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	-8,0	105,14	-4,3	-0,03
	Δm [%]	3,7	4,3	0,3				
	T _m [°C]	95/184	275/386	640				
	Endo/Exo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	106	257/396	676/729				
TEA	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	-7,8	149,19	-4,4	-0,02
	Δm [%]	3,4	4,4	-				
	T _m [°C]	92	212/292/389	-				
	Endo/Exo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	105	265/398/475	725				
EG	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	-8,5	62,07	-4,4	-0,06
	Δm [%]	4,1	4,4	-				
	T _m [°C]	92	252	-				
	Endo/Exo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	109	272/348/417	646/721				
ED	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	-8,2	60,1	-4,1	-0,05
	Δm [%]	4,1	4,1	-				
	T _m [°C]	91	235/314	-				
	Endo/Exo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	107	230/278/349	756/826				
GLYC	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	-8,0	92,1	-4,2	-0,04
	Δm [%]	3,6	4,2	0,2				
	T _m [°C]	102	254/389	648				
	Endo/Exo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	114	257/385	666/728				

*(T_i-T_j - teplotní rozsah oblasti, Δm - hmotnostní úbytek, T_m - teplota píku (teplotní tok), T_q - teplota píku (DTG), ΣΔm (T₂-T₃) - suma hmotnostního úbytku v rozmezí teplot T₂-T₃ vztaženého na 100 g TiO₂, ΣΔn (T₂-T₃) - molární poměr hmotnostního úbytku a TiO₂ v rozmezí teplot T₂-T₃)



Obrázek 25: TGA analýza bifázového TiO_2 připraveného za přítomnosti etanolaminu

Jelikož molární poměr mezi látkami odstupujícími v rozmezí teplot T_2 - T_3 a TiO_2 (stanoveno z TGA) dosahuje u vzorků s donorními látkami etanolaminem, etylenglykolem, etylendiaminem a glycerolem vyšších hodnot než byl předpoklad dle podmínek syntézy (molární poměr 1:30), je pravděpodobné, že u těchto vzorků byly v rozmezí daných teplot odstraněny i zbytky nezreagovaných alkoxidových skupin. Vzorky s donorními látkami dietanolaminem a trietanolaminem měly tento poměr nižší a je možné, že v rozmezí teplot T_2 - T_3 odstupovala pouze donorní látka. Pravděpodobnějším důvodem bylo, že donorní látky DEA a TEA byly slaběji poutány k Ti, proto byla většina těchto skupin vymyta během promývacích kroků syntézy.

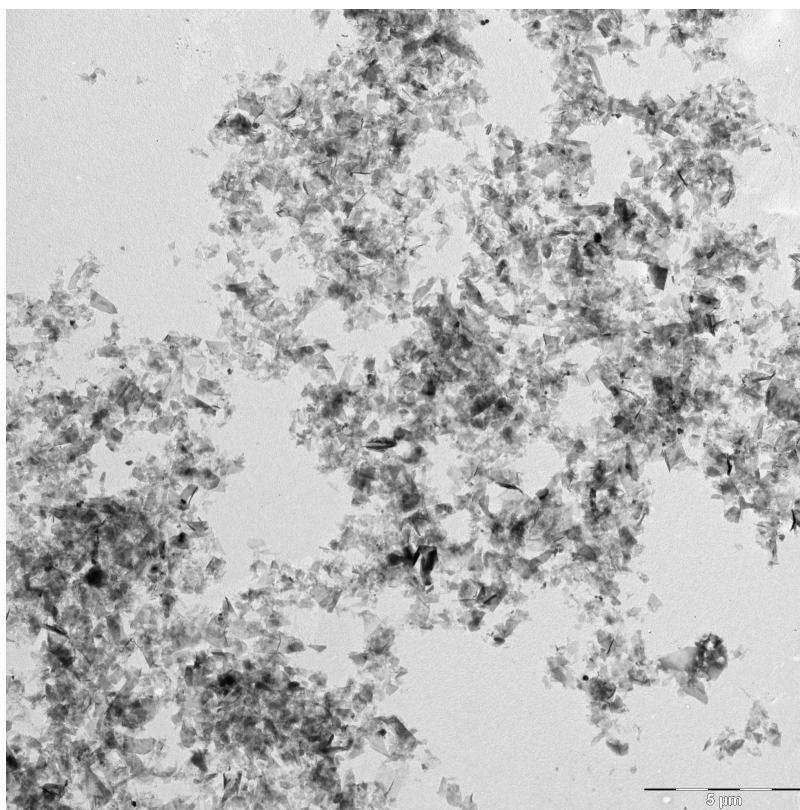


Obrázek 26: Změny pH v průběhu syntézy bifázového TiO_2 v přítomnosti alkalických donorních látek

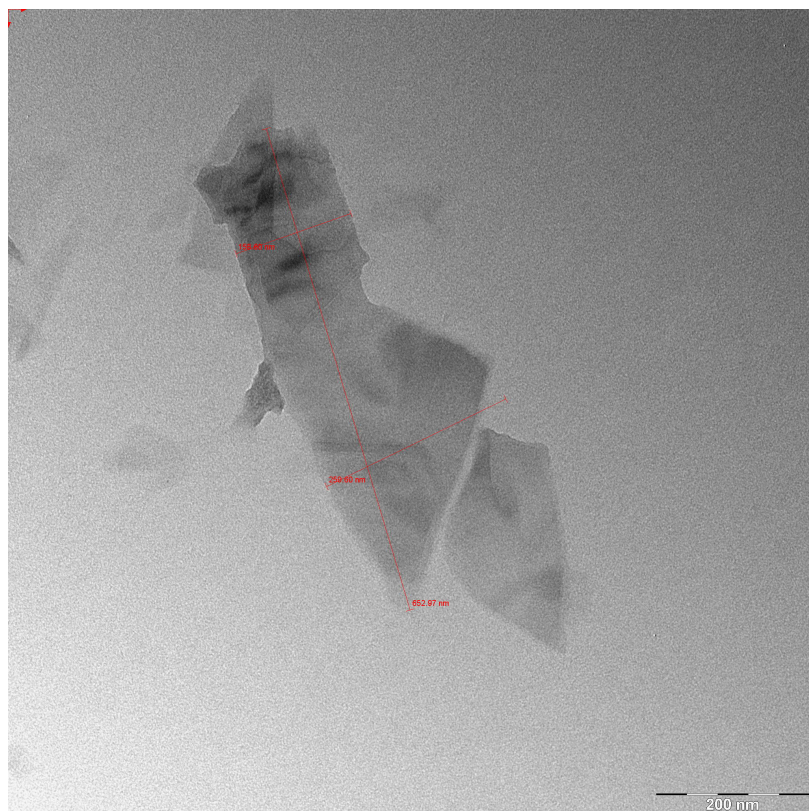
Na obrázku 26 jsou zobrazeny změny pH v průběhu syntézy. Všechny syntézy vykazovaly podobný průběh, kdy počáteční experimentální pH reakce uvedené v tabulce 7 pro jednotlivé donorní látky kleslo po přidání roztoku TTIP na hodnotu 6-7 a po prvním promytí bylo prostředí neutrální. To poukazuje na skutečnost, že v průběhu reakce byly vytvořeny protony, které následně neutralizovaly bazické skupiny.

4.2 Syntéza grafenu metodou mechanické exfoliace v kapalném prostředí

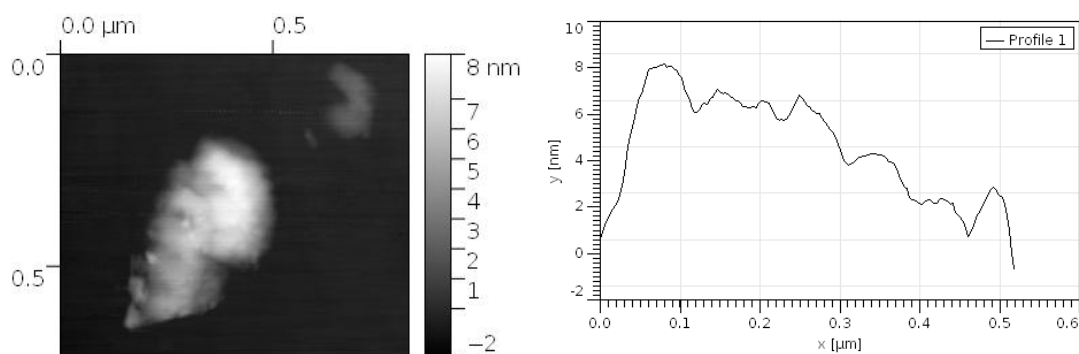
Metodou přímé exfoliace grafitu v kapalném prostředí (LPE) za využití laboratorního mixéru Silverson L5M-A byl připraven grafen v suspenzi cholátu sodného. Účel syntézy bylo získat grafenový zdroj, který neobsahuje strukturní defekty jako RGO po redukci z GO. Na obrázku 27 je patrný výskyt několikvrstevnatých vloček grafenu (FLG). Na obrázku 28 je vidět detail grafenové vločky o délce 653 nm, což odpovídá publikovaným výsledkům [45]. Ze snímku je dále patrné, že na větší vločce jsou ještě umístěny dvě menší vločky, které jsou přehnuty a mohou v některých místech vytvářet vrstvu navíc. Z uvedených výsledků je možné předpokládat, že se podařilo připravit homogenní suspenzi obsahující několikvrstevnatý grafen (FLG), tak jak bylo publikováno [45].



Obrázek 27: TEM snímek – grafen připravený metodou LPE

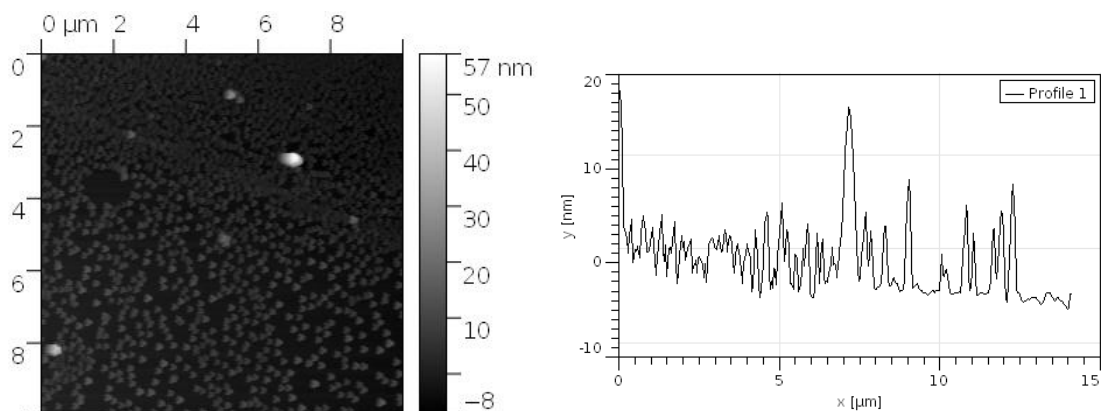


Obrázek 28: TEM snímek – detail grafenové vložky připravené metodou LPE



Obrázek 29: Snímek AFM - grafenová vložka připravená metodou LPE a výškový profil vzorku

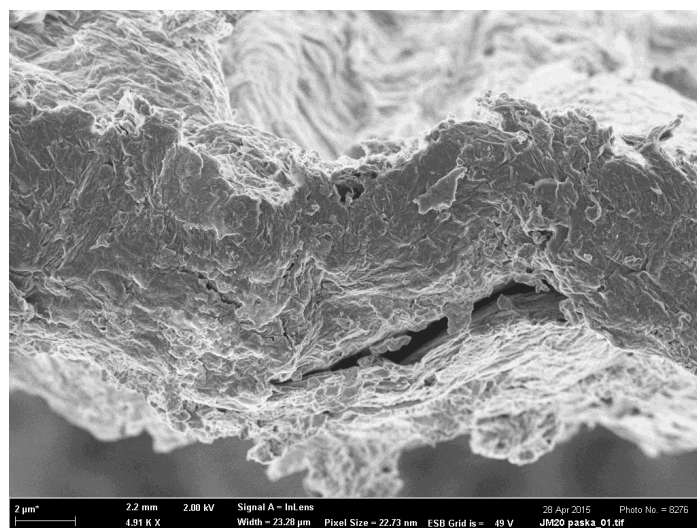
Mikrostruktura stanovená pomocí TEM byla potvrzena analýzou AFM. Ze snímku na obrázku 29 je patrný výškový profil grafenové vložky, který odpovídá 4-8 vrstevnaté vložce (grafenová vložka „obalená“ povrchově aktivní látkou (cholát sodný) má tloušťku přibližně 0,98 nm[48]). Na obrázku 30 je patrná homogenita připraveného vzorku, která potvrzuje výskyt 4-8 vrstevnatých grafenových vložek v suspenzi s minimálním obsahem mnohovrstevnatých vložek. Tato suspenze byla dále použita pro syntézu grafenem modifikovaných nanočástic TiO_2 .



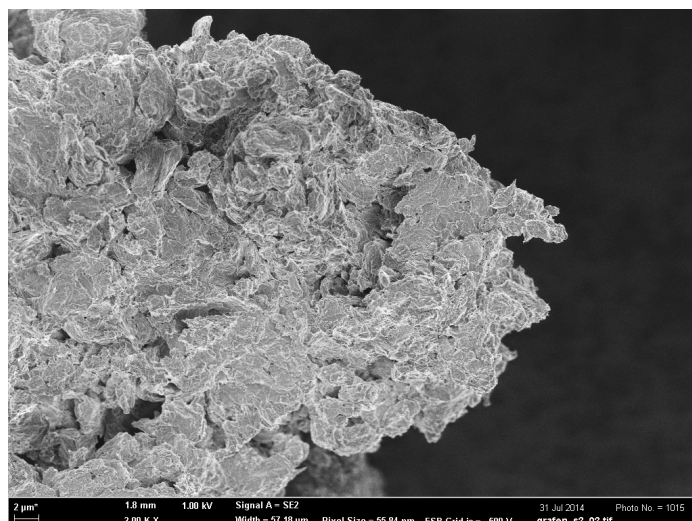
Obrázek 30: Snímek AFM - celkový profil grafenového vzorku připraveného metodou LPE a výškový profil vzorku

4.3 Syntéza grafen oxidu

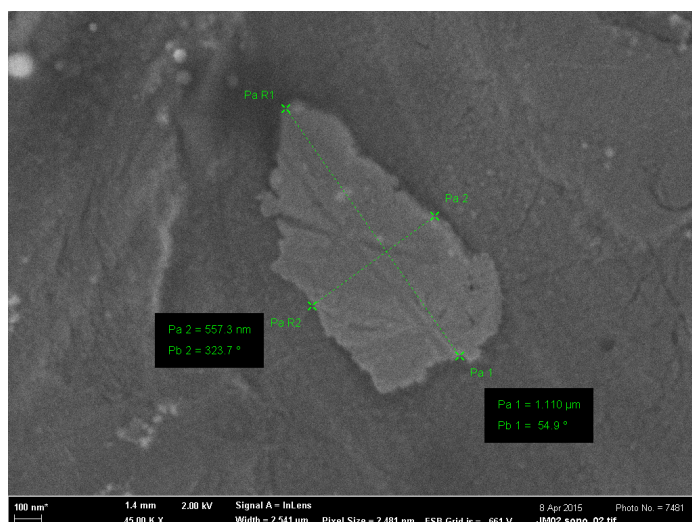
GO byl připraven vylepšenou Hummersovou metodou (dále označováno jako GOh+) a metodou dle Marcana a kol. [54] (dále označováno jako GOm). Oba připravené práškové produkty grafit oxidu byly podrobeny exfoliaci ve vodném prostředí pomocí ultrazvuku. Syntéza měla za účel připravit prekurzor pro následnou redukci na RGO v průběhu hydrotermální syntézy. Experiment sloužil pro zhodnocení vlivu různých druhů přípravy grafenu resp. GO na aktivitu fotokatalyzátoru. Na obrázku 31 a 32 je vidět vzorek před exfoliací v ultrazvuku, kde je zřetelná nevrstevná struktura grafit oxidu. Na obrázcích 33 a 34 je vidět exfoliovaná struktura GO vrstev, které byly získány po 30 min exfoliaci grafit oxidu. Obrázek 35 představuje typickou strukturu GO obsahující tzv. „wrinkles“ – vrásky, které jsou určitým druhem defektu GO připraveného touto metodou (dochází zde k částečnému překryvu jednotlivých vrstev mezi sebou) [3].



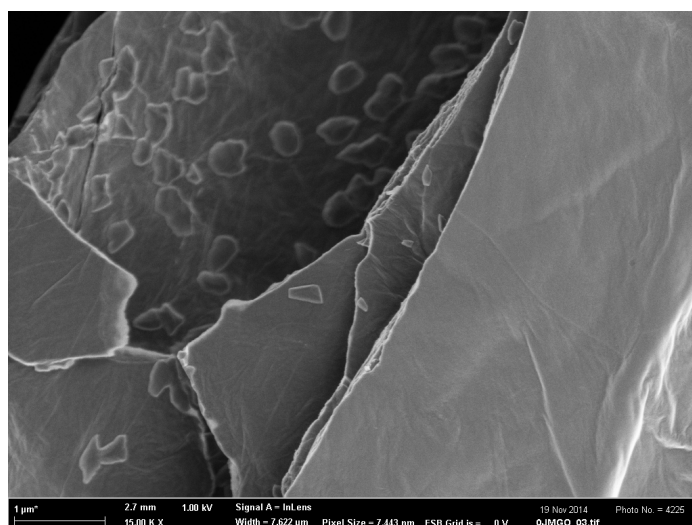
Obrázek 31: Snímek SEM – půdorys vzorku (grafit oxid) připraveného metodou GOh+ před exfoliací



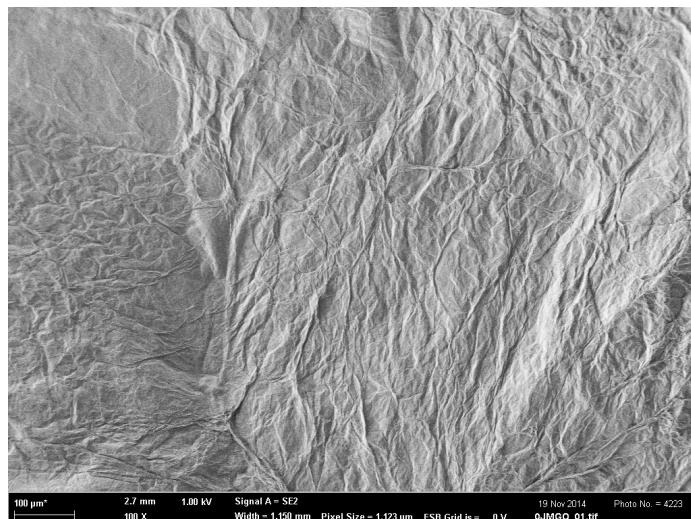
Obrázek 32: Snímek SEM – vzorek (grafit oxid) připravený metodou GOM před exfoliací



Obrázek 33: Snímek SEM – vločka GO připraveného metodou GOH+ po exfoliaci



Obrázek 34: Snímek SEM – vrstevnatá struktura GO připraveného metodou GOM po exfoliaci



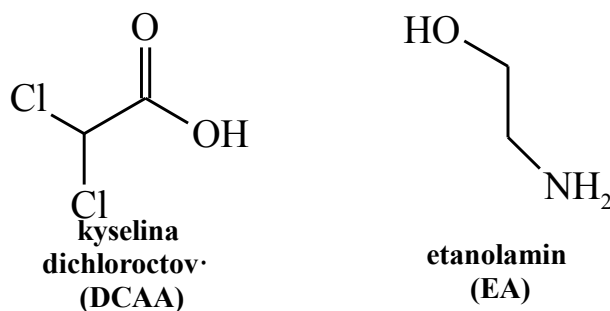
Obrázek 35: Snímek SEM – vzorek připravený metodou GOH+ s defektem ve tvaru „wrinkles“ (vrásky) [56]

4.4 Syntéza bifázového oxidu titaničitého modifikovaného grafenem/grafen oxidem

Byly připraveny bifázové nanočástice oxidu titaničitého modifikované grafenem nebo GO. Použitá donorní látka, zastoupení grafenu nebo GO ve vzorku a počáteční pH reakce jsou uvedeny v tabulce 11. Experiment měl za cíl zjištění vlivu různých podmínek přípravy grafenem nebo GO modifikovaného bifázového TiO_2 na jeho výsledné vlastnosti. Jako referenční donorní látka pro syntézu bifázových nanočástic byla vybrána kyselina dichloroctová, v jejíž přítomnosti dle dřívějších experimentů vznikl bifázový TiO_2 s nejvyšší aktivitou [78]. Pro oblast alkalickou byl zvolen jako donorní látka etanolamin. GO byl v průběhu hydrotermální syntézy zredukován na RGO. To bylo indikováno změnou barvy z původně nahnědlé na našedlou po přibližně 3 hodinách od počátku reakce. Strukturní vzorce donorních látek použitých pro syntézu jsou zobrazeny na obrázku 36.

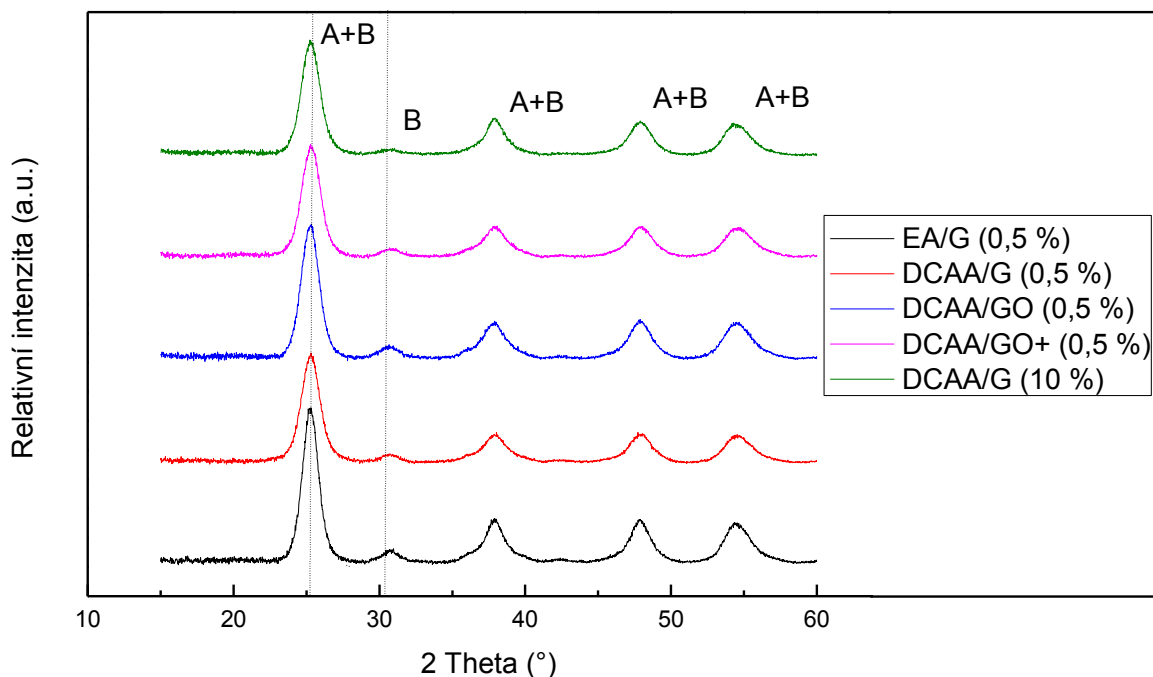
Tabulka 11: pH teoretické a pH experimentální roztoků použitých pro syntézu bifázového TiO_2 modifikovaného grafenem/GO

Použitá donorní látka	grafen/ GO	$w_{\text{G,GO/TiO}_2}$ [%]	pH teoretické	pH experimentální
etanolamin	G (LPE)	0,5	10,50	10,50
kyselina dichloroctová	G (LPE)	0,5	2,00	3,00
kyselina dichloroctová	GOM	0,5	2,00	2,50
kyselina dichloroctová	GOH+	0,5	2,00	2,50
kyselina dichloroctová	G (LPE)	10	2,00	7,00



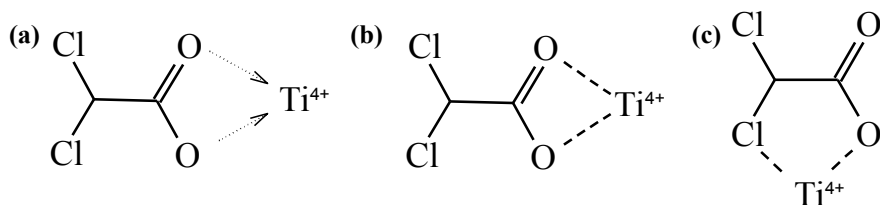
Obrázek 36: Strukturní vzorce použitých donorních látek pro syntézu grafenem/GO modifikovaného bifázového TiO₂

Všechny připravené nanočástice opět obsahovaly dvě fáze oxidu titaničitého a to anatas a brookit, což bylo potvrzeno výsledkem RTG analýzy na obrázku 37, kdy difrakce v oblasti 25,81 θ (A+B) je společná pro anatas a brookit. Přítomnost brookitu je poté potvrzena výskytem difrakce v oblasti 30,81 θ (A) [15, 36].



Obrázek 37: RTG difraktogram bifázového TiO₂ modifikovaného grafenem/GO v přítomnosti různých donorních látek (A-anatas, B-brookit)

Obsah jednotlivých fází je uveden v tabulce 12. Procentuální zastoupení jednotlivých fází je stejně jako v alkalické oblasti závislé především na typu a struktuře chelátových činidel podporujících bifázovou nukleaci anatasu a brookitu. Mechanismus je obdobný jako při syntéze v alkalickém prostředí, kdy použité donorní látky v molekule obsahují alespoň dvě donorní centra (atomy), která se mohou vázat bidentátní koordinací k titanovému atomu (viz obrázek 38) [41]. U kyseliny dichlorooctové (dále jen DCAA) jako donorní látky je možnost vázat se na atom titanu přes atomy kyslíku nebo přes atom chloru a přes atom kyslíku v karboxylové skupině.



Obrázek 38: (a) Komplexace donorní látky DCAA na atom titanu, (b) komplex vytvořený přes kyslíkové atomy karboxylové skupiny, (c) komplex vytvořený přes atom chloru a kyslíku [78]

Nemodifikovaný bifázový TiO_2 připravený v přítomnosti DCAA obsahoval 37 % brookitu [78]. Obsah brookitu ve vzorcích modifikovaných grafenem nebo GO se pohybuje v rozmezí 8-62 % z čehož lze usuzovat, že grafen svoji přítomností může mít vliv na fázové složení vzorku. Zejména tedy u vzorků modifikovaných GO je toto patrné, protože se tyto vzorky výrazně liší od předpokládaného 37% obsahu brookitu, který byl typický pro nemodifikovaný vzorek. Obsah brookitu ve vzorku syntetizovaného v přítomnosti etanolaminu je 19 %, což odpovídá přibližně fázovému složení nemodifikovaného TiO_2 připraveného v přítomnosti této donorní látky (18 %). Toto společně s modifikovanými vzorky grafenem připravenými v přítomnosti DCAA poukazuje opět na to, že pravděpodobně především GO ovlivňuje fázové složení vzorku. Nejvyšší zastoupení brookitu obsahuje vzorek modifikovaný GOM (62 %), nejnižší poté vzorek modifikovaný GOH⁺ (8 %). Široké difrakce pro anatas a brookit dále ukazují, že připravené vzorky jsou tvořeny nanočásticemi, což dokazuje i velikost krystalitu pohybující se v rozmezí 3,3-10,5 nm [15].

Tabulka 12: Fázové složení bifázového TiO_2 modifikovaného grafenem/GO

Použitá donorní látka/ modifikace	Obsah anatasu [%]	Obsah brookitu [%]
EA/G (0,5 %)	81	19
DCAA/G (0,5 %)	57	43
DCAA/GO (0,5 %)	38	62
DCAA/GO ⁺ (0,5 %)	92	8
DCAA/G (10 %)	64	35

Na základě analýzy měrného povrchu bylo určeno, že téměř všechny připravené soustavy měly relativně velký měrný povrch, který se pohyboval od 206 – 221 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (viz tabulka 13). Výjimku tvořil vzorek modifikovaný 10 hm. % grafenu připraveného metodou LPE. Tento vzorek měl měrný povrch pouze 167 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabulka 13: Měrný povrch a velikost krystalitu bifázového TiO_2 modifikovaného grafenem/GO

Použitá donorní látka/ modifikace	Měrný povrch (z BET) [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Velikost krystalitu (z RTG) [nm]
EA/G (0,5%)	220,8	4,7
DCAA/G (0,5%)	206,0	4,0
DCAA/GO (0,5%)	206,2	10,5
DCAA/GO ⁺ (0,5%)	216,4	3,3
DCAA/G (10%)	167,0	4,9

Termogravimetrická analýza připravených vzorků ukázala tyto trendy hmotnostního úbytku produktů v závislosti na teplotě (viz tabulka 14):

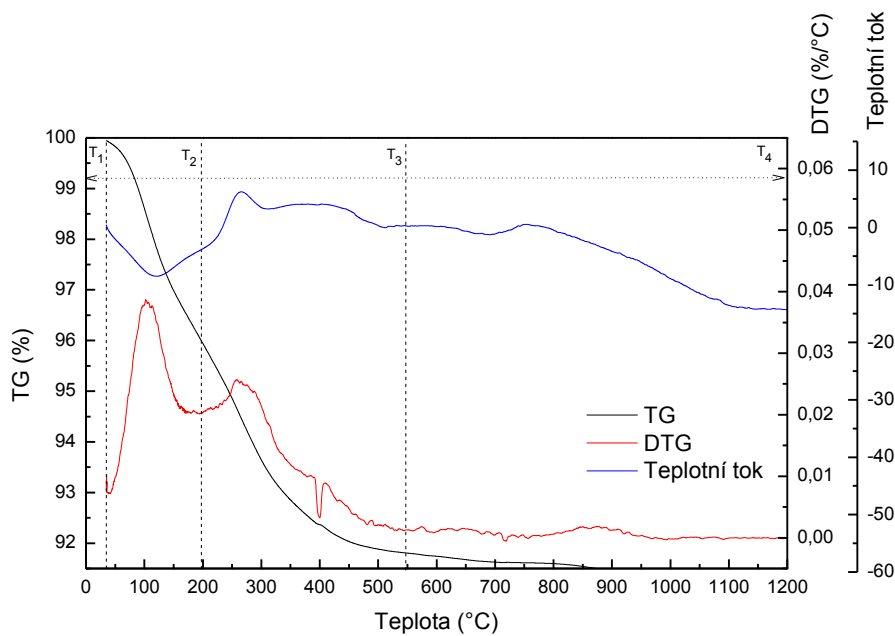
1. endotermní pík v oblasti kolem 150 °C odpovídající uvolňování fyzikálně vázané vody
2. dva až tři exotermní píky v oblasti 200-550 °C odpovídající uvolňování zbytků organických podílů (nezreagované alkoxy skupiny z TTIP a zbytky donoru) a také grafenu nebo GO, což bylo signalizováno obecně vyššími hmotnostními úbytky než při syntéze nemodifikovaných soustav
3. dva exotermní píky v oblasti 550-1200 °C představující fázovou přeměnu z fáze anatas a brookit na stabilní fázi rutil [15].

Příklad TGA analýzy vzorku připraveného za přítomnosti alkalické donorní látky etanolamin je znázorněn na obrázku 39.

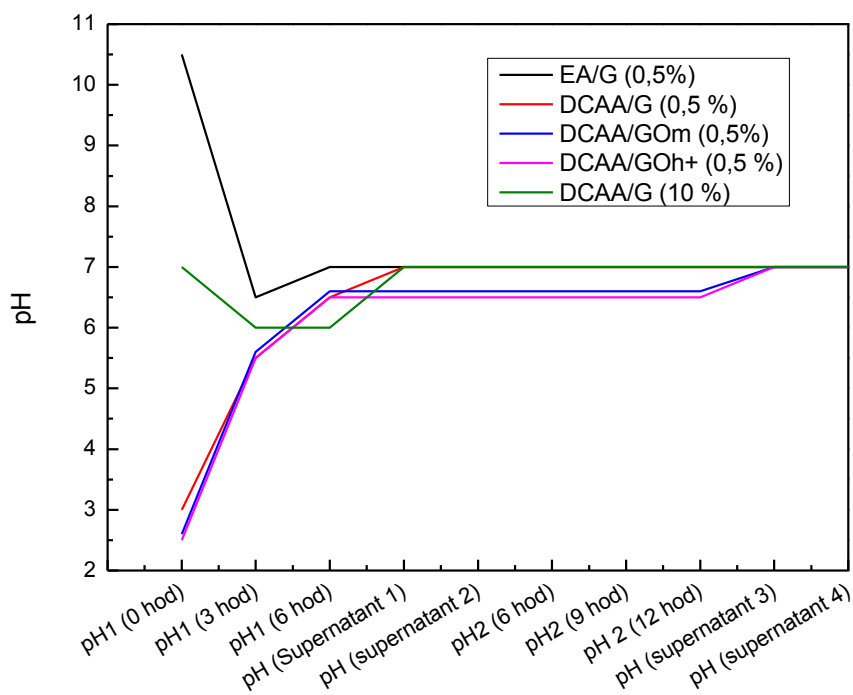
Tabulka 14: Vyhodnocení TGA analýzy bifázového TiO₂ modifikovaného grafenem nebo GO

Donorní látka/modifikace	Veličina	T1-T2 [°C]	T2-T3 [°C]	T3-T4 [°C]	$\Sigma\Delta m$ [%]	M [g/mol]	$\Sigma\Delta m$ (T2-T3) [g/100 g TiO ₂]	$\Sigma\Delta n$ (T2-T3) [mol/mol TiO ₂]
EA/ G (0,5 %)	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	-11,2	61,08	-5,3	-0,07
	Δm [%]	5,5	5,3	0,4				
	T _m [°C]	99	252/287/ 403	-				
	Exo/Endo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	117	257/402	733				
DCAA/ G (0,5 %)	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	-8,5	128,94	-4,5	-0,03
	Δm [%]	3,6	4,5	0,4				
	T _m [°C]	103	259/409	644/847				
	Exo/Endo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	119	264/410	604/756				
DCAA/ GOm (0,5 %)	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	-8,9	128,94	-4,4	-0,03
	Δm [%]	4,5	4,4	-				
	T _m [°C]	93	202/271/ 301/392	-				
	Exo/Endo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	113	258/388/ 475	687/776				
DCAA/ GOh+ (0,5 %)	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	11,2	128,94	-6,2	-0,04
	Δm [%]	4,4	6,2	0,6				
	T _m [°C]	101	272	614				
	Exo/Endo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	123	259/408	785				
DCAA/ G (10 %)	T _i -T _j [°C]	35-200	200-550	550-1200	15,8	128,94	-11,0	-0,07
	Δm [%]	3,6	11	1,2				
	T _m [°C]	94	211/294/ 435	728				
	Exo/Endo	Endo	Exo	Exo				
	T _q [°C]	113	321/439	757				

Dle výsledků TGA analýzy z tabulky 14 je možné usuzovat na podobný průběh závislosti hmotnostního úbytku na teplotě, jako tomu bylo u vzorků připravených v přítomnosti alkalických donorních látek. Oblast T_2 - T_3 opět byla charakteristická odstoupením organických podílů. Navýšení hmotnostního úbytku způsobil v grafen nebo GO běžně odstupující v oblasti kolem 400 °C, jak bylo publikováno [79]. Další navýšení bylo pravděpodobně způsobeno vyšším podílem fyzikálně vázané H_2O .



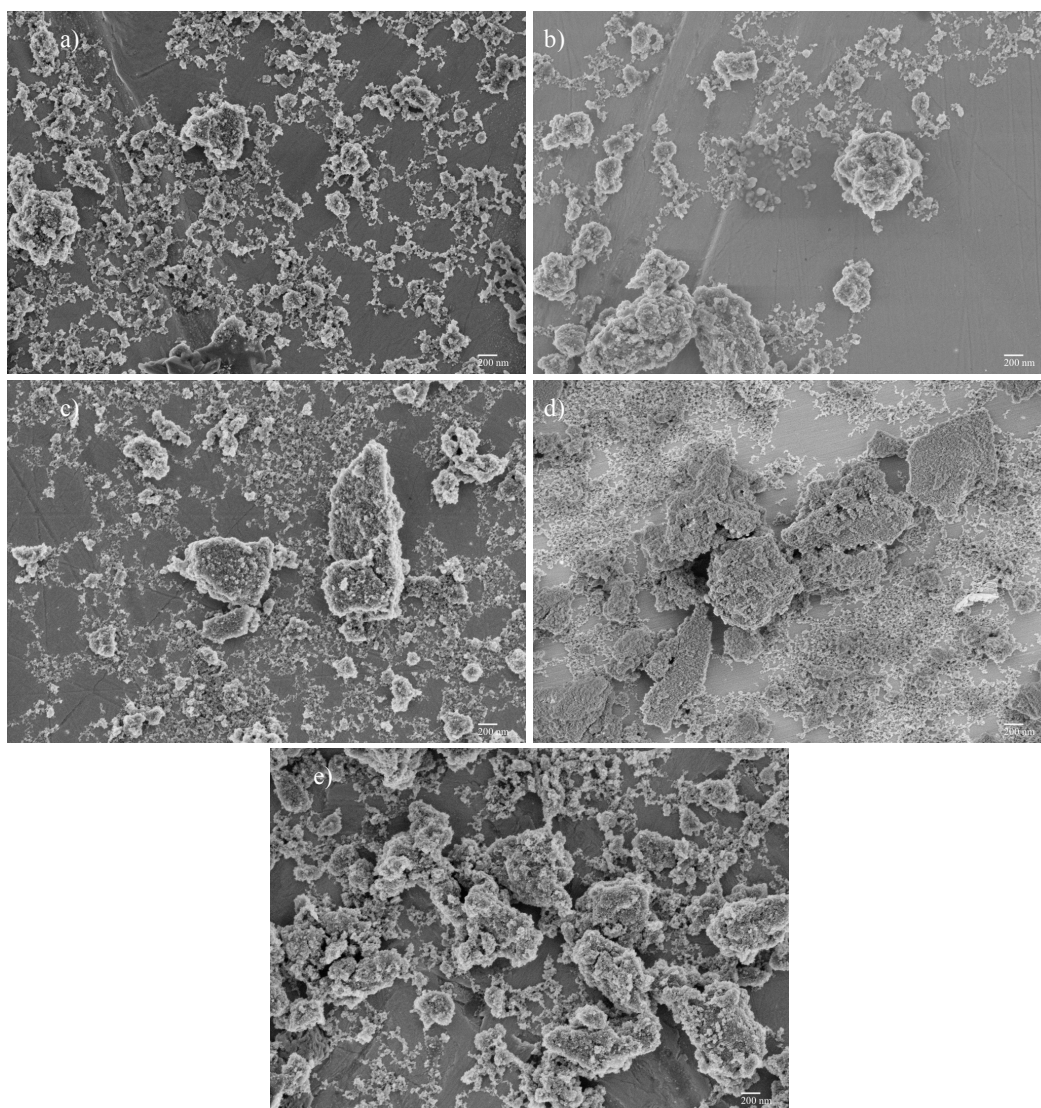
Obrázek 39: TGA analýza bifázového TiO_2 modifikovaného Grafenem (0,5 hm. %) připraveného v přítomnosti kyseliny dichloroctové



Obrázek 40: Změny pH v průběhu syntézy bifázového TiO_2 modifikovaného grafenem/GO

Na obrázku 40 je možné vidět změny pH v průběhu syntézy grafenem nebo GO modifikovaného bifázového TiO_2 . Předpokládaný vývoj změny pH byl potvrzen výše uvedenými experimentálními daty, kdy proběhla postupná neutralizace kyselých/alkalických donorních látek podobně jako tomu bylo u syntézy bifázového TiO_2 v alkalické oblasti.

Snímky morfologie nanočástic vytvořených modifikací TiO_2 grafenem nebo GO byly získány metodou SEM (obrázek 41). Mezi vzorky se nachází drobné odlišnosti dle použitého typu a množství modifikátoru. Ze snímků je patrné pokrytí grafenových vrstev nanočásticemi TiO_2 . Přítomnost žádaných prvků (C, O, Ti) bylo potvrzeno orientační EDS analýzou. Jelikož morfologii připravených vzorků dle snímků SEM je možné považovat za srovnatelnou, je možné předpokládat přítomnost všech zmíněných prvků ve všech připravených vzorcích.



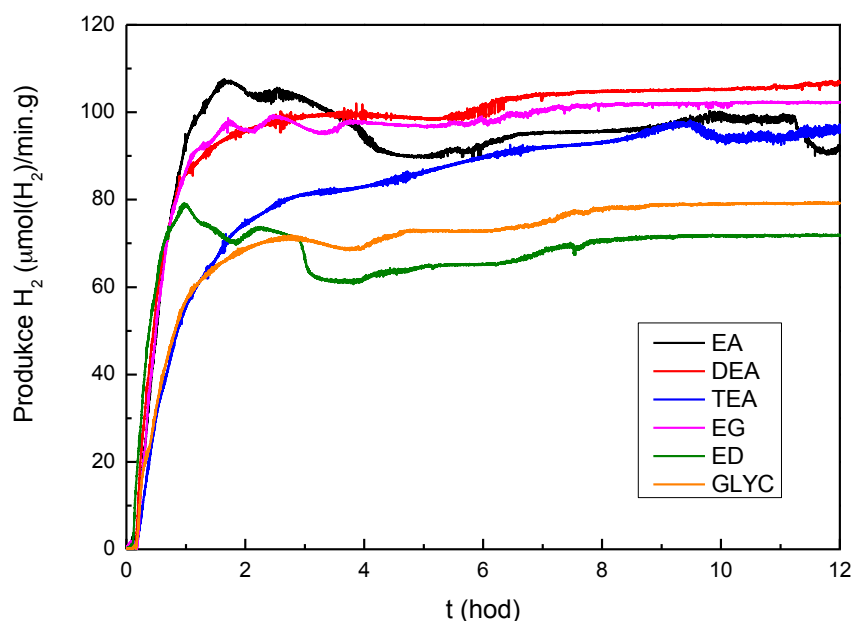
Obrázek 41: Snímky SEM - bifázové nanočástice TiO_2 :

- (a) připravené v přítomnosti EA modifikované 0,5 hm. % grafenu připraveného metodou LPE**
- (b) připravené v přítomnosti DCAA modifikované 0,5 hm. % grafenu připraveného metodou LPE**
- (c) připravené v přítomnosti DCAA modifikované 0,5 hm. % GOM**
- (d) připravené v přítomnosti DCAA modifikované 0,5 hm. % GOh+**
- (e) připravené v přítomnosti DCAA modifikované 10 hm. % grafenu připraveného metodou LPE**

4.5 Studium fotokatalytické aktivity

4.5.1 Fotokatalytická aktivita bifázového oxidu titaničitého připraveného v přítomnosti alkalických donorních látek

Fotokatalytická aktivita oxidu titaničitého připraveného v přítomnosti alkalických donorních látek je zobrazena na obrázku 42. Výsledky naznačují, že vzorky, v jejichž struktuře se nenachází kyslíkový atom (etylendiamin) vykazují nižší fotoaktivitu v porovnání s nanočásticemi připravenými v přítomnosti chelátové donorní látky kyslíkový atom obsahující.



Obrázek 42: Fotokatalytická aktivita bifázového TiO₂ připraveného v přítomnosti alkalických donorních látek

Srovnání fotoaktivity, obsahu brookitu a měrného povrchu je možné vidět v tabulce 15. Výsledky jsou seřazeny sestupně dle maximální rychlosti produkce H₂ jednotlivých fotokatalyzátorů. Z výsledků je patrné, že nejvyšší aktivitu vykazují vzorky s obsahem brookitu v rozmezí 17-21 %, což neodpovídá obsahu brookitu ve vzorcích nejvíce aktivních bifázových TiO₂ připravených v přítomnosti kyselých donorních látek (zde se obsah brookitu pohyboval v rozmezí 35-39 %) [15]. Rozdíl pravděpodobně poukazuje na to, že obsah brookitu není určujícím prvkem pro fotokatalytickou aktivitu bifázových soustav anatas-brookit a je pravděpodobné, že aktivita je ovlivněna ještě dalším faktorem. Bylo publikováno, že rozdíl aktivit může být způsoben různým obsahem povrchových facet (krystalických rovin) [80]. Zajímavým výsledkem je také to, že syntéza v přítomnosti donorní látky etylendiaminu s obsahem brookitu v neaktivnějším rozmezí pro alkalickou oblast (19,6 %) poskytla produkt s nejnižší fotoaktivitou. To potvrzuje, že obsah brookitu nebude pravděpodobně určujícím faktorem ovlivňující fotoaktivitu. Tímto faktorem může být správný poměr mezi energeticky méně aktivními {101} a energeticky více aktivními facetami {001}, které jsou formovány při kooperativním komplexotvorném chování donorních skupin obsahující kyslíkové a dusíkové atomy [80].

Ze získaných výsledků je dále patrné, že syntéza bifázového TiO₂ se pravděpodobně řídí jiným mechanismem růstu krystalů, který je pravděpodobně závislý na přítomnosti různých elektronegativních atomů. Ovlivnění obsahu brookitové fáze více elektronegativním atomem je vidět z výsledků v tabulce 15, kdy glycerol s nejvyšším poměrem O/N atomů ve své struktuře obsahuje nejvíce brookitu. To je pravděpodobně dáno větším přenosem parciálního náboje na kation titanu, čímž dochází k větší stabilitě vzniklého komplexu podporující brookitový růst.

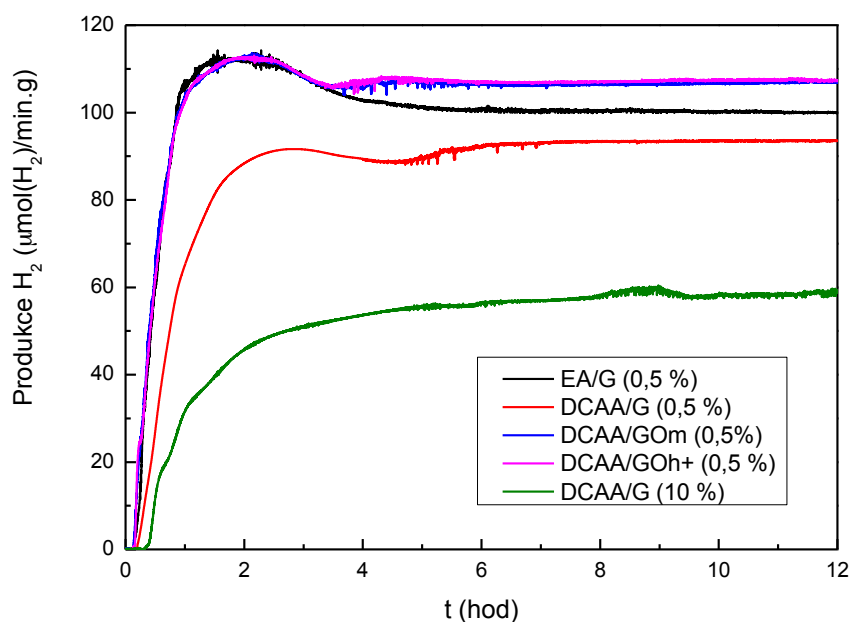
Závislost fotoaktivity na velikosti měrného povrchu nebyla potvrzena. Výsledek odpovídá stejnému zjištění publikovanému pro oblast kyselých donorních látek [15].

Tabulka 15: Bifázový TiO₂ připravený v přítomnosti alkalických donorních látek, seřazeno dle maximální rychlosti produkce H₂ (srovnání s obsahem brookitu a měrným povrchem)

Alkalická donorní látka	Obsah brookitu [%]	Měrný povrch (z BET) [m ² .g ⁻¹]	Max. rychl. produkce H ₂ [μmol/min.g]	Prům. rychl. produkce H ₂ [μmol/min.g]	Celkové množství H ₂ [mmol/10h.g]
etanolamin	17,5	222,7	107,51	92,63	55,14
dietanolamin	21,0	192,7	107,21	97,02	57,17
etylenglykol	38,0	227,1	102,44	94,67	55,91
trietanolamin	31,4	192,8	98,16	82,49	48,04
glycerol	48,0	221,3	79,39	70,31	41,14
etylendiamin	19,6	198,8	79,26	67,36	39,89

4.5.2 Fotokatalytická aktivita bifázového oxidu titaničitého modifikovaného grafenem/grafen oxidem

Fotokatalytická aktivita oxidu titaničitého modifikovaného grafenem nebo GO je zobrazena na obrázku 43. Srovnání fotoaktivity, obsahu brookitu a měrného povrchu vzorků je uvedeno v tabulce 16.



Obrázek 43: Fotokatalytická aktivita bifázového TiO₂ modifikovaného grafenem nebo GO

Nejvyšší rychlosti produkce H_2 bylo dosaženo modifikací bifázového TiO_2 v alkalickém prostředí, kdy byl použit etanolamin jako alkalická donorní látka. Modifikace byla provedena grafenem připraveným metodou LPE, množství grafenu bylo $w_{G/TiO_2} = 0,5 \%$. To je oproti předpokladu, kdy by potenciálně nejvíce aktivní měla být modifikace bifázového TiO_2 připraveného v přítomnosti DCAA s ohledem na aktivitu nemodifikovaných vzorků. V kyselé oblasti vykazoval nejvyšší aktivitu vzorek syntetizovaný v přítomnosti DCAA modifikovaný GOm ($w_{GOM/TiO_2} = 0,5 \%$). Z výsledku je dále patrné, že modifikace grafenem připraveným metodou LPE při hmotnostní poměru $w_{G/TiO_2} = 10 \%$ snižuje fotoaktivitu produktu přibližně o třetinu. Dochází tak pravděpodobně k agregaci jednotlivých grafenových vrstev, což má za důsledek odstínění povrchu fotokatalyzátoru [81]. Z výsledků je dále možné usuzovat, že vliv na výslednou hodnotu fotoaktivity má i rozdílné pH, jelikož všechny vzorky připravené v kyselém prostředí vykazovaly nižší aktivitu než byla aktivita vzorku nemodifikovaného. Oproti tomu vzorek v alkalickém prostředí vykazoval aktivitu vyšší než soustava nemodifikovaná. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že kyselé prostředí mohlo přispět k destabilizaci suspenze grafenu a GO a tím podporovat reagregaci jednotlivých vrstev snižující fotoaktivitu [82].

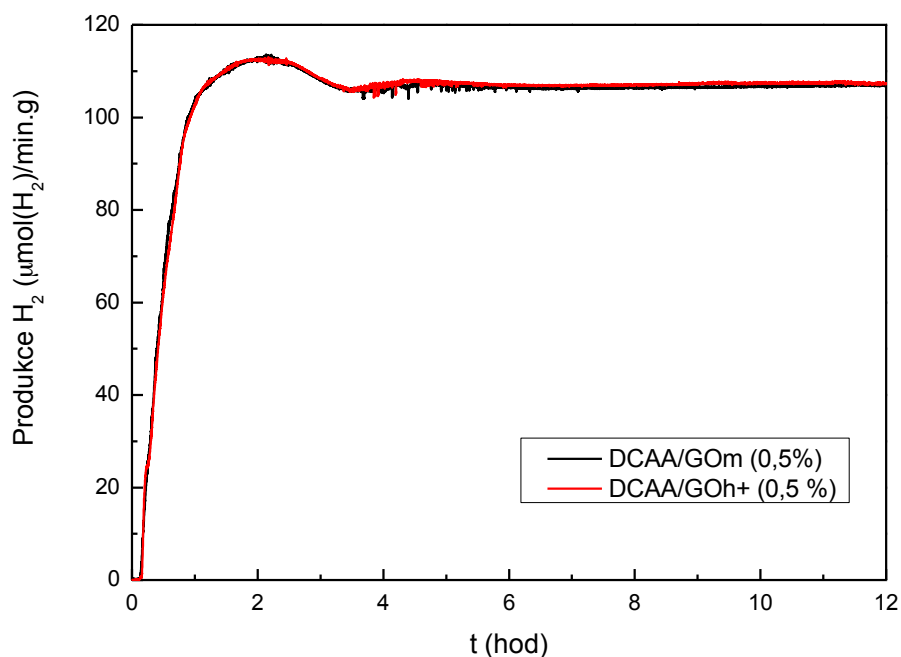
Tabulka 16: Bifázový TiO_2 modifikovaný grafenem nebo GO připravené v přítomnosti různých donorních látek, seřazeno dle maximální rychlosti produkce H_2 (srovnání s obsahem brookitu a měrným povrchem)

Donorní látka/ modifikace	Obsah brookitu [%]	Měrný povrch (z BET) [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Max. rychl. produkce H_2 [$\mu mol/min \cdot g$]	Prům. rychl. produkce H_2 [$\mu mol/min \cdot g$]	Celkové množství H_2 [mmol/10h.g]
EA/G (0,5 %)	19,0	220,8	114,25	98,83	59,15
DCAA/GOm (0,5 %)	62,0	206,15	113,66	103,04	61,38
DCAA/GOh+ (0,5 %)	8,0	216,4	112,67	103,12	61,57
DCAA/G (0,5 %)	43,0	205,95	93,78	85,74	50,52
DCAA/G (10 %)	35,7	167	60,45	50,90	29,65

Obrázek 44 a tabulka 17 ukazují, že metoda přípravy GO nejspíše neovlivňuje fotoaktivitu TiO_2 nanočástic. Rozdílná metoda přípravy GO ale ovlivňuje fázové složení vzorku. To bude pravděpodobně způsobeno různou mírou výskytu kyslíkových funkčních skupin na GO [77], kdy GOm by měl obsahovat přibližně o 10 % více kyslíkových funkčních skupin (především karboxylových) a měl by mít více pravidelnou strukturu než GOh+. To by mohlo podporovat růst brookitové fáze [54].

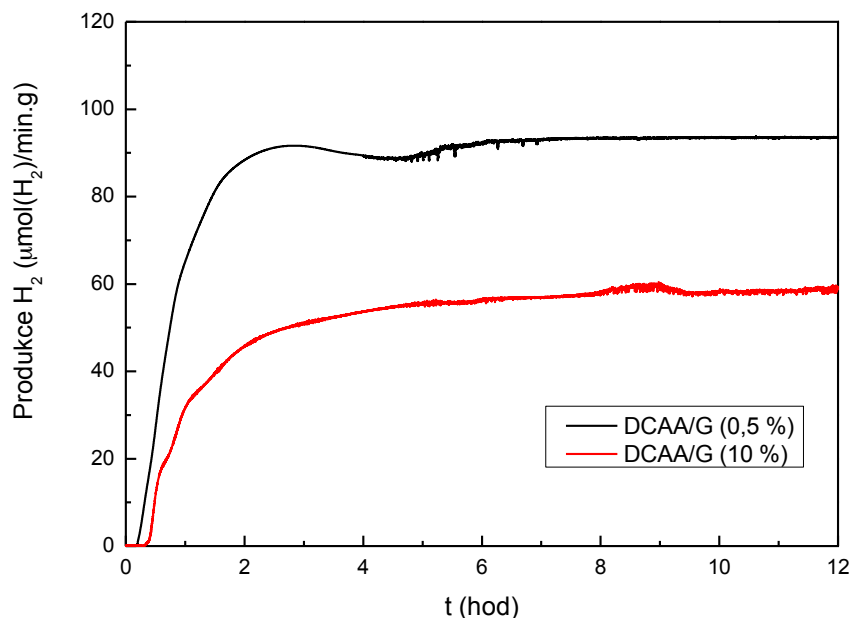
Tabulka 17: Bifázový TiO_2 modifikovaný různým druhem GO syntetizovaný v přítomnosti DCAA

Donorní látka/ modifikace	Obsah brookitu [%]	Měrný povrch (z BET) [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Max. rychl. produkce H_2 [$\mu mol/min \cdot g$]	Prům. rychl. produkce H_2 [$\mu mol/min \cdot g$]	Celkové množství H_2 [mmol/10h.g]
DCAA/GOm (0,5 %)	62,0	206,15	113,66	103,04	61,38
DCAA/GOh+ (0,5 %)	8,0	216,4	112,67	103,12	61,57



Obrázek 44: Fotokatalytická aktivita bifázového TiO₂ modifikovaného různým druhem GO syntetizovaného v přítomnosti DCAA

Na obrázku 45 je vidět srovnání modifikovaného TiO₂ grafenem připraveným metodou LPE s různým obsahem grafenu ve vzorku, konkrétně $w_{G/TiO_2} = 0,5 \%$ a 10% .



Obrázek 45: Modifikace různým množstvím grafenu připraveného metodou LPE

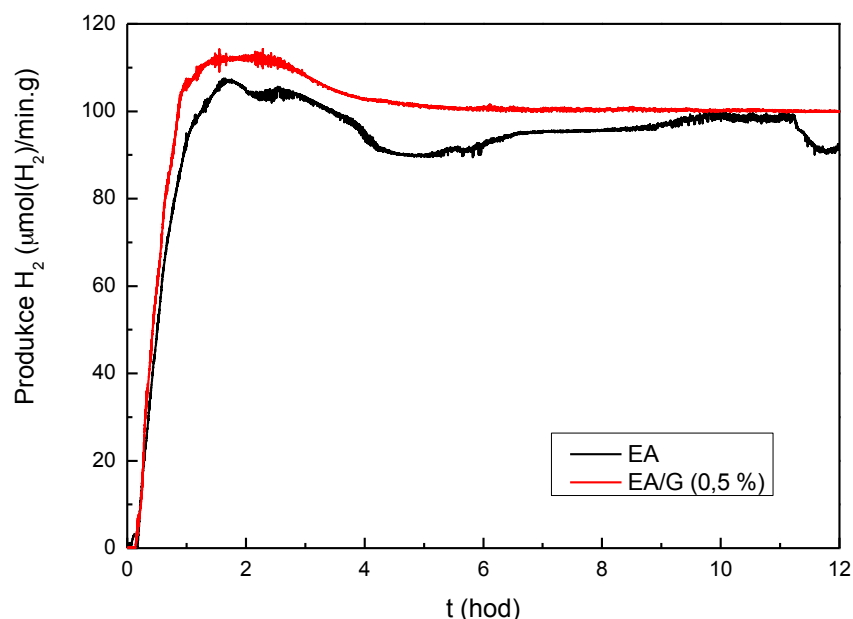
Z výsledku je patrné, jak již bylo uvedeno výše, že aktivita nanočástice TiO₂ modifikovaných grafenem o hmotnostním poměru $w_{G/TiO_2} = 10 \%$ je výrazně nižší než aktivita soustavy modifikované $0,5 \text{ hm. } \%$. Je tedy pravděpodobné, že se při modifikaci $10 \text{ hm. } \%$ projevil

tzv. „shielding effect“, který naopak aktivitu fotokatalyzátoru snižuje [82]. Pro potvrzení tohoto předpokladu jsou plánovány další experimenty s 1, 2 a 5 hm. % grafenu jako modifikátoru pro zjištění závislosti hmotnostního zastoupení grafenu na aktivitě bifázového fotokatalyzátoru [69]. Tabulka 18 podává srovnání brookitového obsahu a fotokatalytických vlastností vzorků modifikovaných různým množstvím grafenu připraveného metodou LPE. Z výsledku je zřejmé, že i přesto že se obsah brookitu pohybuje v oblasti považované za nejvíce aktivní v kyselé oblasti (přibližně 37 %), aktivita vzorku je nižší než pro nemodifikovaný bifázový TiO_2 . To je potvrzením předpokladu, že obsah brookitu pravděpodobně nebude určující pro následnou fotoaktivitu vzorku, jak bylo diskutováno dříve. Dalším možným vlivem ovlivňujícím aktivitu fotokatalyzátoru je již zmiňovaná možná reagrace vrstev grafenu při nízkém pH ($\text{pH} = 2-3$) [82].

Tabulka 18: Bifázový TiO_2 modifikovaný různým obsahem grafenu připraveným metodou LPE syntetizovaný v přítomnosti DCAA

Donorní látka/ modifikace	Obsah brookitu [%]	Měrný povrch (z BET) [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Max. rychl. produkce H_2 [$\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}$]	Prům. rychl. produkce H_2 [$\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}$]	Celkové množství H_2 [mmol/10h.g]
DCAA/G (0,5 %)	43,0	205,95	93,78	85,74	50,52
DCAA/G (10 %)	35,7	167	60,45	50,90	59,15

Na obrázku 46 je vidět srovnání modifikovaného a nemodifikovaného bifázového TiO_2 připraveného v alkalickém prostředí.



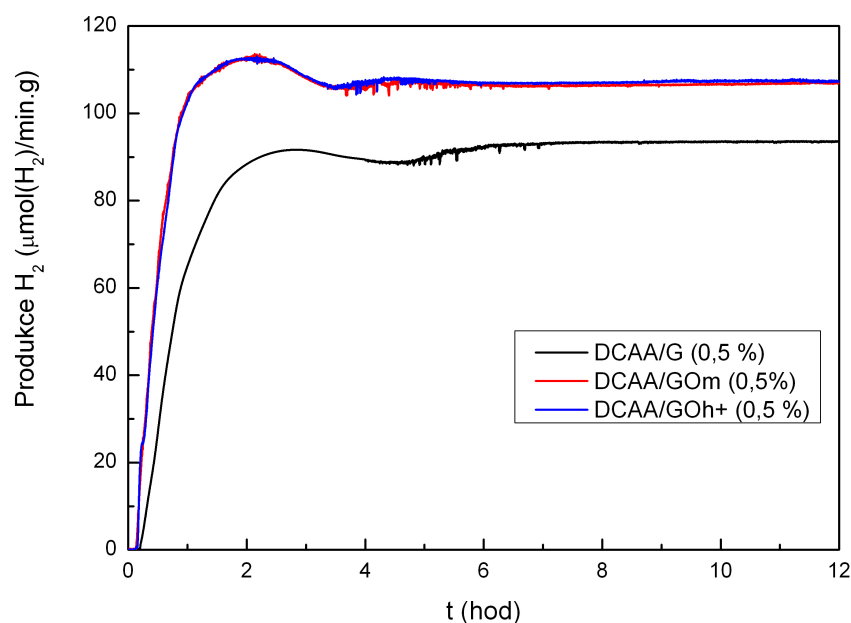
Obrázek 46: Srovnání bifázového TiO_2 připraveného v přítomnosti etanolaminu s modifikací a bez modifikace grafenem připraveným metodou LPE

Aktivita modifikovaného vzorku bifázového TiO_2 připraveného v přítomnosti etanolaminu je vyšší než aktivita vzorku nemodifikovaného (o 6,3 % více celkového množství produkovaného H_2 , o 5,9 % vyšší max. rychlost produkce H_2), z čehož lze usuzovat pozitivní vliv grafenového modifikátoru. Při srovnání vlastností obou vzorků dle tabulky 19 je patrné,

že rozdíl v obsahu brookitu a měrném povrchu mezi oběma vzorky je nevýznamný, což dále podporuje možnost srovnání obou vzorků a vyjadřuje pozitivní vliv grafenu na výslednou fotoaktivitu.

Tabulka 19: Srovnání vlastností modifikovaného a nemodifikovaného bifázového TiO₂ připraveného v přítomnosti etanolaminu

Donorní látka/ modifikace	Obsah brookitu [%]	Měrný povrch (z BET) [m ² .g ⁻¹]	Max. rychl. produkce H ₂ [μmol/min.g]	Prům. rychl. produkce H ₂ [μmol/min.g]	Celkové množství H ₂ [mmol/10h.g]
EA	17,5	222,7	107,51	92,63	55,58
EA/G (0,5 %)	19,0	220,8	114,25	98,83	59,30



Obrázek 47: Srovnání vzorků bifázového TiO₂ připraveného v přítomnosti DCAA modifikovaných grafenem nebo různým druhem GO

Obrázek 47 a tabulka 20 podávají srovnání fotokatalytické aktivity bifázového TiO₂ modifikovaného grafenem připraveným metodou LPE a různými metodami přípravy GO. Z výsledku je patrné, že modifikace GO je obecně aktivnější než modifikace metodou LPE, což potvrzuje teorii, kdy defektní místa v GO působí jako místo zvyšující fotokatalytickou aktivitu [50].

Tabulka 20: Bifázový TiO₂ modifikovaný různým typem grafenového zdroje syntetizovaný v přítomnosti DCAA

Donorní látka/ modifikace	Obsah brookitu [%]	Měrný povrch (z BET) [m ² .g ⁻¹]	Max. rychl. produkce H ₂ [μmol/min.g]	Prům. rychl. produkce H ₂ [μmol/min.g]	Celkové množství H ₂ [mmol/10h.g]
DCAA/G (0,5 %)	43,0	205,95	93,78	85,74	50,52
DCAA/GOm (0,5 %)	62,0	206,15	113,66	103,04	61,38
DCAA/GOh+ (0,5 %)	8,0	216,4	112,67	103,12	61,57

ZÁVĚR

Práce přinesla nové poznatky v oblasti syntézy bifázových nanočástic oxidu titaničitého připravených nízkoteplotní hydrotermální syntézou a vlivu podmínek syntézy na jejich výslednou katalytickou aktivitu při fotolýze vody. Byly syntetizovány bifázové nanočástice TiO_2 v alkalické oblasti a dále bifázové nanočástice TiO_2 modifikované grafenem nebo grafen oxidem.

Syntézy provedené v přítomnosti alkalických donorních látek potvrdily, že je možné v přítomnosti mono/di/trietanolaminu, etylendiaminu, etylenglykolu a glycerolu připravit bifázové nanočástice TiO_2 obsahující fázi anatas a brookit s obsahem brookitu v rozsahu 17-48 %. Poměr fází byl ovlivněn zejména typem a strukturou donorní látky a donorní skupinou, kterou tato látka obsahovala. Závislost fotokatalytické aktivity na rozložení fází anatas-brookit nebyla potvrzena. Aktivita je pravděpodobně spojena s rozmístěním krystalových facet ve vzorku. Donorní látky obsahující donorní skupinu s kyslíkovým a dusíkovým atomem současně mohou zvyšovat fotoaktivitu tvorbou správného poměru aktivních {001} a méně aktivní {101} krystalových facet na povrchu fotokatalyzátoru. Všechny připravené vzorky měly měrný povrch v rozsahu od 206 do 221 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Pro syntézu modifikovaných bifázových nanočástic TiO_2 byl připraven grafen a grafen oxid jako modifikátor. Grafen byl připraven metodou LPE pomocí vysokosmykového tření. Bylo potvrzeno, že touto metodou je možné přímo z grafitu připravit větší množství několikavrstevnatého grafenu (FLG) jako modifikátoru polovodičových materiálů. Pro srovnání vlivu různých metod přípravy GO na aktivitu modifikovaného vzorku byl syntetizován GO pomocí vylepšené Hummersovy metody a metody dle Marcana a kol.

Připravené zdroje grafenu resp. GO byly použity pro modifikaci bifázového TiO_2 za účelem zjištění vlivu grafenové modifikace na výslednou fotoaktivitu a další vlastnosti fotokatalyzátoru. Bylo zjištěno, že vzorky modifikované GO jsou obecně aktivnější než vzorky modifikované grafenem připraveným metodou LPE. Dále bylo zjištěno, že GO má vliv na fázové složení vzorku a že účinnost grafenových resp. GO modifikací je ovlivněna pH prostředím, ve kterém byla syntéza provedena. Bylo potvrzeno, že výslednou fotoaktivitu ovlivňuje množství grafenu ve vzorku.

Zvýšení fotoaktivity bylo zjištěno u bifázového TiO_2 připraveného v přítomnosti etanolaminu jako donorní látky a modifikovaného grafenem připraveným metodou LPE. Oproti stejně připravenému nemodifikovanému TiO_2 se aktivita zvýšila o 6,8 %. Další výzkum v této oblasti bude zaměřen na studium vlivu množství grafenové modifikace na aktivitu fotokatalyzátoru v alkalické oblasti.

V oblasti alkalických donorních látek se zatím nepodařilo najít chelační činidlo pro syntézu, bifázového TiO_2 s fotokatalytickou aktivitou srovnatelnou s aktivitou TiO_2 připraveného v přítomnosti kyselých donorních látek (zejména kyseliny dichloroctové).

Studium syntéz v alkalické oblasti rozšířily dosud publikované výsledky v oblasti hydrotermálních nízkoteplotních syntéz bifázových polovodičových materiálů. Výsledky jsou využitelné pro návrh dalších experimentů v oblasti modifikování bifázových polovodičových sloučenin za účelem zvýšení fotokatalytické aktivity a tím přiblížení konceptu vodíkového hospodářství do praxe. Práce dále přinesla využitelné poznatky v oblasti srovnání vlivu různých grafenových modifikací na aktivitu fotokatalyzátoru.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FUJISHIMA, A., K HONDA.: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972, roč. 238, čís. 5358, s. 37–8. ISSN 0028-0836.
- [2] HOUSECROFT, C. E., Sharpe, A. G.: Anorganická chemie, VŠCHT, 2014, 1. české vyd., 1152 s., ISBN-13: 978-80-7080-872-6
- [3] FERRARI, A. F., BONACCORSO, V. F., NOVOSELOV, K. et al.: Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* [online]. 2015, čís. 7, s. 4598-4810. ISSN 2040-3364. Získáno z: doi:10.1039/C4NR01600A
- [4] OHTANI, B.: Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2010, roč. 11, čís. 4, s. 157–178. ISSN 1389-5567. Získáno z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001
- [5] NAKATA, K., FUJISHIMA, A.: TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2012, roč. 13, čís. 3, s. 169–189. ISSN 1389-5567. Získáno z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001
- [6] ISMAIL, A., BAHNEMANN, D.: Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2014, roč. 128, s. 85-101. ISSN 0927-0248. Získáno z: doi:10.1016/j.solmat.2014.04.037
- [7] BARBER, J.: Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. *Chemical Society Reviews* [online]. 2008, čís. 38, s. 185-195. ISSN 0306-0012. Získáno z: doi:10.1039/B802262N
- [8] EGERTON, T.: UV-Absorption—The Primary Process in Photocatalysis and Some Practical Consequences. *Molecules* [online]. 2014, roč. 19, čís. 11, s. 18192-18214. Získáno z: doi:10.3390/molecules191118192
- [9] ABE, R.: Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2010, roč. 11, čís. 4, s. 179–209, ISSN 1389-5567. Získáno z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.003
- [10] PAN, Ch., TAKATA, T., NAKABAYASHI M., et al.: A Complex Perovskite-Type Oxynitride: The First Photocatalyst for Water Splitting Operable at up to 600 nm. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2015, roč. 54, čís. 10, s. 2955–2959. ISSN 1521-3773. Získáno z: doi:10.1002/anie.201410961
- [11] ŠTENGL, V., BAKARDJEVA, S., GRYGAR T., et al.: TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. *Chemistry Central Journal* [online]. 2013, roč. 7, s. 41-53, ISSN 1752-153X. Získáno z: doi:10.1186/1752-153X-7-41
- [12] ZHANG, N., ZHANG, Y., XU, Y.: Recent progress on graphene -based photocatalysts: current status and future perspectives. *Nanoscale* [online]. 2012, roč. 4, čís. 19, s. 5792–5813. Získáno z: doi:10.1039/C2NR31480K
- [13] GOEBL, J., JOO, J., DAHL, M., YIN, Y.: Synthesis of tailored Au@TiO₂ core-shell nanoparticles for photocatalytic reforming of ethanol. *Catalysis Today* [online]. 2014, roč. 225, s. 9095. ISSN 0920-5861. Získáno z: doi:10.1016/j.cattod.2013.09.011
- [14] CIHLAR, J., BARTONICKOVA E., CIHLAR, J.: Low-temperature sol-gel synthesis of anatase nanoparticles modified by Au, Pd and Pt and activity of TiO₂/Au, Pd, Pt

- photocatalysts in water splitting. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2013, roč. 65, čís. 3, s. 430-442, ISSN 0928-0707. Získáno z: doi:10.1007/s10971-012-2955-8
- [15] CIHLAR, J., KASPAREK, V., KRALOVA, M., CASTKOVA, K.: Biphasic anatase-brookite nanoparticles prepared by sol-gel complex synthesis and their photocatalytic activity in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2015, roč. 40, čís. 7, s. 2950-2962. ISSN 0360-3199. Získáno z: doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.008
- [16] BOPPELLA, R., BASAK, P., MANORAMA, S.: Viable method for the synthesis of biphasic TiO₂ nanocrystals with tunable phase composition and enabled visible-light photocatalytic performance. *ACS applied materials & interfaces* [online]. 2012, roč. 4, čís. 3, s. 1239-46. ISSN 1944-8244. Získáno z: doi:10.1021/am201354r
- [17] PAL, S., LAERA, A., LICCIULLI, A., CATALANO, M., TAURINO, A.: Biphasic TiO₂ Microspheres with Enhanced Photocatalytic Activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2014, roč. 53, čís. 19, s. 7931-7938. ISSN 0888-5885. Získáno z: doi:10.1021/ie404123f
- [18] LIU, Y., WANG, Z., WANG, W., HUANG, W.: Engineering highly active TiO₂ photocatalysts via the surface-phase junction strategy employing a titanate nanotube precursor. *Journal of Catalysis* [online]. 2014, roč. 310, s. 1623. ISSN 0021-9517. Získáno z: doi:10.1016/j.jcat.2013.03.024
- [19] TAN, Ch., HUANG, X., ZHANG, H.: Synthesis and applications of graphene-based noble metal nanostructures. *Materials Today* [online]. 2013, roč. 16, čís. 1-2, s. 29-36. ISSN 1369-7021. Získáno z: doi:10.1016/j.mattod.2013.01.021
- [20] CHEN, J., QIU, F., XU, W., CAO, S., ZHU, H.: Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2015, roč. 495, s. 131-140, ISSN 0926-860X. Získáno z: doi:10.1016/j.apcata.2015.02.013
- [21] HALMANN, M., M.: Photodegradation of water pollutants. 1995. CRC Press, 308 s., ISBN 9780849324598
- [22] FUJISHIMA, A., ZHANG X., TRYK, D.: Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2007, roč. 32, čís. 14, s. 2664-2672. ISSN 0360-3199. Získáno z: doi:10.1016/j.ijhydene.2006.09.009
- [23] SUD, D., KAUR, P.: Heterogeneous photocatalytic degradation of selected organophosphate pesticides: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2012, roč. 42, čís. 22, s. 2365-2407. Získáno z: doi:10.1080/10643389.2011.574184
- [24] LEE, D., YUN, H., YU, S., et al.: Design of an efficient photocatalytic reactor for the decomposition of gaseous organic contaminants in air. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2012, roč. 187, s. 2032-209. ISSN 1385-8947. Získáno z: doi:10.1016/j.cej.2012.01.121
- [25] RAY, A., BEENACKERS, A.: Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis Today* [online]. 1998, roč. 40, čís. 1, s. 7383. ISSN 0920-5861. Získáno z: doi:10.1016/S0920-5861(97)00123-5
- [26] TAN, L. L., ONG W. J., CHAI, S. P., MOHAMED, A.: Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2013, roč. 8, čís. 1, s. 465. ISSN 1556-276X. Získáno z: doi:10.1186/1556-276X-8-465
- [27] SILVA, J., TEODORO J., AFONSO, R., AQUINO, S., AUGUSTI, R.: Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. *Journal of Mass Spectrometry* [online]. 2014, roč. 49, čís. 2, s. 145-153. ISSN 1096-9888. Získáno z: doi:10.1002/jms.3320

- [28] GREENWOOD, N., EARNSHAW, A.: Chemistry of the Elements. 2012. Elsevier, 1600s. ISBN: 978-0750633659
- [29] BALLY, A. *Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films*. Lausanne, France 1999. Ph.D Thesis. École polytechnique fédérale de Lausanne. Získano z: http://infoscience.epfl.ch/record/32570/files/EPFL_TH2094.pdf
- [30] PAOLA, A., CUFALO, G., ADDAMO, M., et al.: Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2008, roč. 317, čís. 1-3, s. 366376. ISSN 0927-7757. Získáno z: doi:10.1016/j.colsurfa.2007.11.005
- [31] PARK, J. Y., LEE, Ch., JUNG, K. W., JUNG, D.: Structure Related Photocatalytic Properties of TiO₂ *Bull. Korean Chem. Soc.* [online] 2009, roč. 30, čís. 2, s. 402-404
- [32] REDDY, K, Sunkara MANORAMA a A REDDY. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2003, roč. 78, čís. 1, s. 239245. ISSN 0254-0584. Získáno z: doi:10.1016/S0254-0584(02)00343-7
- [33] UNKNOWN. 1011.1315.pdf. bez data.
- [34] KANDIEL, T., ROBBEN, L., ALKAIM, A., BAHNEMANN, D.: Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochem. Photobiol. Sci.* [online]. 2012, roč. 12, čís. 4, s. 602–609. ISSN 1474-9092. Získáno z: doi:10.1039/C2PP25217A
- [35] ZHANG, J., ZHOU, P., LIU, J., YU, J.: New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2014, roč. 16, čís. 38, s. 20382–20386. ISSN 1463-9076. Získáno z: doi:10.1039/C4CP02201G
- [36] PAOLA, A., BELLARDITA, M., PALMISANO, L.: Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts* [online]. 2013, roč. 3, čís. 1, s. 36-73, Získáno z: doi:10.3390/catal3010036
- [37] REYES-CORONADO, D, G RODRÍGUEZ-GATTORNO, M ESPINOSA-PESQUEIRA, C CAB, R COSS a G OSKAM. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* [online]. 2008, roč. 19, čís. 14, s. 145605. ISSN 0957-4484. Získáno z: doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605
- [38] VERES, Á., MÉNESI, J., JANÁKY, C., et al.: New insights into the relationship between structure and photocatalytic properties of TiO₂ catalysts. *RSC Advances* [online]. 2014, roč. 5, čís. 4, s. 2421–2428. Získáno z: doi:10.1039/C4RA11489B
- [39] TAY, Q., LIU, X., TANG, Y., et al.: Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two-Phase Anatase/Brookite TiO₂ Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2013, roč. 117, čís. 29, s. 1497314982. ISSN 1932-7447. Získáno z: doi:10.1021/jp4040979
- [40] KAKIHANA, M., KOBAYASHI, M., TOMITA M., PETRYKIN, V.: Application of Water-Soluble Titanium Complexes as Precursors for Synthesis of Titanium-Containing Oxides via Aqueous Solution Processes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [online]. 2010, roč. 83, čís. 11, s. 12851308. ISSN 0921-5107. Získáno z: doi:10.1246/bcsj.20100103
- [41] KHAN, H, BERK, D.: Effect of a Chelating Agent on the Physicochemical Properties of TiO₂: Characterization and Photocatalytic Activity. *Catalysis Letters* [online]. 2014, roč. 144, čís. 5, s. 890904. ISSN 1011-372X. Získáno z: doi:10.1007/s10562-014-1233-5
- [42] Graphene Flagship [online]. [cit. 3.4.2015], Dostupné z: <http://graphene-flagship.eu>
- [43] Web of Science [online]. [cit. 20.4.2015], Dostupné z: <http://webofscience.com>
- [44] Scopus [online]. [cit. 20.4.2015], Dostupné z: <http://www.scopus.com>
- [45] Science Direct [online]. [cit. 20.4.2015], Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com>

- [46] NOVOSELOV, K. S.: Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. 2011. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2011. roč. 83, čís. 3, s. 837-849, Získáno z: <http://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.83.837>
- [47] GEIM, A. a K. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials* [online]. 2007, čís. 6, s. 183-191, ISSN 1476-1122. Získáno z: doi:10.1038/nmat1849
- [48] PATON, K., VARRLA, E., BACKES, C., et al.: Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials* [online]. 2014, roč. 13, čís. 6, s. 624-630. Získáno z: doi:10.1038/nmat3944
- [49] HU, S., LOZADA-HIDALGO, M., WANG, F., et al.: Proton transport through one-atom-thick crystals. *Nature* [online]. 2014., roč. 516, s. 227-230, ISSN 0028-0836. Získáno z: doi:10.1038/nature14015
- [50] XIANG, Q., YU, J., JARONIEC, M.: Graphene -based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews* [online]. 2011, roč. 41, čís. 2, s. 782-796. ISSN 0306-0012. Získáno z: doi:10.1039/C1CS15172J
- [51] BIANCO, A., CHENG, H. M., ENOKI, T., et al.: All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*. [online]. 2013, roč. 65, s. 1-6,
- [52] BRODIE, BC. On the atomic weight of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1859, roč. 149, s. 249-259
- [53] JR, Hummers a RE OFFEMAN. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* [online]. 1958, roč. 80, čís. 6, s. 1339-1339, Získáno z: doi:10.1021/ja01539a017
- [54] MARCANO, D., KOSYNKIN, D., BERLIN, J., et al.: Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* [online]. 2010, roč. 4, čís. 8, s. 4806-4814, ISSN 1936-0851. Získáno z: doi:10.1021/nn1006368
- [55] TANG, L., LI, X., JI, R., et al.: Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets [online]. 2012, čís. 22, s. 5676-5683, Získáno z: doi:10.1039/C2JM15944A
- [56] DREYER, D., PARK, S., BIELAWSKI, CH., RUOFF, R.: The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* [online]. 2009. roč. 39, s. 228-240, ISSN 0306-0012. Získáno z: doi:10.1039/B917103G
- [57] EIGLER, S., HIRSCH, A.: Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2014, roč. 53, čís. 30, s. 7720-7738, ISSN 1521-3773. Získáno z: doi:10.1002/anie.201402780
- [58] SUN, L., FUGETSU, B.: Masive production of GO from expanded graphite. *Materials Letters* [online]. 2013, roč. 109, s. 207-210, Získano z: doi:10.1016/j.matlet.2013.07.072
- [59] COLEMAN, J.: Liquid exfoliation of defect-free graphene. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2013, roč. 46, čís. 1, s. 14-22. ISSN 0001-4842. Získáno z: doi:10.1021/ar300009f
- [60] KHAN, U., PORWAL, H., Arlene O'NEILL, A., et al.: Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* [online]. 2011, roč. 27, čís. 15, s. 9077-82. ISSN 0743-7463. Získáno z: doi:10.1021/la201797h
- [61] PAREDES, J., VILLAR-RODIL, S., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, JMD.: Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* [online]. 2008, roč. 24, čís. 19, s. 10560-10564, ISSN 0743-7463. Získáno z: doi:10.1021/la801744a
- [62] KHAN, U., O'NEILL, A., PORWAL, H. et al.: Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon* [online]. 2012, roč. 50, čís. 2, s. 470475. ISSN 0008-6223. Získáno z: doi:10.1016/j.carbon.2011.09.001
- [63] LOTYA, M., HERNANDEZ, Y., KING, P., et al.: Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American*

- Chemical Society* [online]. 2009, roč. 131, čís. 10, s. 3611–20. ISSN 0002-7863. Získáno z: doi:10.1021/ja807449u
- [64] KHAN, U., O'NEILL, A., LOTYA, M., DE, S., COLEMAN, J. N.: High concentration solvent-exfoliation of graphene. *Small*. [online]. 2010, roč. 6, čís. 7, s. 864–871. Získáno z: doi: 10.1002/sml.200902066
- [65] HERNANDEZ, Y., NICOLASI, V. MUSTAFA, L., et al.: High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* [online]. 2008, roč. 3, čís. 9, s. 563–568. ISSN 1748-3387. Získáno z: doi:10.1038/nnano.2008.215
- [66] CUI, X., ZHANG, Ch., HAO, R., HOU, Y.: Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. *Nanoscale* [online]. 2011, roč. 3, čís. 5, s. 2118–2126. Získáno z: doi:10.1039/C1NR10127G
- [67] Edx.org: Introduction to Graphene Science and Technology (Chalmers University of Technology) [online]. [cit. 2.5.2015], Dostupné z: <https://www.edx.org/course/introduction-graphene-science-technology-chalmersx-chm001x>
- [68] SELLAPPAN, R., SUN, J., GALECKAS, A., et al.: Influence of graphene synthesizing techniques on the photocatalytic performance of graphene –TiO₂ nanocomposites. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2013, roč. 15, čís. 37, s. 15528–15537. ISSN 1463-9076. Získáno z: doi:10.1039/C3CP52457D
- [69] MOHDÁYUSOFF, A et al.: Graphene based energy devices [online]. 2015. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 440 s., ISBN: 9783527338061
- [70] AN, X., YU, J.: Graphene -based photocatalytic composites. *RSC Advances* [online]. 2011, roč. 1, čís. 8, s. 1426–1434. Získáno z: doi:10.1039/C1RA00382H
- [71] YEH, T. F., CIHLÁŘ, J., CHANG, Ch. Y., CHENG, Ch., TENG, H.: Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting. *Materials Today* [online]. 2013, roč. 16, čís. 3, s. 78–84, ISSN 1369-7021. Získáno z: doi:10.1016/j.mattod.2013.03.006
- [72] SHEN, J., YAN, B., SHI, M. et al.: One step hydrothermal synthesis of TiO₂ - reduced graphene oxide sheets. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2011, roč. 21, čís. 10, s. 3415–3421. ISSN 0959-9428. Získáno z: doi:10.1039/C0JM03542D
- [73] MACHADO, B., SERP, P.: Graphene -based materials for catalysis. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2011, roč. 2, čís. 1, s. 54–75. ISSN 2044-4753. Získáno z: doi:10.1039/C1CY00361E
- [74] ERICKSON, K., ERNI, R., LEE, Z., et al.: Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Advanced Materials* [online]. 2010, roč. 22, čís. 40, s. 4467–4472. ISSN 1521-4095. Získáno z: doi:10.1002/adma.201000732
- [75] HUANG, X., QI, X., BOEY, F., ZHANG, H.: Graphene -based composites. *Chemical Society Reviews* [online]. 2011, roč. 41, čís. 2, s. 666–686. ISSN 0306-0012. Získáno z: doi:10.1039/C1CS15078B
- [76] LabWrench: Silverson L5M-A [online], [cit. 1.5.2015], Dostupné z: <http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/11994/Silverson/L5M-A/>
- [77] ZHONG, Y., TIAN, Z., SIMON, G., LI, D.: Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Materials Today* [online]. 2014, roč. 18, čís. 2. ISSN 1369-7021. Získáno z: doi:10.1016/j.mattod.2014.08.019
- [78] Výzkumná zpráva: Study of Catalytically Active Nanoparticles and Nanostructures for Hydrogen Synthesis. *Projekt: COST LD 12004*.
- [79] WANG, D., CHOI, D., LI, J., et al.: Self-Assembled TiO₂–Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion. *ACS Nano* [online]. 2009, roč. 3 čís. 4, s. 907–914. ISSN 1936-0851. Získáno z: doi:10.1021/nn900150y

- [80] ROY, N., SOHN, Y. PRADHAN, D.: Synergy of Low-Energy {101} and High-Energy {001} TiO₂ Crystal Facets for Enhanced Photocatalysis. *ACS Nano* [online]. 2013, roč. 7, čís. 3, s. 2532–2540. ISSN 1936-0851. Získáno z: doi:10.1021/nm305877v
- [81] XIE, G., ZHANG, K., GUO, B., et al.: Graphene-Based Materials for Hydrogen Generation from Light-Driven Water Splitting. *Advanced Materials* [online]. 2013, roč. 25, čís. 28, s. 3820–3839. ISSN 1521-4095. Získáno z: doi:10.1002/adma.201301207
- [82] KASHYAP, S., MISHRA, S., BEHERA, S.: Aqueous Colloidal Stability of Graphene Oxide and Chemically Converted Graphene. *Journal of Nanoparticles* [online]. 2014, roč. 2014., 6s. ISSN 2314-484X. Získáno z: doi:10.1155/2014/640281
- [83] AZO Materials: The Deposition and Characterization of Single Sheet Graphene Films [online]. [cit. 1.5.2015] Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=11433>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

C.B.	vodivostní pás
V.B.	valenční pás
e^-	elektron
h^+	díra
$h\nu$	světelné kvantum
PS1	fotosyntetický systém 1
PS2	fotosyntetický systém 2
UV	ultrafialová oblast světla
VIS	viditelná oblast světla
G	grafen
GO	grafen oxid
GO _h ⁺	grafen oxid připravený vylepšenou Hummersovou metodou
GO _m ⁺	grafen oxid připravený metodou dle Marcana a kol.
LPE	exfoliace v kapalném prostředí
EA	etanolamin
DEA	dietanolamin
TEA	trietanolamin
EG	etylenglykol
ED	etylendiamin
GLYC	glycerol
DCAA	kyselina dichloroctová
i-PrOH	isopropanol
Ti(O-i-Pr) ₄	tetraisopropoxid titaničitý
DMF	N,N - dimetylformamid
RTG, XRD	fázová strukturní analýzy
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM-EDS	skenovací elektronová mikroskopie s analýzou prvků
BET	Analýza měrného povrchu dle Brunauer-Emmett-Teller teorie
TG/DTA	Termogravimetrická analýza
W _{G,GO} /katalyzátor	Relativní hmotnostní poměr grafenu nebo grafen oxid ku katalyzátoru
W _{G,GO} /TiO ₂	Relativní hmotnostní poměr grafenu nebo grafen oxid ku TiO ₂
W _{Pt} /katalyzátor	Relativní hmotnostní poměr grafenu nebo grafen oxid ku katalyzátoru