

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Centrum nanotechnologií



Zvýšení fotokatalytické účinnosti disociací excitonů v grafen-silikátových nanostrukturách

Increasing of photocatalytic efficiency by dissociation of excitons in graphene-silicate nanostructures

DISERTAČNÍ PRÁCE

Student:

Ing. Jiří Bednář

Vedoucí disertační práce:

doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

Studijní program:

P3942 - Nanotechnologie

Studijní obor:

3942V001 - Nanotechnologie

Datum zadání disertační práce:

20. 10. 2015

Prohlášení doktoranda

Prohlašuji, že jsem celou disertační práci včetně příloh vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne 25. října 2018

Jiří Bednařík

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu - jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne:

25. října 2018

Jméno a příjmení autora práce:

Ing. Jiří Bednář

Podpis:



Adresa trvalého pobytu autora práce:

Gončarovova 11, Ostrava-Jih, 700 30

Abstrakt

Disertační práce se zabývá studiem elektrochemických vlastností grafenu a jeho vlivu na průběh fotokatalytických reakcí. Pozornost je směřována především na delokalizaci elektronu z fotokatalyzátoru na grafenové vrstvě. Teoretickou část tvoří úvod do pevných látek, kde je dán důraz na elektronovou strukturu polovodičů a je zde velmi podrobně rozebrána krystalová a elektronová struktura grafenu. Skrze výpočty z prvotních principů (*Ab initio*) pomocí teorie DFT byla stanovena povrchová energie grafenových vrstev na $42,3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ a byl ověřen jeho disperzní diagram včetně hustoty elektronových stavů. V poslední řadě je semiklasicky objasněna vysoká pohyblivost grafenových elektronů na Fermiho hladině, která může dosahovat až třetiny rychlosti světla. Polovodiče jsou, jakožto fotokatalyticky aktivní látky, dále rozebrány dle jejich luminiscenčních vlastností. Jsou ukázány rozdíly mezi zářivými a nezářivými přechody a je načata i problematika excitonových kvazičástic. Životnost takového excitačního stavu závisí na mnoha okolnostech a kvalitativně ji popisuje právě časový průběh luminiscence. Práce pokračuje fotokatalytickým mechanismem a popisem vlivu použití různých polovodičů a nanostruktur na jeho průběh. Ten se dle přítomných látek řídí kinetikou fotokatalytických reakcí, která je popsána v další kapitole. Vhled do fotokatalýzy je ukončen popisem použití grafenu ve fotokatalytických kompozitech, kde je rozebrán jeho vliv na rozpad excitonu a delokalizaci jeho elektronu v grafenové vrstvě. Práce pokračuje výčtem rešerší prací, kde byl grafen použit jako aditivum do fotokatalytických materiálů, a na základě toho bylo odhadnuto, že se jeho optimální množství pohybuje mezi 0,2 až 5 hm% v závislosti na aplikaci. Dále je pozornost věnována prekurzorům, ze kterých bude připravován fotokatalytický kompozitní materiál. Věnuji se převážně problematice sodného vodní skla a poté grafenu. V této rešeršní části je důsledně rozlišeno mezi grafenem a jeho deriváty grafen oxidem a redukováným grafen oxidem a jsou zde rešeršně rozebrány z hlediska svých fyzikálních a chemických vlastností.

V experimentální části je představena patentovaná metoda řízeného vakuového vymrazování, kterou používáme k výrobě neaglomerovaných nanostruktur s vysokým sorpčním povrchem. Dále je představen nový experimentální reaktor pro měření heterogenní fotokatalytické účinnosti, který nám umožňuje kontinuálně měřit průběh fotokatalytické reakce *in situ*, aniž bychom do systému museli zasahovat odebíráním vzorků. K charakterizaci připravených materiálů byly použity tyto metody: UV-Vis spektroskopie, fotoluminiscenční spektroskopie, skenovací a transmisní elektronová mikroskopie, dynamický rozptyl světla, energiově-disperzní rentgenová analýza a specifický povrch byl stanoven prostřednictvím fyzisorpce dusíku při 77 K. Na základě charakterizací byly zjištěné fyzikálně-chemické vlastnosti katalyzátorů korelovány s jejich fotokatalytickou aktivitou. Připravené fotokatalyzátory byly testovány ve vodném roztoku vsádkového reaktoru vlastní konstrukce degradací methylenové modře (MB) za přítomnosti UVA záření s emisním maximem okolo 365 nm (3,4 eV)

a byly porovnané s fotokatalytickým standardem TiO_2 P25 Degussa. V rámci experimentu byla nejdříve vyzkoušena syntéza fotokatalytických silikátových nanočástic s použitím sodného vodního skla a octanu zinečnatého (dihydrátu). Výsledné nanočástice $\text{ZnO}\cdot m\text{SiO}_2$ (kde m je modul vodního skla 3,1) byly při rozkladu MB účinnější než TiO_2 , čímž byla ověřena jejich funkčnost. Přistoupilo se tedy k testování přídavku grafenu do fotokatalytické struktury a následně k optimalizaci jeho koncentrace. Grafen pro experiment byl z přírodního grafitu exfoliován sonifikací při hustotě příkonu 1 kW/l. Poté proběhly předběžné testy syntézy silikátového materiálu s přídavkem grafenu a výsledkem byl materiál s 8,5 hm% grafenu, který byl o 5 % horší při degradaci plynného N_2O (první ověření účinnosti našich fotokatalyzátorů na rozklad plynného simulantu) oproti TiO_2 , nicméně si zase vedl téměř 3x lépe rozkladu MB. Dalším materiálem byla fotokatalytická sorpční tkanina s 5 hm% grafenových částic, jejíž fotokatalytická účinnost při rozkladu MB byla 5x vyšší, než u standardu TiO_2 . Na základě rešerší a předběžných testů byly pro sledování vlivu množství grafenu ve fotokatalytických silikátových strukturách zvoleny koncentrace 0; 0,25; 0,5 a 1 hm% grafenu. Z průběhu úbytku koncentrace MB byly vypočteny reakční rychlostní konstanty. Nejlepší fotokatalytickou účinnost vykazoval vzorek s 0,5 hm% grafenu, který byl s rychlostní konstantou ($11,1\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) 3,4x efektivnější než čistá silikátová struktura ($3,3\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) a téměř 10x efektivnější než TiO_2 P25 Degussa ($1,2\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Na základě změn hodnot rychlostních konstant vzhledem k obsahu grafenu v silikátových strukturách jsme určili optimální koncentraci grafenu mezi 0,5 a 1 hm%. U jednotlivých vzorků byla změněna i fotoluminiscenční odezva a specifický povrch. Přítomnost jediného píku na excitačním spektru v 380 nm ukázalo na čisté fyzikální spojení grafenu se strukturou $\text{ZnO}\cdot m\text{SiO}_2$ bez dalších vazeb. Intenzita fotoluminiscence ani velikost specifického povrchu pak viditelně nekorelovala s fotokatalytickou účinností.

Klíčová slova: fotokatalýza, ZnO, sodné vodní sklo, grafen, nanostruktura, fotokoroze

Abstract

This dissertation thesis studies electrochemical properties of graphene and its influence on the process of photocatalytic reactions. The focus is primary at delocalization of electron, coming from photocatalyst, on graphene layer. The theoretical part consists of introduction at solid state physics, where the electron structure of semiconductors crystal and the electron structure of graphene are explained in detail. The surface energy of graphene was established to $42,3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ using Ab initio DFT calculations and there were verified dispersion diagram of graphene including its density of states. There is also semi-classical explanation of the high mobility of graphene's electrons at Fermi's

energy, which might reach the third of light speed. Semiconductors, as photocatalytically active matter, are investigated from the view of their luminescent properties. There are shown differences between radiative and non-radiative transitions and there is also a brief view on exciton quasi-state. The lifetime of that state depends on various circumstances and we can qualitatively describe it through time resolved luminescence. The thesis continues with photocatalytic mechanism and studies the influence of using different semiconductors and nanostructures on its process. The photocatalytic process is then described by reaction kinetics. The photocatalytic section is ended by qualitative characterization of influence of graphene in photocatalytic materials from the field of dissociation of exciton state and electron delocalization on graphene layer. There is then a research, which has been carried out in various scientific papers, where researchers used graphene as additive to photocatalytic materials. On this research base, there was established the optimal amount of graphene in photocatalyst between 0,2 and 5 wt%, which depends on application. The focus is then aimed at precursors, that are needed for the preparation of our photocatalytic composite - the sodium water glass and graphene. In this part there is strictly distinguished between graphene and its derivatives graphene oxide and reduced graphene oxide. The graphene and its derivatives are researched from the point of their physical and chemical properties.

At the experimental part there is presented a patented method of conducted vacuum sublimation, which we use to synthesis of non agglomerated nanostructures with high specific surface area. The next is presented a new experimental reactor for measurement of heterogenous photocatalytic efficacy, which allows us to measure in situ the progress of photocatalytic reaction, so we do not have to interact with the system by sample extraction. Those methods had been used for material characterization: UV-Vis spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, dynamic light scattering, energy-disperse X-ray analysis, and the specific surface was measured by physisorption of nitrogen at 77 K. Established physical and chemical properties were then compared to the photocatalytic activity of materials. Prepared photocatalysts were tested in a reactor of own construction by degradation of methylene blue (MB) in water dispersion in the presence of UVA radiation with maximum emissivity at 365 nm (3,4 eV) and they were compared to standard TiO₂ P25 Degussa. There was first tried the synthesis of photocatalytic silicate nanoparticles using sodium water glass and zinc acetate (dihydrate). Resulting nanoparticles ZnO-mSiO₂ (where m is the module of water glass 3,1) were more efficient in degradation than TiO₂, which confirmed their photocatalytic activity. So the addition of graphene to the photocatalytic structure was then investigated and so the graphene's optimal concentration in the next step. Graphene for the experiment was exfoliated from natural graphite by sonification at power density of 1 kW/l. Then there were preliminary tests of synthesis of silicate structure with graphene and the result was material with 8,5 wt% of graphene. The

material was 5 % worse at degradation of N₂O gas (the first test of our materials at gaseous environment) than TiO₂, but it was in reverse 3 times better at MB degradation. The next material was photocatalytic sorption fabric with 5 wt% of graphene, which was 5 times more photoactive at MB degradation than TiO₂. For the observation of influence of graphene presence in photocatalytic silicate structures on their photocatalytic activity, there were chosen concentrations of 0; 0,25; 0,5 a 1 wt% of graphene. From the decay of MB concentration there were calculated reaction kinetic constants for each material. The best photocatalytic material was specimen with 0,5 wt% of graphene, which was with its kinetic constant of $11,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 3,4 times more effective than the pure silicate structure ($3,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) and more than 10 times more effective than TiO₂ P25 Degussa ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Looking at the trend of values of kinetics constants with respect to graphene amount, we predicted the optimal graphene concentration to be between 0,5 a 1 wt%. There were also measured photoluminescence response and specific surface area for each specimen. The presence of only one peak with maximum at 380 nm of photoluminescence spectra indicates pure physical connection of graphene with the ZnO-mSiO₂ without additional chemicals bonds. The luminescence intensity and the specific surface area then showed no direct correlation with the photocatalytic activity of specimens.

Keywords: photocatalysis, ZnO, sodium water glass, graphene, nanostructure, photocorrosion

Poděkování

Děkuji svému školiteli doc. RNDr. Richardu Dvorskému, Ph.D. za pomoc při experimentech a za odborné rady v rámci celého projektu. Děkuji Ing. Ladislavu Svobodovi za konzultaci a pomoc ohledně přípravy a charakterizace fotokatalytických nanostruktur a Ing. Pavlu Mančíkovi za asistenci při měření. V neposlední řadě děkuji pracovníkům, kteří se podíleli na měření vlastností materiálu, a to Dr. Ing. Daliboru Matýskovi za měření na skenovacím elektronovém mikroskopu a Mgr. Markétě Pomiklové za měření na transmisním elektronovém mikroskopu.

Obsah

1 Úvod	11
2 Cíle disertační práce	12
3 Teoretická část	13
3.1 Pevné látky	13
3.1.1 Vazby v kondenzovaném stavu látky	13
3.1.2 Krystalické a amorfnní látky	13
3.1.3 Elektronová struktura pevných látek	15
3.1.4 Polovodiče – mikroskopický pohled	19
3.1.5 Elektronová struktura grafenu	22
3.1.6 Fotoluminiscence polovodičů	29
3.1.7 Problematika excitonů	30
3.1.8 Časový průběh fotoluminiscence	32
3.2 Fotokatalýza	35
3.2.1 Redox potenciál a poloha hranic zakázaného pásu	35
3.2.2 Mechanismus fotokatalytického rozkladu	36
3.2.3 Chemická kinetika fotokatalytických reakcí	38
3.2.4 Grafen ve fotokatalytických kompozitech	41
4 Užité materiály a jejich vlastnosti	45
4.1 Problematika alkalických silikátů	45
4.2 Elementární grafen jako exfoliovaný grafit	49
4.3 Grafen oxid (funkcionalizovaný grafen)	50
4.4 Redukovaný grafen oxid	53
5 Experimentální část	56
5.1 Použité přístroje a materiály	56
5.2 Technologie řízeného vakuového vymrazování	57
5.3 Experimentální reaktor pro měření heterogenní fotokatalytické účinnosti	58
5.4 Příprava a charakterizace silikátových fotokatalytických nanostruktur	61
5.5 Příprava a charakterizace grafen-silikátových fotokatalytických nanostruktur	63
5.5.1 Exfoliace grafenu z čistého grafitu ve vodném roztoku	63
5.5.2 Grafen ve fotokatalytických silikátových strukturách	64
5.5.3 Syntéza grafen-silikátových nanostruktur s definovaným obsahem grafenu	66
5.5.4 Měření parametrů grafen-silikátových nanostruktur	67
5.5.5 Fotokatalytická účinnost grafen-silikátových nanostruktur	70

6 Závěr	73
Reference	76
A Příloha	82
B Seznam vlastních publikací	86

Seznam symbolů a značení

- e_{cb}^- [-] Elektron ve vodivostním pásu
- h_{vb}^+ [-] Díra ve valenčním pásu
- ⊙ Znak pro roztok
- \hbar [$6,582 \cdot 10^{-16}$ eV·s] Redukovaná Planckova konstanta
- ϵ_0 [$8,854187818 \cdot 10^{-12}$ F/m] Permitivita vakua
- ϵ_r [-] Relativní permitivita materiálu obecně
- γ [Jm^{-2}] Povrchová energie
- η [-] Kvantová účinnost luminiscence
- τ [s] Doba rekombinace
- τ_{nr} [s] Doba nezářivé rekombinace
- τ_r [s] Doba zářivé rekombinace
- AO7 Acid orange 7
- ARPES Angle Resolved Photo-Electron Spectroscopy
- CB Hrana vodivostního pásu
- DOS [$(\text{eV})^{-1}$] Hustota elektronových stavů
- E_{cm} [eV] Pohyblivá hrana (vodivostní)
- E_C [eV] Nejnižší bod vodivostního pásu
- E_{Fi} [eV] Fermiho energie v bezpříměsových (intrinických) polovodičích
- E_{fp} [eV] Fermiho hladina příměsových polovodičů
- E_F [eV] Fermiho energie
- E_g [eV] Šířka zakázaného pásu
- E_{vm} [eV] Pohyblivá hrana (valenční)
- E_V [eV] Nejvyšší bod valenčního pásu
- f_{FD} [-] Fermiho-Diracova rozdělovací funkce
- h [$4,135667517 \cdot 10^{-15}$ eV·s] Planckova konstanta

$h\nu$ [-] Energie elektromagnetického záření obecně

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital (nejvyšší obsazený molekulový orbital)

k [s^{-1}] Rychlostní konstanta fotokatalytické reakce prvního řádu

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital (nejnižší neobsazený molekulový orbital)

m^* [kg] Efektivní hmotnost

m_0 [kg] Klidová hmotnost elektronu

m_e [kg] Efektivní hmotnost elektronu v excitonu

m_h [kg] Efektivní hmotnost díry v excitonu

m_r [-] Redukovaná hmotnost excitonu

MB Methylenová modř

n_0 [m^{-3}] Koncentrace elektronů ve vodivostním pásu

n_A [m^{-3}] Koncentrace akceptorů v polovodičích

n_C [$(eV)^{-1}$] Efektivní koncentrace elektronů ve vodivostním pásu

n_D [m^{-3}] Koncentrace donorů v polovodičích

n_i [-] Koncentrace elektronů/děr ve vodivostním/valenčním pásu

n_V [$(eV)^{-1}$] Efektivní koncentrace děr ve valenčním pásu

p_0 [m^{-3}] Koncentrace děr ve valenčním pásu

QE [%] Kvantová účinnost

r_n [nm] Poloměr excitonu s kvantovým číslem n

T [K] Teplota obecně

V_{NHE} [eV] Potenciál vodivostního pásu vůči NHE

VB Hrana valenčního pásu

1 Úvod

S rozvojem průmyslu dochází neustále ke znečišťování životního prostředí. Sanační technologie používané při čištění odpadních vod a starých ekologických zátěží znamenaly rychlý rozvoj. Společným a často se vyskytujícím požadavkem podmiňujícím průmyslovou aplikaci je jejich schopnost odbourávat toxické a často také perzistentní organické polutanty. V dnešní době jsou fotokatalytické materiály jednou z nadějných možností, jak degradovat tyto škodlivé sloučeniny ve vodě (nejčastěji organické látky) [1, 2] i v ovzduší (CO , CO_2 [3, 4] nebo oxidy dusíku NO_x [5] a síry [6, 7]), také nebezpečný amoniak [8, 9] a sirovodík [10, 11]. Konečným produktem bývají běžné a stabilní sloučeniny. Jednoduché uhlovodíky mohou fotokatalyzátory oxidovat, či redukovat přímo, ty složitější jsou odbouratelné nepřímo přes vzniklý hydroxidový radikál ve vodných roztocích [12]. Fotokatalyzátory jsou také schopné ničit bakterie, viry, houby nebo částice mikroprachu [13, 14]. Proces fotokatalýzy je jednoduchý (potřebujeme pouze fotony o správné energii) a chemicky čistý (nepřidáváme další chemikálie, které bychom museli zase odstraňovat). Fotokatalyzátory mají i samočisticí schopnost - ulpělé znečištění se po osvětlení degraduje a odpadne. Konkrétní průmyslové aplikace se odvíjejí od použitého fotokatalyzátoru. Nejběžnější je zatím nanokrystalický oxid titaničitý TiO_2 , který reaguje na UV záření [15].

Ve vodných disperzích se nejvíce používají fotokatalyzátory schopné rozkládat vodu na proton vodíku a hydroxidový radikál, který následně může degradovat škodlivé organické sloučeniny (např. čistička odpadních vod) [12]. Pro redukcí plyných oxidů je pak nutné zvolit fotokatalyzátor vyhovující daným oxidačně redukčním potenciálům. Vzhledem k samočisticí schopnosti fotokatalyzátorů je snaha využít je ve stavebnictví ať už jako přídavek do pohledového betonu nebo jako součást barev - tam však zároveň mohou fungovat i jako barvivo (titanová, zinková běloba). Takové nátěry nacházejí uplatnění v nemocnicích, kde prostředí pasivně sterilizují, a na dopravních konstrukcích, kde mohou redukovat výfukové plyny (mosty, nebo tunely osvětlené zářivkami) [16]. S fotokatalyzátory můžeme vyrábět i paliva jako vodík [17] a metan [15]. Pro masové využití je nezbytné, aby byla technologie výroby a praktická aplikace co nejméně nákladná. Zároveň je i vyžadována vysoká účinnost fotokatalytické reakce, která je buzena nejlépe viditelným světlem. Takový fotokatalyzátor by poté mohl zcela bez dalšího lidského zásahu odbourávat škodlivé látky všude tam, kde je nasazen. Důležitá je i fyzikální a chemická stabilita fotokatalytického materiálu. Je obtížné splnit všechna tato kritéria současně a fotokatalytická účinnost se pohybuje stále v řádu jednotek procent [18].

Potenciál běžně používaných oxidických a sulfidických polovodičů je vesměs vyčerpán, a posouváme se tak k fotokatalytickým kompozitním materiálům, u kterých je mnohem více možností. Ukazuje se, že určité kombinace nanostrukturovaných materiálů, kdy fotokatalyticky aktivní materiál může být deponován do struk-

tury [19, 20] nebo na povrch substrátu [21], významně zlepšují parametry fotokatalyzátoru. V naší laboratoři nanoparticulárních materiálů se nyní věnujeme převážně přípravě core-shell nanočástic tvořených vnitřním nosným médiem core a fotokatalyticky aktivním shell [19, 22, 23] a přípravě lamelárních nanostrukturních fotokatalytických kompozitů [24, 25].

Nejzávažnějším problémem pro účinnost fotokatalýzy je často velmi nestabilní excitovaný stav fotoaktivní látky (fotokatalyzátoru), kdy se elektron-děrový pár mnohem pravděpodobněji rekombinuje zpět do základního stavu místo toho, aby se podílel na rozkladných redoxních reakcích. Kombinací různých materiálů se dá tento problém částečně řešit. Jeden materiál slouží jako zdroj elektronů a děr při ozáření světlem, druhý je pak převezme a poskytne dále pro rozkladné reakce. Jednat se může buď o jiný fotokatalyticky aktivní materiál v tzv. Z-schématu, nebo v našem případě grafenové vrstvy, které elektron z excitovaného páru delokalizují, a zvýší tak fotokatalytickou účinnost, na což se v práci dále zaměříme.

2 Cíle disertační práce

Cílem této práce je prozkoumat elektrochemické vlastnosti grafenu a jeho vliv na průběh fotokatalytické reakce. Práce navazuje na předchozí výzkum přípravy a charakterizace fotokatalytických sorpčních silikátových nanostruktur a rozšiřuje je o nové poznatky z metody přípravy této nanostruktury včetně vlivu přídavku exfoliovaného grafenu na její fotokatalytickou aktivitu. Tímto postupem se přibližujeme k výrobě levných fotokatalytických nanostruktur s vysokou fotokatalytickou účinností a sorpčním povrchem na bázi běžně dostupných materiálů ZnO, SiO₂ a grafenu vyrobeného exfoliací grafitu.

3 Teoretická část

3.1 Pevné látky

3.1.1 Vazby v kondenzovaném stavu látky

Základ většiny vazeb spočívá ve společném sdílení nebo předávání vazebných (valenčních) elektronů atomy. Při vzniku vazby se soustava izolovaných atomů dostane do blízké oblasti (alespoň lokálního) minima své energie. Předpokladem je, že se atomy k sobě přiblíží natolik, aby došlo k překryvu a deformaci jejich valenčních (vazebných) orbitalů. Tuto skutečnost vcelku dobře popisuje jedna z kvantových aproximací chemické vazby a to metoda „lineární kombinace atomových orbitalů“ (LCAO). Jestliže prostorově nemůže dojít k překryvu vazebných orbitalů nebo elektronová konfigurace účastníků nesplňuje výběrová pravidla, ke vzniku vazby nedochází a jedná se o tzv. nevazebnou interakci. Chemické vazby dělíme na kovalentní, koordinačně kovalentní a iontovou, další dvě jsou kovová vazba a slabé vazebné interakce [26, 27].

V pevných látkách mohou být zastoupeny v různé míře všechny typy vazeb, které jsme vyjmenovali. Máme tak kovalentní a iontové krystaly, kovové krystaly se sdílenými elektrony a molekulové krystaly vázané slabými interakcemi [28, 29]. Národným příkladem více druhů vazeb je např. krystal grafitu, ve kterém jsou atomy uhlíku vázány kovalentními vazbami do monovrstvy pravidelných šestiúhelníků a jednotlivé vrstvy jsou pak vázány slabou van der Waalsovou vazbou, což má za následek, že se grafit lehce otírá. Přítomnost určitých typů vazeb má také vliv na teplotu tání materiálu, která tím ani nemusí být přesně stanovena [30].

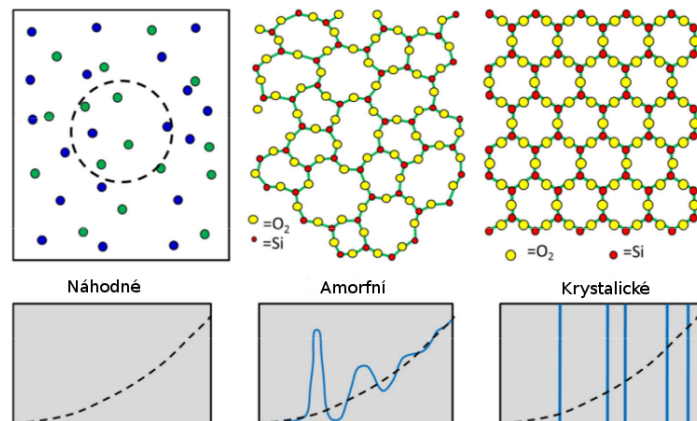
3.1.2 Krystalické a amorfní látky

Uspořádání materiálu na mikroskopické úrovni má vliv na jeho elektronovou strukturu, která následně určuje jeho elektrochemické vlastnosti, v našem případě schopnost účinně vstupovat do fotokatalytických redoxních reakcí. Z tohoto hlediska je vhodné si popsat různé krystalografické uspořádání včetně krystalových poruch, které mají vliv na vznik defektních stavů. Krystal je pevná látka, v níž jsou stavební prvky pravidelně uspořádány v opakujícím se vzoru, který je zachován na velké vzdálenosti, ideálně se pak počítá s nekonečným krystalem. Krystal může vyhovovat určitým základním prvkům prostorové symetrie jako translace, inverze, zrcadlení a 2,3,4,6 čtená rotační osa [31]. Využitím grup těchto symetrií můžeme definovat nejmenší možnou buňku, ze které je možné zrekonstruovat krystal, tzv. asymetrickou buňku. Ta je již více nedělitelná a využívá se hojně ve kvantových výpočtech, které jsou náročnější s přibývajícím počtem částic a počítaným objemem.

Krystaly jsou obecně anizotropní a stejně tak vykazují anizotropní vlastnosti, které se popisují tenzory 1. až 4. řádu (permitivita, vodivost, elasticita, aj.). Vyro-

bit dokonalý čistý krystal je však velmi obtížné. V praxi se tak setkáváme s různými krystalovými poruchami (odchylky od ideální krystalové mřížky). V místě poruchy se musí termodynamická nerovnováha vyrovnat deformací krystalové mřížky. Poruchy dělíme na bodové (vakance, intersticiály, substituce), čárové (hranová a šroubová dislokace) a plošné, které tvoří hranice zrn a látka se stává spíše polykrystalickou. Krystal lze vytvořit bez dislokací, neboť dislokace nejsou termodynamicky podporovány - jejich statistická entropie je nízká, ale vakance se dříve či později objevit musejí a jejich předpovídaná frakce z termodynamiky je $f = e^{-\frac{E_F}{k_B T}}$ [32].

Amorfni nebo-li také nekystalické pevné látky nemají, oproti krystalu, viditelné uspořádání na dlouhou vzdálenost (long range order). Z energetického hlediska je krystalické uspořádání výhodnější než amorfni, proto amorfni látky vznikají při rychlém ochlazení taveniny, kdy se poruší ergodicita a částice nemají dostatek času k vytvoření krystalu. Takto vzniklé sklo je pak v metastabilní fázi a postupně rekrystalizuje [33, 34].



Obrázek 3.1: Obrázky náhodného, amorfniho a krystalického rozložení a jejich strukturní funkce $r \cdot g(r)$ (převzato a upraveno z [35]).

Strukturu každého materiálu můžeme charakterizovat strukturním faktorem získaným pomocí neutronové nebo rentgenové difrakce, ze které lze vypočítat radiální distribuční funkci (RDF) $g(r)$. Ta určuje pravděpodobnost nalezení atomu ve slupce koule o poloměru r a tloušťky dr od libovolného atomu. Jinými slovy to definuje průměrnou hustotu atomů na konkrétní pozici \mathbf{r} . Na obrázku 3.1 je příklad strukturní funkce pro úplně náhodné, amorfni a krystalické uspořádání. Můžeme si všimnout, že se u čistě náhodné struktury počet atomů zvyšuje s r^3 . Pro amorfni strukturu to platí až ve větších vzdálenostech. To znamená, že má dobře definované uspořádání na krátkou vzdálenost. Zato krystalická struktura je pevně daná a vidíme pouze ostré píky charakteru delta funkce. Struktura amorfniích látek tedy není úplně nahodilá. Stále musí splňovat např. počet vazeb (dejme tomu u skla O-Si-O), realistické vazebné úhly a délky. Defekty pak mají podobný vliv na elektronovou strukturu jako u krystalů - změni se koordinační čísla okolních atomů a mimo jiné se mohou objevit tzv. rozšířené elektronové stavy v původním zakázaném pásu.

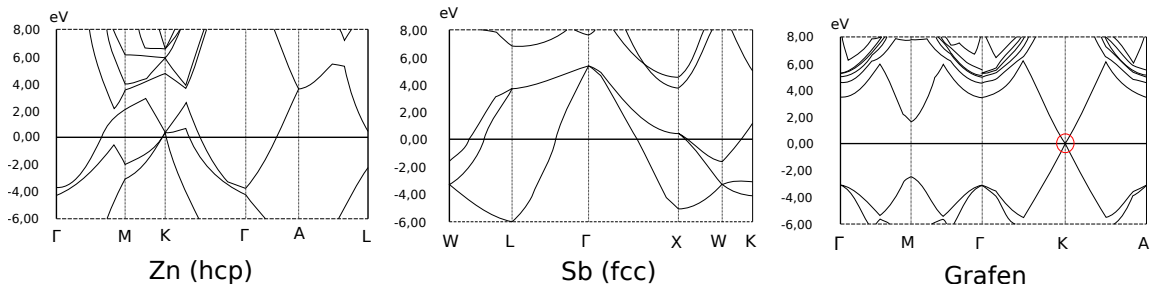
Kvantové výpočty amorfních struktur jsou nicméně velmi náročné, protože se kvůli chybějícím symetriím musí počítat s velkým reprezentativním množstvím atomů (i několik desítek tisíc), což v rozumném čase zvládne málo kódů, např. KKRnano [35].

3.1.3 Elektronová struktura pevných látek

Osamocené neutrální atom má jádro a elektronový obal s počtem elektronů odpovídající počtu protonů daného atomu. Elektrony v obalu se nacházejí na diskrétních energetických hladinách, kde respektují Pauliho vylučovací princip. Ve chvíli, kdy se začnou atomy k sobě přibližovat, dochází k výraznějšímu překryvu převážně valenčních elektronových orbitalů a projevují se vazebné interakce. Z původně atomových orbitalů vznikají orbitály molekulové a začínají se objevovat nové elektronové hladiny. Atomů stále přibývá, až vytvoříme ideální nekonečný krystal, kterému se ty reálné svou velikostí velmi dobře blíží. Energie v závislosti $E(\mathbf{k})$ mají tak velkou hustotu stavů, že se v důsledku relací neurčitosti chovají jako spojité a tyto oblasti spojitosti vytvářejí známou pásovou strukturu. Jednotlivé pásy mohou být od sebe odděleny oblastmi energie, kterým neodpovídají žádné elektronové stavy. Těmto nepovoleným oblastem se říká zakázané pásy a jsou důsledkem interakce vodivostních elektronů s iontovými zbytky v krystalu. Pozice těchto zakázaných pásů vůči elektrony zaplněným oblastem pak určuje, jestli je krystal polovodič (izolátor), kov, nebo polokov (ve smyslu semi-metal i half-metal) [31].

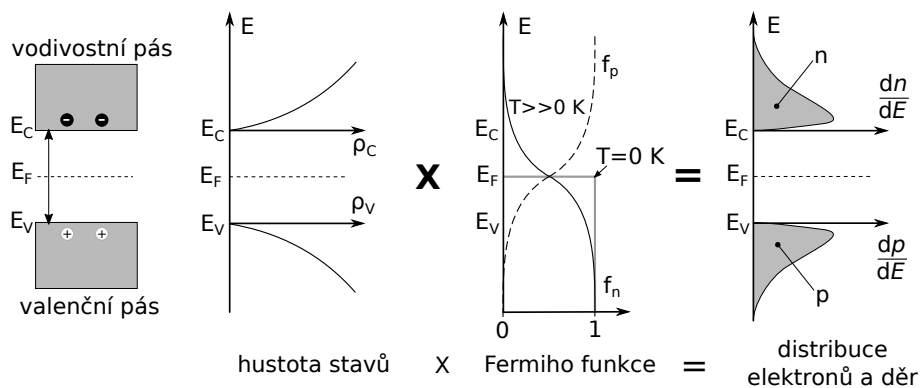
Při absolutní nule teploty (bude počítáno s $T=0$ K, pokud nebude uvedeno jinak) se nejvyšší zaplněný pás nazývá valenční pás s nejvyšším HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) orbitalem a nejnižší neobsazený je vodivostní pás s nejnižším LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbitalem. Nejvyšší zaplněná energie je tzv. Fermiho energie, které přísluší \mathbf{k} -vektory utvářející Fermiho plochu. Existenci energetických pásů uspokojivě vysvětluje kvantová fyzika a její stacionární Schrödingerova rovnice, ve které počítáme s nekonečným krystalem. Periodicita buněk v krystalu poté vede k periodickým řešením Schrödingerovy rovnice ve formě Blochových funkcí. Tyto funkce se skládají z postupných vln a mohou vytvářet vlnová klubka, která popisují elektron pohybující se volně v poli potenciálů iontových zbytků [31, 36].

Z obrázku 3.2 vidíme, že zinek má v okolí Fermiho energie E_F povoleny všechny energie, nemá zakázaný pás mezi HOMO a LUMO a je elektrickým vodičem. Pro antimon, jakožto zástupce polokovů (semi-metal), taktéž platí, že se elektrony v okolí E_F mohou pohybovat. Zakázaný pás zde není, avšak můžeme si všimnout, že se v jedné oblasti vynesené křivky vůbec nepřekrývají. Grafen má přímý přechod mezi HOMO a LUMO přesně v bodě K (červený kroužek). Jakákoliv změna v ideální struktuře nekonečného grafenu tento kontakt (Dirakův kužel) naruší a vznikne úzký zakázaný pás [36, 39].



Obrázek 3.2: Pásové diagramy pro Zn (kov), Sb (semi-metal) a grafen. Horizontální osa představuje význačné body reciprokého prostoru (body a směry s nejvyššími symetriemi) a vertikální osa k nim příslušné energie. Každá křivka představuje disperzní relaci elektronu v jednom pásu (ty se následně mohou a nemusejí překrývat). Fermiho energie (E_F) je umístěna do $E=0$ eV a při absolutní nule teploty jsou všechny elektronové stavy pod ní zaplněné a nad ní prázdné (překresleno z [36, 37, 38]).

Zatím jsme se spokojili s krystaly a jejich elektronovou strukturou při absolutní nule. Při teplotě $T=0$ K jsou atomy v základním stavu svého rovnovážného ekvilibria. Pokud však teplotu zvýšíme, začnou atomy kmitat na vyšších hladinách energie v okolí svých rovnovážných pozic. Jako vše v mikrosvětě je i energie těchto kmitů kvantována. Přiřazuje se jí virtuální částice fonon. Energie fononů je určena řešeními Schrödingerovy rovnice pro harmonický oscilátor $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$, kde $n=0,1,2,\dots$, \hbar je redukovaná Planckova konstanta a ω úhlová frekvence kmitání. Řešením pohybových rovnic harmonické aproximace kmitů krystalu se dostaneme ke dvěma větším $\omega(\mathbf{k})$: akustické kmity atomů v primitivní buňce mají stejnou fázi (lze je vybudit zvukem, tedy tlakovými vibracemi) a optické kmity, které lze budit elektromagnetickým zářením, vibrují v protifázi.



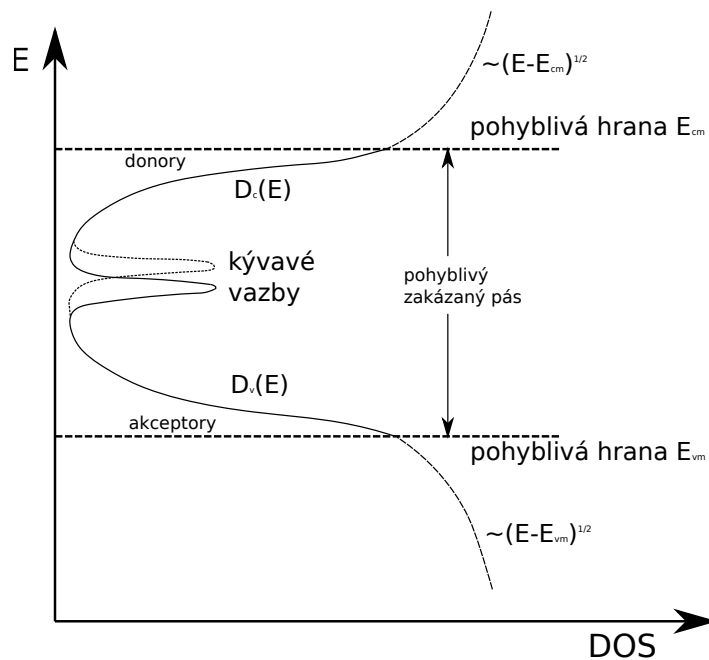
Obrázek 3.3: Princip výpočtu koncentrace elektronů a děr na jednotlivých energetických hladinách [36].

I pro elektrony platí, že se zvyšující se teplotou budou vychýlovány ze svých rovnovážných stavů. Při absolutní nule jsou všechny elektronové stavy pod E_F zaplněné a nad E_F prázdné. Když se teplota zvýší, pak se stav systému určuje pomocí statistické mechaniky a Fermiho-Diracovy rozdělovací funkce (rovnice 3.1).

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (3.1)$$

Pro teplotu absolutní nuly 0 K je podle rovnice 3.1 pravděpodobnost výskytu elektronu nad Fermiho hladinou nulová a neexistuje tak elektron, který by měl vyšší energii než je E_F . Při zvyšování teploty se kinetická energie elektronového plynu zvětšuje a dochází k tzv. přeobsazení stavů v okolí Fermiho energie, jak je vidět z obrázku 3.3 - část „Fermiho funkce“ [31, 36].

Abychom našli stavy, které jsou při teplotě T skutečně obsazeny elektrony, musíme spojit pravděpodobnost výskytu elektronu z Fermiho-Diracovy statistiky s funkcí hustoty elektronových stavů $D(E)$ reálného materiálu. Počet skutečně obsazených stavů v energetickém rozmezí lze vypočítat vztahem $N(E) dE = D(E) f_{FD}(E) dE$ [31]. V zakázaných pásch ideálních krystalů je tato hodnota nulová a integrál DOS přes valenční energie musí dát množství valenčních elektronů.



Obrázek 3.4: Schéma hustoty elektronových stavů v neuspořádaných polovodičích. Výběžkové stavy $D_c(E)$, $D_v(E)$ spadají exponenciálně do zakázaného pásu od příslušných pohyblivých hran E_{cm} , E_{vm} . Elektrony nad E_{cm} obsazují volné stavy s přibližně odmocninovým průběhem (podobně díry pod hranou E_{vm}), který odpovídá tomu v krystalických polovodičích. Zhruba uprostřed zakázaného pásu jsou hladiny pocházející z tzv. křívavých vazeb (překresleno z [40]).

Doposud jsme se zabývali výpočty pásové struktury pro dokonale periodické a nekonečné krystaly. Řešením takových struktur jsou pásové diagramy a DOS, který se od reálných a relativně čistých bulk materiálů příliš neliší. Čím více se však odchýlíme od ideálního uspořádání, tím více se to projeví na vlastnostech a idealizované výpočty již přestávají stačit. Pro energii elektronů a děr v neuspořádaných (nekystalických) polovodičích je obecně akceptováno schéma na obr. 3.4.

Oproti krystalickým látkám se zde pracuje s pohyblivými hranami valenčního E_{vm} a vodivostního E_{cm} pásu, jejichž rozdíl $E_{cm}-E_{vm}$ svým významem zhruba odpovídá zakázanému pásu v krystalických polovodičích. Elektronů s energií vyšší nežli pohyblivá hrana E_{cm} jsou považovány za volné, mohou se účastnit transportu náboje a jejich hustota stavů je popsána odmocninovou funkcí $D(E) \sim (E - E_{cm})^{\frac{1}{2}}$ [40], analogicky jako v krystalech. Elektronů s energií nižší nejsou volné, jsou zachyceny v pastích a při přiložení elektrického pole se mohou účastnit transportu náboje pouze za pomoci přeskokového mechanismu. Bylo zjištěno, že jejich hustota stavů ubývá exponenciálně směrem od pohyblivé hrany [40]. Zrcadlově si můžeme celou situaci představit i pro díry. V zakázaném pásu neuspořádaných polovodičů lze nalézt ještě tzv. kývavé vazby, jejichž celková hustota není konstantní v čase a zvyšuje se při ozáření vzorku světlem s energií $h\nu \geq E_{cm} - E_{vm}$. To vytváří volné elektron-děrové páry, jejichž nezářivou rekombinací se uvolňuje energie k roztržení zeslabených vazeb. Tyto hluboké defektní hladiny poté působí jako účinná centra nezářivé rekombinace [40, 41] a mají negativní vliv na průběh fotokatalytické reakce [42].

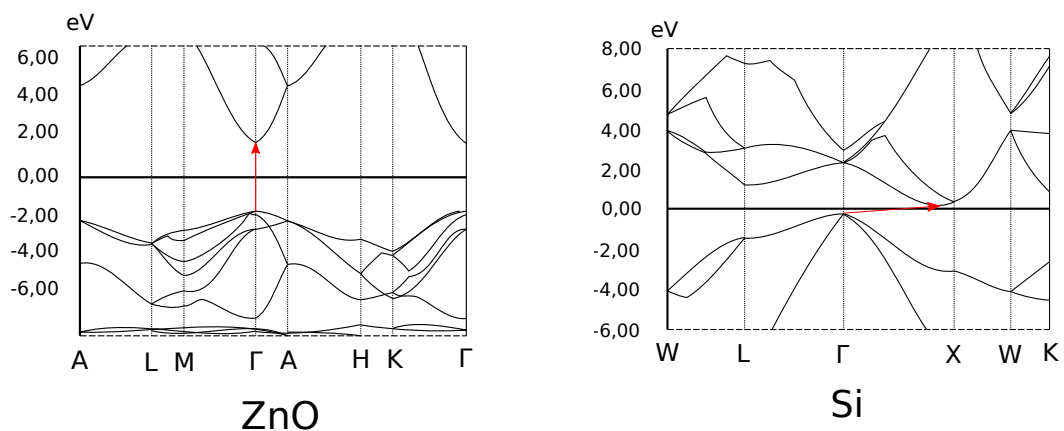
Roli hrají i konečné rozměry krystalu - zakázaný pás nanočástic se mění v důsledku jejich konečných dimenzí a vznikají tzv. povrchové stavy, které se projeví v pásovém diagramu. Přibližná změna velikosti zakázaného pásu pro polovodičové částice konečných rozměrů, a to až do průměru několika desítek nanometrů, se dá vypočítat pomocí Brusovy rovnice (3.2) [43].

$$E_g(\text{nano}) = E_g(\text{bulk}) + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \left(\frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \right) \quad (3.2)$$

Metoda je založena na rozdílné absorpci elektromagnetického záření při změně šířky zakázaného pásu. $E_g(\text{nano})$ a $E_g(\text{bulk})$ jsou šířky zakázaného pásu nanočástice, respektive objemového materiálu, r je poloměr nanočástice, h Planckova konstanta, m_e a m_h jsou efektivní hmotnosti elektronu a díry, „ e “ je náboj elektronu, ϵ_0 je permitivita vakua a ϵ_r je dielektrická konstanta materiálu. V praxi se poté k výpočtu šířky zakázaného pásu polovodičových nanočástic v kapalném médiu používají UV-Vis spektra, na které se aplikuje Taucova rovnice [36, 44].

3.1.4 Polovodiče – mikroskopický pohled

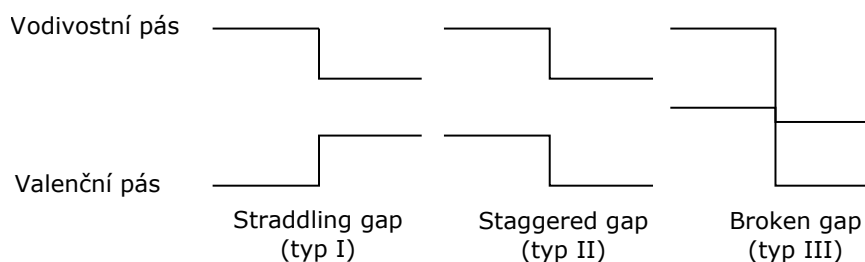
Při absolutní nule se čisté, dokonalé polovodičové krystaly budou chovat jako izolátory. Vodivostní pás je totiž neobsazený a je oddělen zakázaným pásem E_g od zaplněného valenčního pásu. Zakázaný pás je energetická mezera mezi nejnižší hodnotou vodivostního pásu (E_C) a nejvyšší hodnotou valenčního pásu (E_V). S růstem teploty se zvyšuje pravděpodobnost tepelné excitace elektronu z valenčního do vodivostního pásu (rovnice 3.1). K elektrické vodivosti pak přispívají jak elektrony ve vodivostním pásu, tak i neobsazené hladiny neboli díry, které zůstaly v záporně obsazeném valenčním pásu (viz distribuce elektronů a děr na obr. 3.3). K součástkám využívajícím vlastností polovodičů patří tranzistory, usměrňovače, modulátory, detektory, termistory a fotočlánky [36].



Obrázek 3.5: Pásové diagramy polovodičů ZnO a Si s ukázkou přímého a nepřímého přechodu (červená šipka). Horizontální osa představuje význačné k vektory reciprokého prostoru a vertikální osa jsou energie. Fermiho energie (E_F) je umístěna do $E=0$ eV a u polovodičů se umísťuje do středu zakázaného pásu (překresleno z [37, 45]).

Podle vzájemné polohy hladin HOMO a LUMO v pásovém diagramu (obr. 3.5) se polovodiče rozdělují na ty s přímým a ty s nepřímým zakázaným pásem (přechodem). Při přímém přechodu se zachovává k -vektor elektronu a mění se pouze jeho energie. To je případ ZnO, který disponuje přímým zakázaným pásem šířky 3,2 eV v bodě Γ a zatímco je valenční pás formován „d“ orbitály zinku, vodivostní pás je z kyslíkových orbitalů „p“. Krystalický křemík má šířku zakázaného pásu sice jen 1,1 eV, ale elektron musí při přechodu změnit i k -vektor (z Γ k X). Takový přechod je nepřímý a k jeho uskutečnění je zapotřebí ještě virtuálního kvanta vibrací - fononu. Přímý přechod je snazší, rychlejší a velice často se jedná o tzv. zářivý přechod, kdy se při rekombinaci emituje foton o energii rovnající se energetické šíři zakázaného pásu. Vyznačuje se také větší absorpcí světla s větším absorpčním koeficientem. Polovodiče s přímým přechodem se používají pro výrobu světelných diod a polovodičových laserů. U nepřímého přechodu je pravděpodobnost emise fotonu velmi nízká a tyto polovodiče vykazují i menší absorpční koeficient [36].

U čistých polovodičových materiálů je Fermiho energie (E_{Fi}) uprostřed zakázaného pásu. Pravděpodobnost výskytu elektronu ve vodivostním pásu a díry ve va-

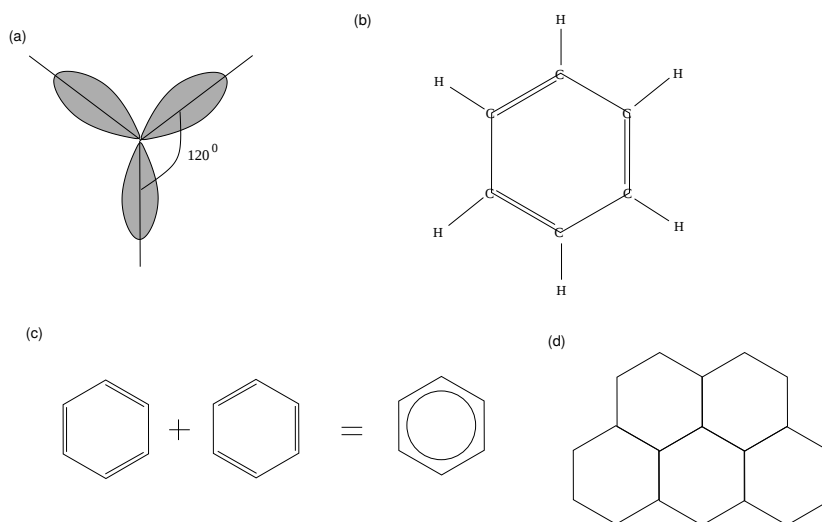


Obrázek 3.7: Jednotlivé typy heteropřechodů. Vlevo typ I, tzv. „straddling gap“; uprostřed typ II - „staggered gap“; napravo typ III - „broken gap“. U fotokatalytických heterostruktur se nejčastěji setkáváme s typem I (překresleno z [46]).

dové oblasti prostorového náboje. Systém polovodičových heterostruktur se využívá pro výrobu fotokatalyzátorů schopných separovat náboje a účinněji tak vstupovat do redoxních reakcí [36]. Základem polovodičové heterostruktury je téměř dokonalé krystalografické spojení dvou různých polovodičů s odlišnou mřížkovou konstantou. Tím vzniká často využívané pnutí na rozhraní, které dává zvoleným materiálům nové vlastnosti. Podmínkou správného napojení s minimem dislokací je malá odchylka mřížkových konstant a krystalizace obou materiálů ve stejné krystalové mříži. V místě kontaktu se přesouvají elektrony a díry přes rozhraní z jednoho polovodiče do druhého. Probíhají rekombinace, až dojde ke srovnání jednotlivých Fermiových hladin. Vzniká oblast prostorového náboje a s ním souvisejícího vestavěného potenciálu. Vzniklé napětí na rozhraní má opačný směr než napětí mezi původně nepropojenými polovodiči. Náboje se přelévají tak dlouho, dokud se napětí nevyrovnají, respektive dokud se nesrovnají jejich Fermiho hladiny [47]. Z relativních pozic E_F můžeme vytvořit 3 typy heteropřechodů, které jsou znázorněny na obrázku 3.7. Nejběžnější je typ I, který tvoří např. heterostruktura vrstvy ZnS na CdSe, kdy povlak ZnS se svým vysokým E_g zvyšuje kvantovou účinnost luminescence samotného CdSe [46, 48].

3.1.5 Elektronová struktura grafenu

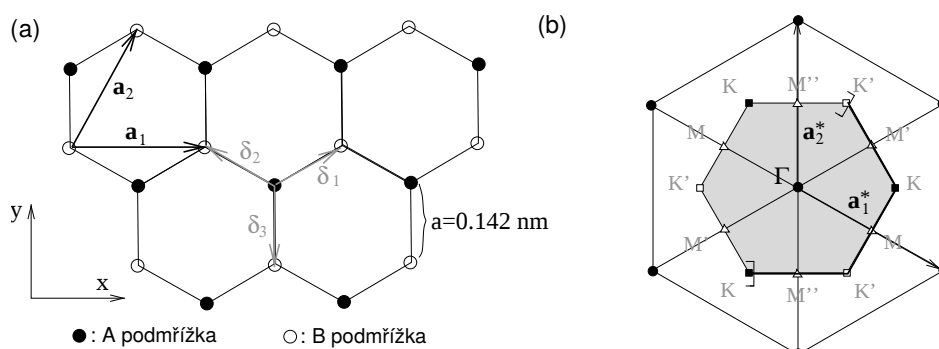
Grafen je prvním pozorovaným skutečným 2D krystalem v přírodě. Toto pozorování vyvrátilo předchozí Mermin-Wagnerův teorém, který tvrdil, že si 2D krystaly nemohou uchovat uspořádání na dlouhou vzdálenost a rozpadnou se při teplotách vyšších než absolutní nula kvůli termálním fluktuacím. V základním stavu má atom uhlíku 6 elektronů v konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^2$, tzn. pouze poslední 4 elektrony v druhé vrstvě se účastní chemických reakcí. I když je energetický rozdíl mezi 2s a 2p orbitaly přibližně 4 eV, ukázalo se, že v přítomnosti dalších atomů uhlíku je energeticky výhodnější excitovat jeden elektron z 2s do třetího $2p_z$ a umožnit další kovalentní vazbu se sousedními atomy, která následně způsobí snížení celkové energie o více jak 4 eV [49]. V tomto excitovaném stavu máme pak čtyři ekvivalentní kvantově-mechanické stavy. Superpozice stavu $|2s\rangle$ s $n |2p_j\rangle$ stavy se nazývá sp^n hybridizace, která hraje fundamentální roli ve formování kovalentních uhlíkových vazeb.



Obrázek 3.8: (a) Schéma sp^2 hybridizace. Orbitaly zaujímají vůči sobě úhel 120° . (b) Molekula benzenu (C_6H_6). Ve vrcholech šestiúhelníku je šest atomů uhlíku, které vytváří kovalentní σ vazby s atomy vodíku a mezi sebou navzájem. K těmto vazbám přibývají tři vazby π znázorněné dvojitou čarou. (c) Kvantově-mechanický základní stav benzenového jádra je tvořen superpozicí dvou konfigurací, které se liší pozicí π vazeb. π elektrony jsou tak v molekule delokalizované. (d) Grafen si můžeme představit jako pravidelný shluk benzenových jader. Atomy vodíku jsou nahrazeny uhlíkem a π elektrony jsou delokalizované v celé struktuře (překresleno z [49]).

V případě superpozice 2s a dvou orbitalů $2p_x$ $2p_y$ obdržíme planární sp^2 hybridizaci. Vzniklé orbitaly jsou orientovány v xy rovině ve vzájemném úhlu 120° (obrázek 3.8a). Zbývající $2p_z$ orbital je orientován kolmo k rovině xy . Příkladem tohoto typu hybridizace může být molekula benzenu, která tvoří šestiúhelník z atomů uhlíku vzájemně spojených σ vazbami (obrázek 3.8b). Každý atom uhlíku tvoří ještě další kovalentní vazbu s atomem vodíku. Kolmo orientované $2p_z$ orbitaly poté vytváří mezi uhlíky celkem tři vazby π , které se střídají s jednoduchými σ vazbami v šestiúhelníku. Dvojná vazba je silnější než jednoduchá, vzdálenost dvojně $C=C$ vazby je 0,135 nm, kdežto pro jednoduchou je vzdálenost $C-C$ 0,147 nm. Dalo by se

tedy očekávat, že bude šestiúhelník nepravidelný. Nicméně experimentálně změřená vzdálenost všech sousedních atomů uhlíku v benzenu je 0,142 nm, což je přibližně průměrná hodnota mezi délkou jednoduché a dvojné vazby [49]. Tato ekvivalence vazeb byla vysvětlena až v roce 1931 Linusem Paulingem pomocí kvantové teorie [50]. Základní stav molekuly benzenu je superpozicí dvou možných konfigurací pro dvojné vazby schematicky ukázané na obrázku 3.8c. Tyto chemické vlastnosti vedou k definici uhlíkatých pevných látek – každá grafitická struktura se dá rozložit na grafenové vrstvy jakožto stavební jednotky. A každá grafenová vrstva může být viděna jako shluk benzenových šestiúhelníkových jader, kde jsou původní atomy vodíku nahrazeny atomy uhlíku z dalšího sousedního šestiúhelníku (obrázek 3.8d).



Obrázek 3.9: (a) Struktura včelí plástve. Vektory $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ spojují nejbližší sousední mřížové body ve vzdálenosti $a = 0,142 \text{ nm}$. Vektory a_1 a a_2 jsou bázové vektory hexagonální mříže. (b) Reciproká mříž hexagonální mříže s primitivními vektory a_1^* a a_2^* . Šedá oblast reprezentuje první Brillouinovu zónu (BZ) se středem v bodě Γ a neekvivalentními rohy K (černé čtverce) a K' (bílé čtverce). Tlustá čára vyznačuje část hranice 1. BZ ve které se body neopakují. 1. BZ je tedy celá šedá oblast plus tlustá část hranice (překresleno z [49]).

Grafen je sice stavební jednotkou grafitických materiálů, ale jeho unikátní vlastnosti se projevují až při jeho izolaci. Z experimentálního hlediska je grafen jen dalším alotropem uhlíku, který byl izolován až v roce 2004. 2D grafitický alotrop grafen má šestiúhelníkovou strukturu podobnou půdorysu včelí plástve. Tato struktura ale není Bravaisovou mříží, protože dva sousední vrcholy nejsou ekvivalentní. Na obrázku 3.9a je naznačena podmřížka A, která má nejbližší vrcholy jiným směrem než podmřížka B. Obě podmřížky však jsou hexagonální 2D mříží, a tak můžeme grafenovou strukturu vidět jako hexagonální Bravaisovou mříž s bází tvořenou dvěma mřížovými body (A, B). Vzdálenost mezi nimi je stejná jako vzdálenost atomů uhlíku (0,142 nm) [49].

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (\sqrt{3}i + j), \quad \delta_2 = \frac{a}{2} (-\sqrt{3}i + j), \quad \delta_3 = -aj \quad (3.5)$$

$$a_1 = \sqrt{3}ai, \quad a_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2} (i + \sqrt{3}j) \quad (3.6)$$

Tři vektory $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ spojující nejbližší sousední mřížové body ve vzdálenosti

$a = 0,142$ nm splňují předpis (3.5), kde \mathbf{i} , \mathbf{j} jsou jednotkové vektory ve směru x , y a celá hexagonální mříž je tvořena lineární kombinací bázevých vektorů \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 (3.6) s velikostí $|\mathbf{a}| = 0,24$ nm a plochou primitivní buňky $0,051$ nm². Hustota atomů uhlíku (dva na jednu primitivní buňku) je poté $3,9 \cdot 10^{15}$ cm⁻² a je stejná jako hustota π elektronů [49].

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left(\mathbf{i} - \frac{\mathbf{j}}{\sqrt{3}} \right), \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{4\pi}{3a} \mathbf{j} \quad (3.7)$$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.8)$$

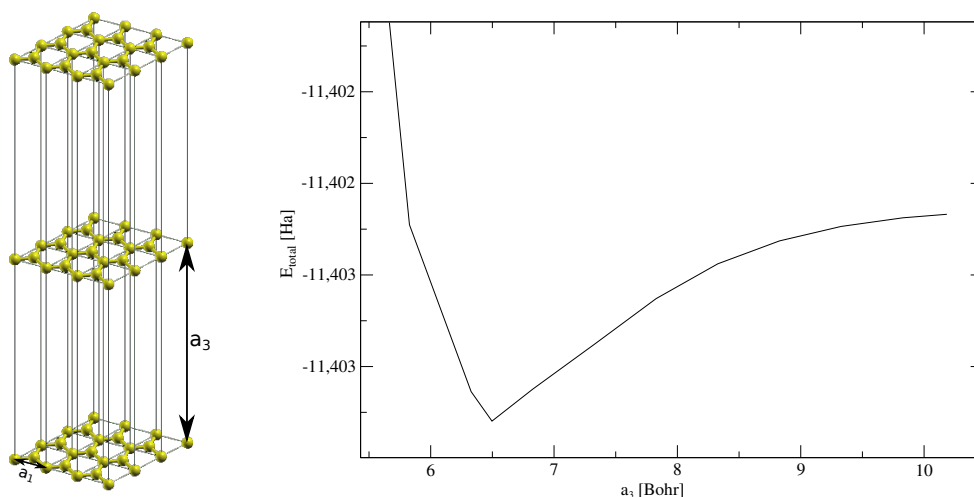
Reciproká mříž je tvořena vektory \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* s předpisem (3.7). Všechny ekvivalentní body reciproké mříže reprezentují ekvivalentní vlnové vektory. Každá vlna, až už vibrační mřížový stav nebo kvantově mechanické vlnové klubko, musí mít v ekvivalentních bodech reciproké mříže stejnou fázi z důvodu relace mezi reálnými a reciprokými mřížovými vektory (3.8), v našem případě $i, j = 1, 2$. První Brillouinova zóna (BZ; šedá oblast plus tlustá hranice na obrázku 3.9) představuje množinu neekvivalentních bodů reciprokého prostoru – takových, které nemohou být spojeny lineární kombinací mřížových vektorů neboli rozlišitelné excitace mříže. Dlouhovlnné excitace se nacházejí v okolí bodu Γ (centrum BZ). Z význačných bodů hexagonální mříže ještě rozlišujeme rohy s neekvivalentními body K , K' reprezentované vektory (3.9). Je vhodné zmínit, že tyto dva body vznikají v každé 1. BZ hexagonální mříže a nemají nic společného s předchozí přítomností dvou podmřížek A , B a existencí více než jednoho atomu v primitivní buňce.

$$\pm \mathbf{K} = \pm \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \mathbf{e}_x \quad (3.9)$$

Zbývající 4 rohy (obr. 3.9b) s nimi mohou být spojené skrze lineární kombinaci mřížových vektorů. U grafenu hrají tyto body klíčovou roli v jeho elektrických vlastnostech, protože právě nízkoenergetické excitace probíhají v jejich okolí. Pro úplnost jsou ještě vyznačeny tři krystalograficky neekvivalentní body M na hranici 1. BZ. Znalosti o krystalizaci materiálu do jedné z Bravaisových mříží a existenci bodů a směrů s nejvyšší symetrií se dále používají v teoretických výpočtech vlastností materiálů z prvotních principů (ab initio).

Výpočty ab initio jsou tou nejjednodušší charakterizací materiálu. Jednodušší systémy, jako je např. atom či molekula vodíku, lze ještě řešit analyticky. S přibývajícím počtem částic se ale musí přistoupit na řešení numerická a spolehnout se na výpočetní výkon počítačů. Kvůli optimalizaci byly vyvinuty různé metody, jak danou úlohu řešit. Pro periodické systémy (tedy krystaly) je velmi vhodné použít Density functional theory (DFT), která umožňuje vyjádřit vlastnosti základního stavu pevných látek (celkovou energii, rovnovážné pozice aj.) pomocí elektronové hustoty. V tomto případě ověříme podobu disperzního diagramu grafenu včetně

jeho DOS a spočítáme jeho povrchovou energii, která určuje, jak silně jsou k sobě v grafitu jednotlivé vrstvy vázané. Dá se z toho vyčíst, kolik energie tak potřebujeme na jejich exfoliaci a jak silně nenasycené jsou jeho vazby, tedy možnosti jeho reagrace při kontaktu v disperzi. Pro výpočty byl použit softwarový balík „Abinit“ verze 8.0.8-1 zkompileovaný pro stabilní repozitáře „Debian Stretch“.



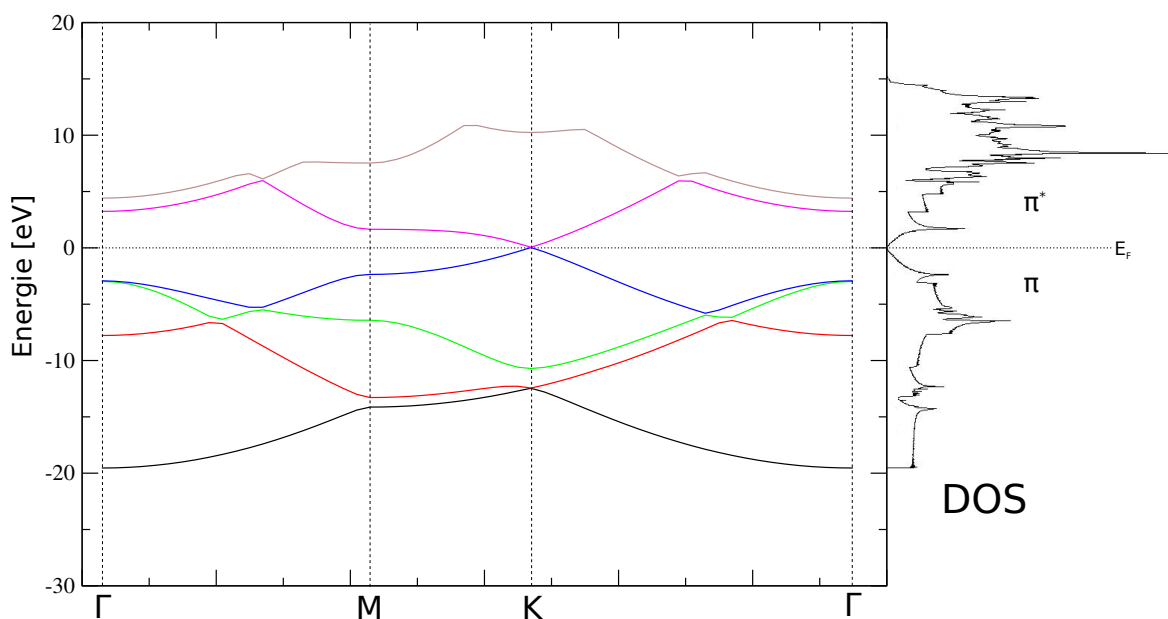
Obrázek 3.10: Výpočet optimální vzdálenosti vrstev v grafitu. Mění se vzdálenost vrstev a_3 v periodickém systému (ilustrativní obrázek vlevo). Každé vzdálenosti přísluší jiná celková energie systému E_{total} . Délka a_3 s nejnižší energií je poté vzdálenost jednotlivých vrstev v reálném grafitu. Ta byla stanovena na 6,5 Bohr, což je 3,4 Å.

Primitivní buňka grafenu je tvořena dvěma atomy s bázovými vektory o velikosti $a_1 = 4,62 \text{ Bohr} = 2,45 \text{ Å}$ pod vzájemným úhlem 60° (tyto počáteční hodnoty nebyly získány relaxací přibližné struktury, ale byly obdrženy jakožto výchozí a dobře známé hodnoty pro grafen). Tato nejmenší buňka dokáže přes translační symetrii sestavit periodickou strukturu grafenu (ilustrační obrázek 3.10 vlevo). Při počítání elektronových struktur je vždy nezbytné nechat atomy nejdříve zrelaxovat do minima energie, aby tak bylo simulováno přirozené rozložení atomů. Graf na obrázku 3.10 vpravo ukazuje změnu celkové energie E_{total} na vzdálenosti jednotlivých grafenových vrstev. Relaxací grafenových vrstev změnou jejich vzdálenosti a_3 vytvoříme grafit, ve kterém nejnižší energie odpovídá přibližně vzdálenosti vrstev 6,5 Bohr, což je 3,4 Å. Při dalším přibližování se již celková energie dramaticky zvyšuje, protože zde začínají převládat odpuzivé síly. Oproti tomu při oddalování se hodnota celkové energie pomalu ustaluje a se vzdáleností a_3 více jak 15 Å se už zvyšuje tak málo, že ji můžeme považovat za konstantní. V tomto případě se periodický systém chová jako grafenové vrstvy, které jsou od sebe již tak daleko, že se silově téměř neovlivňují. Rozdíl mezi nejnižší energií relaxovaného grafitu (při $a_3 = 3,4 \text{ Å}$) a energií systému grafenových vrstev ($a_3 = 15 \text{ Å}$) je $\Delta E = 0,0005 \text{ Ha}$. Ten pak udává dávkou hodnotu energie na plochu primitivní buňky v rovině xy, kterou potřebujeme právě k rozdělení této definované struktury. Abychom z toho mohli vyjádřit povrchovou energii grafenu γ , musíme rozdíl ΔE přepočítat na jednotku plochy buňky. Pro he-

xagonální strukturu a rovinu (0 0 0 1) je vztah následující:

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{\Delta E}{a_1^2 \cdot \sin(60^\circ)} = \frac{0,0005 \text{ Ha}}{(4,62 \text{ Bohr})^2 \cdot \sin(60^\circ)} \\ &= 0,02705 \text{ mHa} \cdot \text{Bohr}^{-2} = 42,3 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}.\end{aligned}\quad (3.10)$$

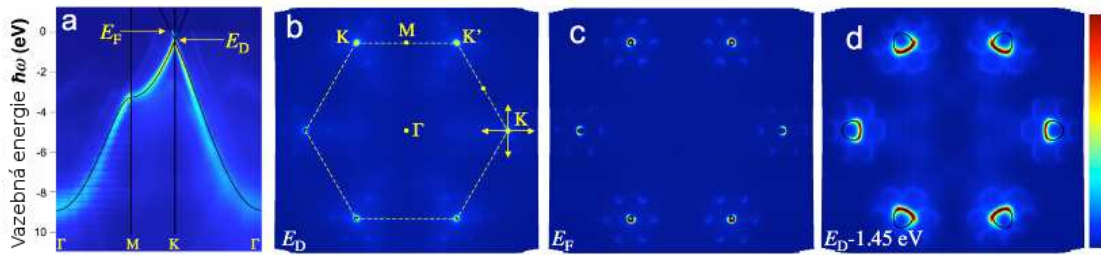
Po vložení hodnot $\Delta E = 0,0005 \text{ Ha}$ a $a_1 = 4,62 \text{ Bohr}$ vychází povrchová energie grafenu $42,3 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, což je v dobré shodě s experimentálně naměřenými hodnotami, které se pohybují od $37,5$ po $63,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [51].



Obrázek 3.11: Výpočty z prvotních principů pásové struktury grafenu (vlevo) a jeho hustoty stavů DOS (vpravo) v programu Abinit skrze teorii DFT. V pásové struktuře je znázorněno prvních 6 pásů, kdy 4. a 5. se vzájemně dotýkají v krystalografickém bodu K a mají v jeho blízkém okolí lineární průběh. Ve stejném bodě je i nulová hustota elektronových stavů.

V rámci periodického systému grafenových vrstev vzdálených od sebe 15 \AA byl spočítán i její disperzní diagram a DOS (graf na obrázku 3.11 vlevo, respektive vpravo). U pásové struktury grafenu jsou znázorněny jednotlivé pásy jinými barvami, jsou vyznačeny význačné body hexagonální krystalické mříže a Fermiho hladina je v nule. V okolí bodu K je vidět typický kónický tvar Dirakova kužele, který se dotýká přesně v mřížovém bodu K (také nazývaný Dirakův bod), v okolí kterého je disperzní relace viditelně lineární. Druhý graf nám ukazuje hustotu elektronových stavů grafenu, kde je patrné, že právě u Fermiho hladiny blíží k nule. Valenční pás (π) je poté v základním stavu zcela zaplněn a vodivostní pás (π^*) je zcela prázdný.

Obrázek 3.12 ukazuje reálné měření disperzní relace valenčního pásu (π) grafenových vzorků na substrátu z SiC [52]. ARPES měří obsazené stavy a můžeme si všimnout, že je u měření Fermiho hladina posunuta o přibližně $0,45 \text{ eV}$ do vodivostního pásu π^* (obr. 3.12a). To je způsobeno přítomností substrátu, který má za

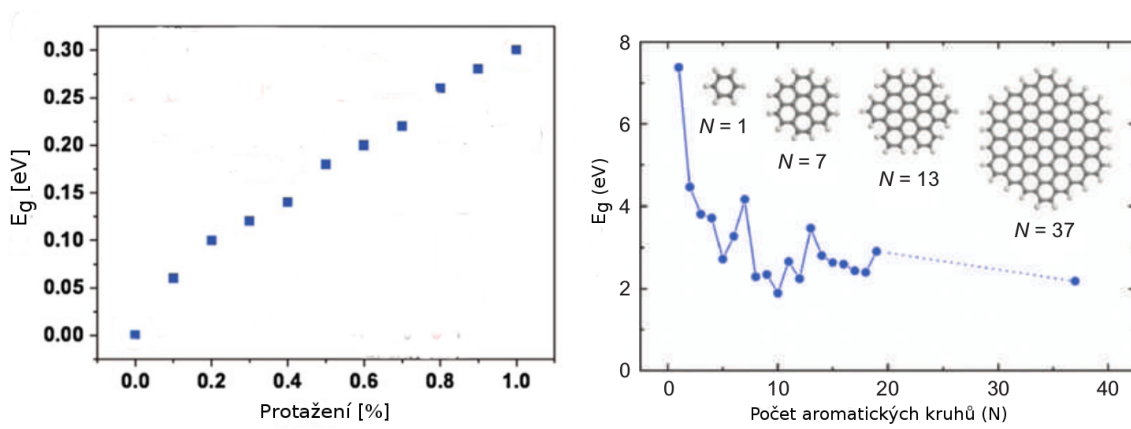


Obrázek 3.12: Disperzní relace grafenu, umístěného na substrátu z SiC, změřená pomocí ARPES. Od modré k červené roste koncentrace elektronů (převzato a upraveno z [52]).

následek mírné dopování grafenu elektrony. Na obrázku 3.12b vidíme 1. BZ pro nulovou hladinu energie (Dirakovy body), zatímco na obr. 3.12c je rozložení na Fermiho energii (0,45 eV). Můžeme vidět kruhovou Fermiho plochu v okolí bodů K, K'. Slabé satelity v okolí jsou způsobené hexagonální strukturou substrátu. Poslední část obrázku 3.12d ukazuje stav hlouběji ve valenčním pasu π (1,45 eV pod nulovou hladinou). Zde je vidět anizotropie v hustotě rozložení elektronů v okolí Dirakových bodů. Co se tedy týče hustoty elektronových stavů v grafenu, ta lineárně klesá, až vymizí v Dirakových bodech na nulové energetické hladině [49, 52].

Mimo mechanických vlastností grafenu jsou jeho elektrická vodivost a pohyblivost nosičů náboje pro nás zvláště významné. Grafen je prozatím nejlepší elektrický vodič za pokojové teploty. To je důsledek vysoké Debyeovy teploty, která snižuje rozptyl na fononech, a také důsledek jeho lineární disperze a DOS v blízkosti Fermiho energie, jak bylo ukázáno na obrázku 3.11. Jeho nosiče elektrického náboje se tak snadněji pohybují a teoreticky dosahují až třetiny rychlosti světla [49]. Tyto vlastnosti však neodpovídají obvyklé definici efektivní hmotnosti $m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)^{-1}$, ve které vystupuje převrácená hodnota druhé derivace disperzní funkce. Pro lineární disperzi grafenu $E(k) \propto k$ [53, 54], dostaneme nekonečnou efektivní hmotnost, což značí, že by neměly reagovat na vnější elektrické pole. To je však v rozporu s experimentálním pozorováním. Potíž je v semi-klasickém přístupu definice efektivní hmotnosti, který předpokládá parabolický průběh disperzních relací $E(k)$ [31]. Tento problém byl vyřešen započítáním relativistických jevů (vyjádření relativistické energie $E = c\sqrt{p^2 + m^2 c^2}$), čímž získáme kvantovou relativistickou rovnici, tzv. Dirakovu rovnici. Z jejího řešení následně vyplývá např. existence spinu, nebo existence antičástic (elektron-pozitron, ale i v polovodičích elektron-díra), u grafenu jsou pak řešení pro dvě podmřížky A a B. Elektronové stavy nízkých energií grafenu (v blízkosti Fermiho hladiny) jsou poté popsány Dirakovou rovnicí s parametry hmotností částice $m=0$ a s rychlostí světla „ c “ rovnou Fermiho rychlosti v_F [53]. Těmto elektronům s nulovou efektivní hmotností se také říká Dirakovy fermiony. Jejich lineární disperzní relace je také podobná disperzní relaci pro fotony [49], pouze rychlost v_F je menší než je rychlost světla z důvodu přítomnosti disperzního prostředí. To přináší těmto relativistickým částicím zajímavé skutečnosti - při excitaci elektronu z pásu π do π^* se veškerá energie přemění do kinetické energie částice (elektronu) a

její antičástice (díry). To je rozdíl oproti ostatním excitacím částic s nenulovou hmotností (běžné polovodiče), kde se ještě navíc musí překonat energie zakázaného pásu [53, 54]. Zároveň mají převážně vlnový charakter a mohou se volně pohybovat krystalem.



Obrázek 3.13: Vliv jednoosého mechanického napětí na šířku zakázaného pásu grafenu vlevo (převzato a upraveno z [55]). Vliv velikosti grafenové částice na šířku zakázaného pásu vpravo (převzato a upraveno z [56]). Délka vazby v aromatickém kruhu je 0,142 nm [50].

Experimentálně bylo zjištěno, že pohyblivost nábojů v grafenu exfoliovaného z čistého grafitu překračuje $10^7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro teploty do 50 K. Počítačové simulace poté předpovídají necelých $10^6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro teplotu 300 K při elektronové hustotě 10^{12} cm^{-2} a to za předpokladu, že počítáme pouze s vlastní vodivostí a vlastními akustickými i optickými fononovými kmity (viz kapitola 3.1.3). V případě přítomnosti substrátu je však vodivost grafenu ovlivněna jak nečistotami, tak přítomností optických kmitů v substrátu. Užitím semi-klasických výpočtů Monte Carlo [57] byla vypočítána mobilita elektronů v grafenu umístěném na substrátu z HfO_2 , h-BN (hexagonální bor nitrid) a SiO_2 . HfO_2 se ukázal nevhodným už při zahrnutí jeho povrchových optických kmitů, zatímco u SiO_2 a h-BN měly tyto kmity na mobilitu pouze malý vliv. Při započtení substrátových nečistot, jejichž plošná hustota byla experimentálně stanovena na $2,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pro SiO_2 a $2,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pro h-BN, je mobilita u obou snížena. Nicméně si h-BN stále udržuje vysokou mobilitu okolo $10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro elektronové hustoty pod 10^{12} cm^{-2} . To plně koreluje s experimentálně zjištěným nižším obsahem nečistot v substrátech h-BN. Pokud tedy mobilitě elektronu v grafenu výrazně nebrání optické kmity substrátu, hraje roli už jen množství jeho nečistot. V případě poruch v ideální struktuře samotného grafenu, přítomnosti mechanického napětí (obrázek 3.13 vlevo) či extrémním zmenšováním grafenové částice (obrázek 3.13 vpravo), se jeho zakázaný pás postupně rozšiřuje a grafen nadále ztrácí některé ze svých ideálních vlastností [55, 56]. Při použití grafenu v našich fotokatalytických kompozitech tak můžeme očekávat minimálně redukci v pohyblivosti nosičů náboje.

3.1.6 Fotoluminiscence polovodičů

Fotoluminiscenční odezva nám dává nepřímou informaci o elektronových přechodech v materiálu. Díky jejímu přesnému měření dokážeme odhalovat vazby v materiálu a jeho případné defekty v krystalické struktuře. Pro fotokatalytické materiály se jedná o rychlý nástroj, jak ověřit jeho správnou syntézu a pomocí časové závislosti luminiscence i jejich fotokatalytický potenciál [42, 58]. Luminiscencí pevných látek rozumíme přebytek elektromagnetického (světelného) záření, které látka vysílá, nad zářením rovnovážným, popsaným Planckovým vyzařovacím zákonem. Při luminiscenci jsou excitovány elektrony do vyšších energetických stavů světlem o vlnové délce, která je obvykle kratší nežli luminiscenční emisní vlnová délka. Dochází tedy k reálné absorpci energie v látce a její postupné transformaci, což vede k tomu, že posloupnost všech dějů trvá relativně dlouho, a dnes díky přesným měřicím technikám dokážeme detekovat časové odstupy od stovek femtosekund, po nanosekundy až desítky hodin (více poté v následující kapitole 3.1.8, která se věnuje kinetice fotoluminiscence). Nejvhodnější energie excitačního fotonu je taková, při níž excitační spektrum vykazuje maximum. Emisní spektrum je poté obvykle viditelně vzdáleno od maxim na spektru excitačním a říká se tomu Stokesův posuv. Je-li velký několik eV, vypovídá to o nízké energetické účinnosti luminiscence a pravděpodobně též o komplikovaném mechanismu přenosu excitační energie od absorbujícího systému k luminiscenčním centrům [59, 60].

Luminiscenci pevných látek lze rozdělit na dva základní typy: intrinsickou (vlastní) a extrinsickou (nevlastní či příměsovou). Intrinsická luminiscence vzniká v ideálně čisté a neporušené krystalové mřížce, extrinsická v poruchách či příměsích mřížky, kde vlivem interakce elektronového obalu příměsového centra s maticí a jejími kmity dochází k podstatným změnám ve struktuře elektronových energetických hladin centra a tudíž k modifikacím jeho optických spekter. I zanedbatelně malá koncentrace zbytkové příměsi (1 ppm a méně) se dokáže luminiscenčně projevit s tak velikou intenzitou, že zcela zamezí vzniku intrinsické luminiscence [59].

Vložená excitační energie se však nikdy plně nepřemění na luminiscenční záření a část se jí při přechodu do základního stavu mění v rekombinačním procesu na tzv. nezářivou přes nezářivé přechody a může se přeměnit na teplo (fonony, nejběžnější případ) nebo ve speciálních případech na tvorbu bodových defektů mřížky či na fotochemické změny materiálu [59]. Průběh mnohofononové rekombinace je takový, že namísto vyzáření fotonu o energii E_g , je energie předána n fononům o energii $\hbar\omega_f$ a jde vlastně o nezářivou analogii bimolekulární rekombinace (rekombinace páru elektron-díra, podrobněji v kapitole 3.1.8). Děj v této formě je však krajně nepravděpodobný, protože se jedná o proces n -tého řádu (n kroků o stejné pravděpodobnosti), jehož pravděpodobnost je úměrná e^{-n} [59]. Pro typický polovodič s $E_g \approx 2$ eV a $\hbar\omega_f \approx 25$ meV, je $n = 80$. S rostoucí hodnotou zakázaného pásu E_g se pravděpodobnost nezářivé rekombinace snižuje, a proto mají polovodiče se širokým zakázaným

pásem obecně lepší luminiscenční vlastnosti oproti úzko pásovým polovodičům. Pravděpodobnost bimolekulární nezářivé rekombinace volných elektron-děrových párů se však podstatně zvýší, jestliže zhruba uprostřed zakázaného pásu bude existovat hluboká energetická hladina. Ta slouží jako reálný mezistav, u kterého se z hlediska poruchové teorie jedná o sérii jednofononových aktů. Nezářivé centrum může být dislokace nebo vakance v objemu materiálu, nebo může jít o rekombinaci v blízkosti rozhraní dvou materiálů (dislokace způsobené rozdílnou mřížkovou konstantou, agregované atomy nečistot). Nejběžněji jde pak o povrchové stavy, kde je porušena translační symetrie a za lokalizované centra jsou odpovědné nenasycené vazby atomů na povrchu [59].

3.1.7 Problematika excitonů

V polovodičích, a tedy i ve fotokatalyticky aktivních látkách, je prvotní elektronovou excitací volný elektron-děrový pár, k jehož vytvoření je zapotřebí energie (dodaná např. dopadajícím fotonem) rovné alespoň šířce zakázaného pásu E_g . Exciton si zjednodušeně můžeme představit jako elektron a díru, které se navzájem přitahují coulombovskou silou a je kvazičásticí reprezentující nejnižší elektronovou excitaci polovodiče s vždy celočíselnou velikostí celkového spinu (0 či 1) - jedná se tedy o boson. Zánik excitonů je doprovázen charakteristickou luminiscencí vznikající při rekombinaci elektronu s dírou. Záchytem excitonu a zabráněním jeho rekombinace bychom tak mohli zvýšit pravděpodobnost obou nábojů účastnit se redoxních reakcí. Existují tři základní typy excitonů [59], nás však bude zajímat hlavně Wannierův (volný) exciton neboli exciton s velkým poloměrem, který se vyskytuje hlavně v polovodičích a je pro nás tak nejvíce zajímavý.

Problematika Wannierova excitonu je matematicky podobná řešení Bohrova modelu atomu vodíku. Roli protonu zde hraje díra, na kterou i s elektronem pohlížíme jako na bodové náboje s určitými efektivními hmotnostmi m_h , respektive m_e . V důsledku nižší efektivní hmotnosti díry oproti jádru atomu (redukováná hmotnost excitonu je přibližně $m_r = \frac{m_e m_h}{(m_e + m_h)} \approx 0,1$) [59] a stínění elektrostatického pole v polovodiči ($\epsilon_r \approx 10$) [59], se poloměr orbity Wannierova excitonu oproti Bohrovu poloměru zvětšuje přibližně stokrát. V základním stavu excitonu na cca $r_1 = 5$ nm a podobně, jako u atomu vodíku, se zvětšuje s kvadrátem kvantového čísla „n“ [59]. Vazebná energie takového Wannierova excitonu pak činí řádově desítky meV (u ZnS je 36 meV, ZnO 61 meV, CdS 30 meV) a s kvadrátem kvantového čísla „n“ se naopak snižuje [59]. Exciton je stabilní pouze tehdy, je-li jeho přitažlivý potenciál dostatečně silný k tomu, aby zabránil rozpadu excitonu při srážkách s fonony. Jeho vazebná energie tedy musí být tedy větší nežli $k_B T$ (hodnotě 10 meV odpovídá teplota $T = 110$ K), což pro teplotu 300 K splňuje např. ZnO. Excitony se ve většině dalších polovodičů vyskytují pouze při nižších teplotách. Podobně, jako se spojují atomy vodíku do molekuly, je možné zaznamenat i vytvoření tzv. biexcitonu („mo-

lekuly" excitonu). Disociační energie biexcitonu je však řádově menší než u excitonu a existovat může až při velmi nízkých teplotách a vysoké hustotě volných excitonů [59].

Z hlediska vlnově-částicového dualismu lze exciton popsat vlnovou funkcí a řešit úlohu nalezení jeho stacionárních energetických stavů pomocí standardních postupů kvantové teorie pevných látek. Vlnovou funkci excitonu, která má translační symetrii mřížky a prostorovou lokalizaci excitonu (odpovídající jeho poloměru r_n), popisuje kvantová mechanika tzv. obálkovou vlnovou funkcí. Vzdálenost mezi elektronem a dírou je v tomhle případě mnoho mřížkových konstant, vlnová funkce Wannierova excitonu je značně delokalizovaná a volný exciton se tedy může spojitě pohybovat krystalem. Tomuto translačnímu pohybu těžiště excitonu přísluší vlnový vektor \mathbf{K} , kvaziimpulz $\hbar\mathbf{K}$ a kinetická energie E_{kin} [59]

$$E_n(K) = E_g - E_{vaz} + E_{kin} = E_g - \frac{m_r Ry(H)}{m_0 \varepsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)}. \quad (3.11)$$

Vyjádření celkové energie excitonu (3.11) poté nepředstavuje nic jiného nežli jeho disperzní relaci, kde v prostředním členu vystupuje Rydbergova konstanta $Ry(H) = 13,6$ eV a klidová hmotnost elektronu m_0 . Disperzní relace excitonu se velmi podobá běžně používanému znázornění pásové struktury polovodiče [59].

Po absorpci fotonů $h\nu \geq E_g$ vznikají volné elektron-děrové páry, které se velmi rychle, řádově v pikosekundách, váží do excitonů, které rychle termalizují - zbavují se nadbytečné energie tím, že emitují do mřížky fonony. Nástup absorpční hrany polovodiče s přímým zakázaným pásem je pro fotony s $h\nu \geq E_g$ aproximačně popsán odmocninovým zákonem $a(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$ [59]. Značně odlišný obrázek spektra v okolí nástupu vlastní absorpce dostáváme v polovodičích s nepřímým zakázaným pásem. Stabilní exciton se totiž může vytvořit pouze tehdy, jestliže grupové rychlosti elektronu a díry jsou stejné a mohou se pohybovat společně jako vázaný pár [59].

Kromě nízkých teplot je pro existenci volných excitonů nezbytná též dostatečná čistota krystalu. Defekty mřížky a zejména atomy nečistot představují pro volné excitony velmi účinné potenciální jámy - pasti. Lokalizací v těchto pastích ztrácí exciton svou kinetickou energii a takovéto excitony se pak nazývají vázané excitony, u nichž dochází opět k zářivé či nezářivé rekombinaci a jedná se o typickou extrinsecickou luminiscenci. Její účinnost bývá zpravidla výrazně vyšší než u volných excitonů a i při malé koncentraci výrazně dominuje. Důvodem je velký poloměr Wannierova volného excitonu, který se tak snadno překryje s potenciálovou jámou a dojde k záchytu. Této vlastnosti se výhodně využívá při fotoluminiscenčním studiu příměsí a defektů v polovodičích [59] a využijeme ji i pro záchyt excitonu na grafenové příměsi.

3.1.8 Časový průběh fotoluminiscence

Údaje o časovém průběhu luminiscenčního signálu, tj. zejména o tvaru křivky dohasínání luminiscence po přerušení excitačního působení, jsou cennou informací, sloužící společně s analýzou emisních i excitačních spekter a závislostí intenzity luminiscence na amplitudě budicího signálu, k identifikaci luminiscenčního centra, popř. příslušného zářivého rekombinačního procesu. U fotokatalytických materiálů má pak časový průběh luminiscence přímou souvislost s průběhem reakce, kdy pomalejší dohasínání luminiscence implikuje nižší pravděpodobnost rekombinace a zvýšení fotokatalytické aktivity [58]. Zavedeme nejprve parametry zvané pravděpodobnost zářivého a nezářivého přechodu a kvantový výtěžek luminiscence. Dále uvedeme několik jednoduchých kinetických rovnic, pomocí kterých lze popsat řadu charakteristických rysů luminiscence [58, 59, 60, 61].

Vybuzené luminiscenční centrum se nachází v nerovnovážném stavu a po jisté relaxační době ztrácí svou elektronovou excitační energii a přechází do základního stavu. Přechod se může uskutečnit dvěma způsoby: 1. Buďto se excitační energie vyzáří po uplynutí střední doby života τ_r (doba zářivé rekombinace u zářivých přechodů) ve formě luminiscenčního fotonu, nebo 2. je tato nadbytečná energie předána po době τ_{nr} (doba nezářivé rekombinace u nezářivých přechodů) ve formě tepla (kmitů) krystalické mřížky, popř. může způsobit fotochemické změny krystalické matrice či tvorbu mřížového defektu. Reciproké hodnoty τ_r^{-1} a τ_{nr}^{-1} pak mají význam pravděpodobnosti příslušného přechodu za jednotku času. Celková pravděpodobnost přechodu do základního stavu je tedy dána součtem

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3.12)$$

a kvantový výtěžek či kvantovou účinnost luminiscence definujeme jako

$$\eta = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \leq 1. \quad (3.13)$$

Např. $\eta = 0,5$ znamená, že na dva pohlcené fotony připadá jeden vyzářený foton. O silně luminiscenčních materiálech hovoříme ve skutečnosti již tehdy, je-li η řádu 0,1. Nebere se zde v úvahu rozdíl v energiích excitujícího $h\nu_{ex}$ a emitovaného fotonu $h\nu_e$ - v tomto smyslu se někdy zavádí tzv. výkonová účinnost $\eta_p = \frac{h\nu_e}{h\nu_{ex}} \eta$. Vzhledem ke Stokesovu zákonu pak platí $\eta_p < \eta$. Doba τ je tedy experimentálně dosažitelnou veličinou – dobou dozívání luminiscence. S její pomocí lze výraz pro kvantovou účinnost 3.13 přepsat do tvaru

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r}, \quad (3.14)$$

který spojuje dvě měřitelné veličiny (η , τ). Zdálo by se tedy, že jednoduchý vzorec 3.14 umožňuje získat τ_r ze dvou změřených veličin a porovnat je s teorií (τ_r je

řádu 10^{-9} s v polovodiči s přímým zakázaným pásem, u nepřímého zakázaného pásu je τ_r okolo 10^{-4} a 10^{-3} s) [60]. Zatímco se však τ dá měřit velmi snadno, dostatečně přesné měření kvantové účinnosti η je naopak extrémně obtížné. Nicméně změřením teplotních závislostí intenzity luminiscence (kterou můžeme v dobrém přiblížení považovat za úměrnou kvantovému výtěžku η) a doby doznívání luminiscence τ lze z rovnice 3.14 získat informaci o teplotní závislosti doby zářivé rekombinace τ_r , byť v relativních jednotkách [59]. Kromě toho poskytují vztahy 3.12 až 3.14 rychlou orientaci v řadě situací, s nimiž je možné se v praxi setkat. Při převládajících nezářivých přechodech $\tau_{nr} \ll \tau_r$ bude kvantový výtěžek velmi nízký a v podstatě $\tau \approx \tau_{nr}$. Avšak slabé luminiscenční záření τ_r může být přece jen přítomno a změřením doby dohasínání luminiscence τ změříme vlastně nezářivou dobu života τ_{nr} . Pokud tedy zjistíme v experimentu slabou luminiscenci s velmi rychlým dohasínáním, půjde velmi pravděpodobně o silný vliv nezářivých přechodů. Pro opačnou situaci $\tau_r \ll \tau_{nr}$ se kvantový výtěžek η blíží jedné, ale s tímto případem se lze setkat mnohem méně často. Do této situace lze však výhodně dostat materiál, který měl původně převahu nezářivých přechodů (první případ). Např. nanokrystaly křemíku, kterým byly pasivací jejich povrchu vodíkem či kyslíkem zabráněny nezářivé přechody, nezbude nic jiného, než nakonec energii vyzářit přechody zářivými s poměrně dlouhou dobou života $\tau_r = 10^{-3}$ s [59].

V případě časové odezvy intenzity luminiscenčního záření, po vypnutí excitačního zdroje, pozorujeme její nelineární pokles. Při fitování časového poklesu se vybírá vhodná funkce s ohledem na pravděpodobný původ luminiscence. U příměsových polovodičů to budou funkce pro tzv. monomolekulární děj, u čistých polovodičů pak děj bimolekulární z důvodu vzniku páru elektron-díra. Nejjednodušším matematickým popisem monomolekulárního děje je součet exponenciálních funkcí [58]

$$i(t) = \sum_{i=1}^j a_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (3.15)$$

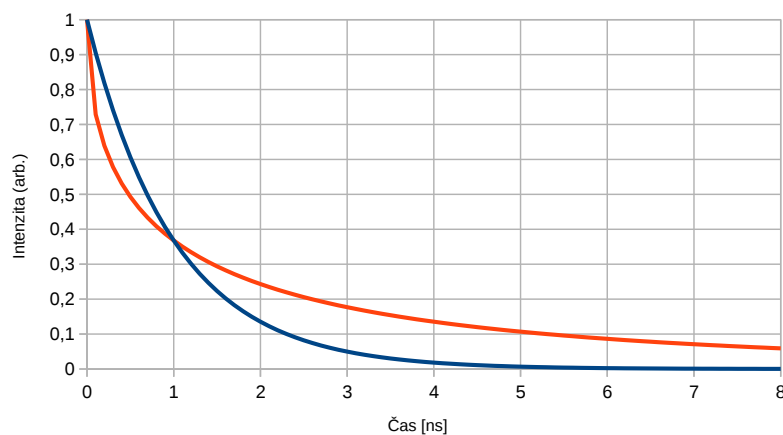
kde každá z exponenciál představuje lokalizované luminiscenční centrum. a_i a τ_i jsou příslušné amplitudy, respektive doby doznívání luminiscence. Při fitování je však třeba dbát velké opatrnosti. V zásadě totiž každý z charakteristických tvarů křivky doznívání lze velmi dobře modelovat součtem tří exponenciál. Vypovídající hodnota takového fitu je však již velmi sporná [59].

U děje bimolekulárního se používá fenomenologicky odvozená funkce [60]

$$i(t) = \frac{i(0)}{\left(\frac{\beta_r + \beta_{nr}}{\sqrt{\beta_r}} \sqrt{i(0)t + 1} \right)^2}, \quad (3.16)$$

kde $i(0)$ je intenzita v čase $t = 0$ s, parametry β jsou koeficienty pro daný polovodič (přímý pás $\beta_r = 10^{-10} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$; nepřímý pás $\beta_r = 10^{-15}$ - $10^{-14} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) [60]. Průběh

dohasínání bimolekulární luminiscence se podstatně liší od exponenciální funkce monomolekulárního děje. Jde o mocninovou funkci času a pro dlouhé časy lze psát $i(t) \approx t^{-2}$.



Obrázek 3.14: Porovnání exponenciální funkce pro dohasínání luminiscence (modrá) a napnuté exponenciály (oranžová) s parametrem $\delta = 0,5$.

V praxi se v jistých případech pozoruje, že průběh dohasínání luminiscence se neřídí ani exponenciálním zákonem 3.15, ani závislostí typu 3.16, nýbrž se dá popsat tzv. napnutou exponenciálou [60]

$$i(t) = i(0) e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\delta}, \quad (3.17)$$

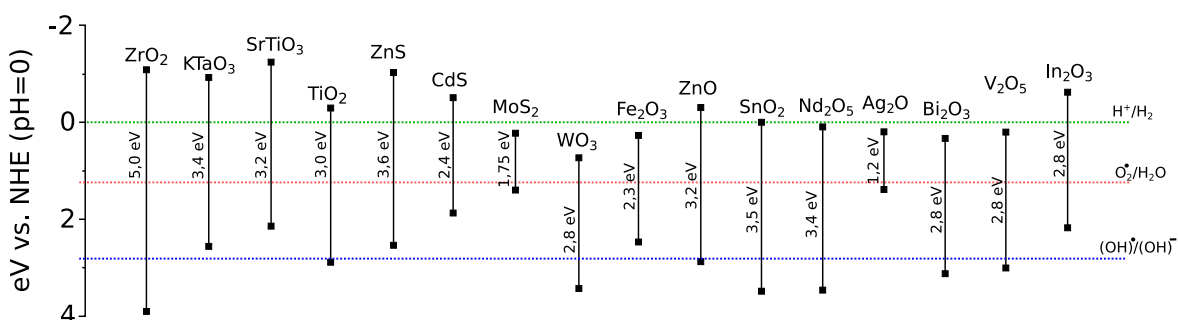
kde τ se nazývá dobou doznívání a $\delta \in \langle 0; 1 \rangle$ disperzním faktorem, který se snižující se hodnotou exponenciálu protahuje (viz graf 3.14). Tento zákon dohasínání se pozoruje často v neuspořádaných systémech a má se za to, že je důsledkem tzv. disperzní difúze foto-excitovaných nosičů. Konkrétně velmi přesně doznívání luminiscence v amorfních polovodičích nebo v křemíkových nanostrukturách [59]. Samotný výskyt napnuté exponenciály v doznívání luminiscence však nedovoluje detailně mikroskopicky identifikovat luminiscenční centrum [61].

Kinetický přístup k luminiscenčním dějům je užitečný pro porovnání s experimentem v tom smyslu, že dokáže poskytnout základní představy či návod k tomu, jakého typu zkoumané luminiscenční záření může být. K tomu může napomoci jak charakter křivky doznívání, tak i změřená intenzitní závislost. Na druhou stranu nelze význam kinetických rovnic absolutizovat, protože především neobsahují žádnou informaci o spektrálním tvaru jednotlivých luminiscenčních čar [59].

3.2 Fotokatalýza

3.2.1 Redox potenciál a poloha hranic zakázaného pásu

Polovodičové nanočástice našly využití v mnoha průmyslových a vědních oborech (biomedicína, energetika, světelné diody, lasery, detektory, atd.) díky svým unikátním optickým a elektrickým vlastnostem [62]. Polovodičové nanočástice se také využívají jako fotokatalyzátory, tedy látky, které absorpcí elektromagnetického záření katalyzují chemickou reakci. Mezi často používané fotokatalyzátory patří nanočástice TiO_2 (tyto navíc nemají negativní zdravotní účinky [63]), dále pak oxidy a sulfidy zinku, kadmia a jejich terciární směsi [62], případně v poslední době tzv. metal-free materiály $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [64, 65].



Obrázek 3.15: Hranice valenčních a vodivostních pásů vybraných polovodičů a jejich umístění vůči referenční NHE (zelená přerušovaná čára) [36, 66]. Potenciál O_2^{\bullet} (červená přerušovaná čára) je +1,23 eV [67] a $(\text{OH})^{\bullet}/(\text{OH})^-$ je +2,8 eV vůči NHE [68].

Základním parametrem polovodičových nanočástic je šířka zakázaného pásu, což je energetická bariéra, kterou musí elektron při excitaci překonat, aby se dostal z valenčního pásu do vodivostního pásu. Při fotokatalýze se k excitaci elektronu využívá energie fotonu, který je danou látkou pohlcen. Při splnění podmínky $E_{\text{foton}} \geq E_g$ dojde k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního a vznikne excitovaný pár elektron-díra, který se pak může podílet na redoxních reakcích. Proveditelnost těchto reakcí je závislá na pozicích redoxních potenciálů (pozice hrany vodivostního CB a valenčního VB pásu), které jsou nejčastěji srovnávány s normální vodíkovou elektrodou (NHE) při $\text{pH}=0$, nebo $\text{pH}=7$. NHE je poté přibližně na pozici -4,44 eV vůči hranici vakua. Při fotokatalytické aplikaci polovodičových nanočástic tedy patří mezi důležité parametry nejen šířka zakázaného pásu, ale také redoxní potenciál elektronů a děr, tedy absolutní polohy CB a VB (obr. 3.15). Čím zápornější je hodnota vodivostního pásu (excitovaných elektronů), tím jsou silnější redukční účinky, a čím je kladnější hodnota valenčního pásu (děr), tím jsou silnější oxidační účinky [69].

Obrázek poloh potenciálů 3.15 nám tedy dává poměrně dobrou představu o tom, jaké materiály musíme použít pro úspěšné provedení konkrétních fotokatalytických reakcí. Oxidovat a redukovat se samozřejmě nemusí jenom voda a do potenciálové stupnice můžeme dosadit i jiné látky, jako třeba oxidy dusíku a síry, oxid uhlí-

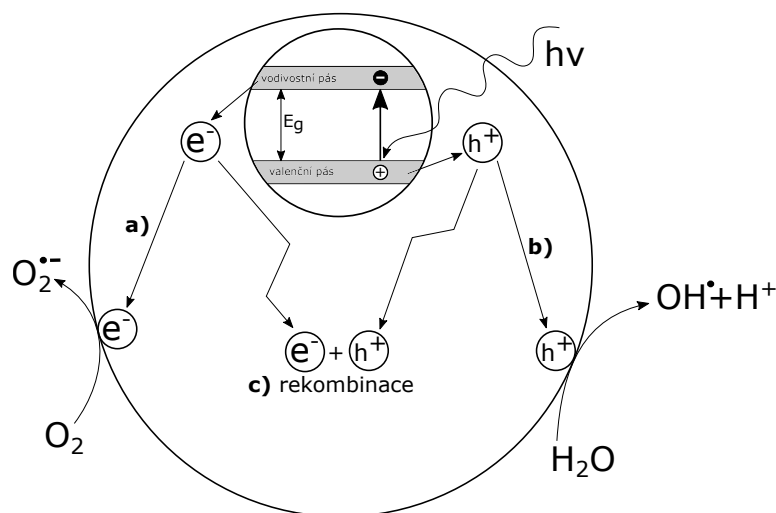
čitý, metan, hydroxidy aj. [36]. Oxidačně-redukční potenciály elektronů a děr tak určují, zda má reakce vůbec šanci proběhnout. Šíře zakázaného pásu pak limituje použitelné světlo. Snahou je tedy hledat takový materiál, který by měl dostatečný oxidačně-redukční potenciál pro co nejmenší šíři E_g , aby mohlo být využito přirozeného slunečního záření.

U TiO_2 se např. CB pohybuje od -0.24 eV [70, 71] do -0,5 eV [72] při $\text{pH}=7$. Bi_2WO_3 má CB pozitivnější na 0,25 eV a vodík tak už redukovat nemůže [73]. Grafitu je nejčastěji prisuzován mírně negativnější potenciál od -0,02 do -0,08 eV, a ve fotokatalytických strukturách se tak považuje za elektronový vodič [70, 71, 73]. CdS má pak CB na -0,44 eV a VB na +2,0 eV. Pokud se podíváme na oxidační potenciál $(\text{OH})^\bullet / (\text{OH})^-$, ten je na pozici +2,8 eV [68]. Valenční díry ve fotokatalyzátoru CdS tak přímo nemůžou vytvářet reaktivní $(\text{OH})^\bullet$ skupiny a ty tak musejí vznikat jiným způsobem. CO_2/CH_4 je pak blízko CB TiO_2 na -0.24 eV při $\text{pH}=7$ a oxid titaničitý jej tedy zvládne stěží redukovat [72]. Své excitační potenciály mají i molekuly modelových barviv: excitovaný stav MB (methylenová modř) je na -0,84 eV, v případě barviva AO7 (Acid orange 7) je základní stav +0,76 eV [74] a excitovaný -1,24 eV [75]. Znalost pozic oxidačně-redukčních potenciálů materiálů je klíčová k pochopení mechanismu přenosu náboje mezi látkami a k vytvoření fotokatalyzátoru požadovaných vlastností. Pomocí dopování pak můžeme pohybovat přímo i pozicemi HOMO a LUMO vůči NHE a zároveň kontrolovat šíři E_g . Aplikace ZnO v solárních panelech ukazují, že dopanty jako MgO a CdO můžou měnit šířku jeho E_g od 3 do 4 eV. ZnO se také mírně dopuje kompatibilními přechodnými kovy: Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Sc, Cd, Ag, Pd, Zr, Y, Hg, Au, La aj. [76]. Ling Tan et al. uvádí, že ZnO dopovaný 3 mol% Mn vykazoval skoro 4x lepší fluorescenční odezvu než samotný ZnO. S přibývajícím manganem rostla i absorbance, která se navíc mírně posouvala do viditelného spektra [77].

3.2.2 Mechanismus fotokatalytického rozkladu

Po ozáření polovodiče fotony s energií rovnou, nebo vyšší než je šířka zakázaného pásu, dojde ke vzniku excitovaného páru elektron-díra, kdy je elektron excitován z valenčního do vodivostního pásu a na jeho místě vznikne po elektronu díra. Fotokatalytická reakce probíhá na povrchu fotokatalyzátoru a je tak potřeba, aby si k němu elektron i díra našli cestu dříve, než zpátky rekombinují. Pak můžou proběhnout oxidačně-redukční reakce znázorněné na obrázku 3.16 [36, 44].

Díry ve valenčním pásu jsou silnými oxidanty (+1,0 až +3,5 eV proti NHE), zatímco elektrony ve vodivostním pásu jsou dobrými reduktanty (+0,5 až -1,5 eV proti NHE). Vzniklá díra má oxidující účinky a pokud má potenciál výše než 2,8 eV vůči NHE, pak v heterogenní fotokatalýze oxiduje na povrchu polovodiče vodu a hydroxylový anion $(\text{OH})^-$ na hydroxylový radikál $(\text{OH})^\bullet$, který má velmi silné oxidační účinky a může vstupovat do dalších reakcí. Elektrony ve vodivostním pásu mají



Obrázek 3.16: Schéma procesů při fotokatalýze: Po dopadu a absorpci fotonu s energií $h\nu$ dochází nejdříve ke generaci páru elektron-díra (vrchní část obrázku). **a)** transport elektronu k povrchu polovodiče a následná redukce molekulárního kyslíku na superoxidový radikál ($O_2^{\bullet-}$), **b)** transport kladně nabitě díry (h^+) na povrch polovodiče a oxidace molekuly vody na hydroxylový radikál (OH^\bullet), **c)** rekombinace elektronu a díry (převzato z [36]).

redukční schopnosti a s hodnotami potenciálu pod 1,23 eV vůči NHE vesměs bez problému redukuje molekulární kyslík na superoxidový radikál ($O_2^{\bullet-}$). Tabulka 3.1 ukazuje seznam redoxních reakcí, při kterých vznikají radikály [36]. Je vhodné si povšimnout, že vysoce reaktivní (OH^\bullet) skupina vzniká jak přímým působením děr, tak i nepřímo skrze redukční elektrony. Z toho důvodu i fotokatalyzátor s nepříznivým oxidačním potenciálem VB (např. CdS) může generovat (OH^\bullet) skupiny.

$OH^- + h_{vb}^+ \rightarrow OH^\bullet$
$H_2O + h_{vb}^+ \rightarrow OH^\bullet + H^+$
$RX + h_{vb}^+ \rightarrow RX^{\bullet+}$
$O_2 + e_{cb}^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$
$H^+ + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^\bullet$
$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$
$H_2O_2 + e_{cb}^- \rightarrow OH^- + OH^\bullet$
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^\bullet$

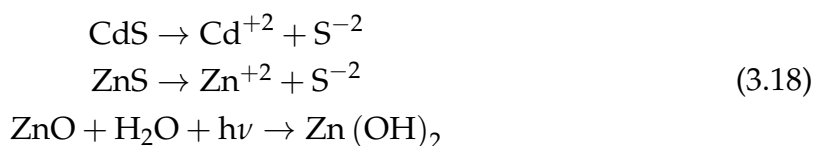
Tabulka 3.1: Oxidační a redukční reakce, při kterých vznikají radikály. h_{vb}^+ je díra ve valenčním pásu a e_{cb}^- je elektron ve valenčním pásu. $h\nu$ je foton o určité energii [36].

Pokud bychom hledali fotokatalyzátor, schopný štěpit vodu na vodík a kyslík [67, 78], jeho potřebné vlastnosti by se daly shrnout takto [36]:

- Z hlediska energetické náročnosti endotermní reakce štěpení vody (2,43 eV) a s ohledem na horní hranici pro použití viditelného světla by měl fotokatalyzátor mít zakázaný pás někde mezi 2,43 a 3,2 eV.
- Valenční pás musí být níže než oxidační potenciál kyslíku (na obrázku 3.15

červená vodorovná přerušovaná čára).

- Vodivostní pás musí být výše než redukční potenciál vodíku (na obrázku 3.15 zelená vodorovná přerušovaná čára).



CdS má sice příznivou polohu a šířku zakázaného pásu, nicméně je toxický a silně podléhá fotokorozi podobně, jako většina sulfidů (rovnice 3.18) a karbidů. Fotokorozi ve vodném roztoku podléhá i oxid zinečnatý [79, 80]. TiO_2 je jeden z mála materiálů, který fotokorozi téměř nepodléhá, avšak fotoaktivní je až ve ultrafialové oblasti světla. Je prokázáno, že je velmi obtížné najít jednoduchý oxidový polovodič, který by mohl využít viditelnou oblast slunečního záření a zároveň by měl záporný potenciál vodivostního pásu k produkci vodíku. Vodivostní pás je tvořen z „d“ a „s“ orbitalů kovového atomu a valenční pás kovového polovodičového oxidu je tvořen z 2p orbitalu kyslíku a má vysoce pozitivní potenciál vůči NHE. Experimentálně byl stanoven následující vztah (3.19) [36], kde V_{NHE} je potenciál LUMO vůči NHE (obrázek 3.15) [81].

$$V_{\text{NHE}} = 2,94 - E_g \quad (3.19)$$

Šířka zakázaného pásu pro využití viditelného světla, musí být menší než 3 eV. Z toho vyplývá, že potenciál vodivostního pásu většiny oxidových polovodičů, které mohou využít viditelné světlo, bude pozitivní, tj. elektron ve vodivostním pásu nemůže redukovat vodu na vodík. Pouze několik polovodičových oxidů obsahující tranzitní kovy, jako Cr^{+3} , Ni^{+2} a Fe^{+3} výjimečně nepodléhají rovnici (3.19) [36].

3.2.3 Chemická kinetika fotokatalytických reakcí

V praxi velmi používanou metodou pro porovnávání fotokatalyzátorů mezi sebou je heterogenní fotokatalytická degradace barvivových simulantů ve vodném prostředí za použití viditelného až UV-A záření. Jedná se o modelový systém, který má ukázat na schopnosti fotokatalyzátoru rozkládat nežádoucí organické sloučeniny. Od absorpce fotonu k degradované sloučenině vede řetězec procesů, každý s individuální pravděpodobností průběhu, které navíc nejsou vzájemně nezávislé. Celková pravděpodobnost úspěšné reakční cesty by se tak dala vyjádřit součinem čtyř faktorů [82]:

1. Pravděpodobnosti absorpce fotonu fotokatalyzátorem za vzniku excitovaného páru elektron-díra. Ta je ovlivněna nejen dielektrickými vlastnostmi fotokata-

lyzátoru, ale i okolním prostředím od zdroje záření k fotokatalyzátoru, kterým může být foton taktéž absorbován.

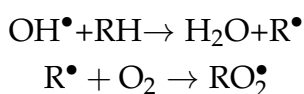
2. Pravděpodobnosti, že se elektron/díra dostanou k povrchu fotokatalyzátoru dříve, než rekombinují.
3. Pravděpodobnosti adsorpce vody/jiné látky na povrch fotokatalyzátoru, která má být podrobena redoxní reakci a její interakce s elektronem/dírou.
4. Pravděpodobnosti úspěšné degradace sloučeniny vzniklým radikálem.

Zatímco body 2, 3 lze převážně ovlivnit zvoleným fotokatalyzátorem, ostatní jsou závislé na konfiguraci celého fotokatalytického reaktoru. Fotony procházejí kapalinovou disperzí fotokatalytických částic a jejich šíření se řídí Lambert-Beerovým zákonem a Fresnelovými vztahy. Barvivo (a případné meziprodukty degradace) však může absorbovat fotony, případně je naopak přes tzv. fotosenzitivizující jev získávat pro fotokatalyzátor, kdy je samotné barvivo excitováno zářením a elektron je přenesen do CB např. ZnO, který je níže (viz kapitola 3.2.1 s oxidačně-redukčními potenciály látek). S přítomností grafenu je tento efekt větší, protože jeho CB je nižší ještě o další 0,4 eV než u ZnO. Elektron se efektivně přesune z MB na fotokatalyzátor a MB přechází na kationtový radikál, který se následně sám degraduje [83]. Bod 4 pak závisí na chemickém složení disperze a není nutně přítomen ve chvíli, kdy sledovaná látka přímo podléhá redoxní reakci na povrchu fotokatalyzátoru. Účinnost celého fotokatalytického děje je možné popsat tzv. „kvantovou účinností“ (QE) 3.20, kde vystupuje poměr množství výsledného produktu (např. počet molekul redukováného vodíku) ku počtu vložených fotonů [18].

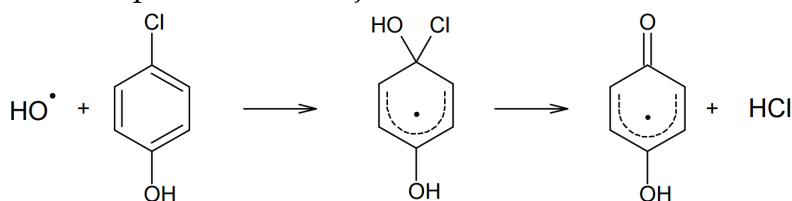
$$QE [\%] = \frac{\text{zreagované elektrony}}{\text{vložené fotony}} \sim \frac{\text{zreagované molekuly}}{\text{vložené fotony}} \quad (3.20)$$

V heterogenní fotokatalýze se používá roztok barviva, kde nejčastěji vzniká hydroxylový radikál, který je po fluoru druhé nejsilnější oxidační činidlo [12]. Ačkoliv jde o částici s krátkou dobou života, její reaktivita je extrémně vysoká. Zvolená látka (polutant) může být skrze něj rozrušena třemi způsoby [36]:

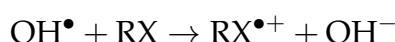
1. atakem $(OH)^\bullet$ doprovázeným přenosem protonu se z polutantu stává radikál, který dále reaguje s O_2 za vzniku peroxyradikálu. Následující řetězové reakce s radikálovým mechanismem vedou ke vzniku CO_2 , H_2O a anorganických solí.



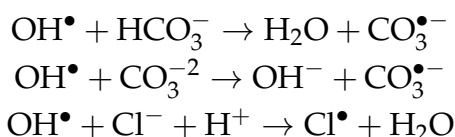
2. Obsahuje-li polutant dvojné vazby, uplatňuje se elektrofilní adice. Hydroxylový radikál dokáže např. dechlorovat jinak obtížně odbouratelné chlorfenoly.



3. Kromě atomu vodíku může hydroxylový radikál z polutantu odtrhnout také elektron. Tento mechanismus je upřednostněn, pokud molekula polutantu nemá dvojné vazby, obsahuje vazby C-X (kde X je halogen) nebo je stericky stíněna.



Za přítomnosti určitých aniontů (např. $(\text{HCO}_3)^-$, $(\text{CO}_3)^{-2}$, Cl^-) klesá koncentrace hydroxylových radikálů dle následujících reakcí [36]. V kyselém prostředí je koncentrace takových aniontů nižší a degradace polutantů probíhá s vyšší účinností.



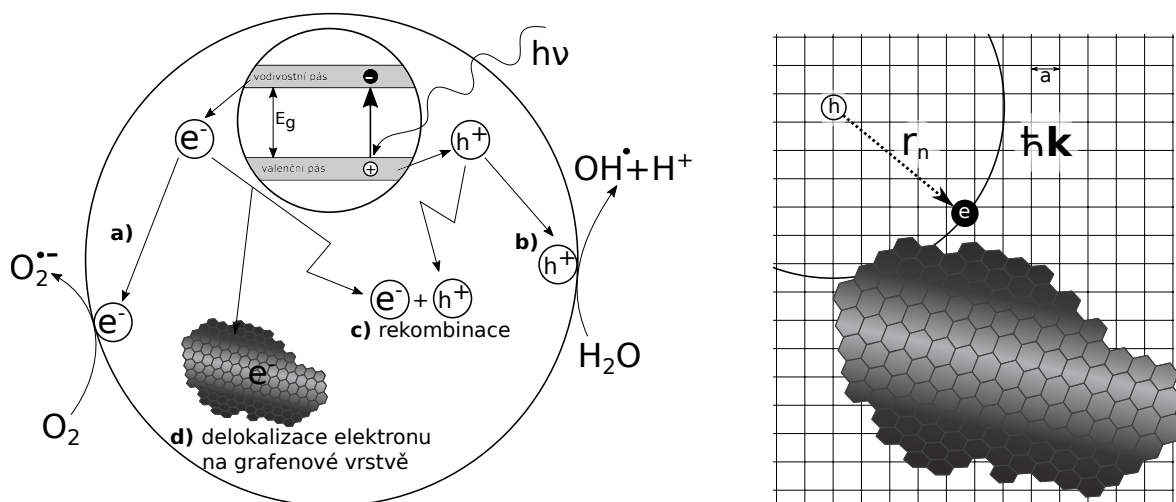
Nejrozšířenějšími rychlostními rovnicemi používanými pro vyhodnocení kinetických parametrů v případě heterogenních fotokatalytických reakcí jsou modely Langmuirova-Hinshelwoodova typu (L-H), nebo běžná tzv. mocninová kinetika. V počátku fotokatalytické reakce, kdy je koncentrace látky určené k degradaci nejvyšší a veškeré vzniklé radikály jsou spotřebovány na degradaci barviva, je rychlost reakce úměrná velikosti aktivního povrchu fotokatalyzátoru. V této fázi povrchová reakce určuje rychlost celý proces se řídí kinetickou L-H rovnicí a pozorujeme korelaci mezi rychlostí fotokatalytické reakce a velikostí specifického povrchu v případě, že je reakce omezena difuzí nebo povrchovou reakcí. Pokud však části povrchu fotokatalyzátoru nejsou pro fotony dostupné a pro látky difuzně schůdné, velikost specifického povrchu již nehraje tak velkou roli [44, 82].

Podívejme se nyní naopak na konečnou fázi fotokatalytické reakce. Předpokládejme, že fotokatalyzátor vyvíjí stále stejné množství párů elektron-díra a reaktivní radikály vznikají stále stejnou rychlostí jako na začátku. Degradované látky je však již méně a rychlost reakce tak bude závislá na její koncentraci. Kinetika přejde na reakci prvního řádu a v této fázi fotokatalytické reakce koncentrace degradované látky exponenciálně klesá [44, 82].

3.2.4 Grafen ve fotokatalytických kompozitech

Jedním z klíčových mechanismů, jak zvýšit fotokatalytickou účinnost, je zabránění rekombinace foto-excitovaných elektron děrových párů. Vzhledem k možnosti využití slunečního záření je žádoucí i posun absorpční hrany fotokatalyzátoru do viditelného spektra. Neméně důležitý je taktéž oxidačně redukční potenciál VB a CB vůči reagujícím agentům (kapitola 3.2.1). Kombinací různých materiálů můžeme měnit potenciál elektronů a děr vůči NHE, prodloužit dobu života páru elektron-díra, nebo vyrobit fotokatalyzátor odolnější vůči fotokorozi. Kompozitní materiály jsou tak slibná cesta, jak se vypořádat s požadavky na fotokatalytický materiál definované v kapitole 3.2.2. V posledních třech desetiletích je snaha vyvinout fotokatalyzátory, ve kterých by byla potlačena nejen povrchová, ale i objemová rekombinace elektronů a děr a to prostřednictvím jejich lepší separace. Jednou z možností je vyjít z principu fotosyntézy a to pomocí kombinace 2 různých polovodičových materiálů, které jsou uspořádány do tzv. Z-schématu, které zahrnuje dvoukrokovou fotoexcitaci [36, 79]. Druhou možností je separace excitovaného náboje ve fotokatalyzátoru a snížení tak pravděpodobnosti rekombinace. Excitační stav lze zachytit mnoha způsoby a na jeho mechanismu poté závisí účinnost heterogenní fotokatalýzy. Jednotlivé snahy zahrnují dopování fotokatalyzátoru různými materiály, jako jsou kovové nanočástice (Pt, Au, Ag) nebo i nekovy jako S, N, F a uhlíkem ve formě aktivního uhlí, fullerenů C_{60} , CNT [36] a v neposlední řadě diskutovaným grafenem a jeho deriváty. Na univerzitě v Hong Kong zkoumali vliv defektů ve strukturách ZnO na účinnost heterogenní fotokatalytické degradace čtyř modelových barviv [42]. Pro různé morfologie částic ZnO bylo ukázáno, že heterogenní fotokatalytická aktivita se nerovnovázně mění s metodou přípravy, mírou krystalinity, velikostí částic, množstvím a druhů defektů mřížky a povrchových defektů a s velikostí specifického povrchu. Dále bylo ukázáno, že existuje určitá optimální koncentrace kyslíkových vakancí, které jsou považovány za elektronové pastě. Příliš mnoho těchto defektů nicméně zase způsobí zvýšení pravděpodobnosti nezářivých přechodů. Mezi všemi výše zmíněnými parametry a heterogenní fotokatalytickou aktivitou však zatím nebyla nalezena jednoznačná korelace. U všech vzorků byla navíc změřena i časová závislost dohasínání luminiscence. Bylo zjištěno, že delší doba dohasínání, tj. delší doby života excitovaných párů elektron-díra, koreluje s vyšší fotokatalytickou aktivitou, alespoň tedy u materiálů stejného složení. Nejlepší byly struktury ZnO ve tvaru tetrapodů, které vykazovaly nejmenší specifický povrch a největší krystalinitu. Stejná korelace s dobou života byla pozorována u TiO_2 dopovaného fluorem [58]. Fluor fungoval jako elektronová past, která záchytem prodlužuje dobu excitovaného stavu. Na fotokatalytickou účinnost mělo dle těchto zjištění obecně nejvíce vliv pomalé zhášení luminiscence, vysoká krystalinita a malá koncentrace defektů způsobujících zvýšení pravděpodobnosti nezářivých přechodů.

V práci se zaměříme na sledování vlivu záchyty a prodloužení doby života



Obrázek 3.17: Obrázek vlevo je schéma procesů při fotokatalýze: Po dopadu a absorpci fotonu s energií $h\nu$ dochází nejdříve ke generaci páru elektron-díra (vrchní část obrázku). **a)** transport elektronu k povrchu polovodiče a následná redukce molekulárního kyslíku na superoxidový radikál ($\text{O}_2^{\cdot-}$), **b)** transport kladně nabitě díry (h^+) na povrch polovodiče a oxidace molekuly vody na hydroxylový radikál (OH^{\cdot}), **c)** rekombinace elektronu a díry, **d)** delokalizace elektronu na grafenové vrstvě zabrání na nějaký čas jeho rekombinaci s dírou, jejíž proces je poté napravo vyjádřen schematickým diagramm Wannierova excitonu o poloměru r_n ve dvourozměrné krystalové mřížce s mřížkovou konstantou a . $\hbar\mathbf{K}$ značí kvaziimpulz příslušející translačnímu pohybu těžiště excitonu, který se může volně pohybovat krystalem. Efektivní hmotnosti elektronu (e) a díry (h) jsou m_e a m_h . Pokud do excitonového akčního rádiu dostane nějaká nečistota (v tomhle případě příměs ve formě grafenové vrstvy), dochází k rozpadu excitonu a záchytu elektronu do grafenové vrstvy.

excitačního stavu na účinnost heterogenní fotokatalýzy. Jak už bylo uvedeno v kapitole 3.1.7, absorpcí fotonů s energií vyšší než E_g vytváříme volné elektron-děrové páry, které se velmi rychle, řádově v pikosekundách, váží do excitonů. Ty se poté zbavují nadbytečné energie emisí fononů do mřížky. V této chvíli se tento volný exciton (bosonová kvazičástice páru elektron-díra) může pohybovat krystalem a přísluší mu vlastní vlnový vektor \mathbf{K} , kvaziimpulz $\hbar\mathbf{K}$ a kinetická energie. Každý exciton má svůj akční rádius úměrný relativní permitivitě materiálu (elektrostatické stínění) a kvantovému číslu (stavu) excitonu. U většiny polovodičů začíná tento poloměr přibližně na $r_1 = 5$ nm. Defekty mřížky a zejména nečistoty v krystalu poté představují pro volně se pohybující excitony velmi účinné pasti. Pokud dojde k překryvu excitonu a grafenové nečistoty, dochází k záchytu elektronu a disociaci excitonu (schéma na obr. 3.17 vpravo). Ve chvíli, kdy je CB potenciál fotokatalyzátoru o něco vyšší než u grafenu (typicky ZnO , TiO_2), elektron přirozeně přejde na nižší potenciál do vrstvy grafenu, kde dochází k jeho delokalizaci (doplněná fáze **d** na obrázku 3.17 oproti původnímu schématu fotokatalýzy) a díra tím přijde o svůj rekombinační protějšek. π elektrony v grafenu s jádry uhlíku totiž skoro neinteragují a chovají se jako elektronový mrak s vysokou mobilitou (relativistické rychlosti) nad polem z iontových zbytků (viz podrobněji kapitola 3.1.5). Takový delokalizovaný elektron má poté nižší pravděpodobnost, že rekombinuje s dírou, která po něm zů-

stala v polovodiči, a je tak více času na to, aby oba náboje našly chemické protějšky v oxidačně-redukčních reakcích.

Fotokatalytické kompozity s grafenem poskytují možnost zlepšit právě separaci elektronu a díry, díky velké mobilitě elektronu v grafenu, čímž se tak prodlouží doba jejich života. Grafen se tak úspěšně používá jako aditivum k fotokatalytickým materiálům, jeho optimální množství ale pokaždé záleželo na konkrétní aplikaci (pozn.: autoři v následující literatuře nerozlišují mezi grafenem, GO a rGO. Vzhledem k metodám přípravy se však jedná buď o grafen, nebo rGO, který je mu svými vlastnostmi velmi blízko - rozebráno podrobněji v následující sekci 4).

U běžně používaného TiO_2 stačilo optimálních 0,05 hm% grafenu pro 1,6 krát lepší fotokatalytickou aktivitu při fotodegradaci acetonu [70]. 1 hm% grafenu pak použili u kompozitu TiO_2 -grafen připraveného hydrotermální syntézou a byl pozorován nárůst fotokatalytické aktivity degradací methylenové modře pod UV i viditelným zářením [84]. Při rozkladu rhodaminu B (RhB) se pak ukázala jako optimální koncentrace 2 hm% grafenu v TiO_2 a rozdíl byl více jak desetinásobný oproti standardu P25 [85]. U generace vodíku pomocí sol-gel metodou připraveného TiO_2 /grafen fotokatalyzátoru bylo optimální množství 5 hm% grafenu a účinnost byla více jak 2x vyšší [17].

U CdS ale stačilo pouhých 0,5 hm% grafenu k produkci vodíku skoro 5x vyšší [86]. Trochu jiný přístup zvolili čínští výzkumníci, kteří rozptýlili CdS na GO vrstvu. Při obsahu 70% CdS v kompozitu pozorovali nejlepší fotodegradaci RhB při ozáření viditelným světlem [68].

Kompozit ZnO/grafen měl optimální koncentraci grafenu 2 hm% a vykázal 4x rychlejší fotodegradaci MB než čistý ZnO [87], nicméně pro fotokatalytickou redukci Cr^{+6} bylo nejoptimálnější množství 1 hm% GO [88].

Co se týče kompozitu grafen/g- C_3N_4 , tam se excitované elektrony z pásu dusíkových 2p orbitalů přesouvají do grafenových pásů tvořených uhlíkovými 2p orbitály, a nechávají tak za sebou díry ve valenčním pásu C_3N_4 . Pravděpodobnost rekombinace se snižuje, což mimo jiné dokládá měření časové odezvy fotoproudu. Kompozit grafen/g- C_3N_4 pak vykázal 3x vyšší produkci vodíku pro 1 hm% grafenu [18].

Jak vidíme, optimální množství grafenu v kompozitu se liší nejenom metodou přípravy fotokatalyzátoru, ale taky jeho aplikací. Příliš malé množství nebude mít dostatečný delokalizační efekt, příliš velké pak absorbuje potřebné fotony dříve, než v polovodiči vytvoří excitovaný pár. Z výše uvedených experimentů však můžeme vyvodit, že se optimální množství grafenu v závislosti na aplikaci bude nejpravděpodobněji pohybovat mezi 0,2 až 5 hm%.

Při použití grafenu ve fotokatalytickém kompozitu je také častokrát pozorováno zúžení zakázaného pásu. Např. u kompozitu rGO/ TiO_2 s vazbou Ti-O-C z původních 3,2 eV pro čisté TiO_2 na cca 2,8-2,9 eV pro kompozit. Mimoto je pozorován

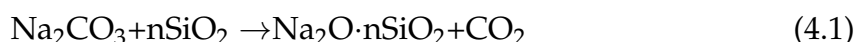
i posun potenciálů VB a CB. Hrana VB kompozitu $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{g}$ se posunula pozitivně z +2,83 na +3.2 eV oproti NHE, což znamená výrazně vyšší oxidační potenciál při zachování šířky zakázaného pásu. Odlišné typy přípravy tohoto kompozitu však odhalily také negativní posuvy VB potenciálu a zvýšení redukčního charakteru elektronů [73].

Vrstvami grafenu se tedy dá účinně potlačit rekombinace a navíc ještě ovlivnit absorpční spektrum [39, 89]. Určitá nevýhoda grafenu může být v jeho značné absorpci světla (až 2,3 % pro jedinou vrstvu), a snížení tak intenzity dopadajícího světla na fotokatalyzátor [90]. V poslední řadě se zvyšuje adsorpční plocha pro organické látky, určené k degradaci, díky π - π interakci mezi nimi a grafenem [72].

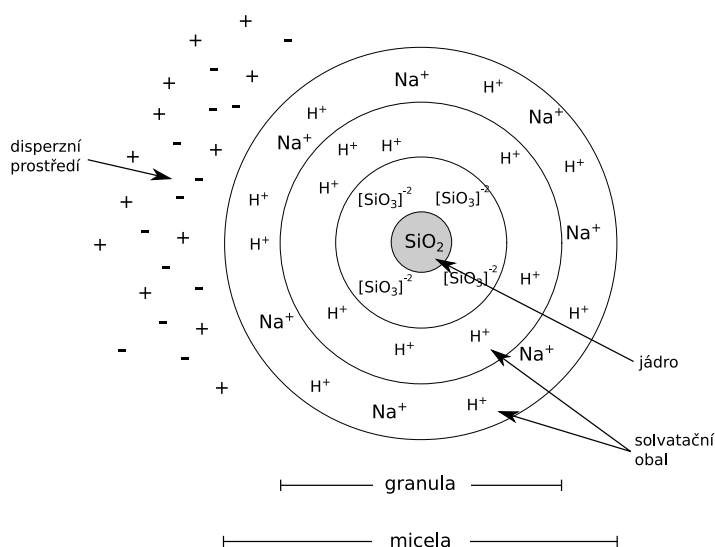
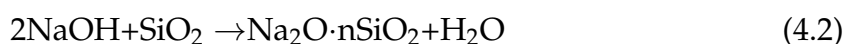
4 Užité materiály a jejich vlastnosti

4.1 Problematika alkalických silikátů

Alkalické silikáty neboli vodní skla mají v průmyslu široké uplatnění. Užívají se jako pojiva pro zvýšení pevnosti stavebních hmot, zvyšuje se s jejich pomocí tepelná odolnost materiálů a odolnost vůči kyselinám, nebo slouží jako detergent. Nejpoužívanější je sodné vodní sklo. Pevné sodné vodní sklo se vyrábí tavením sklářského písku s uhličitanem sodným a granulací taveniny (4.1), které probíhá při teplotách od 1300 do 1400 °C. Molární poměr $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ je 3,2 - 3,5. Tavenina se následně granuluje na maximální velikost zrn 15 mm [91].



Rozpuštění pevného křemičitanu sodného ve vodě poté probíhá kontinuálně v železných rotačních autoklávech vyložených teflonem. Při tomto procesu hraje hlavní úlohu koncentrace NaOH v roztoku. Vysokou koncentrací NaOH se prakticky zamezuje hydrolyze křemičitanu, protože SiO_2 přítomný v roztoku snadno reaguje s NaOH (4.2). Při silném zředění vodou rychle vzrůstá hydrolyza křemičitanu. U skel s modulem $M = 3,2$ ($M = \frac{\text{hm.}\% \text{SiO}_2}{\text{hm.}\% \text{Na}_2\text{O}} \cdot 1,032$) více a rychleji přechází Na_2O do roztoku než SiO_2 a tím se na povrchu kousků skla vytváří vrstvička gelu SiO_2 . Spojují se takto i nerozpuštěné kousky ve větší kusy. Z rozpuštěného vodního skla s počátečním modulem 3,2 - 3,5 se poté vyrábí tzv. zahuštěné vodní sklo, u kterého se dodatečně upravuje hustota a modul přidávkem vody a NaOH [91, 92].

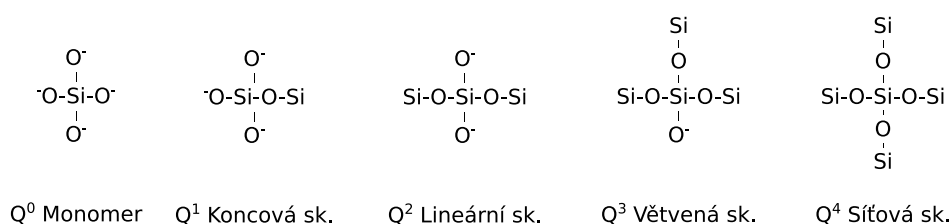


Obrázek 4.1: Schéma koloidní částice (micely) sodného silikátu (překresleno z [91]).

Struktury polysilikátových roztoků vznikají sdružováním monomerních částic

do silikátových cyklických tetramer-iontů, které jsou základními stavebními jednotkami vzniku ion-oktameru s kubickou strukturou. V té jsou atomy křemíku rozloženy v rozích krychle, každý z nich je spojen přes atomy kyslíku se třemi jinými atomy křemíku a každý má jednu -OH skupinu schopnou ionizace. Vzniká tak základní strukturální jednotka oktamerního polyiontu $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$, která je zárodkem kulových koloidních částic (micel) alkalických silikátů (obr. 4.1). Na jejím povrchu kondenzují ion-polymery a vzniká částice s jádrem z molekulárního SiO_2 a s povrchem, který má záporný náboj. Tyto sférické částice jsou schopny se za určitých podmínek dále rozrůstat a navzájem spojovat (díky siloxanovým vazbám), přičemž sousední částice jsou navzájem fixovány, a to vede ke vzniku vysoce porézní propletené prostorové mřížky rozvětvených řetězců [91, 92].

Sodné ionty ve vodních sklech mohou být volné (z NaOH) i vázané v silanolových skupinách kyselé povahy. Při konduktometrické titraci bude v první řadě neutralizován volný NaOH a teprve pak ten vázaný, který je v rovnováze s hydrogelem SiO_2 . Volná zásada je ve viditelném množství přítomna jen ve vodních sklech s $M \leq 2$. To se experimentálně prokazuje určením tzv. prahu koagulace vodních skel cestou jejich titrace kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 1 mol dm^{-3} . Při dovršení neutralizace volné zásady kyselinou vodní sklo koaguluje a z birety se odečte potřebné množství HCl ke koagulaci daného vodního skla [91, 93].

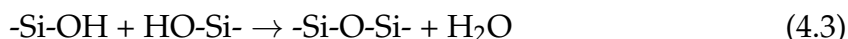


Obrázek 4.2: Strukturální jednotky křemičitanů a jejich Q^n notace [92].

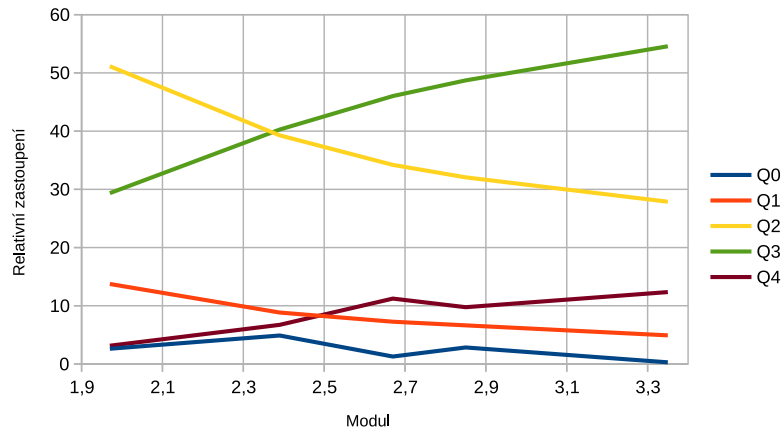
Pro reprezentaci struktury stavebních jednotek a aniontů křemičitanů se používá tzv. Q^n -notace. Horní index n označuje počet jiných Q jednotek vázaných na studovaný $[\text{SiO}_4]$ tetraedr (obr. 4.2). Stupeň protonizace tento popis nezohledňuje. Přítomnost jednotlivých struktur lze ověřit NMR (Nukleární Magnetická Rezonance) spektroskopií zaměřenou na izotop ^{29}Si . Relativní Q^n koncentraci strukturálních jednotek určených z plochy příslušného absorpčního maxima NMR spektroskopie je možné použít pro výpočet stupně polykondenzace $[\text{SiO}_4]$ tetraedrů v roztoku. Šířka čáry Q^n absorpčního maxima roste se vzrůstajícím n , tedy s větším řetězením silikátových jednotek. Nejmenší je pro Q^0 a nejvyšší pro Q^4 , protože vzdálenější skupiny jako i tvorba cyklických struktur mají také vliv na chemický posun - pro koncové skupiny Q^1 lze již sledovat čtyři kombinace, pro střední skupiny Q^2 už deset různých strukturálních okolí, pro Q^3 dvacet a Q^4 třicet pět. V roztocích křemičitanů tedy může existovat široká škála různých strukturálních okolí centrální Q^n jednotky. V důsledku toho se pozoruje řada rezonančních maxim s velmi blízkými chemickými posuny. Tyto nepatrné rozdíly posunu není často možné ve spektru rozlišit a způso-

bují pozorování rozšířených čar [91].

V roztocích alkalických silikátů existuje dynamická rovnováha mezi křemičitano-
novými anionty, resp. stupni polykondenzace. Dynamická rovnováha závisí na cel-
kové koncentraci křemičitanů, pH prostředí, teplotě, druhu a koncentraci kationtů.
Z relativních intenzit signálu je možné získat příslušné informace o rozdělení kon-
centrace a tím i o kondenzační rovnováze iontů silikátů v závislosti na poměru
Na/Si. Ukazuje se, že mnoho typů aniontů s rozdílným stupněm kondenzace ko-
existuje vedle sebe v rovnováze. Se zvyšujícím se modulem M dochází k přechodu
přes mono-silikáty, cyklické a lineární formy až k vysoce rozvětveným a zesítěným
polysilikátovým strukturám [92].

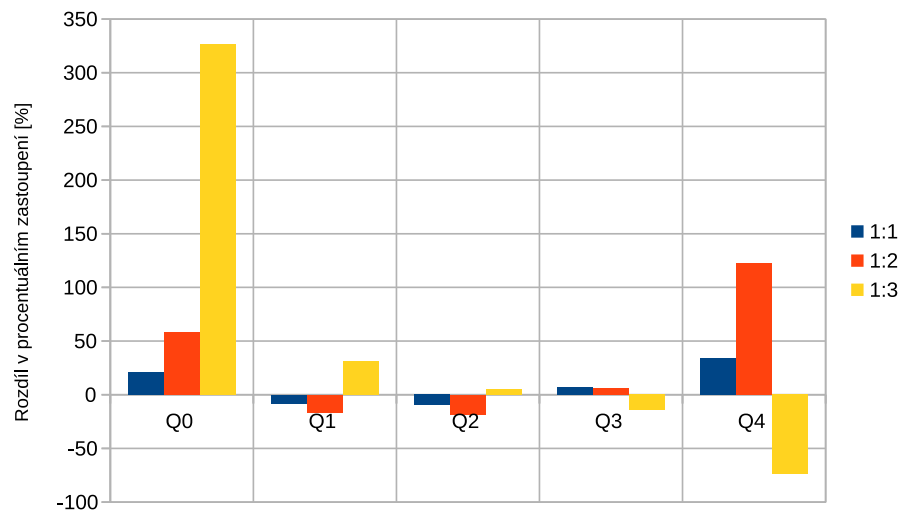


Ve vodných roztocích se pak ustavuje disociační rovnováha, na jejíž ustavení má
vliv především silikátový modul M. Proces kondenzace, ve které se utváří můstky
k dalšímu křemíkovému atomu, se poté dá zapsat jako (4.3), přičemž zpětná reakce,
kdy se štěpí vazby $-\text{Si-O-Si-}$, je označována jako hydrolyza. Z rychlosti procesu ge-
lace a ze skutečnosti, že bylo při jeho procesu v minulosti pozorováno pouze zvý-
šení podílu Q^4 , se usuzuje, že gelace probíhá z celého roztoku, kdy se na sebe přímo
vážou i větší rozvětvené struktury [92].

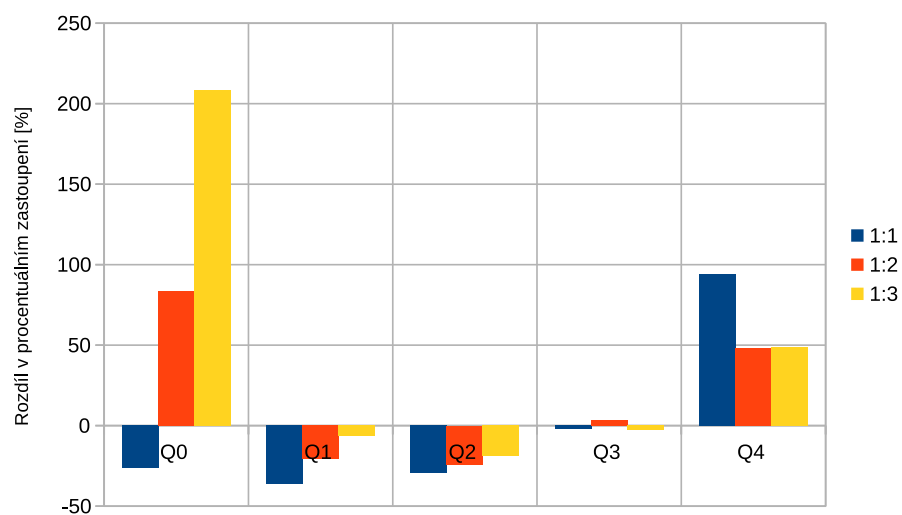


Obrázek 4.3: Relativní zastoupení struktur Q^n v závislosti na modulu sodného vodního skla (na základě dat z [91]).

Rychlost kondenzace vodního skla závisí na tom, jak rychle lze tvořit deprotoni-
zované struktury $-\text{Si-O}^-$. Bylo zjištěno, že čas aktivace sodného vodního skla klesá
s klesající viskozitou, která je závislá na modulu. Při použití sodných vodních skel
o modulu 3,35 (pH 11,2), 2,59 (pH 11,8), 2,07 (pH 12,6), 1,69 (pH 13,3) a 0,99 (pH 13,9)
a aktivací vápenatými ionty je nejnižší čas aktivace pro modul 2,07, který zároveň
vykazuje rovněž nejnižší viskozitu. Pro nižší i vyšší moduly se viskozita i čas ak-
tivace zvyšuje. Při vyšších modulech v roztoku dominují větší silikátové agregáty,
kde je část sodných iontů začleněna v silikátových strukturách, a tak částečně nedo-



Obrázek 4.4: O kolik procent se změnilo zastoupení struktur Q^n pro jednotlivá ředění sodného vodního skla s modulem 2,37 (na základě dat z [91]).



Obrázek 4.5: O kolik procent se změnilo zastoupení struktur Q^n pro jednotlivá ředění sodného vodního skla s modulem 3,30 (na základě dat z [91]).

stupná. Oproti tomu příliš nízké moduly sice výborně rozpouští silikáty, ale kvůli vysokému pH snižují rozpustnost vápenatých iontů, a zvyšují tak čas aktivace [94]. Měření ^{29}Si NMR spekter pro moduly od 1,97 po 3,35 (obr. 4.3) potvrdilo předpoklad, že vyšší moduly obsahují větší zastoupení rozvětvených struktur Q^3 a Q^4 [91]. Další snižování modulu pod dva mělo za následek postupné zanikání struktur Q^3 a Q^4 na úkor nárůstu Q^1 a Q^2 pro modul 1,69 a u modulu 0,99 již převládala základní struktura Q^0 [94]. Dále bylo potvrzeno, že s rostoucí teplotou se zvyšuje hmotnostní zastoupení tetrameru a oktameru, a naopak se snižuje hmotnostní obsah monomeru a dimeru [91].

Ředění vodních skel má taktéž vliv na jejich strukturní složení. Sodné vodní skla o modulech 2,37 a 3,30 s hustotou 1458 kg m^{-3} , respektive 1360 kg m^{-3} , byly zředěny v poměrech 1:1, 1:2 a 1:3. Měření ^{29}Si NMR spekter proběhlo po ustavení hydrolyzačně-kondenzační rovnováhy. Z grafů 4.4 a 4.5 lze vidět, že zředění vede hlavně ke snížení kondenzačního stupně, tedy k silnější hydrolyze a vzniku struktur Q^0 [91].

4.2 Elementární grafen jako exfoliovaný grafit

V minulých letech byl grafen doslova hitem v oblasti materiálového výzkumu. Tento nový materiál se podařilo poprvé izolovat a charakterizovat v roce 2004 a za tu dobu si našel místo v mnoha výrobcích jako senzory, fotovoltaické články, FET, atd. Elementární grafen je monovrstva atomů uhlíku spojených sp^2 vazbou uspořádaných do šestiúhelníkových tvarů. Má obrovský specifický povrch $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, je nepropustný pro plyny, má velmi vysokou tepelnou vodivost ($>3000 \text{ W mK}^{-1}$) a vysoký Youngův modul pružnosti (1 TPa). Ideální nekonečná grafenová vrstva vytváří elektronovou strukturu, kde se na Fermiho hladině setkávají disperzní relace v jednom bodě ve formě dvou tzv. Dirakových kuželů. Elektrony zde mají unikátní vlastnosti - vykazují relativistické chování a nulovou efektivní hmotnost a říká se jim Dirakovy fermiony. Takové částice v 3D prostoru neexistují, s podobnými vlastnostmi ve 3D jsou akorát částice elektricky neutrální (fotony a neutrina). Grafen je tak experimentálním můstkem mezi fyzikou pevných látek a fyzikou vysokých energií. V reálu se grafen chová jako dvoudimenzionální vodič (tzv. topologický izolátor) s extrémně nízkým odporem a balistickým transportem (střední volná dráha elektronu může být větší, než jsou rozměry grafenové vrstvy). Elektrony v blízkosti Fermiho plochy jsou silně delokalizované a mohou cestovat až třetinou rychlosti světla, jejich pohyblivost dosahuje $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Navíc je tzv. ambipolární - lze u něj vyvolat elektronovou i děrovou vodivost a vykazuje anomální kvantový Hallův jev. Grafen výrazněji absorbuje světlo od terahertz až po UV záření. Jedna grafenová vrstva dokáže absorbovat 2,3 % viditelného světla a tato absorpce může být ovlivňována vnějším elektrickým polem při použití dvojvrstevného (bilayered) grafenu. Po spojení s jiným polovodičem, který má CB výše, tak vytváří heteropřechod typu

I „Straddling gap“ (viz obr. 3.7 v kap. 3.1.4), na jehož rozhraní je vestavěný potenciál Schottkyho přechodu [90]. Tyto unikátní vlastnosti stále přitahují inženýry k dalším pokusům integrovat jej do všemožné (opto)elektroniky (grafen je ve své monovrstvě i značně transparentní ve viditelné oblasti světla) [49, 95, 96, 97].

Výroba kvalitního grafenu ale není jednoduchá. Vyrábí se buď přímo z grafitu exfoliací, nebo štěpením pyrolytického uhlíku (kvalitnější). Na Kansaské státní univerzitě momentálně vyvíjejí přípravu grafenu explozivní reakcí z plyných uhlíků. Grafen může vznikat také na různých substrátech pomocí CVD, případně jej můžeme poskládat z molekul, které se k sobě navážou zrovna tak, aby na jejich spojených koncích vznikla grafenová vrstva. Poměrně nenáročná metoda je exfoliace grafitu pomocí surfaktantů (např. polyvinylpyrolidon) ve vhodném prostředí (voda, etanol, etylen glykol) za přítomnosti ultrazvuku. Tento způsob je znám od dubna roku 2014, kdy tým Jonathana Colemana smíchal práškový grafit s přípravkem podobným kuchyňskému jaru. S trochou nadsázky by si tak každý mohl doma vyrábět z tuhy grafen, nicméně je nejdříve potřeba důkladně odvodit potřebné množství surfaktantu z vlastností použitého grafitu. Ze zmíněných technik, pouze grafen připravený pomocí CVD na substrátu je momentálně nejslibnější k použití v masové produkci a vysoké kvalitě. V březnu 2018 se objevila slibná modifikace metody CVD. Proud metanu se aktivně směřuje tak, aby navazoval právě na hranu nově vznikající grafenové vrstvy. Při zvolení vysoké teploty (1100 °C) kovového polykrystalického substrátu je depozice tak rychlá (až 2,5 cm/h), že se uhlík již neorientuje podle krystalografické struktury substrátu jak tomu bylo dříve, nevznikají shluky a kontinuálně se tvoří grafenová vrstva s málo defekty [98]. Díky substrátu je zajištěn bezproblémový transport, velikost grafenové vrstvy lze měnit a výsledkem je grafen ve vysoké kvalitě. Nicméně čistý krystalický grafen nemá žádné funkční skupiny a nelze chemicky navázat na fotokatalyzátor.

4.3 Grafen oxid (funkcionalizovaný grafen)

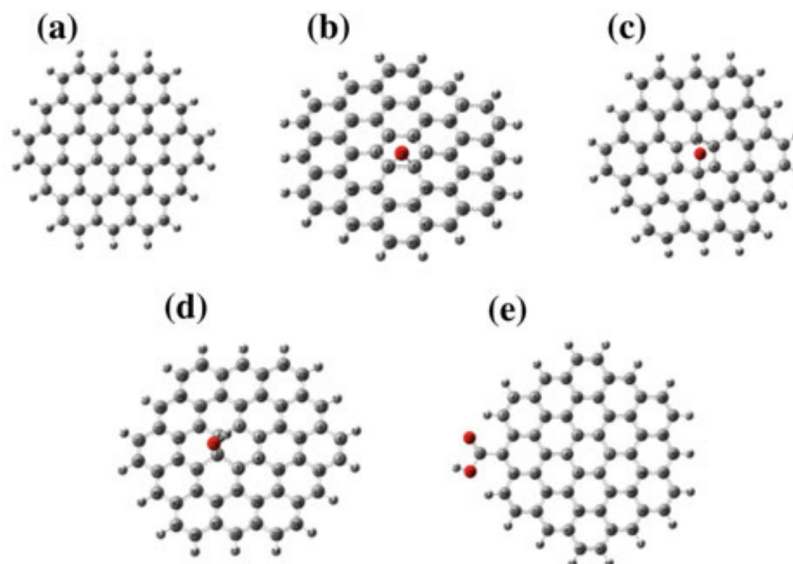
V chemických aplikacích není použití čistého grafenu vždy výhodné a přechází se k jeho modifikovaným formám s narušenými vazbami sp^2 , které nám umožňují měnit jeho požadované vlastnosti. Prvním takovým derivátem je grafen oxid (GO), obsahující funkční hydroxylové a epoxidové skupiny v bazální části, karboxylové a karboxylové skupiny na okrajích [99]. Tyto skupiny výrazným způsobem mění vlastnosti GO od původního grafenu. Díky nim je možné jej rozpustit jak v polárních, tak nepolárních rozpouštědlech [17]. Oproti čistému grafenu je vrstva GO také hydrofilní a vykazuje značnou aktivitu při fotokatalytickém štěpení vody. Ve vodě poté díky karboxylovým skupinám tvoří Lewisovu kyselinu s disociační konstantou $pK_a = 3$ až 4. Nicméně snadná rozpustnost ve vodě z něj zároveň činí látku nebezpečnou pro životní prostředí [99]. GO je kvůli dopování elektronegativnějším kyslíkem polovodič typu p, při dalším dopování dusíkem lze získat i polovodič typu n.

Lze jej připravit, podobně jako grafen, exfoliací zoxidovaného grafitu, který má vysoké zastoupení skupin obsahujících kyslík [18]. Oblíbenou metodou je i chemická příprava tzv. Hummerovou metodou, kde je jednoduše řečeno čistý grafit nejprve oxidován $\text{KMnO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ a NaNO_3 , což způsobí vznik kladně nabitých grafitových vrstev s navázanými negativními hydrogensíranovými ionty $(\text{HSO}_4)^-$. Postupnou hydrolýzou navázaných sloučenin se grafit exfoliuje. Odstraňováním přebytečných iontů z oxidantů se vrstvy spontánně separují a získáme tenkovrstvé částice GO v roztoku. Úpravou vstupních podmínek přípravy můžeme měnit množství defektů v GO, zvýšit výtěžnost, měnit vodivost, případně zabránit vzniku toxických plynů při přípravě. Hummerova metoda je momentálně považována jako nejschůdnější pro přípravu velkého množství GO. Nevýhoda Hummerovy metody je poměrně velké množství defektů ve vzniklém GO, které následně zvyšují pravděpodobnost rekombinace ve spojení s fotokatalyzátorem. Z alternativních metod, které nevytvářejí tolik defektů na GO, jsou k dispozici mikrovlnná redukce, termální a solvotermální syntéza [68, 90, 100].

GO obsahuje mix sp^2 a sp^3 vazeb. Jejich podíl určuje optoelektronické vlastnosti GO, které lze řízenou oxidací a redukcí funkčních skupin měnit. Mírou funkcionalizace tak lze průběžně měnit šířku zakázaného pásu (optický zakázaný pás GO se pohybuje okolo 3,06 eV) [90], fotoluminiscenční vlastnosti, rozpustnost v polárních a nepolárních rozpouštědlech a reaktivitu s kovy a jinými látkami [56]. Používá se jako příměs hydrogelů, které mohou sloužit pro transport a řízené uvolňování léčiv [101, 102, 103, 104]. Může také sloužit jako nosič (substrát) jiných supramolekulárních struktur fungujících jako citlivé senzory [105, 106]. Výzkumníci jej chtějí použít ke zlepšení vlastností stavebních hmot, či z jeho poskládané verze vyrábět přímo konstrukční prvky [107]. A nejenom v naší laboratoři nanopartikelárních materiálů se jím dopují fotokatalytické nanostruktury pro zvýšení jejich účinnosti.

Jedna ze zajímavých vlastností fotokatalytických materiálů je jejich fotoluminiscence. V GO je situace odlišná od fotoluminiscence čistých polovodičů. Místo elektronových přechodů z hran valenčního a vodivostního pásu zde máme několik lokalizovaných stavů, daných stupněm a charakterem oxidace grafenu. Lokalizované stavy tvořené funkčními skupinami GO způsobují rychlejší transport náboje mezi GO a navázaným polovodičem a snižují pravděpodobnost rekombinace, což také zlepšuje celkovou efektivitu fotokatalyzátoru.

Z hlediska elektronové struktury je tak GO velmi odlišný od čistého grafenu kvůli navázaným funkčním skupinám a proces jeho výroby může vytvářet defekty i v jeho uhlíkové vrstvě a rozbíjet ji na menší části [108]. D.I. Son et al. přišel s modelem GO s 19 aromatickými kruhy, u kterého vypočítal hustotu elektronových stavů DOS pro navázané epoxidové, hydroxylové a karboxylové funkční skupiny. 19 aromatických kruhů již postačuje pro ukázkou změn v elektronové i geometrické struktuře způsobené nově vzniklými G-O vazbami, použití většího a výpočetně náročněj-

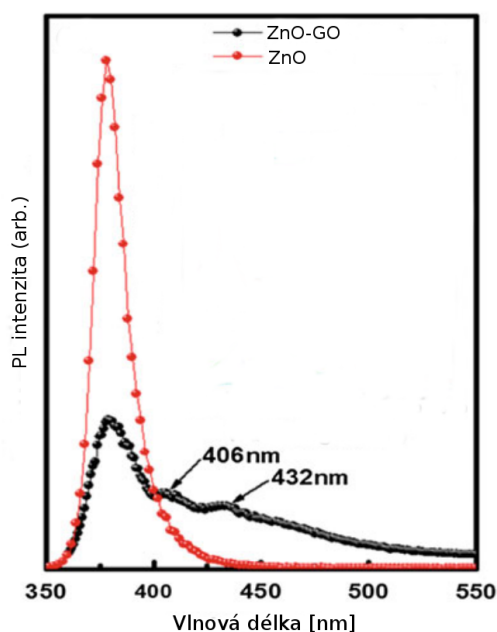


Obrázek 4.6: Ukázka počítaných struktur (a) čistého grafenu a jeho čtyř funkčních modifikací G-O: (b) s epoxy skupinou, (c) s kyslíkem uprostřed (centrální epoxy), (d) s hydroxylovou skupinou, (e) s karboxylovou skupinou (převzato z [55]).

šího modelu tak není zapotřebí. Obrázek 4.6 ukazuje relaxované struktury a) čistého grafenu, b) s epoxy skupinou, c) s centrální epoxy skupinou, d) s hydroxylovou skupinou, e) s karboxylovou skupinou. Pro každý z G-O modelů byl vypočítán DOS, Projected DOS (PDOS) do směru nových G-O vazeb a charakteristiky molekulových orbitalů struktury. V porovnání s čistým grafenem byly pozorovány výraznější změny v LUMO oblasti. Centrální epoxy skupina (c) způsobuje značnou hybridizaci svých valenčních orbitalů a p-orbitalů grafenu. Tím se LUMO region štěpí na další 2, 3, nebo 4 molekulové orbitály. PDOS pak přímo ukazuje přímý podíl kyslíkových vazeb na vznik nových hladin v DOS daných struktur [55].

Z hlediska fotoluminiscence GO, respektive GO chemicky navázaného na další polovodič (např. ZnO), je důležité si popsat možné elektronové přechody. Z kyslíkových orbitalů 2p ($l=1$) je jediná možnost elektronového přechodu a zářivé luminescenční emise při splnění výběrového pravidla $\Delta l = \pm 1$. To splňují pouze orbitály typu „s“ ($l=0$) a „d“ ($l=2$). Čistý grafen má v LUMO k dispozici pouze p-orbitály z aromatických kruhů. Nicméně nově vzniklé vazby GO umožnily vznik hladin charakteristických pro s-orbital a foto-excitované elektrony z této hladiny mohou cestovat zpět na 2p hladinu navázaného kyslíku, což dokládají i naměřené fotoluminiscenční spektra (406 a 432 nm), jak je ukázáno na obrázku 4.7 [55].

Pro kvantifikaci, které kyslíkové vazby se nejvíce podílejí na elektronových přechodech, byly spočítány procentuální podíly s-orbitalů a p-orbitalů v rozštěpeném LUMO jednotlivých struktur (b)-(e). Pro epoxidovou skupinu (b) byl podíl s-orbitalů značný (7,1 a 6,7 %). Centrální epoxy skupina (c) taktéž vykazuje v LUMO silnou s-orbital charakteristiku s 19% podílem a jeho energetická pozice je totožná s epoxidovou skupinou (b). Tyto tři zmíněné pozice mají nejsilnější s-orbital charakteristiku



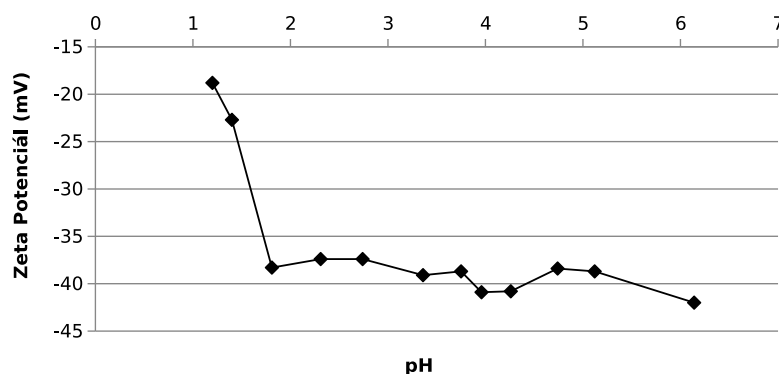
Obrázek 4.7: Fotoluminiscenční spektra pro ZnO a pro GO-ZnO. Fitování ukázalo hlavní píky s centry v 379 nm (ZnO) a 406 nm s 436 nm pro kyslíkové vazby s GO a to právě v místě epoxidových skupin (převzato a upraveno z [55]).

ze všech počítaných G-O struktur, a hrají tak největší roli ve fotoluminiscenčním spektru GO (obrázek 4.7) a jako elektronový most mezi GO a polovodičem ZnO. Hydroxylová skupina (d) a karboxylová skupina (e) se na elektronových přechodech dle zjištění pak nepodílí [55].

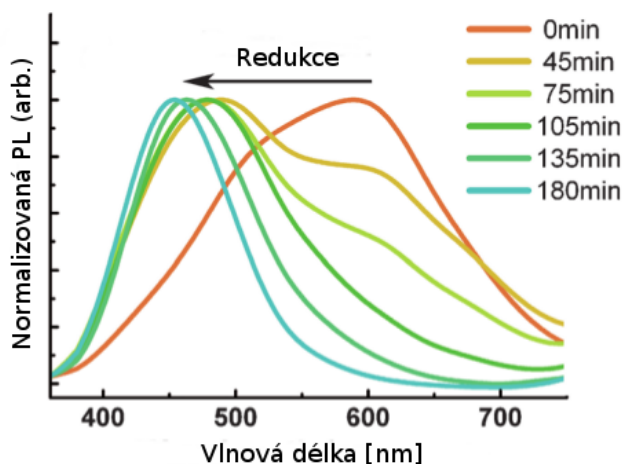
4.4 Redukovaný grafen oxid

Redukovaný grafen oxid (rGO) se odvozuje z GO a má oproti němu méně oxidických skupin, především pak těch karboxylových, které se však dle zjištění na elektronových přechodech mezi GO a oxidickým fotokatalyzátorem vůbec nepodílejí. Svými vlastnostmi se tak rGO nejvíce blíží k čistému grafenu. Oproti grafenu, který je hydrofobní, lze GO i rGO rozptýlit ve vodě do formy stabilních koloidů bez použití dalších stabilizátorů. Zeta potenciál připraveného GO má v kyselém prostředí silně zápornou hodnotu, která se pohybuje kolem -40 mV. V extrémně kyselém prostředí se rychle zvedá na elektrostaticky nestabilních -20 mV (obr. 4.8). Zeta potenciál rGO taktéž klesá s rostoucím pH a při pH=6,1 překračuje hodnotu -30 mV [90], díky čemuž jsou vodné disperze GO i rGO velmi stabilní. Se zápornou hodnotou zeta potenciálu se bude pak nejlépe spojovat s materiálem o kladné hodnotě zeta potenciálu. Exfoliovaný GO může být účinně chemicky redukován na rGO hydrazinem [87], NaBH_4 [88], $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Fe/Al-HCl, nebo v solvotermálním procesu ethylen glykolem [68]. Lze jej také redukovat žíháním při vysokých teplotách nebo přímou redukcí GO na fotokatalyzátoru (např. ZnO, TiO_2 , WO_3 , nebo BiVO_4) za přítomnosti UV záření [88]. Čistý GO tak může být pomalu redukován fotoelektrony i pod

slunečním zářením (>10h) a vzhledem k postupnému zániku karboxylových skupin má poté tendenci agregovat kvůli snížené elektrostatické repulzi a zvýšené π - π interakci [99]. Možnost pomalé přeměny GO na rGO pod viditelným zářením bylo využito ke studii fotoluminiscenčních vlastností GO-rGO při různých stupních redukce (obrázek 4.9). GO byl podroben foto-termální redukci užitím xenonové lampy a se zvyšující se dobou expozice je patrný modrý posun fotoluminiscenčního spektra. To značí postupnou deoxidaci GO a zvyšování podílu sp^2 oblastí, ve kterých začíná být dominantnější přímý π - π^* přechod o vyšších energiích. Dochází k postupnému zániku lokalizovaných stavů v π - π^* pásu a útlumu luminescence v červené oblasti spektra [100].



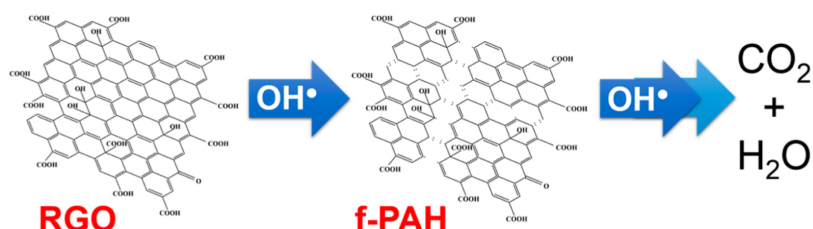
Obrázek 4.8: Zeta potenciál GO, připraveného Hummerovou metodou, měřený na Malvern Zetasizer 360 ZEN Nano ZS analyser. Se záporným zeta potenciálem okolo -40 mV je disperze GO velmi stabilní a bude mít vysokou afinitu k materiálům s kladnou hodnotou zeta potenciálu.



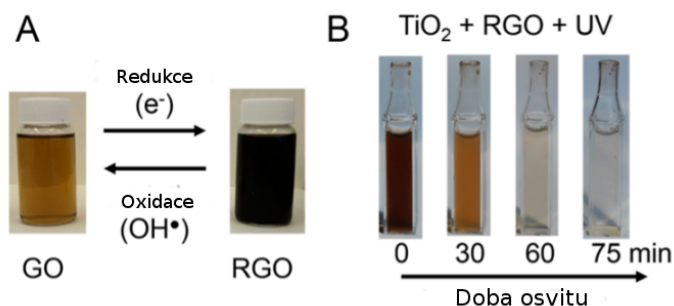
Obrázek 4.9: Fotoluminiscenční spektra GO po různých dobách foto-termální redukce. Při redukci dochází k deoxidaci GO a posunu spektra do modré oblasti v důsledku postupného zániku lokalizovaných stavů v π - π^* pásu (převzato a upraveno z [100]).

rGO lze i zpětně oxidovat na GO atakem C=C vazeb hydroxylovým radikálem OH^\bullet , který může vznikat skrze fotokatalytickou reakci ve vodném prostředí s použitím vhodného fotokatalyzátoru (např. TiO_2) a původně se této reakce využívalo

k přípravě děrovaného grafenu. rGO se však při tomto procesu fragmentuje na menší částice GO, které připomínají polyaromatické hydrokarbony (f-PAH). Tyto jsou rozpustné ve vodě a další jejich oxidace, až na oxid uhličitý a vodu, je již pomalejší (obr. 4.10). Schopnost OH^\bullet napadat $\text{C}=\text{C}$ vazby by se také dala využít pro rozklad fullerenu a CNT v životním prostředí. Oxidaci rGO lze sledovat i okem viditelnou změnou absorpčního spektra (obr. 4.11). Původně tmavá disperze rGO postupně bledne se zvyšující se mírou oxidace až do čirého roztoku [109].



Obrázek 4.10: Atak OH^\bullet radikálu způsobí rozbití grafenové vrstvy, což je pozorovatelné ve značném poklesu absorpce viditelného světla. Další vystavení OH^\bullet vede k postupnému a pomalejšímu rozkladu těchto fragmentů na CO_2 a H_2O (převzato z [109]).



Obrázek 4.11: A) Viditelná změna absorpce záření disperzí GO a rGO v různém stupni oxidace. B) Časový vývoj absorpce viditelného světla a tím i postupné oxidace rGO. Pro generaci OH^\bullet byl použit TiO_2 a xenonová lampa (převzato z [109]).

Při fotokatalytických reakcích vznikající OH^\bullet radikály tak mají tendenci oxidovat a fragmentovat grafen ve fotokatalytických nanostrukturách. Nicméně provedené testy stability fotokatalytické účinnosti některých grafenových kompozitů ukazují, že se jedná o minoritní záležitost a fotokatalytický kompozit prakticky tímto procesem nedegraduje, je-li OH^\bullet primárně spotřebován v reakcích s modelovými organickými látkami v roztoku [109].

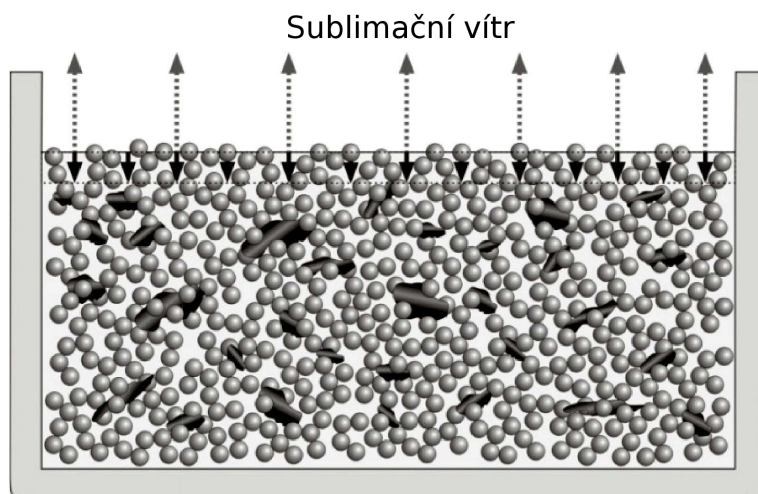
5 Experimentální část

5.1 Použité přístroje a materiály

- **Chemikálie:** demineralizovaná voda; methylenová modř od firmy Merck; octan zinečnatý dihydrát $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ od firmy Sigma-Aldrich; přírodní grafit CR2995 od firmy Graphite Týn, spol. s.r.o. s minimálním obsahem uhlíku 99,5 %; TiO_2 P25 Degussa od firmy Centrum Organické Chemie s.r.o.; Sodné vodní sklo 38° – 40° Bé od firmy Vodní sklo, a.s.
- **Přístroje:** Byl použit DLS Malvern Zetasizer 360 ZEN Nano ZS analyser pro analýzu velikostí částic a zeta potenciálu. SEM a EDX analýza materiálu byla provedena FEI Quanta 650 FEG mikroskopem a TEM mikrografy byly pořízeny na Jeol JEM 1230. Fotoluminiscenční spektra byla měřena na Edinburgh FLSP920. Specifický povrch byl změřen fyzisorpcí dusíku při 77 K na přístroji Horiba SA-9601 BET analyzer. Pro vakuové vymrazování byl použit lyofylizátor Thermo Electron Heto PowerDry LL3000 s vakuovou pumpou Edwards. V experimentu bylo použito magnetické míchadlo Thermo Electron, vertikální míchačka Merci EURO-ST P CV a ultrazvuková lázeň Bandelin. Ultrazvukový generátor o výkonu 1 kW a experimentální fotokatalytický reaktor byly vyvinuty na našem pracovišti.

5.2 Technologie řízeného vakuového vymrazování

Oxidačně redukční reakce probíhají na povrchu fotokatalyzátoru, proto je z toho hlediska výhodné mít specifický povrch fotokatalyzátoru co největší. V našem případě připravujeme nanočástice, respektive nanostruktury, převážně ve formě disperzí, kde kontrolujeme vzájemnou aglomeraci pevných složek vhodným zeta potenciálem. Pro získání jejich práškové formy však musíme odstranit kapalnou fázi a běžné vysušení v důsledku mezifázových jevů výrazně snižuje výsledný specifický povrch.

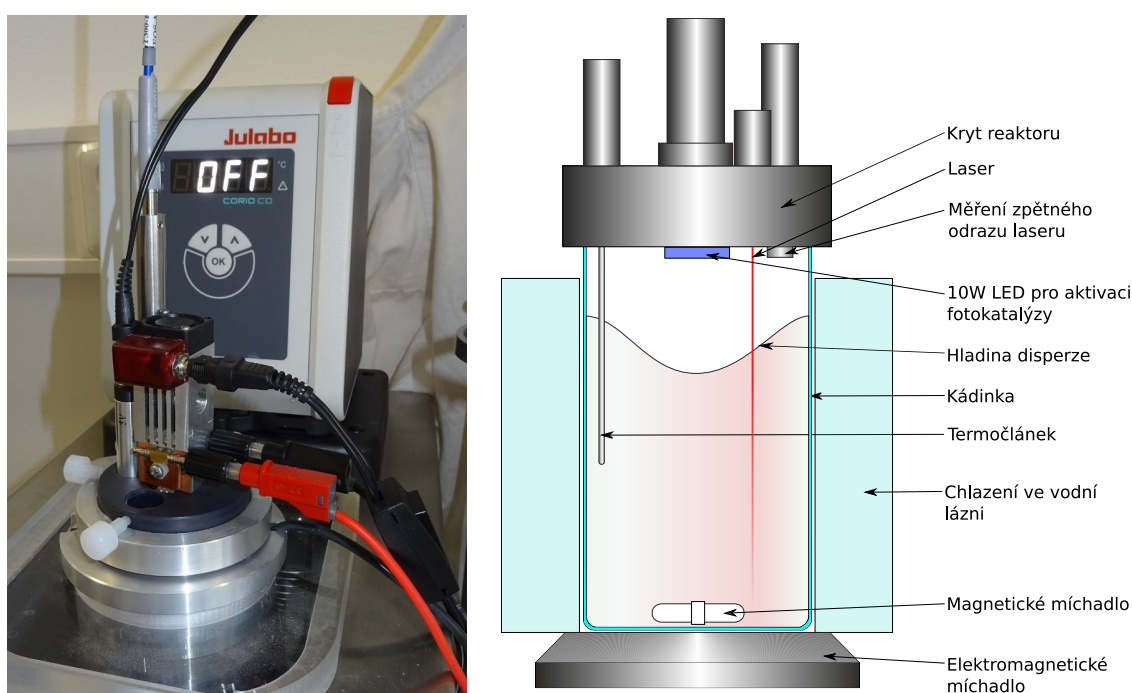


Obrázek 5.1: Schéma řízené vakuové sublimace. Molekuly původně kapalně fáze jsou sublimovány a na povrch se postupně dostává pevná fáze disperze, kde utváří lamelární struktury formované intenzitou sublimačního větru (sublimované molekuly vody). Tmavé lamely uvnitř vzorku představují grafenové částice [110].

Technologie řízeného vakuového vymrazování (obrázek 5.1) odstraňuje kapalnou fázi sublimací a nedochází k masivní těsné agregaci. Nanodisperze je nejdříve rychle zmrazena, což zabraňuje výraznější krystalizaci a segregaci pevných složek, a zachová se tak chaotické rozložení pevné části disperze. Za přesně stanoveného tlaku a teploty je původně kapalná fáze sublimována a na povrchu se začínají utvářet nanostruktury pevné fáze s velkým specifickým povrchem. Rychlost sublimace (řízená okolním tlakem a teplotou) má přímý vliv na výsledný tvar a specifický povrch těchto nanostruktur, protože dalším faktorem určujícím tvar výsledných nanostruktur je intenzita tzv. sublimačního větru, což jsou sublimované molekuly vody ucházející z povrchu. Tuto patentovanou metodu řízené sublimace [111] úspěšně využíváme při přípravě většiny našich fotokatalytických materiálů. Přístrojové uspořádání je možné vidět na obrázku A.1 v příloze.

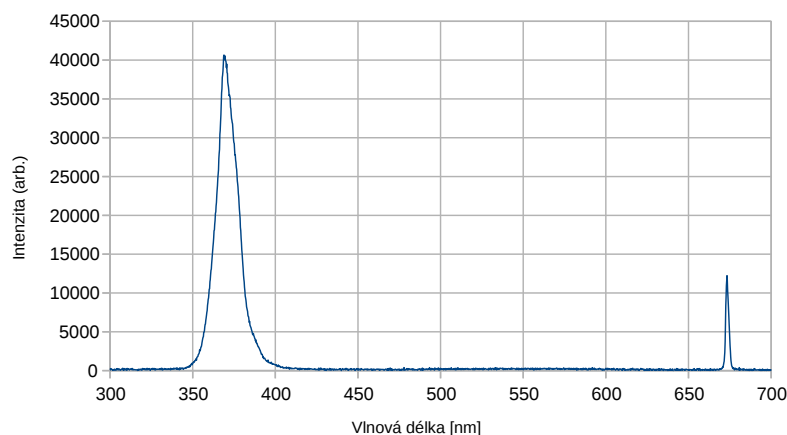
5.3 Experimentální reaktor pro měření heterogenní fotokatalytické účinnosti

Pro měření heterogenní fotokatalytické účinnosti používáme reaktor, který jsme vyvinuli v naší Laboratoři nanoparticulárních materiálů. Samotný reaktor je evidován jako funkční vzor [112] a na metodu měření jsme podali přihlášku vynálezu [113]. Cílem je měřit fotokatalytickou degradaci organických sloučenin v reálném čase, aniž bychom museli v časových intervalech odebírat část disperze, filtrovat pevné částice fotokatalyzátoru a zasahovat tak do samotné reakce. Tato metoda má výhodu v tom, že měření probíhá mimo disperzi, a do reakce tak nezasahujeme jako v případě použití jiných typů měření koncentrace organických látek, např. absorpční spektroskopie. Metodu budeme publikovat v impaktovaném časopise [114].



Obrázek 5.2: Fotografie experimentálního reaktoru vlevo a jeho schéma vpravo. Aparatura umožňuje provádět kontinuální měření fotokatalytického rozkladu pomocí zpětně odraženého světla laseru od disperze.

Samotné měření fotodegradace příslušné organické látky (v našem případě barvivové simulanty methylenová modř, či indigo karmín) je čistě optické a je založeno na měření intenzity zpětného mnohonásobného rozptylu světla, které se odráží od dispergovaných nanočástic a současně je absorbováno barvivem při šíření vlnou kapalinou mezi částicemi. V těchto podmínkách nelze úspěšně použít standardní formu Lambert-Beerova absorpčního zákona. Byl tedy odvozen vztah (5.1) pro relativní intenzitu zpětně rozptýleného světla po propagaci testovaným objemem kapalinové disperze, který zahrnuje parametr beta charakterizující vliv koncentrace disperzních nanočástic na výstupní intenzitu zpětně rozptýleného světla. Poměr optické intenzity $I(C)$ rozptýleného testovacího světla s koncentrací „C“ barvivového



Obrázek 5.3: Světelné podmínky v reaktoru bez disperze. 10 W LED pohání fotokatalytickou reakci s maximem vyzařování okolo 365 nm, vpravo je poté pík měřicího laseru s maximem v 673 nm.

simulantu a optické intenzity $I(0)$ rozptýleného testovacího světla s nulovou koncentrací barvivového simulantu je definován následovně:

$$\frac{I(C)}{I(0)} = \frac{e^{-\alpha C} - \beta}{1 - \beta}. \quad (5.1)$$

Při její aplikaci je třeba provést kalibraci, která poskytne konkrétní numerické hodnoty empirických parametrů α a β . Ta je provedena vyhodnocením poměru intenzit pro počáteční maximální koncentraci barvivového simulantu $C(\max)$ fotokatalytického měření a jeho doplňkovým měřením pro jeho poloviční koncentraci $C(\max)/2$. Časový průběh absorbance $C(t) = -\log \frac{I(C)}{I(0)}$ je poté vyhodnocen pomocí dvouparametrické formule (5.1) a z následného exponenciálního fitu je vyjádřena rychlostní konstanta „ k “:

$$C(t) = C(\max) e^{-kt} \rightarrow -\ln \frac{C(t)}{C(\max)} = kt. \quad (5.2)$$

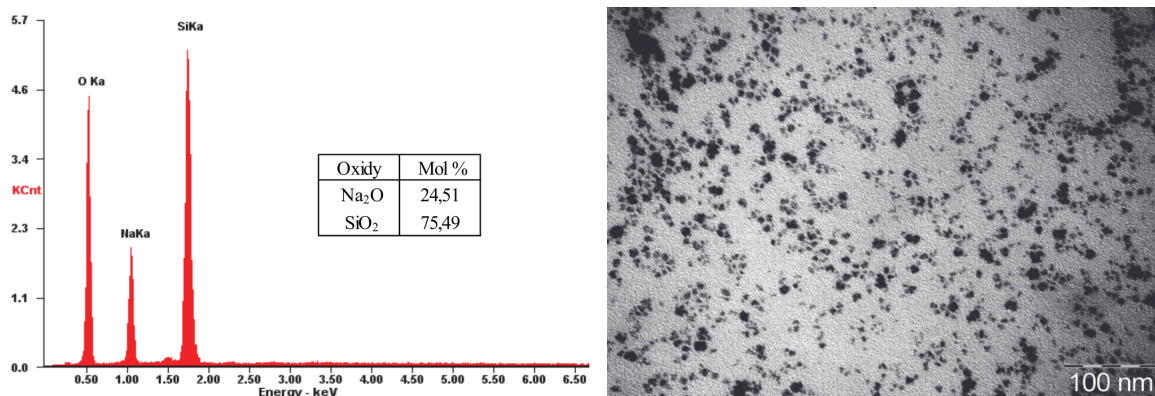
Fotokatalytický reaktor je sestaven tak, aby vyhovoval normě ISO 10678; 2010 – Určení fotokatalytické aktivity tuhých povrchů ve vodném roztoku degradací methylenové modři. Reaktor (obrázek 5.2) se skládá z kádinky, která je chlazená ve vodní lázni na stálou teplotu 20°C. Fotokatalytická reakce je poháněna vyměnitelným 10W LED zdrojem s maximem vyzařování okolo 365 nm. Homogenní rozložení disperze je zajištěno magnetickým mícháním. Měření koncentrace barviva je zajištěno laserem s vlnovou délkou 673 nm, která je v blízké oblasti absorpčního maxima methylenové modři 668 nm. Spektrální situace v reaktoru je vidět na obr. 5.3. Světlo z laseru je namířeno do disperze, kde vlivem intenzivního míchání prohnutá hladina disperze zabraňuje přímému odražení paprsku laseru do detektoru od rozhraní vzduch-disperze. Naměřená intenzita zpětně rozptýleného světla laseru je tak závislá pouze na koncentraci modelové organické látky, na které probíhá jeho absorpce. Časová závislost intenzity zpětně rozptýleného světla je přepočítána na

časovou závislost koncentrace barviva. Ta je poté proložena exponenciální funkcí, která je následně transformována na lineární funkci s rychlostní směrnici „ k “ (5.2), která reprezentuje kinetickou rovnici prvního řádu. Pomocí parametru „ k “ můžeme poté snadno srovnat fotokatalytickou účinnost jednotlivých materiálů.

5.4 Příprava a charakterizace silikátových fotokatalytických nanostruktur

Jako fotokatalyticky aktivní médium v silikátových strukturách využíváme oxid zinečnatý. Jeho dostatečná šířka zakázaného pásu a pozice CB a VB umožňuje fotokatalyticky redukovat a oxidovat vodu, NO_x , SO_x aj. Relativně levná výroba ZnO zase umožňuje jeho masové využití. Nevýhodou je aktivita ZnO až na měkké UV záření a výrazný je problém fotokoroze. Snahou tedy bylo umístit ZnO do silikátové nanostruktury, která nejenom zvyšuje specifický povrch materiálu, ale i účinně zabraňuje jeho nežádoucí fotokorozi. Zároveň je však transparentní pro UV-Vis záření a nebrání fotonům dostat se až k fotokatalyticky aktivní části. Pro syntézu využíváme vlastností vodního skla, které po gelaci vytváří hustou silikátovou strukturu vhodnou jakožto substrát pro fotokatalytický materiál. Průmyslově vyráběna vodní skla mají charakteristický modul, který určuje molární poměr složek SiO_2 a Na_2O . Čím je poměr nižší, tím více je roztok alkalický. V acidických roztocích poté dochází k tvorbě kyseliny křemičité a vlivem snížení koncentrace sodných iontů kolem částic SiO_2 dochází k její gelaci. Přídavkem octanu zinečnatého se zvyšuje koncentrace zinečnatých iontů v soustavě a vzrůstá zeta potenciál ze záporných do kladných hodnot. Hodnota pH systému naopak klesá s rostoucí koncentrací octanu zinečnatého, neboť hydroxidové ionty reagují se zinečnatými za vzniku sraženiny hydroxidu zinečnatého, který je ve vodě málo rozpustný ($K_B = 1,5 \cdot 10^{-9}$ při 25 °C) na rozdíl od hydroxidu sodného ($K_B = 5,8$ při 25 °C) [115, 116], a je následně v průběhu gelace začleněn do finální struktury silikagelu společně s zinečnatými kationty, které jsou včleněny mezi silanolové skupiny (Si-O-Zn-O-Si-). Sodné ionty pak společně s aniontovou částí octanu zůstanou v roztoku a je nutné tyto nežádoucí složky odstranit, např. promytím. Přestože jsou obě vznikající formy ZnO a Zn(OH)_2 polovodiče se zakázaným pásem lehce nad 3 eV, hydroxid je mnohem méně fotokatalyticky účinný a rychleji podléhá fotokorozi. Jestli vznikne ZnO, nebo převládne srážecí reakce na Zn(OH)_2 , záleží na rychlosti inkorporace zinečnatých iontů. Z toho důvodu přidáváme vodní sklo po kapkách do stechiometricky přebytečného roztoku octanu zinečnatého, aby reakce proběhla co nejrychleji a došlo k přednostní záměně sodných iontů za zinečnaté. Tím už následně nemusíme v oxidační peci kalcinovat Zn(OH)_2 na ZnO a výsledkem je síťová fotokatalytická silikátová nanostruktura s inkorporovanými zinečnatými ionty.

Výroba fotokatalytické silikátové struktury $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$ (obrázek 5.4 vpravo) byla poprvé publikována v Hutnických listech. Zde využíváme sodného vodního skla s modulem $m=3,1$ (obr. 5.4 vlevo). Oproti výše uvedenému postupu se zde prohazuje pořadí prekurzorů, kvůli tvorbě fotokatalytických silikátových nanočástic. Do roztoku vodního skla se aplikuje octan zinečnatý ve formě aerosolových mikrokapek s přesně definovaným množstvím octanu, čímž dokážeme kontrolovat velikost výsledných částic. Podvojnou záměnou zinek nahradí sodík a začne se utvářet sra-



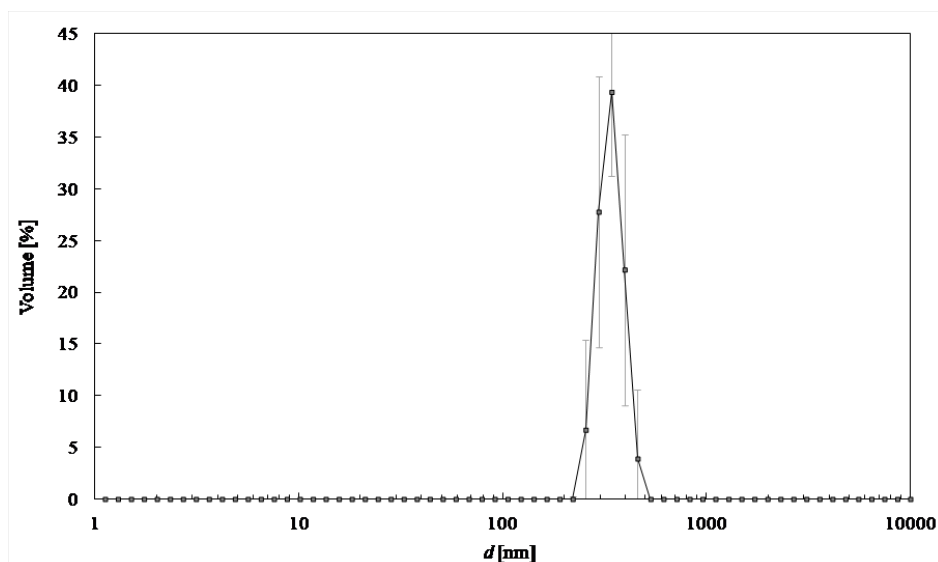
Obrázek 5.4: Vlevo: Energiově disperzní analýza provedena na SEM FEI Quanta 650 FEG ukázala poměr (modulus) mezi SiO₂ a Na₂O $m=3,1$. Vpravo: fotokatalytické silikátové nanočástice ZnO·mSiO₂ [117].

ženina. Octan sodný je následně vypláchnut demineralizovanou vodou a výsledná vodná disperze je rychle zmrazena a podrobena kontrolované sublimaci. Přestože experiment sloužil pouze jako test funkčnosti metody syntézy a nedošlo k úplné reakční přeměně vodního skla na nový materiál s maximálním podílem zinku, byl náš materiál fotokatalyticky účinnější při heterogenním rozkladu methylenové modři než standard TiO₂ P25 Degussa. Navíc v tomto případě materiál nepodléhal fotokorozi [117].

5.5 Příprava a charakterizace grafen-silikátových fotokatalytických nanostruktur

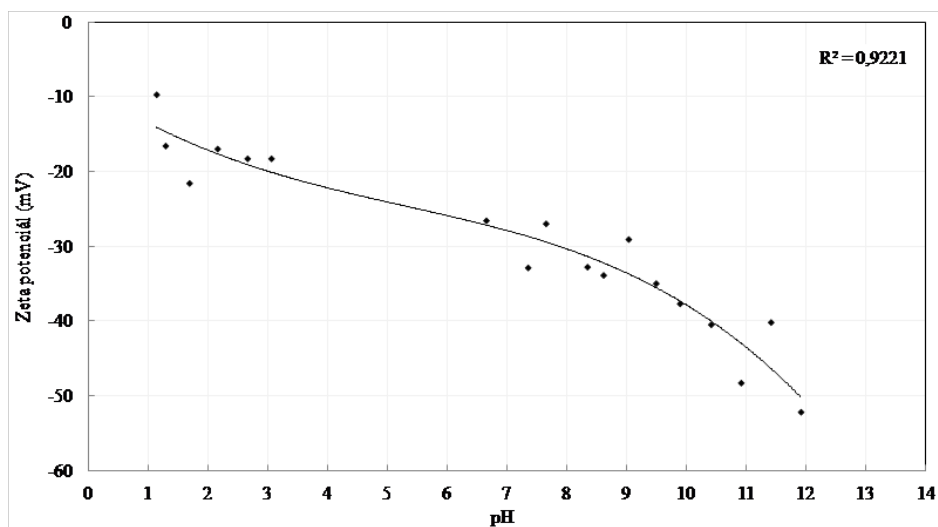
5.5.1 Exfoliace grafenu z čistého grafitu ve vodném roztoku

Grafenové vrstvy pro dopování našich fotokatalytických materiálů získáváme exfoliací čistého grafitu. Smíchali jsme 0,3 g grafitu s 600 ml vody a tuto kapalinovou disperzi grafitu jsme sonifikovali v ultrazvukovém generátoru vlastní konstrukce s výkonovou hustotou 1 kW/l po dobu 20 minut při intenzivním míchání rychlostí 500 rpm (ultrazvukový generátor je na obrázku A.2 v příloze). Grafitové vrstvy jsou k sobě vázány slabou van der Waalsovou silou a teoreticky vypočítaná povrchová energie grafenu v programu AbInit byla $42,3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. To nám pro oddělení grafenové částice o průměru 340 nm (obr. 5.5) dává potřebnou energii v řádech femtojoulů. V ultrazvukovém generátoru o výkonové hustotě 1 kW/l je energie kavitačních bublin minimálně o jeden řád vyšší [118], takže tímto způsobem lze při dané energetické hustotě exfoliovat grafen na grafenové vrstvy. Ultrazvukem částečně exfoliovaná disperze se nechala sedimentovat po dobu 60 minut a hadičkou byl stažen čistý vodní sloupec (obsahující grafen) nad okem dobře patrným sloupcem disperze. Odparnou analýzou při permanentním míchání magnetickým míchadlem cca 50 rpm jsme následně určili poměr sušiny v grafenové disperzi na 0,02 hm%, což je přibližně 0,2 mg/ml.



Obrázek 5.5: DLS analýza připravené grafenové disperze. Střední hydrodynamický průměr grafenové částice je 340 nm.

DLS analýza velikosti částic grafenové disperze (obr. 5.5) ukázala přítomnost monodisperze se středním hydrodynamickým průměrem částice 340 nm. Měření zeta potenciálu grafenových částic v závislosti na pH prostředí (obr. 5.6) potvrdilo, že grafenové částice nemají izoelektrický bod a jejich zeta potenciál se v pH škále od 4 do 12 drží pod -20 mV. Grafenová disperze je tak z hlediska shlukování stabilní.



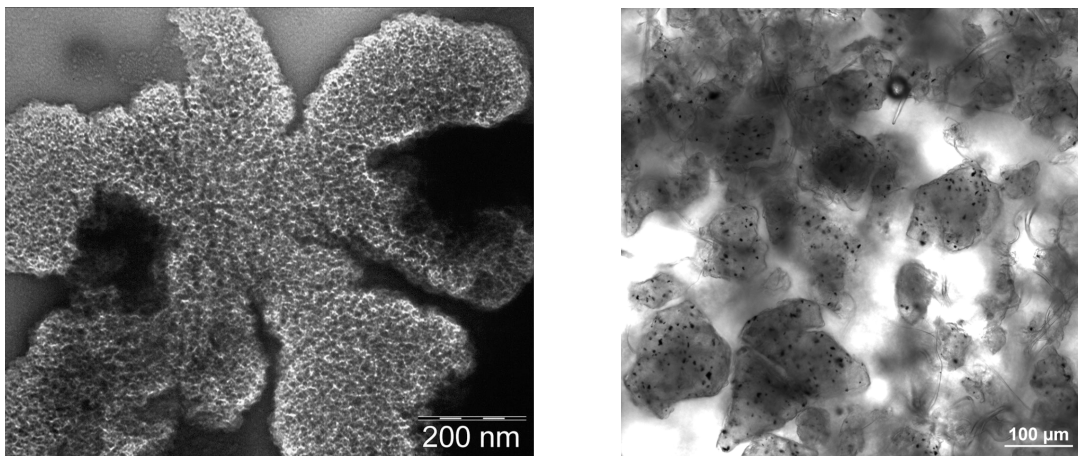
Obrázek 5.6: Závislost zeta potenciálu exfoliovaného grafenu na pH. U grafenu není izoelektrický bod a s hodnotami zeta potenciálu pod -20 mV (pro pH od 4) je disperze stabilní.

Připravenou disperzi grafenu s danou koncentrací poté dále využíváme v experimentech jako zdroj grafenových částic.

5.5.2 Grafen ve fotokatalytických silikátových strukturách

Přídavkem grafenových nanočástic do fotokatalytické nanostruktury se snažíme prodloužit dobu života obou nábojů. V rámci disertační práce experimentuji s výrobou nanostruktury $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2\text{-C}_{\text{grafen}}$. V prvotních experimentech byl z čistého grafitu sonifikací exfoliovaný grafen smíchán v ultrazvuku se sodným vodním sklem. Tato disperze byla po kapkách přidávána do silně míchaného roztoku octanu zinečnatého, který byl lehce ve stechiometrickém přebytku. Vzniklá sraženina se formovala primárně heterogenní nukleací na grafenových lamelách. Následně byl zbytek octanu zinečnatého a vzniklý octan sodný vypláchnut demineralizovanou vodou. Disperze byla poté rychle zmrazena a podrobena řízené vakuové sublimaci. Výsledkem byl porézní silikátový nanokompozit s grafenovými lamelami o obsahu 8,5 hm% a specifickým povrchem $266\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (obr. 5.7). Tento $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2\text{-C}_{\text{grafen}}$ nanokompozit byl o 5 % horší při degradaci plynného N_2O (první ověření účinnosti našich fotokatalyzátorů na rozklad plynu), nicméně si zase vedl téměř 3x lépe při heterogenní degradaci methylenové modři ve srovnání se standardem TiO_2 P25 Degussa [110].

V projektu pro Hazmat Protect jsme poté použili 5 hm% grafenových částic na výrobu fotokatalytických sorpčních tkanin. V první fázi procesu byla připravena mikrodisperze desintegrovaných grafenových částic (5 hm%) ve vodném roztoku sodného vodního skla o koncentraci 100 g/l. V této mikrodisperzi byl za působení ultrazvuku smáčen nanovláknenný materiál po dobu 5 min. Poté byl materiál rychle zamrazen a podroben řízené vakuové sublimaci. Materiál byl následně ponořen do vodného roztoku s mírným stechiometrickým přebytkem octanu zinečnatého, kde



Obrázek 5.7: Vlevo: TEM mikrograf grafen-silikátové fotokatalytické nanostruktury $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2\text{-C}_{\text{grafen}}$ s 8,5 hm% grafenu [110]. Vpravo: TEM mikrograf zrn materiálu $\text{Zn}\cdot\text{mSiO}_2\text{-C}_{\text{grafen}}$ s patrnou přítomností grafenových mikročástic (černé místa) [119].

probíhal proces srážecí reakce po dobu 2 hodin. Po vyjmutí byl materiál několikrát propláchnut v demineralizované vodě, znovu zamrazen a opět podroben řízené vakuové sublimaci. Ačkoliv byla samotná práce zaměřená spíše na fixaci grafen-silikátových sorpčních fotokatalytických nanostruktur na nosná vlákna a tkaniny se zaměřením na výsledný specifický povrch, materiál při zběžném měření fotodegradace MB vykazuje skoro 5x lepší účinnost než TiO_2 P25 Degussa [119]. Jak už bylo ukázáno, naše $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2$ nanostruktury vykazují mnohem lepší vlastnosti než TiO_2 P25 při heterogenní fotokatalýze. V prvotním experimentu jsme použili příliš veliké množství grafenu, kdy ostatní pracoviště uváděla optimální množství 0,2 až 5 hm% (viz kapitola 3.2.4). Příliš mnoho grafenových vrstev tak funguje už spíše jako bariéra pro průchod fotonů, a snižují tak fotokatalytickou účinnost. Proto jsme se na základě zkušeností a provedené rešeršní práci rozhodli zvolit obsah grafenu nižší a to ve zkušebním rozmezí 0 až 1 hm% grafenu.

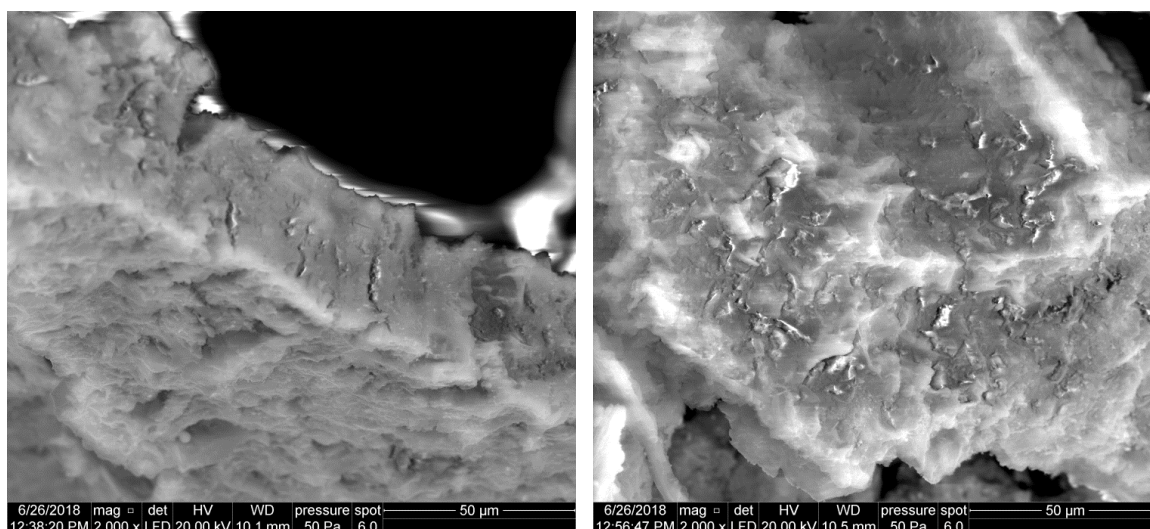
5.5.3 Syntéza grafen-silikátových nanostruktur s definovaným obsahem grafenu

Před samotnou přípravu silikátových nanostruktur byly nejprve připraveny dva roztoky (prekurzory):

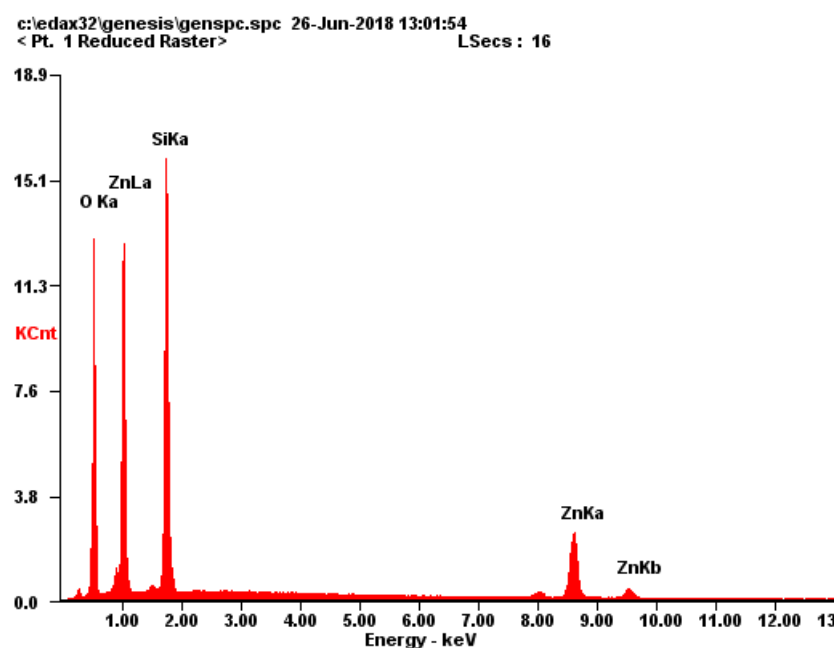
- I. reakční Θ je tvořen zředěnou grafenovou disperzí a $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tak, aby byl výsledný objem vždy 300 ml. Vytvořili jsme 4 roztoky, pokaždé s odlišným množstvím přidané grafenové disperze C_g , připravené exfoliací grafitu v kapitole 5.5.1. Zvolili jsme taková množství grafenu, aby ve výsledném materiálu bylo 0; 0,25; 0,5 a 1 hm% grafenu. Množství $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bylo zvoleno tak, aby v následné reakci bylo ve stechiometrickém přebytku. Jeho rozpustnost ve vodě při 25°C je 43 g/100 ml. Smíchané ingredience byly následně sonifikované výkonem 1 kW po dobu 5 minut.
- II. reakční Θ tvoří 35,3 g sodného vodního skla, které je tvořeno 17 hm% sušiny Na_2SiO_3 (t.j. v tomto případě 6 g). Tento roztok byl sonifikován 10 min v malé lázni Bandelin.

Při syntéze silikátových nanostruktur byl I. reakční Θ sonifikován výkonovou hustotou 1 kW/l a míchán vertikální míchačkou s otáčkami 500 rpm. V průběhu míchání byl rychle přidán II. reakční Θ a sonifikace pokračovala po dobu 20 min. Výsledná disperze s gelovitou sraženinou byla nalita do válce o objemu 2 000 ml, doplněna vodou na maximum a homogenizována mícháním. Následně byla podrobena sedimentaci na 1/4 objemu, čistý přebytečný roztok nad sedimentovanou disperzí byl odstraněn a byl znovu doplněn vodou na maximum. Tento postup se opakoval 3x, kdy už byla přebytečná koncentrace $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ snížena na cca 1 % své původní hodnoty po reakci. Poslední sediment byl následně rychle zamrazen na -40 °C a podroben vakuovému vymrazování v lyofilizátoru pro přípravu suchého prášku neaglomerované nanostruktury.

5.5.4 Měření parametrů grafen-silikátových nanostruktur



Obrázek 5.8: SEM mikrografy nanostruktury s 0 hm% grafenu. Na obou obrázcích můžeme vidět vysoce porézní silikátovou strukturu.

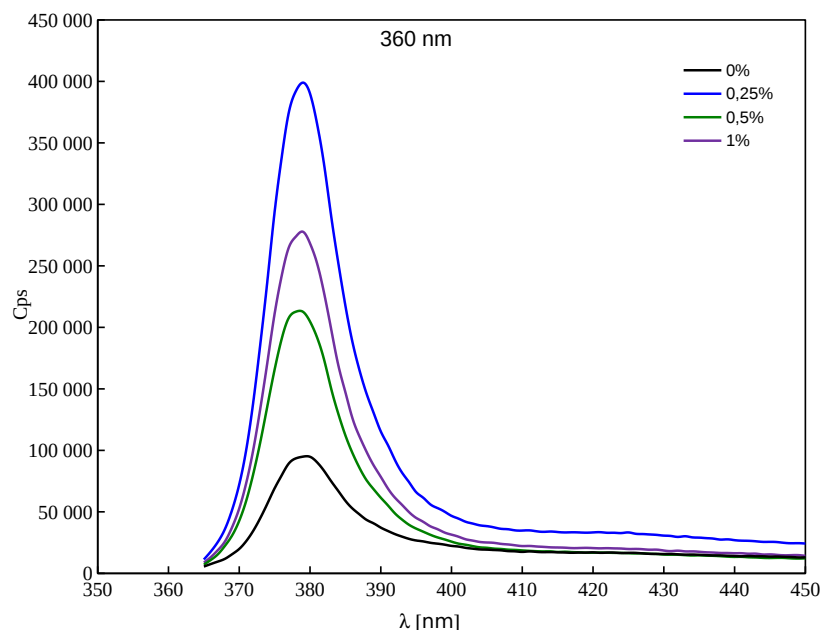


Obrázek 5.9: EDX analýza vzorku s 0 hm% grafenu. Prvky jsou v atomových poměrech O 69,77 %; Si 18,44 %; Zn 11,79 %, respektive hmotnostních poměrech O 46,42 %; Si 21,54 %; Zn 32,04 %.

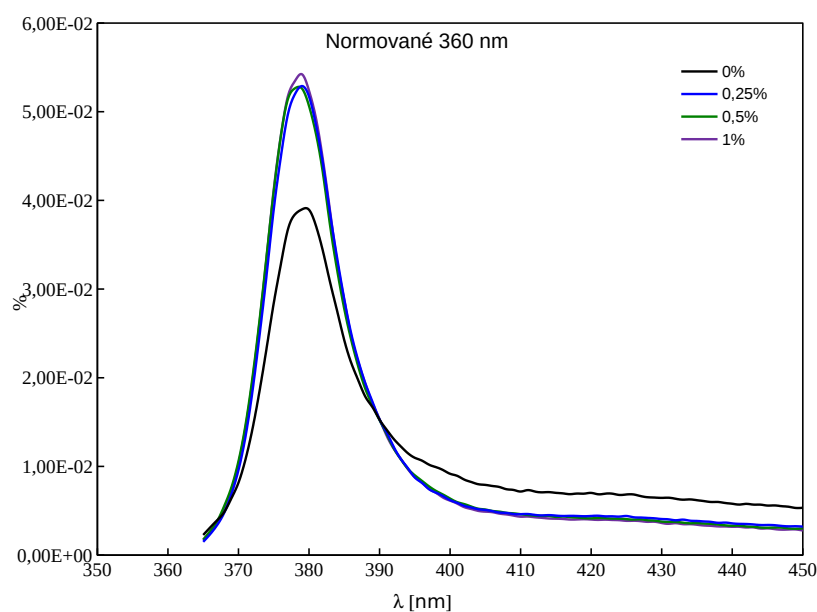
hm% grafenu	SSA [m^2g^{-1}]
0	349,19
0,25	389,42
0,5	335,95
1	363,50

Tabulka 5.1: Specifický povrch všech čtyř vzorků. Měřeno tříbodovou analýzou.

Na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu (obr. 5.8) můžeme vidět vysoce porézní silikátovou strukturu s 0 hm% grafenu. Mikroanalýza povrchu stejně jako prvkové složení materiálu (obr. 5.9) slouží pro ilustraci parametrů silikátových struktur. Měření specifického povrchu (tab. 5.1) u všech vzorků potvrdilo vysokou porozitu materiálů, která u všech překračuje hodnotu $330 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Této hodnoty běžně dosahujeme díky sonifikaci při reakci a následné technice řízeného vakuového vymrazování (kap. 5.2), kdy struktury neaglomerují a zachovávají si původní chaotické rozložení.



Obrázek 5.10: Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 360 nm.

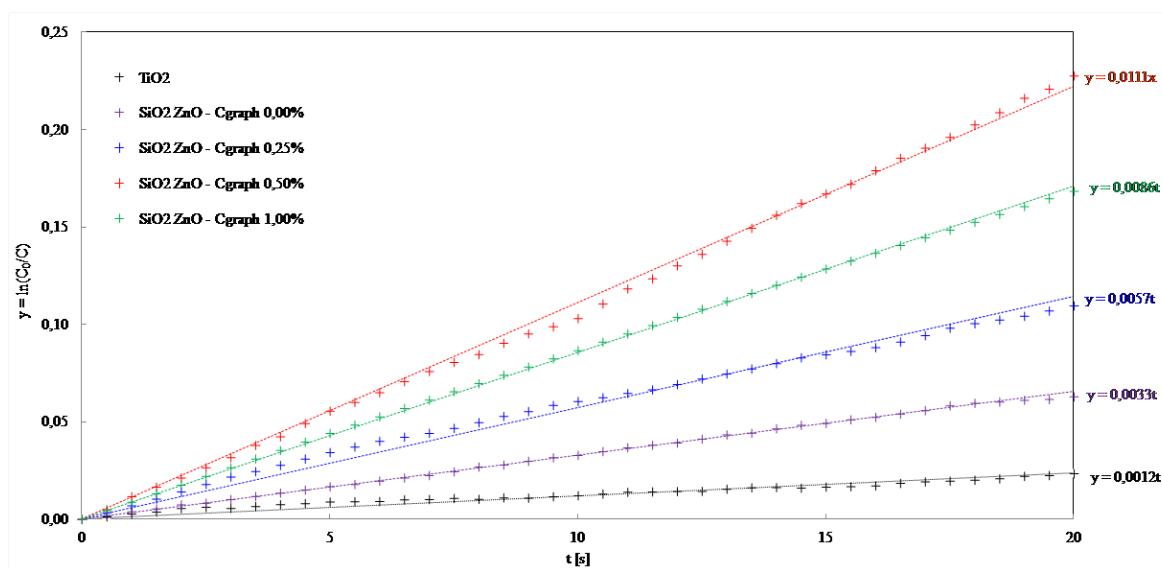


Obrázek 5.11: Normovaná fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 360 nm.

Měření fotoluminiscenční radiační deexcitace silikátových struktur s 0; 0,25; 0,5; 1 hm% grafenu (obr. 5.10) nám dává další pohled na vazby v kompozitu. Pro ilustraci byla zvolena budící vlnová délka 360 nm, která odpovídá situaci ve fotokatalytickém reaktoru (365 nm) a zároveň při ní byla pozorována nejintenzivnější luminiscence. Ostatní luminiscenční spektra pro budící vlnové délky od 310 po 350 nm jsou v příloze A.3-A.7. Absolutně nejvyšší luminiscenci při budící vlnové délce 360 nm vykazuje materiál s 0,25 hm% grafenu, následovaný materiálem s 1 hm% grafenu. Materiál určený jako nejlepší fotokatalyzátor s 0,5 hm% grafenu je z hlediska intenzity fotoluminiscence třetí a nakonec nejnižší fotoluminiscenci vykazuje silikátová struktura bez přídavku grafenu. Nejvyšší pík všech spekter okolo hodnoty 380 nm je charakteristický pro UV luminiscenci nanočástic ZnO. S vyššími vlnovými délkami luminiscence rychle klesá, ve vzorcích tedy nejsou výrazněji přítomny další rekombinační centra, která by se projevila dalšími luminiscenčními píky v zelené a červené oblasti spektra. Mechanismus emise viditelného záření u ZnO je však stále v diskusi. Jednou z navrhovaných hypotéz pro emisi v zeleném spektru je, že se jedná o kyslíkové vakance, případně zinečnaté intersticiály, či intersticiály jiných kovových prvků. Za emisi v červeném spektru můžou údajně naopak kyslíkové intersticiály a zinečnaté vakance. Zajímavá situace však nastane, když naměřená spektra znormujeme k jedné (obr. 5.11). Všechny vzorky s přídavkem grafenu kopírují přibližně stejný tvar luminiscenční křivky. Pouze čistá SiO₂-ZnO struktura má nižší zastoupení hlavního píku 380 nm a vyšší vyzařování na větších vlnových délkách. Tato luminiscence, související s bodovými poruchami, je ve vzorcích s grafenem poté potlačena. Grafenové vrstvy jsou tak pravděpodobně lepšími elektronovými pastmi než jsou tyto poruchy a elektrony se přesouvají přednostně na grafen. Roli zde může hrát také vlastnost grafenu jakožto dobrého absorbéru i nízkoenergetických fotonů.

5.5.5 Fotokatalytická účinnost grafen-silikátových nanostruktur

U většiny fotokatalytických reakcí, které provádíme na našem pracovišti, volíme fixní parametry, abychom mohli z dlouhodobého hlediska porovnávat účinnost fotokatalyzátorů v heterogenní fotokatalýze. Vsázka kapalinové disperze 200 ml ve skleněné kádince o stejném jmenovitém objemu obsahuje 0,02 g fotokatalyzátoru (t.j. 0,1 mg/ml) a methylenovou modř o koncentraci 0,25 mg/l. Disperze je průběžně míchána magnetickým míchadlem a před měřením se čeká na ustavení adsorpční-desorpční rovnováhy mezi fotokatalyzátorem a methylenovou modří. Následně je disperze v určité vzdálenosti osvětlena 10 W 365 nm LED lampou a její teplota je průběžně udržována na neměnných 20°C. Integrační doba měření intenzity zpětně rozptýleného světla je 500 ms.

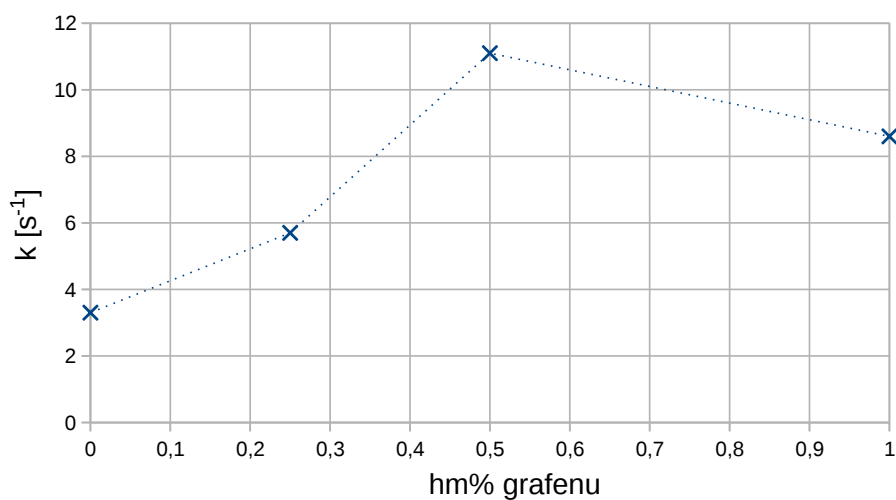


Obrázek 5.12: Kinetiky fotokatalytických reakcí pro vzorky fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 % a jejich porovnání s fotokatalytickým standardem TiO₂ P25 Degussa. Nejrychleji methylenovou modř degradoval materiál s 0,5 hm% grafenu.

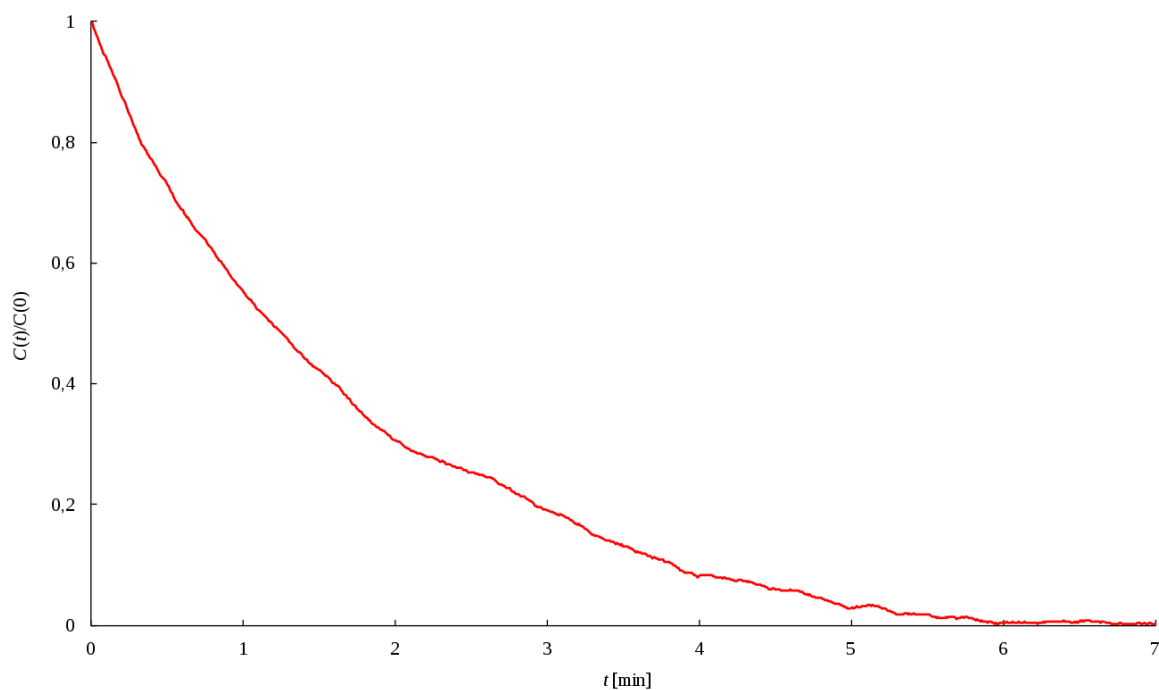
hm% grafenu	SSA [m ² g ⁻¹]	Kin. konst. k [10 ⁻³ s ⁻¹]	Lumin. pík 380 nm [10 ³ Cps]
0	349,19	3,3	95
0,25	389,42	5,7	390
0,5	335,95	11,1	205
1	363,50	8,6	268

Tabulka 5.2: Shrnující parametry vzorků silikátových struktur. Seřazeno vzestupně od nejmenšího podílu grafenu.

Měření (obrázek 5.12) heterogenní fotokatalytické degradace methylenové modři v našem reaktoru pro silikátové struktury s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 % a standardu TiO₂ P25 Degussa ukázalo, že přidavkem grafenu do fotokatalytické struktury lze zvýšit celkovou fotokatalytickou účinnost. Z vypočítaných hodnot rychlostních konstant vynesných na graf 5.13 dosáhl nejlepší výsledek grafen-silikátový



Obrázek 5.13: Závislost rychlostní konstanty fotokatalytických grafen-silikátových struktur na hm% grafenu. Do hodnoty 0,5 hm% grafenu závislost exponenciálně roste. Podle trendu má nejvyšší hodnotu mezi 0,5 a 1 hm% grafenu.



Obrázek 5.14: Nejrychleji methylenovou modř degradoval materiál s 0,5 hm% grafenu, kdy koncentrace methylenové modři $C(t)$ klesla na nulu během 6 minut. Vzorkování bylo prováděno každých 0,5 s.

materiál s 0,5 hm% grafenu, který byl se svou kinetickou konstantou $k = 11,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ o řád rychlejší než standard TiO_2 P25 Degussa s $k = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Naměřená fotokatalytická aktivita roste s přidáváním grafenu do struktury až po 0,5 hm%. Pro koncentraci 1 hm% je už opět nižší. Dá se tedy očekávat, že maximum fotokatalytické aktivity materiálu se bude při těchto podmínkách nacházet někde mezi koncentracemi 0,5 a 1 hm% grafenu v silikátové struktuře. Přímé měření poklesu koncentrace methylenové modři ukázalo, že nejlepší vzorek s 0,5 hm% grafenu ji rozložil během 6 minut (5.14). Naměřený pokles koncentrace mimo jiné ukazuje i schopnost fotokatalytického reaktoru změřit velmi rychlé degradační procesy. Tabulka 5.2 poté shrnuje naměřené parametry připravených silikátových struktur. Ty jsou seřazené sestupně od nejlepšího fotokatalyzátoru k nejhoršímu. Nejlepší vzorek s 0,5 hm% grafenu nemá ani největší specifický povrch (ve skutečnosti je ze všech vzorků nejmenší), ani nevykazuje nejvyšší míru luminiscence v píku charakteristickém pro ZnO, 380 nm. Pro srovnání, fotokatalytický standard TiO_2 P25 Degussa vykazoval nejnižší fotokatalytickou účinnost při heterogenním rozkladu methylenové modři s rychlostní konstantou $k=1,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6 Závěr

Cílem práce bylo prozkoumat elektrochemické vlastnosti grafenu a jeho vliv na průběh fotokatalytických reakcí. Ve vědecké obci jsou snahy z co nejméně naměřených parametrů jednoznačně určit, jak si povede který fotokatalyzátor. Pokud nebereme v úvahu použité excitační světlo, tyto měřené vlastnosti by se daly shrnout do parametrů jako specifický povrch a s tím související sorpční kapacita, krystalinita, množství defektů, luminiscenční odezva a časový vývoj dohasínání luminiscence. Ukázalo se však, že tyto parametry samy o sobě nevykazují stabilní korelaci s účinností fotokatalytické reakce a navíc se mezi sebou významně ovlivňují. Vyšší specifický povrch znamená větší prostor pro redoxní reakce, které probíhají na povrchu fotokatalyzátoru, ale dosavadní měření a provedené rešerše však ukazují, že velikost specifického povrchu jednoznačně nekoreluje s fotokatalytickou účinností. Stejně množství látky s vyšším specifickým povrchem může spět k většímu množství defektů a tím vyšší pravděpodobnosti nežádoucí rekombinace. Rovněž bylo v některých studiích mylně interpretováno, že vyšší luminiscenční odezva implikuje vyšší absorpci světla a tím lepší fotokatalytickou aktivitu. Tato interpretace však ignoruje existenci nezářivých přechodů a časová integrace intenzity nám akorát prozrazuje, že v materiálu jsou více či méně přítomny určité zářivé přechody. Měření časové odezvy luminiscence nám však už dává dostatečně detailní pohled na excitační procesy ve fotokatalyzátoru. Bylo zjištěno, že delší doba dohasínání koreluje s vyšší fotokatalytickou aktivitou, alespoň tedy u materiálů stejného složení. Pomalá doba dohasínání luminiscence má poté přímou souvislost s dobou života excitovaného páru elektron-díra. Porovnávané materiály stejného složení pak mají v souvislosti s tím dle rešerší vysokou krystalinitu s malou koncentrací defektů, způsobujících nezářivé přechody. Náboje tak mají více času pro přemístění na povrch fotokatalyzátoru, kde se zúčastní redoxních reakcí.

Jsou různé cesty, jak docílit separace elektronů pro zabránění jak povrchové, tak objemové rekombinace. Zejména nečistoty v krystalu představují pro volné excitony velmi účinné pasti. V této souvislosti se fotokatalyzátory dopují různými prvky s vysokou elektronovou afinitou jako třeba fluor. V disertační práci je v tomto smyslu využíván grafen, který je přidáván do fotokatalytických nanostruktur. Grafen po spojení s jiným polovodičem, který má CB výše, tak vytváří heteropřechod typu I "Straddling gap", na jehož rozhraní je vestavěný potenciál Schottkyho přechodu. Pokud je tedy CB potenciál fotokatalyzátoru o něco vyšší než u grafenu, dojde při překryvu excitonu a grafenové vrstvy k jeho záchytu, disociaci a následné delokalizaci elektronu na grafenu z důvodu vysoké mobility elektronu. V literatuře se velmi často nerozlišuje grafen, jakožto čistá šestiúhelníková uhlíková vrstva s vazbami sp^2 , a grafenové deriváty grafen oxid (GO) a redukovaný grafen oxid (rGO). Vše se pojmenovává jako „grafen“, přitom tyto struktury mají mezi sebou nezanedbatelné odlišnosti. GO má rozrušené vazby sp^2 a obsahuje mix sp^2 a sp^3 vazeb, které obsa-

hují kyslíkaté hydroxylové, epoxidové, karbonylové a karboxylové skupiny. Mírou této funkcionalizace lze měnit jeho optoelektronické a chemické vlastnosti. Za samotný přenos elektronu z polovodiče do GO jsou ale dle zjištění z literatury zodpovědné pouze epoxidové vazby. Z toho důvodu je jeho častá redukce na rGO, který je z GO deoxidován o nepotřebné karboxylové skupiny. Se zvyšujícím se podílem sp^2 vazeb se tak rGO svými elektrickými vlastnostmi více přibližuje grafenu. Největším rozdílem v použití grafenu a rGO ve fotokatalytickém materiálu je, že u grafenu se jedná o fyzikální spojení dvou polovodičů, kdežto rGO je chemicky spojen přes kyslíkové vazby.

V předchozí práci jsem se věnoval přípravě fotokatalytických sorpčních nanostruktur $ZnO(SiO_2)ZnO$, kde byl oxid zinečnatý začleněn do silikátové struktury a v daných podmínkách 1,5x fotoaktivnější než TiO_2 P25 Degussa. Tato struktura nevykazovala měřitelné známky fotokoroze, typické právě pro ZnO. V rámci disertační práce jsem se zabýval možnostmi začlenění a využití grafenu v těchto silikátových strukturách. Grafen o střední velikosti částic 340 nm byl úspěšně vyroben sonifikací v ultrazvukovém reaktoru s příkonovou hustotou 1 kW/l a následně byl v průběhu syntézy silikátového materiálu začleněn do jeho struktury v hmotnostních koncentracích 0,25; 0,5 a 1 %. Výsledný specifický povrch byl u všech nanostruktur ve srovnatelných hodnotách nad 330 m^2/g díky použití technologie vakuového vymrazování, kdy struktury během vysychání neaglomerují a zachovávají si vysoce porézní strukturu. Luminiscenční odezva ukázala u silikátového fotokatalyzátoru bez přítomnosti grafenu charakteristický pík pro ZnO 380 nm a nezanedbatelný podíl emise v zeleném spektru, za což jsou zodpovědné kyslíkové vakance, případně zinečnaté intersticiály (inkorporované zinečnaté ionty), vzniklé v průběhu syntézy. Vzorky s nenulovým obsahem grafenu tuto luminiscenci potlačily, grafen je tedy účinnější elektronovou pastí než defekty v ZnO. Fluorescenční spektra navíc potvrzují pouze fyzické spojení ZnO s grafenem, protože v nich nejsou žádné další píky charakteristické právě pro vazby oxidických fotokatalyzátorů s GO, případně rGO, které se objevují typicky ve vyšších vlnových délkách. Nejlepší fotokatalyzátor při rozkladu methylenové modři byla grafen-silikátová struktura s 0,5 hm% grafenu, která byla při rozkladu 3,4x efektivnější než čistá silikátová struktura a téměř 10x efektivnější než TiO_2 P25 Degussa. Vzorek s 1 hm% pak již vykazoval menší aktivitu. Na základě trendu hodnot rychlostních konstant vzhledem k obsahu grafenu v silikátových strukturách bychom mohli říct, že optimální koncentraci grafenu by byla mezi 0,5 a 1 hm%. Z hlediska fotokatalytické účinnosti tak v grafenových fotokatalytických kompozitech působí proti sobě dva efekty: 1. Větší množství grafenu má za následek delší dobu života elektron-děrového páru a zvyšuje se pravděpodobnost úspěšné redoxní reakce; 2. Grafen sám o sobě dobře absorbuje fotony a mění jejich energii na teplo - velký podíl vrstev tak zabraňuje fotokatalyzátoru účinně odebírat fotony na generaci elektron-děrových párů. Velikosti specifického

povrchu, ani intenzita luminiscenční odezvy pak ani zde viditelně nekoreluje s fotokatalytickou aktivitou našich materiálů.

Ačkoliv od objevu grafenu v roce 2004 je jeho výroba ve větších velikostech stále problematická, pro použití ve fotokatalytických strukturách jsou grafenové částice velikosti 340 nm dostatečné. Popsaná výroba grafenových částic prostou exfoliací grafitu intenzivní sonifikací je schůdná pro masové využití a začlenění grafenu do fotokatalytických materiálů prokazatelně zvyšuje jejich fotokatalytickou účinnost. Naše materiály mohou najít využití nejenom jako efektivní fotokatalyzátory, ale i jako fotokatalytické nanosorbenty. S velikostí svého specifického povrchu nad $330 \text{ m}^2/\text{g}$ jsou svou sorpční kapacitou srovnatelné s některými komerčně používanými sorpčními materiály [119]. Ke zvyšování sorpčního povrchu navíc nepoužíváme běžného aktivního uhlí, které má sice vysoký specifický povrch, ale je prakticky neprostupné pro UV-Vis záření. Jako matrice nám slouží porézní silikátová struktura, která je v UV-Vis transparentní a dovolí tak světlu aktivovat fotokatalytickou reakci. Takový materiál tak umožňuje nasorbované nečistoty fotokatalyticky účinně rozložit a být připraven k další aplikaci. Využití by mohly najít jakožto součást samoregeneračních filtrů nebezpečných látek ve vojenském průmyslu.

Grafen však není jediný perspektivní materiál pro zvýšení fotokatalytické účinnosti. Vědci stále pátrají po nových nízkodimenzionálních materiálech a v dnešní době se už běžně pracuje i s 2D černým fosforem, galiem, sulfidem molybdeničitým nebo jodidem chromitým. Jistou novinkou je nedávno v časopisu *Nature Nanotechnology* 13:602–609 publikovaný 2D materiál s původem v hematitu, příhodně zvaný „hematen“, což je 3 atomy silná vrstva oxidu železitého. Objevitelé navíc zjistili, že má hematen, podobně jako grafen, potenciál stát se účinnou součástí fotokatalytických materiálů. Další výzkum by se tedy mohl ubírat i směrem k využití tohoto materiálu.

Reference

- [1] Jun Chen, Chi-sun Poon. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*, 44:1899–1906, 2009.
- [2] Jenny Schneider, Masaya Matsuoka, Masato Takeuchi, Jinlong Zhang, Yu Horiuchi, Masakazu Anpo, and Detlef W. Bahnemann. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114(19):9919–9986, sep 2014.
- [3] TAN, Seng Sing, Linda ZOU a Eric HU. Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using tio₂ pellets. *Catalysis Today*, 115(1-4), 2006.
- [4] TAKEDA, Hiroyuki a Osamu ISHITANI. Development of efficient photocatalytic systems for co₂ reduction using mononuclear and multinuclear metal complexes based on mechanistic studies. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(3-4), 2010.
- [5] Akihiko Kudo and Hidemasa Nagayoshi. Photocatalytic reduction of n₂o on metal-supported tio₂ powder at room temperature in the presence of h₂o and ch₃oh vapor. *Catalysis Letters*, 52(1-2):109–111, 1998.
- [6] Padmaja Krishnan, Min-Hong Zhang, Yuhan Cheng, Dipo Tamliang Rieng, and Liya E. Yu. Photocatalytic degradation of SO₂ using TiO₂-containing silicate as a building coating material. *Construction and Building Materials*, 43:197–202, jun 2013.
- [7] Yi Zhao, Jing Han, Yuan Shao, and Yana Feng. Simultaneous SO₂ and NO removal from flue gas based on TiO₂ photocatalytic oxidation. *Environmental Technology*, 30(14):1555–1563, dec 2009.
- [8] Y. Shavisi, S. Sharifnia, S.N. Hosseini, and M.A. Khadivi. Application of tio₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20:278 to 283, 01 2014.
- [9] Xue Gong, Haifeng Wang, Chun Yang, Quan Li, Xiangping Chen, and Jin Hu. Photocatalytic degradation of high ammonia concentration wastewater by tio₂. *Future Cities and Environment*, 1:12 to, 08 2015.
- [10] Marlon Brancher, Davide Franco, and Henrique de Melo Lisboa. Photocatalytic oxidation of h₂s in the gas phase over tio₂-coated glass fiber filter. *Environmental Technology*, 37:2852 to 2864, 04 2016.
- [11] Guijun MA, Hongjian YAN, Xu ZONG, Baojun MA, Hongfu JIANG, Fuyu WEN, and Can LI. Photocatalytic splitting of h₂s to produce hydrogen by gas-solid phase reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, 29:313 to 315, 04 2008.
- [12] Libor Dušek. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chem. Listy*, (104):846–854, 2010.
- [13] S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J.C. Lazzaroni, D. Atlan, and C. Guillard. Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104:390–398, 2011.
- [14] Wanjun Wang, Guocheng Huang, Jimmy C. Yu, and Po Keung Wong. Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 34:to, 08 2015.
- [15] N. Serpone, E. Pelizzetti. *Photocatalysis - Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- [16] T. De Marco, G. Fava, G.L. Guerrini, G. Manganelli, G. Moriconi, L. Riderelli. Use of photocatalytic products for sustainable construction development. In *Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, page 7, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, August 2013. Coventry University and The University of Wisconsin Milwaukee Centre for By-products Utilization.
- [17] Xiao-Yan Zhang, Hao-Peng Li, Xiao-Li Cui and Yuehe Lin. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. *J. Mater. Chem.*, 20:2801–2806, 2010.
- [18] Quanjun Xiang, Jiaguo Yu, and Mietek Jaroniec. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic h₂ -production activity of graphene/c₃n₄ composites. *J. Phys. Chem. C*, 115:7355–7363, 2011.
- [19] Richard Dvorsky, Jiří Bednář, Ladislav Svoboda, Karolína Šollová, Jana Kukutschova, Pavlína Peikertova, Dalibor Matýšek. Preparation of high-performance photocatalytic core-shell lamellar nanostructures zno-(si)-zno with high specific surface area. *Advanced Materials Letters*, 7(9):730–734, 2016.
- [20] P. Praus, R. Dvorsky, Ladislav Svoboda, B. Kostura, S. Študentová. Preparation of composite of zns nanoparticles and montmorillonite by cavitation deposition. *Nanotech*, 3:186–189, 2014.

- [21] L. Svoboda, R. Dvorský, P. Praus, J. Bednář. Synthesis of ZnO nanocoatings by decomposition of zinc acetate induced by electrons emitted by indium. *Applied Surface Science*, 388:491–496, 2016.
- [22] R. Dvorský, L. Svoboda, K. Šollová, J. Trojková, J. Bednář, B. Kostura, D. Matýsek, M. Pomiklová. Synthesis of core-shell nanoparticles Si-ZnO by reactive deposition of photocatalytic ZnO layer on the surface of carrier Si nanoparticles in aerosol microdrops. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195:2930–2931, 2015.
- [23] R. Dvorský, P. Praus, L. Svoboda, D. Matýsek, T. Dropta, J. Trojková, K. Šollová. Preparation of photocatalytic silicon core-shell nanoparticles covered by ZnO shell in solid-gas reaction. *Nanotech 2014*, 1:94–96, 2014.
- [24] Dvorský R. A method of preparation of lamellar nanostructural materials by means of controlled vacuum freeze-drying of liquid dispersion of nanoparticles or submicron particles, 2013.
- [25] Dvorský R, Trojková J, Luňáček J, Piksová K, Černohorský O. Synthesis of inorganic nanofibers and lamellar structures with large specific surface by means of controlled vacuum freeze-drying process. In *3th International Conference NANOCON 2011*, pages 58–63, 2011.
- [26] Chemická vazba - Wikipedie. Wikipedia.org [online]. 2017 [cit. 2017-02-03]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Chemická_vazba
- [27] Paula Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, and Víctor Luaña. A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density. *Journal of the American Chemical Society*, 124(49):14721–14723, dec 2002.
- [28] D NGUYENMANH, V VITEK, and A HORSFIELD. Environmental dependence of bonding: A challenge for modelling of intermetallics and fusion materials. *Progress in Materials Science*, 52(2-3):255–298, feb 2007.
- [29] D.K Belashchenko and O.I Ostrovski. Molecular dynamics simulation of oxides with ionic-covalent bonds. *Thermochimica Acta*, 372(1-2):143–152, may 2001.
- [30] M. Lenglet. Iono-covalent character of the metal-oxygen bonds in oxides: A comparison of experimental and theoretical data. *Active and Passive Electronic Components*, 27(1):1–60, 2004.
- [31] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., eighth edition, 2005.
- [32] Milton Ohring. *Materials science of thin films: deposition and structure*. 794. Academic Press, San Diego, 2nd edition, 2002.
- [33] Klement, W.; Willens, R. H.; Duwez, POL. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 187(4740), 1960.
- [34] Inoue, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48:279–306, 2000.
- [35] Alam, Muhammad A. ECE 695A Lecture 5: Amorphous Material/Interfaces, Jan 2013.
- [36] Bc. Jiří Bednář. Příprava a charakterizace fotokatalytických sorpčních nanostruktur. Master's thesis, VŠB-TU Ostrava, 2015.
- [37] Simple periodic table with the electronic band structure of each element. bandstructure.jp [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: <http://www.bandstructure.jp/Table/simptab.html>.
- [38] QuantumEspresso(Open). bandstructure.jp [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: [http://flex.phys.tohoku.ac.jp/english/pukiwiki-e/index.php?QuantumEspresso\(Open\)](http://flex.phys.tohoku.ac.jp/english/pukiwiki-e/index.php?QuantumEspresso(Open)).
- [39] Te-Fu Yeh, Jaroslav Cihlář, Chih-Yung Chang, Ching Cheng and Hsisheng Teng. Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting. *Materials Today*, 16(3), March 2013.
- [40] Ivan Pelant and Jan Valenta. *Luminiscenční spektroskopie II. Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise*. Academia Praha, 2010.
- [41] Nevill Francis Mott, Edward A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press.
- [42] Mu Yao Guo, Alan Man Ching Ng, Fangzhou Liu, Aleksandra B. Djurišić, Wai Kin Chan, Huimin Su, and Kam Sing Wong. Effect of native defects on photocatalytic properties of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(22):11095–11101, may 2011.
- [43] Louis Brus. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 90:2555 to 2560, 06 1986.

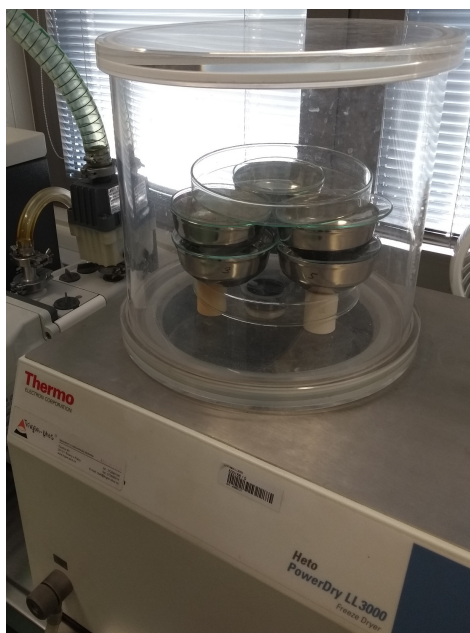
- [44] Bc. Ladislav Svoboda. Příprava core-shell nanočástic CdS a ZnS a jejich fotokatalytické vlastnosti. Master's thesis, VŠB-TU Ostrava, 2013.
- [45] Anderson Janotti, Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, (72):29, October 2009.
- [46] Heterojunction. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Heterojunction>.
- [47] RNDr. Michal Horák, CSc. *Mikroelektronické proky a struktury*. Vysoké učení technické v Brně, 2011.
- [48] Sergei A. Ivanov, Andrei Piryatinski, Jagjit Nanda, Sergei Tretiak, Kevin R. Zavadil, William O. Wallace, Don Werder, and Victor I. Klimov. Type-II Core/Shell CdS/ZnSe Nanocrystals: Synthesis, Electronic Structures, and Spectroscopic Properties. *American Chemical Society*, 129(38):11708–11719, August 2007.
- [49] Jean-Noël FUCHS and Mark Oliver GOERBIG. *Introduction to the Physical Properties of Graphene*. 2008.
- [50] Linus. Pauling. THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. APPLICATION OF RESULTS OBTAINED FROM THE QUANTUM MECHANICS AND FROM a THEORY OF PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY TO THE STRUCTURE OF MOLECULES. *Journal of the American Chemical Society*, 53(4):1367–1400, apr 1931.
- [51] Andrew Kozbial, Zhiting Li, Caitlyn Conaway, Rebecca McGinley, Shonali Dhingra, Vahid Vahdat, Feng Zhou, Brian D'Urso, Haitao Liu, and Lei Li. Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements. *Langmuir*, 30(28):8598–8606, jul 2014.
- [52] A. Bostwick, K. V. Emtsev, K. Horn, E. Huwald, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, J. Riley, E. Rotenberg, F. Speck, and Th. Seyller. Photoemission studies of graphene on SiC: Growth, interface, and electronic structure. In *Advances in Solid State Physics*, pages 159–170. Springer Berlin Heidelberg.
- [53] V. Ariel and A. Natan. Electron effective mass in graphene. In *2013 International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA)*. IEEE, sep 2013.
- [54] Viktor Ariel. Effective mass and energy-mass relationship, 2012.
- [55] Won Kook Choi. *ZnO-Nanocarbon Core-Shell Type Hybrid Quantum Dots*. Springer Singapore, 2017.
- [56] Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki Eda, and Manish Chhowalla. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature Chemistry*, 2(12):1015–1024, nov 2010.
- [57] Hideki Hirai, Hideaki Tsuchiya, Yoshinari Kamakura, Nobuya Mori, and Matsuto Ogawa. Electron mobility calculation for graphene on substrates. *Journal of Applied Physics*, 116(8):083703, aug 2014.
- [58] Maria Vittoria Dozzi, Cosimo D'Andrea, Bunsho Ohtani, Gianluca Valentini, and Elena Selli. Fluorine-doped TiO₂ materials: Photocatalytic activity vs time-resolved photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(48):25586–25595, nov 2013.
- [59] Ivan Pelant and Jan Valenta. *Luminiscenční spektroskopie I. Objemové krystalické polovodiče*. Academia Praha, 2006.
- [60] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 03 2011.
- [61] Kan Fujihara, Shinobu Izumi, Teruhisa Ohno, and Michio Matsumura. Time-resolved photoluminescence of particulate TiO₂ photocatalysts suspended in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132(1-2):99–104, mar 2000.
- [62] Ing. Ladislav Svoboda. *Příprava polovodičových nanomateriálů a jejich využití pro fotokatalýzu*. PhD thesis, 2017.
- [63] Oxid titaničitý - Wikipedie. Wikipedia.org [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_titaničitý.
- [64] M. A. Gondal, A. A. Adesida, S. G. Rashid, Shan Shi, Rashid Khan, Z. H. Yamani, Kai Shen, Qingyu Xu, Zaki S. Seddigi, and Xiaofeng Chang. Preparation of wo₃/g-c₃n₄ composites and their enhanced photodegradation of contaminants in aqueous solution under visible light irradiation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 114:357 to 367, 09 2014.
- [65] Weilai Yu, Junxiang Chen, Tongtong Shang, Linfeng Chen, Lin Gu, and Tianyou Peng. Direct z-scheme g-c₃n₄/wo₃ photocatalyst with atomically defined junction for h₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219:to, 12 2017.

- [66] Yajun Wang, Qisheng Wang, Xueying Zhan, Fengmei Wang, Muhammad Safdar, and Jun He. Visible light driven type ii heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale*, 5:8326–8339, 2013.
- [67] Hydrogen generation research. nd.edu [online]. 2015 [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: <http://www3.nd.edu/kamatlab/research/hydrogenGeneration.html>.
- [68] Zhiyong Gao, Ning Liu, Dapeng Wu, Wenguang Tao, Fang Xu, Kai Jiang. Graphene-cds composite, synthesis and enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 258, 2012.
- [69] KITANO, Masaaki; HARA, Michikazu. Heterogeneous photocatalytic cleavage of water. *Journal of Materials Chemistry*, 20(4):627–641, 2010.
- [70] Wenguang Wang, Jianguo Yu, Quanjun Xiang, Bei Cheng. Enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro/mesoporous TiO₂-graphene composites for photodegradation of acetone in air. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120:109–116, 2012.
- [71] Quanjun Xiang, Jianguo Yu, and Mietek Jaroniec. Enhanced photocatalytic h₂-production activity of graphene-modified titania nanosheets. *Nanoscale*, 3(9):3670, 2011.
- [72] Lling-Lling Tan, Wee-Jun Ong, Siang-Piao Chai, and Abdul Mohamed. Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide. *Nanoscale Research Letters*, 8(1):465, 2013.
- [73] Ying Zhou, Xiaojing Zhang, Qian Zhang, Fan Dong, Fang Wang, and Zhuo Xiong. Role of graphene on the band structure and interfacial interaction of bi₂wo₆/graphene composites with enhanced photocatalytic oxidation of NO. *J. Mater. Chem. A*, 2(39):16623–16631, 2014.
- [74] K. Vinodgopal, Darrel E. Wynkoop, and Prashant V. Kamat. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light. *Environmental Science & Technology*, 30(5):1660–1666, jan 1996.
- [75] M Styliidi. Visible light-induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(3):189–201, feb 2004.
- [76] Kyoung-Shin Choi. *Band Gap Tuning of Zinc Oxide Films for Solar Energy Conversion*. Purdue University, West Lafayette, IN 47907.
- [77] Tong Ling Tan, Chin Wei Lai, and Sharifah Bee Abd Hamid. Tunable Band Gap Energy of Mn-Doped ZnO Nanoparticles Using the Coprecipitation Technique. *Journal of Nanomaterials*, (371720):6, Říjen 2014.
- [78] Jos Oudenhoven, Freek Scheijen, Martin Wolffs. *Fundamentals of Photocatalytic Water Splitting by Visible Light*. Technische universiteit eindhoven, March 2004.
- [79] Ing. Ladislav Svoboda. Z-schéma. Květen 2014.
- [80] P. Spathis, I. Poullos. The corrosion and photocorrosion of zinc and zinc oxide coatings. *Corrosion Science*, 37(5):673–680, May 1995.
- [81] Suib, S.L. *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*. New and future developments in catalysis. Elsevier Science, 2013.
- [82] Petr Klusoň, Stanislav Hejda, Lucie Koudelková, Milada Hejdová a Josef Krýsa. Lze objektivně srovnávat aktivitu heterogenních fotokatalyzátorů v kapalně fázi? *Chem. Listy*, 105:738–744, Květen 2011.
- [83] M. Ahmad, E. Ahmed, Z.L. Hong, J.F. Xu, N.R. Khalid, A. Elhissi, and W. Ahmed. A facile one-step approach to synthesizing ZnO/graphene composites for enhanced degradation of methylene blue under visible light. *Applied Surface Science*, 274:273–281, jun 2013.
- [84] Hao Zhang, Xiaojun Lv, Yueming Li, Ying Wang, and Jinghong Li. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano*, 4(1), 2009.
- [85] Md. Selim Arif Sher Shah, Reum Park, Kan Zhang, Jong Hyeok Park, and Pil J. Yoo. Green synthesis of biphasic tio₂-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4:3893–3901, 2012.

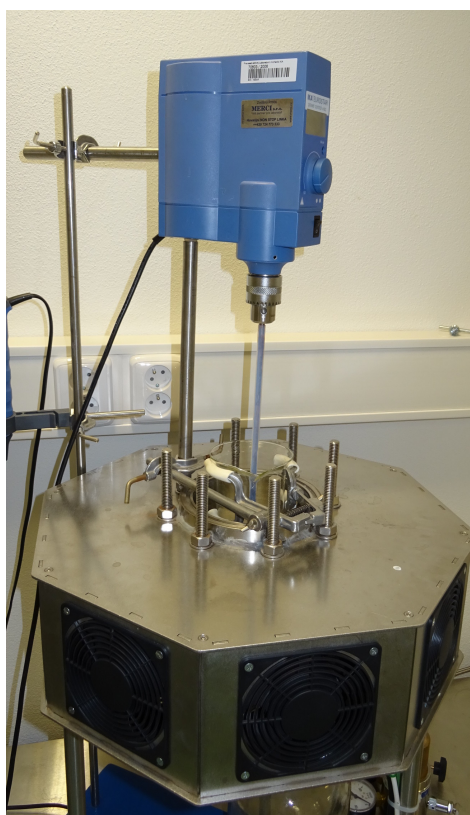
- [86] Qin Li, Beidou Guo, Jianguo Yu, Jingrun Ran, Baohong Zhang, Huijuan Yan, and Jian Ru Gong. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of cds-cluster-decorated graphene nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(28):10878–10884, 2011.
- [87] Tongguang Xu, Liwu Zhang, Hanyun Cheng, Yongfa Zhu. Significantly enhanced photocatalytic performance of zno via graphene hybridization and the mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101:382–387, 2011.
- [88] Xinjuan Liu, Likun Pan, Qingfei Zhao, Tian Lv, Guang Zhu, Taiqiang Chen, Ting Lu, Zhuo Sun, Changqing Sun. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*, 183:238–243, 2012.
- [89] Rosalin Beura and P. Thangadurai. Structural, optical and photocatalytic properties of graphene-ZnO nanocomposites for varied compositions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 102:168–177, mar 2017.
- [90] Alberto Adán-Más and Di Wei. Photoelectrochemical properties of graphene and its derivatives. *Nanomaterials*, 3(4):325–356, jul 2013.
- [91] Ing. Jiří Pavlovský. *Struktura koloidních roztoků alkalických silikátů a její význam při chemické a fyzikální konverzi sol-gel*. PhD thesis, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2005.
- [92] Ralph K. Iler and Iler Ralph K. *The Chemistry of Silica*. 06 1979.
- [93] Editors: Horacio E. Bergna. *The Colloid Chemistry of Silica*. 05 1994.
- [94] Helén Jansson, Diana Bernin, and Kerstin Ramser. Silicate species of water glass and insights for alkali-activated green cement. *AIP Advances*, 5(6):067167, 2015.
- [95] Huafeng Yang, Qixian Zhang, Changsheng Shan, Fenghua Li, Dongxue Han, and Li Niu. Stable, conductive supramolecular composite of graphene sheets with conjugated polyelectrolyte. *Langmuir*, 26(9):6708–6712, 2010.
- [96] Solon P. Economopoulos and Nikos Tagmatarchis. Multichromophores onto graphene: Supramolecular non-covalent approaches for efficient light harvesting. *Electronic*, 2015.
- [97] Anindarupa Chunder, Jianhua Liu, and Lei Zhai. Reduced graphene oxide/poly-(3-hexylthiophene) supramolecular composites. *Macromol. Rapid Commun.*, 31:380–384, 2010.
- [98] Ivan V. Vlassiouk, Yijing Stehle, Pushpa Raj Pudasaini, Raymond R. Unocic, Philip D. Rack, Arthur P. Baddorf, Ilia N. Ivanov, Nickolay V. Lavrik, Frederick List, Nitant Gupta, Ksenia V. Bets, Boris I. Yakobson, and Sergei N. Smirnov. Evolutionary selection growth of two-dimensional materials on polycrystalline substrates. *Nature Materials*, mar 2018.
- [99] Renlan Liu, Xiaoying Zhu, and Baoliang Chen. A new insight of graphene oxide-fe(III) complex photochemical behaviors under visible light irradiation. *Scientific Reports*, 7:40711, jan 2017.
- [100] Chih-Tao Chien, Shao-Sian Li, Wei-Jung Lai, Yun-Chieh Yeh, Hsin-An Chen, I-Shen Chen, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen, Takashi Nemoto, Seiji Isoda, Mingwei Chen, Takeshi Fujita, Goki Eda, Hisato Yamaguchi, Manish Chhowalla, and Chun-Wei Chen. Tunable photoluminescence from graphene oxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(27):6662–6666, may 2012.
- [101] Jianghua Liu, Guosong Chen, and Ming Jiang. Supramolecular hybrid hydrogels from noncovalently functionalized graphene with block copolymers. *Macromolecules*, 44:7682–7691, September 2011.
- [102] Donglin Han and Lifeng Yan. Supramolecular hydrogel of chitosan in the presence of graphene oxide nanosheets as 2d cross-linkers. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2:296–300, October 2013.
- [103] Sheng-Zhen Zu and Bao-Hang Han. Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers: Formation of supramolecular hydrogel. *J. Phys. Chem. C*, 113(31):13651–13657, February 2009.
- [104] Chengan Tao, Jianfang Wang, Shiqiao Qin, Yanan Lv, Yin Long, Hui Zhu, and Zhenhua Jiang. Fabrication of ph-sensitive graphene oxide-drug supramolecular hydrogels as controlled release systems. *Journal of Materials Chemistry*, 22:24856–24861, 2012.
- [105] Jinhai Mao, Haigang Zhang, Yuhang Jiang, Yi Pan, Min Gao, Wende Xiao, and H.-J. Gao. Tunability of supramolecular kagome lattices of magnetic phthalocyanines using graphene-based moiré patterns as templates. *J. AM. CHEM. SOC.*, 131:14136–14137, 2009.

- [106] Li-Min Lu, Xin-Lan Qiu, Xiao-Bing Zhang, Guo-Li Shen, Weihong Tan, and Ru-Qin Yu. Supramolecular assembly of enzyme on functionalized graphene for electrochemical biosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 45:102–107, 2013.
- [107] Zhao Qin, Gang Seob Jung, Min Jeong Kang, and Markus J. Buehler. The mechanics and design of a lightweight three-dimensional graphene assembly. *Science Advances*, 3(1), 2017.
- [108] Jenny Malig, Norbert Jux, Daniel Kiessling, Juan-Jos Cid, Purificaci Vquez, Tom's Torres, and Dirk M. Guldi. Towards tunable graphene/phthalocyanine-ppv hybrid systems. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50:3561–3565, March 2011.
- [109] James G. Radich, Anthony L. Krenselewski, Jiadong Zhu, and Prashant V. Kamat. Is graphene a stable platform for photocatalysis? mineralization of reduced graphene oxide with UV-irradiated TiO₂ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 26(15):4662–4668, jul 2014.
- [110] Richard Dvorský, Ladislav Svoboda, Kamila Kočí, Jiří Bednář, Bruno Kostura, Soňa Študentová, Pavel Mančík, Marcel Šihor. A new preparation method of highly porous photocatalytic nanostructure containing lamellar graphene nanoparticles. In *International Conference on Materials Science & Technology 2016*. VBRI Press, 2016.
- [111] R. Dvorsky, European Patent: A Method of the Preparation of Lamellar Porous Microstructures and Nanostructures by Means of Controlled Vacuum Freeze-Drying of Liquid Nanoparticles Dispersions, EP2751508B1.
- [112] R. Dvorsky, J. Bednář, L. Svoboda, and P. Mančík, Funkční vzor: Reaktor pro současné kontinuální měření fotokatalýzy barvivových simulantů, 010/23-02-218 F, 2018.
- [113] R. Dvorsky, J. Bednář, L. Svoboda, and P. Mančík, Příhlaška vynálezu: Způsob kontinuálního měření fotokatalýzy barvivových simulantů, PV 2018-421, 2018.
- [114] R. Dvorsky, J. Bednář, L. Svoboda, and P. Mančík, A new method of continuous measurement of photocatalytic efficiency in situ in liquids by the method of optical absorption on dye simulants, Připraveno k podání do APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL.
- [115] Acidobazické reakce.pdf. gymelg.cz [online]. 2017 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <https://www.gymelg.cz/sites/default/files/Acidobazick>
- [116] CEE 680 Final Exam 2006. ecs.umass.edu [online]. 2017 [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <http://www.ecs.umass.edu/cee/reckhow/courses/680/exams/07fs.html>.
- [117] doc. RNDr. Richard Dvorsky, Ph.D., Ing. Jiří Bednář, Ing. Pavel Mančík, Ing. Ladislav Svoboda, Mgr. Jana Trojčková, Ph.D., Dr. Ing. Dalibor Matýsek, RNDr. Pavlína Peikertová. Synthesis of Composite Photocatalytic Nanoparticles ZnO-mSiO₂ Using New Aerosol Method. *Hutnické listy*, 6(LXX), 2016.
- [118] J. Bednář, P. Mančík, L. Svoboda, R. Dvorsky, Enhanced Disintegration of Silicon Particles Due to Their Mutual Impact Caused by Ultrasonic Cavitation Bubbles, Prezentováno na konferenci New Methods of Damage and Failure Analysis of Structural Parts, Ostrava 2018. Připraveno k podání do periodika na Scientific.net.
- [119] R. Dvorsky, T. Dropa, K. Klouda, P. Mančík, J. Bednář, L. Svoboda, D. Matýsek, S. Študentová. Sublimation Deposition of Sorption Photocatalytic Nanostructures to Fibres and Fabrics. *HAZMAT PROTECT 2016*, Abstract book HAZMAT PROTECT 2016:40–46.

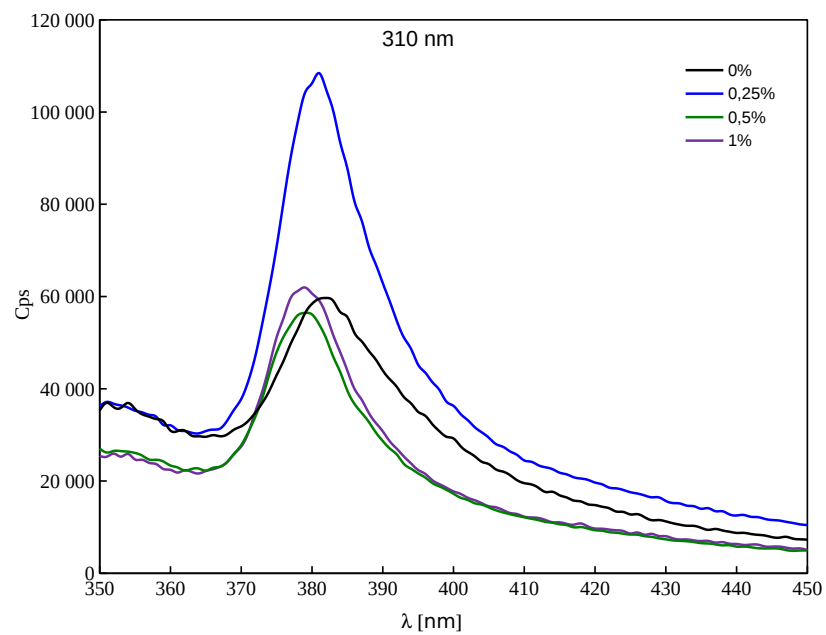
A Příloha



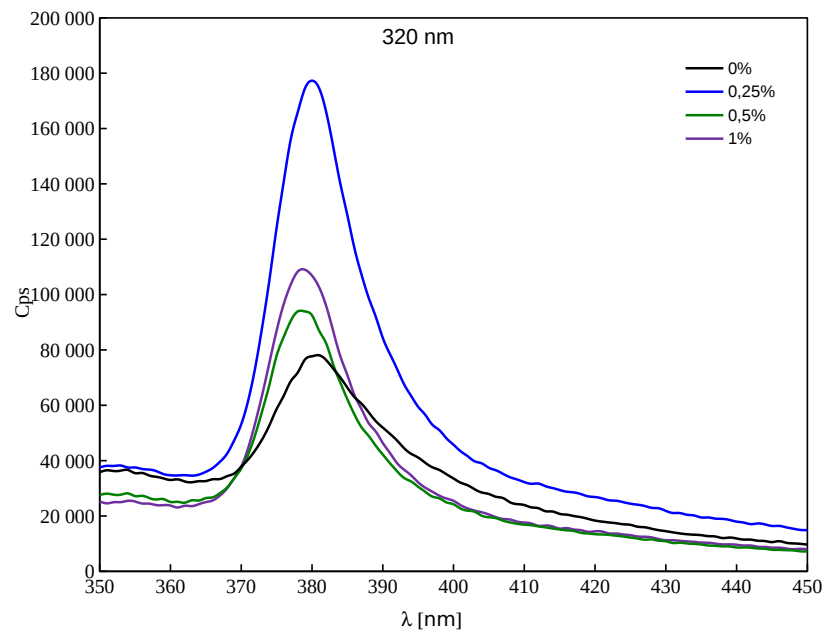
Obrázek A.1: Řízené vakuové vymrazování pro přípravu neaglomerovaných nanostruktur. Příklad se skládá z lyofilizátoru s řízeným pracovním tlakem a řízenou teplotou povrchu zmrazené disperze.



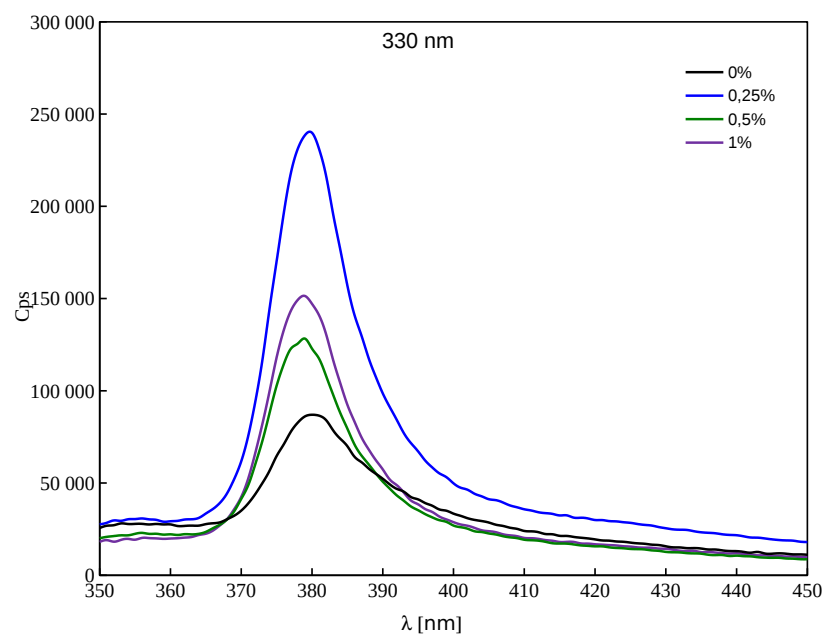
Obrázek A.2: Ultrazvukový generátor vlastní konstrukce o výkonové hustotě 1 kW/l. Vodní lázeň s možností vložení regulovatelné vertikální míchačky (nahore) je sonifikována šestnácti ultrazvukovými zářiči na frekvenci 32 kHz, chlazenými vzduchem. Ultrazvukový reaktor je navíc možné přikrýt nerezovým víkem a zvyšovat v něm pracovní tlak.



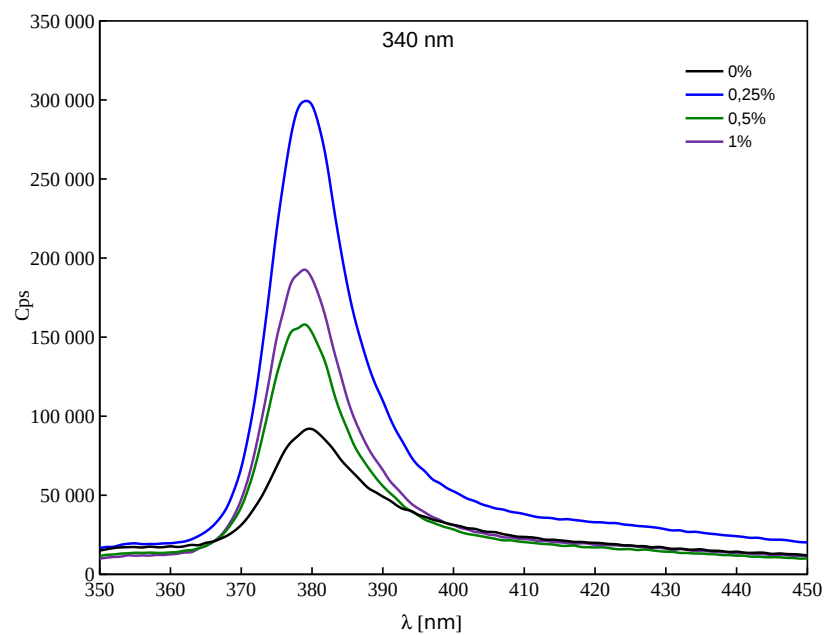
Obrázek A.3: Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 310 nm.



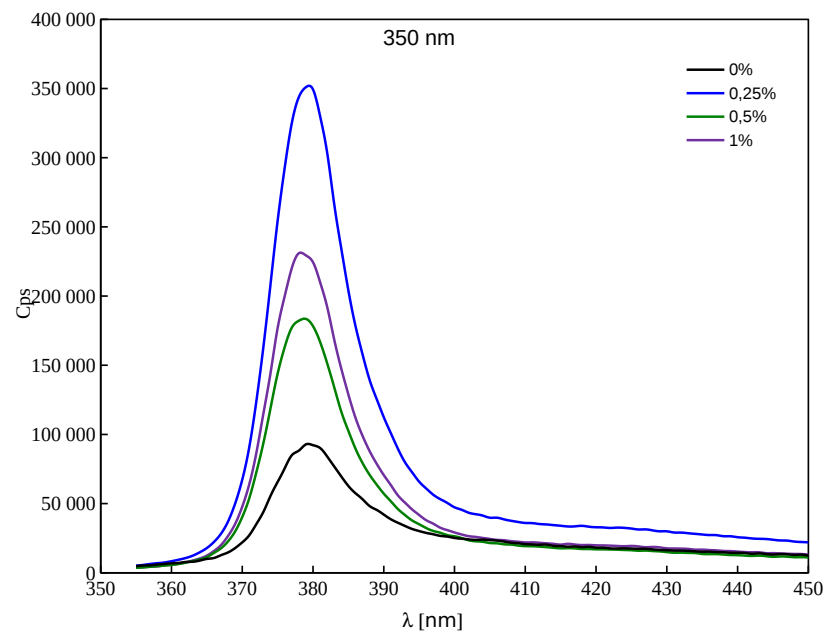
Obrázek A.4: Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 320 nm.



Obrázek A.5: Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 330 nm.



Obrázek A.6: Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 340 nm.



Obrázek A.7: Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 350 nm.

B Seznam vlastních publikací

1. R. Dvorsky, L. Svoboda, J. Trojková, J. Bednář, P. Mančík, B. Kostura: Cavitation Disintegration of Microparticles and Nanoparticles in Dense Liquid Dispersions, Conference: TechConnect World 2015, USA, Washington DC (2015), Volume: 2, p. 111-114, doi: 10.13140/RG.2.1.3345.9364
2. Dvorsky, R., Svoboda, L., Sollova, K., Trojkova, J., Bednar, J., Kostura, B., Matysek, D., Pomiklova, M.: Synthesis of Core-Shell Nanoparticles Si-ZnS by Reactive Deposition of Photocatalytic ZnS Layer on the Surface of Carrier Si Nanoparticles in Aerosol Microdrops, World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship (Istanbul, TURKEY) MAY 28-30, 2015, Pages: 2122-2129
3. R. Dvorsky, T. Dropa, K. Klouda, P. Mančík, J. Bednář, L. Svoboda, D. Matýsek, S. Študentová: Sublimation Deposition of Sorption Photocatalytic Nanostructures to Fibres and Fabrics, HAZMAT PROTECT 2016, At SÚJCHBO, v. v. i., Kamenná, Czech Republic, Volume: Abstract book HAZMAT PROTECT 2016, ISBN 978-80-270-0474-4, p. 40-46
4. P. Mančík, J. Bednář, L. Svoboda, R. Dvorsky, M. Pomiklová: Method of Aerosol Synthesis of Core-Shell Nanoparticles and Refine Conditions of Its Applicability, 8th International Conference NANOCON 2016, (Brno 19-21 October 2016), Czech Republic
5. Richard Dvorsky, Jiří Bednář, Ladislav Svoboda, Karolína Šollová, Jana Kukutschova, Pavlína Peikertova, Dalibor Matýsek. Preparation of high-performance photocatalytic core-shell lamellar nanostructures ZnO-(Si)-ZnO with high specific surface area, Advanced Materials Letters 2016, 7 (9), pp. 730-734
6. R. Dvorsky, J. Bednář, P. Mančík, L. Svoboda: Preparation and properties of effective photocatalytic nanostructures by application of new patented controlled sublimation, 6th Global Experts Meeting on Nanomaterials and Nanotechnology, Dubai 2016, Journal of Nanomedicine and Nanotechnology, Vol 7, Iss 2, p 56 (ISSN: 2157-7439)
7. Svoboda, L. , Dvorsky, R., Praus, P., Matysek, D., Bednar, J.: Synthesis of ZnO nanocoatings by decomposition of zinc acetate induced by electrons emitted by indium, Applied Surface Science 2016, Vol. 388., p. 491-496
8. R. Dvorsky, L. Svoboda, J. Bednář, P. Mančík, B. Kostura, D. Matýstek, S. Študentová: A New Preparation Method of a Porous Photocatalytic Nanostructure Containing Lamellar Graphene Nanoparticles, International Conference on Materials Science & Technology 2016, At Delhi, India, Volume: ISBN: 978-91-88252-01-2
9. R. Dvorsky, J. Bednář, P. Mančík, L. Svoboda, J. Trojková, D. Matýsek, P. Peikertová: Synthesis of composite photocatalytic nanoparticles ZnO-mSiO₂ using new aerosol method, Hutnické listy 6, LXX, 2016
10. R. Dvorsky, J. Bednář, P. Mančík, L. Svoboda: Příprava a vlastnosti efektivních fotokatalytických nanostruktur pomocí patentované kontrolované vakuové sublimace, Konference: 6th Global Experts Meeting on Nanomaterials and Nanotechnology, At Dubai 2016, Volume: Journal of Nanomedicine and Nanotechnology, Vol 7, Iss 2, p 56 (ISSN: 2157-7439)
11. B. Kostura, R. Dvorsky, J. Kukutschová, S. Študentová, J. Bednář, P. Mančík: Preparation of the Sorbent with a High Active Sorption Surface Based on Blast Furnace Slag for Phosphate Removal from Wastewater, Environment Protection Engineering (2017), 43(1), 161-168

12. R. Dvorsky, P. Mančík, J. Bednář, L. Svoboda, D. Matýsek: Sublimation Synthesis and Deposition of High Performance Sorptive-photocatalytic Nanostructures on Fibres and Fabrics, 2nd International Conference on Sustainable Materials Science and Technology (SMST2), Las Plamas - Spain (2017)
13. R. Dvorsky, K. Kočí, P. Mančík, J. Bednář, L. Svoboda, B. Kostura, S. Študentová, M. Šihor: Preparation of Highly Porous Photocatalytic Nanostructure Containing Graphene Nanoparticles for Exciton Charges Delocalization, 2nd International Conference on Sustainable Materials Science and Technology (SMST2), Las Plamas - Spain (2017)
14. Mančík Pavel, Bednář Jiří, Svoboda Ladislav, Dvorský Richard, Matýsek Dalibor: Photocatalytic reactivation of g-C₃N₄ based nanosorbent, 9th International Conference NANOCON 2017, (Brno 18-20 October 2017), Czech Republic
15. D. Krpelík, R. Dvorský, P. Mančík, J. Bednář, L. Svoboda: Mathematical Modelling of Lamellar Aggregation of Dispersed Globular Nanoparticles nC₆₀ on the Interface upon Sublimation of Water Molecules from Rapid Frozen Dispersion, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 18, 1-7, 2018

Seznam obrázků

3.1	Obrázky náhodného, amorfního a krystalického rozložení a jejich strukturní funkce $r \cdot g(r)$ (převzato a upraveno z [35]).	14
3.2	Pásové diagramy pro Zn (kov), Sb (semi-metal) a grafen. Horizontální osa představuje význačné body reciprokého prostoru (body a směry s nejvyššími symetriemi) a vertikální osa k nim příslušné energie. Každá křivka představuje disperzní relaci elektronu v jednom pásu (ty se následně mohou a nemusejí překrývat). Fermiho energie (E_F) je umístěna do $E=0$ eV a při absolutní nule teploty jsou všechny elektronové stavy pod ní zaplněné a nad ní prázdné (překresleno z [36, 37, 38]).	16
3.3	Princip výpočtu koncentrace elektronů a děr na jednotlivých energetických hladinách [36].	16
3.4	Schéma hustoty elektronových stavů v neuspořádaných polovodičích. Výběžkové stavy $D_c(E)$, $D_v(E)$ spadají exponenciálně do zakázaného pásu od příslušných pohyblivých hran E_{cm} , E_{vm} . Elektrony nad E_{cm} obsazují volné stavy s přibližně odmocninovým průběhem (podobně díry pod hranou E_{vm}), který odpovídá tomu v krystalických polovodičích. Zhruba uprostřed zakázaného pásu jsou hladiny pocházející z tzv. kývavých vazeb (překresleno z [40]).	17
3.5	Pásové diagramy polovodičů ZnO a Si s ukázkou přímého a nepřímého přechodu (červená šipka). Horizontální osa představuje význačné k vektory reciprokého prostoru a vertikální osa jsou energie. Fermiho energie (E_F) je umístěna do $E=0$ eV a u polovodičů se umístí uje do středu zakázaného pásu (překresleno z [37, 45]).	19
3.6	Posun Fermiho hladin pro polovodič typu n nalevo, respektive typu p napravo (převzato z [36]).	20
3.7	Jednotlivé typy heteropřechodů. Vlevo typ I, tzv. „stradding gap“; uprostřed typ II - „staggered gap“; napravo typ III - „broken gap“. U fotokatalytických heterostruktur se nejčastěji setkáváme s typem I (překresleno z [46]).	21
3.8	(a) Schéma sp^2 hybridizace. Orbitaly zaujímají vůči sobě úhel 120° . (b) Molekula benzenu (C_6H_6). Ve vrcholech šestiúhelníku je šest atomů uhlíku, které vytváří kovalentní σ vazby s atomy vodíku a mezi sebou navzájem. K těmto vazbám přibývají tři vazby π znázorněné dvojí čarou. (c) Kvantově-mechanický základní stav benzenového jádra je tvořen superpozicí dvou konfigurací, které se liší pozicí π vazeb. π elektrony jsou tak v molekule delokalizované. (d) Grafen si můžeme představit jako pravidelný shluk benzenových jader. Atomy vodíku jsou nahrazeny uhlíkem a π elektrony jsou delokalizované v celé struktuře (překresleno z [49]).	22

- 3.9 **(a)** Struktura včelí plástve. Vektory $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ spojují nejbližší sousední mřížové body ve vzdálenosti $a = 0,142$ nm. Vektory a_1 a a_2 jsou bázové vektory hexagonální mříže. **(b)** Reciproká mříž hexagonální mříže s primitivními vektory a_1^* a a_2^* . Šedá oblast reprezentuje první Brillouinovu zónu (BZ) se středem v bodě Γ a neekvivalentními rohy K (černé čtverce) a K' (bílé čtverce). Tlustá čára vyznačuje část hranice 1. BZ ve které se body neopakují. 1. BZ je tedy celá šedá oblast plus tlustá část hranice (překresleno z [49]). 23
- 3.10 Výpočet optimální vzdálenosti vrstev v grafitu. Mění se vzdálenost vrstev a_3 v periodickém systému (ilustrativní obrázek vlevo). Každé vzdálenosti přísluší jiná celková energie systému E_{total} . Délka a_3 s nejnižší energií je poté vzdálenost jednotlivých vrstev v reálném grafitu. Ta byla stanovena na 6,5 Bohr, což je 3,4 Å. 25
- 3.11 Výpočty z prvotních principů pásové struktury grafenu (vlevo) a jeho hustoty stavů DOS (vpravo) v programu Abinit skrze teorii DFT. V pásové struktuře je znázorněno prvních 6 pásů, kdy 4. a 5. se vzájemně dotýkají v krystalografickém bodu K a mají v jeho blízkém okolí lineární průběh. Ve stejném bodě je i nulová hustota elektronových stavů. 26
- 3.12 Disperzní relace grafenu, umístěného na substrátu z SiC, změřená pomocí ARPES. Od modré k červené roste koncentrace elektronů (převzato a upraveno z [52]). 27
- 3.13 Vliv jednoosého mechanického napětí na šířku zakázaného pásu grafenu vlevo (převzato a upraveno z [55]). Vliv velikosti grafenové částice na šířku zakázaného pásu vpravo (převzato a upraveno z [56]). Délka vazby v aromatickém kruhu je 0,142 nm [50]. 28
- 3.14 Porovnání exponenciální funkce pro dohasínání luminiscence (modrá) a napnuté exponenciály (oranžová) s parametrem $\delta = 0,5$ 34
- 3.15 Hranice valenčních a vodivostních pásů vybraných polovodičů a jejich umístění vůči referenční NHE (zelená přerušovaná čára) [36, 66]. Potenciál O_2^\bullet (červená přerušovaná čára) je +1,23 eV [67] a $(\text{OH})^\bullet / (\text{OH})^-$ je +2,8 eV vůči NHE [68]. 35
- 3.16 Schéma procesů při fotokatalýze: Po dopadu a absorpci fotonu s energií $h\nu$ dochází nejdříve ke generaci páru elektron-díra (vrchní část obrázku). **a)** transport elektronu k povrchu polovodiče a následná redukce molekulárního kyslíku na superoxidový radikál (O_2^\bullet), **b)** transport kladně nabitě díry (h^+) na povrch polovodiče a oxidace molekuly vody na hydroxylový radikál (OH^\bullet), **c)** rekombinace elektronu a díry (převzato z [36]). 37

- 3.17 Obrázek vlevo je schéma procesů při fotokatalýze: Po dopadu a absorpci fotonu s energií $h\nu$ dochází nejdříve ke generaci páru elektron-díra (vrchní část obrázku). **a)** transport elektronu k povrchu polovodiče a následná redukce molekulárního kyslíku na superoxidový radikál ($O_2\cdot^-$), **b)** transport kladně nabitě díry (h^+) na povrch polovodiče a oxidace molekuly vody na hydroxylový radikál ($OH\cdot$), **c)** rekombinace elektronu a díry, **d)** delokalizace elektronu na grafenové vrstvě zabrání na nějaký čas jeho rekombinaci s dírou, jejíž proces je poté napravo vyjádřen schematickým diagram Wannierova excitonu o poloměru r_n ve dvourozměrné krystalové mřížce s mřížkovou konstantou a . $\hbar\mathbf{K}$ značí kvaziimpulz příslušející translačnímu pohybu těžiště excitonu, který se může volně pohybovat krystalem. Efektivní hmotnosti elektronu (e) a díry (h) jsou m_e a m_h . Pokud do excitonového akčního radiusu dostane nějaká nečistota (v tomhle případě příměs ve formě grafenové vrstvy), dochází k rozpadu excitonu a záchytu elektronu do grafenové vrstvy. 42
- 4.1 Schéma koloidní částice (micely) sodného silikátu (překresleno z [91]). 45
- 4.2 Strukturní jednotky křemičitanů a jejich Q^n notace [92]. 46
- 4.3 Relativní zastoupení struktur Q^n v závislosti na modulu sodného vodního skla (na základě dat z [91]). 47
- 4.4 O kolik procent se změnilo zastoupení struktur Q^n pro jednotlivá ředění sodného vodního skla s modulem 2,37 (na základě dat z [91]). . 48
- 4.5 O kolik procent se změnilo zastoupení struktur Q^n pro jednotlivá ředění sodného vodního skla s modulem 3,30 (na základě dat z [91]). . 48
- 4.6 Ukázka počítaných struktur **(a)** čistého grafenu a jeho čtyř funkčních modifikací G-O: **(b)** s epoxy skupinou, **(c)** s kyslíkem uprostřed (centrální epoxy), **(d)** s hydroxylovou skupinou, **(e)** s karboxylovou skupinou (převzato z [55]). 52
- 4.7 Fotoluminiscenční spektra pro ZnO a pro GO-ZnO. Fitování ukázalo hlavní píky s centry v 379 nm (ZnO) a 406 nm s 436 nm pro kyslíkové vazby s GO a to právě v místě epoxidových skupin (převzato a upraveno z [55]). 53
- 4.8 Zeta potenciál GO, připraveného Hummerovou metodou, měřený na Malvern Zetasizer 360 ZEN Nano ZS analyser. Se záporným zeta potenciálem okolo -40 mV je disperze GO velmi stabilní a bude mít vysokou afinitu k materiálům s kladnou hodnotou zeta potenciálu. . . 54
- 4.9 Fotoluminiscenční spektra GO po různých dobách foto-termální redukce. Při redukci dochází k deoxidaci GO a posunu spektra do modré oblasti v důsledku postupného zániku lokalizovaných stavů v $\pi-\pi^*$ pásu (převzato a upraveno z [100]). 54

4.10	Atak OH^\bullet radikálu způsobí rozbití grafenové vrstvy, což je pozorovatelné ve značném poklesu absorpce viditelného světla. Další vystavení OH^\bullet vede k postupnému a pomalejšímu rozkladu těchto fragmentů na CO_2 a H_2O (převzato z [109]).	55
4.11	A) Viditelná změna absorpce záření disperzí GO a rGO v různém stupni oxidace. B) Časový vývoj absorpce viditelného světla a tím i postupné oxidace rGO. Pro generaci OH^\bullet byl použit TiO_2 a xenonová lampa (převzato z [109]).	55
5.1	Schéma řízené vakuové sublimace. Molekuly původně kapalné fáze jsou sublimovány a na povrch se postupně dostává pevná fáze disperze, kde utváří lamelární struktury formované intenzitou sublimačního větru (sublimované molekuly vody). Tmavé lamely uvnitř vzorku představují grafenové částice [110].	57
5.2	Fotografie experimentálního reaktoru vlevo a jeho schéma vpravo. Aparatura umožňuje provádět kontinuální měření fotokatalytického rozkladu pomocí zpětně odraženého světla laseru od disperze. . . .	58
5.3	Světelné podmínky v reaktoru bez disperze. 10 W LED pohání fotokatalytickou reakci s maximem vyzařování okolo 365 nm, vpravo je poté pík měřicího laseru s maximem v 673 nm.	59
5.4	Vlevo: Energiově disperzní analýza provedena na SEM FEI Quanta 650 FEG ukázala poměr (modulus) mezi SiO_2 a Na_2O $m=3,1$. Vpravo: fotokatalytické silikátové nanočástice $\text{ZnO}\cdot m\text{SiO}_2$ [117].	62
5.5	DLS analýza připravené grafenové disperze. Střední hydrodynamický průměr grafenové částice je 340 nm.	63
5.6	Závislost zeta potenciálu exfoliovaného grafenu na pH. U grafenu není izoelektrický bod a s hodnotami zeta potenciálu pod -20 mV (pro pH od 4) je disperze stabilní.	64
5.7	Vlevo: TEM mikrograf grafen-silikátové fotokatalytické nanostruktury $\text{ZnO}\cdot m\text{SiO}_2\text{-C}_{\text{grafen}}$ s 8,5 hm% grafenu [110]. Vpravo: TEM mikrograf zrn materiálu $\text{Zn}\cdot m\text{SiO}_2\text{-C}_{\text{grafen}}$ s patrnou přítomností grafenových mikročástic (černé místa) [119].	65
5.8	SEM mikrografy nanostruktury s 0 hm% grafenu. Na obou obrázcích můžeme vidět vysoce porézní silikátovou strukturu.	67
5.9	EDX analýza vzorku s 0 hm% grafenu. Prvky jsou v atomových poměrech O 69,77 %; Si 18,44 %; Zn 11,79 %, respektive hmotnostních poměrech O 46,42 %; Si 21,54 %; Zn 32,04 %.	67
5.10	Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 360 nm.	68
5.11	Normovaná fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 360 nm.	68

5.12	Kinetiky fotokatalytických reakcí pro vzorky fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 % a jejich porovnání s fotokatalytickým standardem TiO ₂ P25 Degussa. Nejrychleji methylenovou modř degradoval materiál s 0,5 hm% grafenu.	70
5.13	Závislost rychlostní konstanty fotokatalytických grafen-silikátových struktur na hm% grafenu. Do hodnoty 0,5 hm% grafenu závislost exponenciálně roste. Podle trendu má nejvyšší hodnotu mezi 0,5 a 1 hm% grafenu.	71
5.14	Nejrychleji methylenovou modř degradoval materiál s 0,5 hm% grafenu, kdy koncentrace methylenové modři C(t) klesla na nulu během 6 minut. Vzorkování bylo prováděno každých 0,5 s.	71
A.1	Řízené vakuové vymrazování pro přípravu neaglomerovaných nanostruktur. Přístroj se skládá z lyofilizátoru s řízeným pracovním tlakem a řízenou teplotou povrchu zmrazené disperze.	82
A.2	Ultrazvukový generátor vlastní konstrukce o výkonové hustotě 1 kW/l. Vodní lázeň s možností vložení regulovatelné vertikální míchačky (nahore) je sonifikována šestnácti ultrazvukovými zářiči na frekvenci 32 kHz, chlazenými vzduchem. Ultrazvukový reaktor je navíc možné přikrýt nerezovým víkem a zvyšovat v něm pracovní tlak.	82
A.3	Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 310 nm.	83
A.4	Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 320 nm.	83
A.5	Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 330 nm.	84
A.6	Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 340 nm.	84
A.7	Fotoluminiscenční spektra fotokatalytických silikátových struktur s hm% grafenu 0; 0,25; 0,5; 1 %. Budící vlnová délka 350 nm.	85

Seznam tabulek

3.1	Oxidační a redukční reakce, při kterých vznikají radikály. h_{vb}^+ je díra ve valenčním pásu a e_{cb}^- je elektron ve valenčním pásu. $h\nu$ je foton o určité energii [36].	37
5.1	Specifický povrch všech čtyř vzorků. Měřeno třibodovou analýzou.	67
5.2	Shrnující parametry vzorků silikátových struktur. Seřazeno vzestupně od nejmenšího podílu grafenu.	70