

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Jan Hynek

Vrstevnaté hydroxidy Zn: interkalace a příprava filmů

Layered zinc hydroxide salts: Intrcalation and the preparation of films

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Kamil Lang, CSc.

Praha 2012

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 25.5.2012

Podpis

Poděkování:

Děkuji tímto vedoucímu bakalářské práce Ing. Kamilu Langovi, CSc. a konzultantovi RNDr. Janu Demlovi, Ph.D. za cenné a podnětné rady, pomoc a trpělivý přístup při vypracovávání bakalářské práce. Zároveň tímto děkuji RNDr. Petru Bezdičkovi, Dr. za měření práškové difrakce.

Abstrakt

Oxid zinečnatý je polovodič s katalytickými, fotokatalytickými a luminiscenčními vlastnostmi. Novým způsobem přípravy ZnO nanočástic je solvotermální rozklad delaminovaného vrstevnatého hydroxidu zinečnatého s interkalovaným dodecylsulfátovým aniontem (LZH-DS) v *n*-butanolu. Vznikající hexagonální nanodestičky ZnO mají tloušťku 0,6 – 0,7 nm a laterální rozměr 15 – 25 nm. Částice se vyznačují vysokým zastoupením krystalové roviny {001}, která je silně polarizovaná a vykazuje zvýšené fotokatalytické vlastnosti. Koloidní disperze ZnO nanodestiček mohou být využity pro přípravu transparentních filmů.

Tato práce je zaměřena na přípravu transparentních sandwichových filmů oxidu zinečnatého obsahujících molekuly porfyrinů mezi jednotlivými nanovrstvami ZnO. Příprava je provedena pomocí techniky dip-coating z koloidní disperze ZnO vzniklé solvotermálním rozkladem LZH-DS. Porfyriny byly adsorbovány na povrch ZnO vrstev z jejich vodných roztoků. Opakováním těchto operací byly vytvořeny filmy obsahující porfyriny 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin (TPPS), Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin (PdTPPS), Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin (ZnTPPS) a Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrin (PdTPPC). Vlastnosti připravených filmů byly studovány metodami absorpční a fluorescenční spektroskopie. U filmů obsahujících TPPS byl prokázán přenos energie z oxidu zinečnatého na adsorbované molekuly porfyrinu, ve filmech obsahujících ZnTPPS k přenosu energie nedochází. Byly měřeny doby života excitovaných stavů porfyrinu v připravených filmech metodou časově rozlišené fluorescence s výsledky v rozmezí 0,5 – 5 ns.

Abstract

Zinc oxide is a semiconductor with catalytic, photocatalytic, and luminescence properties. New Method developed in our laboratory for preparation of ZnO nanosheets is based on the solvothermal decomposition of delaminated layered zinc hydroxide intercalated with dodecylsulfate anion (LZH-DS). This enables the preparation of hexagonal nanosheets with a thickness of 0.6 – 0.7 nm and lateral size 15 – 25 nm. The nanosheets are flatened along the [001] direction and therefore possess the high surface of reactive {001} facets. Colloidal dispersions of ZnO nanosheets allow for the preparation of transparent films by dip-coating or spin-coating.

The aim of this work is the preparation of composite films of ZnO containing molecules of porphyrins between the ZnO nanolayers. Colloidal dispersion of ZnO nanosheets prepared by solvothermal decomposition of LZH-DS was dip-coated onto a glass matrix. Porphyrins were adsorbed onto the surface of ZnO from their water solutions. By repeating this operation the films containing porphyrins 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS), Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (PdTPPS), Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (ZnTPPS) and Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (PdTPPC) were prepared. The properties of the films were studied using powder X-ray diffraction, absorption and luminescence spectroscopy. In the case of ZnO-TPPS films energy transfer from ZnO to adsorbed porphyrin molecules was confirmed. In contrast, in the ZnO-ZnTPPS films the energy transfer can be ruled out. The lifetimes of the excited states of porphyrin molecules in prepared films were measured by time-resolved fluorescence being in the range of 0.5 – 5 ns.

Seznam zkratk

DCA	deoxycholová kyselina
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
LDH	vrstevnaté podvojně hydroxidy
LSH	jednoduché vrstevnaté hydroxidy
LZH	vrstevnaté hydroxidy zinku
LZH-DS	vrstevnatý hydroxid zinku s interkalovaným dodecylsulfátovým aniontem
MOCVD	organokovové chemické ukládání par
PD	plazmová depozice
PdTPPC	Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrin
PdTPPS	Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin
RTG	Rentgenovo záření
TPP	5,10,15,20-tetrafenylporfyrin
TPPC	5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrin
TPPS	5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin
USP	ultrazvuková sprejová pyrolýza
UV-vis	absorpční spektroskopie ve viditelné a blízké ultrafialové oblasti
XRD	difrakce Rentgenova záření
ZnTPPS	Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin

Obsah

1. Úvod	8
2. Experimentální část	14
2.1. Použité chemikálie:	14
2.2. Příprava LZH-DS	14
2.3. Příprava koloidní disperze ZnO	14
2.4. Příprava tenkých filmů ZnO a porfyriu	15
2.5. Přístroje a popis měření	16
3. Výsledky a diskuse	17
3.1. Příprava koloidní disperze ZnO	17
3.2. Příprava filmů ZnO s porfyriem	18
3.3. Spektrální vlastnosti filmů	19
3.4. Fluorescenční vlastnosti filmů	21
4. Shrnutí	30
5. Seznam použité literatury	31

1. Úvod

Vrstevnaté materiály jsou struktury, které se sestávají z dvourozměrných stavebních jednotek propojených prostřednictvím slabých sil. Mezi vrstevnaté materiály patří vrstevnaté podvojně hydroxidy (LDH – layered double hydroxides), jednoduché vrstevnaté hydroxidy (LSH – layered simple hydroxides) nebo jílovité minerály.

LDH jsou sloučeniny obecného vzorce $M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n}$ se strukturou podobnou brucitu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), tvořenou paralelními vrstvami iontů kovů oktaedricky koordinovaných hydroxidovými ligandy. Tyto oktaedry jsou spojeny společnými hranami, takže tvoří nekonečné dvourozměrné struktury. Příkladem LDH, který se vyskytuje v přírodě, je hydrotalcit $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se strukturou odvozenou od brucitu substitucí částí iontů Mg^{2+} za Al^{3+} , čímž se původně elektroneutrální vrstva stane kladně nabitou. V mezivrstvi struktury se nachází anionty, které tento náboj kompenzují [1].

Vrstevnaté hydroxidy zinku (LZH – layered zinc hydroxide salts) jsou materiály patřící do skupiny LSH o sumárním vzorci $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{A}^{n-})_{2/n} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kde A je vyměnitelný anion. Jsou odvozeny od tzv. bazického dusičnanu zinečnatého se sumárním vzorcem $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ve struktuře LZH chybí oproti brucitové struktuře jedna čtvrtina oktaedricky koordinovaných kationtů kovu a je nahrazena tetraedricky koordinovanými kationty, které jsou umístěny nad a pod rovinou původní vrstvy [2]. Oktaedricky koordinované atomy zinku mohou být ve struktuře LZH nahrazeny jinými kovy, výsledkem jsou látky o sumárním vzorci $\text{M}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{A}^{n-})_{2/n} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kde $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$, které patří do skupiny tzv. solí podvojných hydroxidů.

Existují tři základní metody přípravy LZH s interkalovanými anionty – přímé srážení, iontová výměna a heterogenní reakce ZnO. Nejpoužívanějším způsobem přípravy je metoda přímého srážení roztoku zinečnaté soli definovaným množstvím hydroxidu sodného v přítomnosti aniontu, který má být interkalován [3, 4]. Metoda iontové výměny vychází ze $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, na který je po dobu několika dní působeno nadbytkem roztoku obsahujícího anion, který má být interkalován [5]. Tuto metodu nelze použít pro interkalaci objemných aniontů, např. porfyrinů, které se namísto interkalace adsorbují na vnější stranu krystalů LZH [6]. V některých případech je úspěšná metoda, kdy je nejprve mezivrstvi LZH roztaženo interkalací, např. dodecylsulfátem nebo karboxylovou kyselinou s dlouhým řetězcem, a následně je provedena interkalace objemného aniontu aniontovou výměnou [7].

Alternativní metoda vychází ze ZnO a vodného roztoku zinečnaté soli s malým aniontem (např. CH_3CO_2^-) [4].

Delaminace je proces separace vrstevnaté struktury na jednotlivé destičky. Vysoká nábojová hustota hydroxidových vrstev způsobuje, že vrstevnaté hydroxidy podléhají delaminaci jen v prostředí velmi polárních rozpouštědel, např. ve formamidu [8], který je ale toxický a není vhodný pro praktické použití. Proto byly hledány podmínky pro delaminaci v prostředí ekologičtějších rozpouštědel. Přítomnost objemných organických aniontů v mezivrství umožňuje delaminaci vrstevnatých hydroxidů např. v *n*-butanolu [9, 10] nebo dokonce ve vodě [11]. Delaminace vrstevnatých hydroxidů umožňuje použití těchto materiálů pro přípravu orientovaných filmů [12], polymerních kompozitů [13] nebo nanodestiček ZnO [9, 14].

Nanostrukturální ZnO, připravený rozkladem delaminovaného LZH-DS ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve vhodném rozpouštědle, si zachovává nanodestičkovou (nanosheet) morfologii. Nejvhodnějším prostředím pro přeměnu LZH-DS na ZnO je *n*-butanol. Částice připravené touto metodou mají tloušťku v rozmezí 0,6 – 0,7 nm a jejich laterální velikost dosahuje 15 – 25 nm [14].

Oxid zinečnatý je polovodičový materiál se širokým zakázaným pásem o velikosti 3,37 eV. Toto odpovídá maximu v absorpčním spektru ZnO při vlnové délce 368 nm. Mimo to má luminiscenční, katalytické a fotokatalytické vlastnosti. Vlastnosti ZnO jsou vhodné pro výrobu solárních článků [15, 16]. Účinnost článků lze zvýšit přidáním vhodné látky absorbující ve viditelné oblasti a schopné přenosu energie na ZnO, hovoří se o tzv. barvivem sensitizovaných solárních člancích [15, 16, 17, 18]. Ve fotoluminiscenčním spektru má oxid zinečnatý úzkou emisi v oblasti UV záření kolem 380 nm a široký emisní pás pokrývající viditelnou oblast spektra, který je způsoben defekty ve struktuře ZnO, vakancemi a intersticiálními v polohách atomů kyslíku i zinku [19, 20, 21]. Oxid zinečnatý vykazuje také katalytické a fotokatalytické vlastnosti [22, 23]. Vlivem UV záření o vlnové délce odpovídající přechodu elektronu z valenčního pásu do vodivostního vznikají kladně nabitě díry a jejich reakcí s vodou se tvoří hydroxylové radikály ($\text{OH}\cdot$), které jsou iniciátory radikálových reakcí, např. rozkladu organických látek na H_2O a CO_2 . Kromě zmíněné produkce $\text{OH}\cdot$ může být ZnO zdrojem dalších reaktivních částic obsahujících kyslík, a to superoxidových anion radikálů (O_2^-), peroxidu vodíku (H_2O_2) a singletového kyslíku ($^1\text{O}_2$) [24]. Morfologie částic ZnO může být velmi různorodá, částice mohou být jednorozměrné

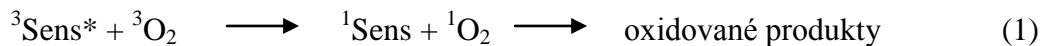
(tzv. nanotrubičky, nanodráty, nanopruty), dvourozměrné (tzv. nanodisky, nanotalíře) [14, 21, 25] nebo třírozměrné (sférické).

Tenké filmy ZnO lze připravit řadou různých fyzikálních metod, např. pomocí ultrazvukové sprejové pyrolýzy (USP – ultrasonic spray pyrolysis) [26], organokovového chemického ukládání par (MOCVD – metal-organic chemical vapor deposition) [27], plazmové depozice (PD – plasma deposition) [28] nebo chemickými postupy. Nejznámějším z nich je metoda sol-gel [29, 30, 31], při níž se vychází z roztoků zinečnatých solí, nejčastěji octanu zinečnatého. Tato metoda se používá v kombinaci s různými technikami nanášení filmů na matrici, např. drop casting [29], spin-coating [30] a dip-coating [31]. Drop casting je pouhým nanášením kapek roztoku obsahujícího nanášený substrát na matrici pomocí pipet nebo mikropipet. Spin-coating obnáší rotaci matrice, roztok je po jejím povrchu rozprostřen působením odstředivé síly. Metoda dip-coatingu je založena na zanořování matrice do roztoku a následném vynořování konstantní rychlostí. Mezi nanášením jednotlivých vrstev následuje sušení, popř. tepelné zpracování.

Luminiscenční, fotokatalytické a optické vlastnosti nanočástic jsou ovlivněny nejen jejich velikostí, ale i tvarem, protože jednotlivé krystalové roviny mají různé geometrické a elektronové struktury. Zlepšení těchto vlastností lze většinou pozorovat při vyšším zastoupením krystalových rovin s vysokou povrchovou energií. ZnO se strukturou wurtzitu je tvořen střídajícími se rovinami tetraedricky koordinovaných atomů kyslíku a zinku. Důsledkem této struktury je vysoká polarita rovin {001} a nižší polarita jiných rovin, např. {100}. Bylo ukázáno, že struktury s vysokým zastoupením rovin {001} vykazují lepší katalytické [32] a fotokatalytické vlastnosti [33, 34]. Mezi ně se řadí i destičkovité částice ZnO. Růst částic ZnO probíhá podél roviny {100}, proto se s rostoucí velikostí částic snižuje zastoupení polárních rovin {001} a dochází k poklesu povrchové energie [35]. Tenké destičky ZnO je obtížné připravit chemickou cestou. Metody přípravy nanodestiček na strukturních templátech poskytují částice o tloušťce v řádu desítek nm [36]. Novým způsobem přípravy je solvotermální rozklad delaminovaného LZH-DS [14].

Singletový kyslík ($^1\text{O}_2$) je souhrnné označení pro molekulu O_2 ve stavech se spinovou multiplicitou 1. Z chemického hlediska je nejvýznamnější stav $^1\Delta_g$. Energeticky vyšší stav $^1\Sigma_g$ má mnohem menší chemický význam, protože má krátkou dobu života. Singletový kyslík je velmi reaktivní a iniciuje oxidativní reakce. Vznik $^1\text{O}_2$ přímou excitací molekuly kyslíku v základním stavu $^3\Sigma_g$ je možná, ale poskytuje pouze malé výtěžky. Totéž platí i pro metodu využívající přenos náboje mezi organickou molekulou a molekulou kyslíku. Pro praktické

účely je výhodnější použití fotosenzitizátoru (Sens), které zahrnuje fotoexcitaci molekuly fotosenzitizátoru a následné zhášení jeho excitovaných stavů molekulou kyslíku v základním stavu za vzniku $^1\text{O}_2$ (rovnice (1)). Excitovaná molekula substrátu pak s molekulárním kyslíkem v základním stavu. Substrát podléhá sérii oxidačních reakcí [37].



Fotosenzitizátory jsou látky absorbující záření ve viditelné oblasti se schopností přenosu této energie na kyslík v základním stavu. Často používanými fotosenzitizátory jsou porfyriny, skupina látek obsahující skelet čtyř pyrrolových kruhů propojených methylenovými můstky. Všechny porfyriny se vyznačují určitými společnými znaky v absorpčních spektrech: v rozmezí vlnové délky 380 – 450 nm se nachází tzv. Soretův (nebo B) pás s molárním absorpčním koeficientem řádu $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, v oblasti delších vlnových délek mezi 500 a 750 nm se nachází méně intenzivní Q pásy s molárním absorpčním koeficientem řádu $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [38].

Molekuly porfyrinů v roztoku podléhají agregaci. Ve vznikajících agregátech porfyrinů jsou zhášeny jejich excitované stavy konkurenčními procesy a tím se snižuje schopnost produkovat singletový kyslík [39]. Agregaci molekul porfyrinů lze potlačit jejich zakotvením na nanotkaniny [40] nebo oxid křemičitý [41], přípravou polymerních kompozitů [42], interkalací porfyrinů do struktury vrstevnatých hydroxidů [6, 43] nebo přípravou hybridních filmů založených na interakci LDH a porfyrinů. Hodnoty dob života singletového kyslíku produkovaného hybridními materiály na bázi LDH jsou velmi krátké, dokonce kratší než doba života singletového kyslíku v prostředí vody, což je zřejmě důsledkem zhášení singletového stavu hydroxidovými skupinami přítomnými ve struktuře LDH [44].

Zatímco vrstevnaté hydroxidy s interkalovanými porfyriny a hybridní filmy slouží především ke studiu schopnosti interkalovaných porfyrinů produkovat $^1\text{O}_2$, v případě materiálů obsahujících porfyrin a ZnO lze pozorovat přenos excitační energie mezi oběma komponentami, neboť obě absorbují záření ve viditelné, resp. blízké UV oblasti spektra.

Přenos excitační energie ze ZnO na porfyrin byl studován v konjugátech připravených kondenzací nanočástic ZnO a TPPC (5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrin) v pevné fázi [17]. Vlivem interakce dochází k posunu absorpčních pásů porfyrinu směrem k vyšším vlnovým délkám, a to u B pásu o cca 3 nm, v případě Q pásů o cca 2 – 4 nm. Zároveň dochází ke snížení intenzit absorpčních pásů. Při měření

fotoluminiscenčního spektra s excitační vlnovou délkou 320 nm (odpovídající absorpční hraně ZnO) dochází k maximální emisi záření o vlnové délce 649 nm, což odpovídá emisi porfyriu. Při přímém propojení částic ZnO s molekulami porfyriu chemickou vazbou tedy dochází k přenosu excitační energie ze ZnO na porfyrin.

Hiromitsu *et al.* [45] pozorovali přenos excitační energie mezi ZnO a tetrafenylporfyriny substituovanými *p*-aminoskupinami s koordinovaným atomem zinku nebo bez něj (H_2TPP , $H_2TPP(NH_2)$, $H_2TPP(NH_2)_2$, $ZnTPP(NH_2)_2$) v roztoku v přítomnosti L-cysteinu (LC). Účinnost přenosu excitační energie z částic ZnO na porfyrin byla pro případy (ZnO–LC) – H_2TPP , (ZnO–LC) – $H_2TPP(NH_2)$, (ZnO–LC) – $H_2TPP(NH_2)_2$ stejná. Při zředění směsi diethylenglykolem účinnost přenosu excitační energie ze ZnO na porfyrin klesla, což je známkou toho, že k přenosu excitační energie dochází při srážce obou druhů částic. Tedy spojení částic ZnO a molekul porfyriu prostřednictvím molekul L-cysteinu není účinné.

Katoh *et al.* [18] se zabývali studiem kinetiky a mechanismu elektronového přenosu ve filmech tvořených ZnO a N3 barvivem (*cis*-bis-(4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridin)dithiokyanatoruthenatý komplex), které se používá v tzv. Gratzelově článku v kombinaci s nanokrystalickým TiO_2 [46]. Přenos elektronu z excitovaných molekul N3 barviva na povrch částic ZnO je velmi rychlý a účinný. Účinnost klesá s prodlužujícím se působením roztoku N3 barviva na vrstvy ZnO při přípravě filmů. Část ZnO se při něm rozpouští za vzniku agregátů ($N3-Zn^{2+}$), které poskytují elektrony mnohem méně ochotně než samotné N3 barvivo.

Bean *et al.* [47] zkoumali přenos energie z defektových stavů ZnO na adsorbované molekuly organického barviva Kadaverinu A594 v roztoku. Probíhající přenos energie se projevil snížením intenzity fluorescence ZnO při excitaci zářením o vlnové délce 314 nm a nárůstem intenzity fluorescence barviva s rostoucí koncentrací barviva v roztoku. Zhášení defektových stavů ZnO se projevilo výrazným zkrácením doby života fluorescence ZnO.

Problematikou porfyrinových nanohybridů ZnO se zabývali i Tu *et al.* [48]. Nanočástice ZnO byly vystaveny působení nadbytku porfyriu TPPC. Disperze vzniklého nanohybridu ZnO-TPPC byla nanosená na povrch indium-oxidové elektrody. Měření časově rozlišené fluorescence poukázalo na existenci dvou typů porfyriu přítomného ve vzorku, které se navzájem liší hodnotami doby života fluorescence (0,53 ns vs. 2,19 ns). V prvním případě se jedná o porfyrin vázaný na povrch nanočástic ZnO, probíhá zde přenos energie a fluorescence je zhášena. V druhém případě jde o volný porfyrin, kde se tyto jevy neprojevují.

Cílem této práce byla příprava a studium absorpčních a luminiscenčních vlastností hybridních filmů složených z vrstev nanodestiček ZnO a fotosenzitizátorů s absorpcí ve viditelné oblasti, jimiž byly zvoleny Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrin (PdTPPC), 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin (TPPS) a Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin (PdTPPS).

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie:

Hexahydrát dusičnanu sodného $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a hydroxid sodný NaOH (Lachner), dodecylsulfát sodný $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ (Sigma-Aldrich), dihydrochlorid 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrinu – TPPS \cdot 2HCl, tetrasodná sůl Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrinu – PdTPPS a tetrasodná sůl Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrinu – PdTPPC (vše Frontier-Scientific), kyselina deoxycholová – DCA (Fluka). Při přípravě roztoků porfyrinů bylo upraveno pH na hodnotu 7 přidávkem zředěného NaOH. Použita byla rozpouštědla *n*-butanol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (Penta) a chloroform CHCl_3 (Lachner) a voda deionizovaná reverzní osmózou pomocí přístroje AQUAL 35 s měrnou vodivostí menší než $0,20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Organická rozpouštědla byla před použitím sušena molekulovým sítem 3Å (Sigma-Aldrich).

2.2. Příprava LZH-DS

K 20,1 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (67,6 mmol) rozpuštěného ve 200 ml deionizované vody bylo přidáno 3,03 g $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ (8,80 mmol). Za stálého míchání bylo k reakční směsi během 1 hodiny pomocí dávkovacího čerpadla (KNF Strepdos 03 RC) postupně přidáno 50 ml roztoku NaOH o koncentraci $0,75 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (rychlostí $0,833 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Během přidávání roztoku hydroxidu se vyloučila bílá sraženina. Reakční směs byla centrifugována rychlostí 7000 otáček/min po dobu 4 minut. Supernatant byl dekantován a pevná fáze byla třikrát promyta cca 50 ml deionizované vody. Produkt byl usušen na vzduchu.

Charakterizace: FTIR spektrum (cm^{-1}): 3527, 2956, 2922, 2852, 1630, 1468, 1379, 1213, 1063, 968, 820, 742, 723, 629, 580, 476.

Prášková rentgenová difrakce: 2θ ($^\circ$) (Cu $K\alpha$) 2,80, 5,61, 8,42, 11,22, 14,05, 16,44, 16,88, 19,72, 21,52, 28,31, 32,84, 58,57.

2.3. Příprava koloidní disperze ZnO

Do 50ml baňky bylo odváženo 0,5 g LZH-DS (0,438 mmol) a přidáno 25 ml *n*-butanolu. Baňka byla uzavřena zátkou a směs byla za stálého míchání magnetickým míchadlem zahřívána na olejové lázni na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin. Poté byla směs centrifugována rychlostí 10000 otáček/min po dobu 20 minut. Supernatant byl dekantován a pevná fáze byla dispergována v cca 25 ml *n*-butanolu a opět centrifugována rychlostí 10000 otáček za minutu

po dobu 20 minut. Supernatant byl dekantován a pevná fáze byla dispergována v cca 5 ml chloroformu. Vzniklá koloidní disperze obsahovala ZnO v koncentraci $16,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$. Reakce proběhla s výtěžkem 57,9 %.

2.4. Příprava tenkých filmů ZnO a porfyriu

Pro přípravu filmů byly použity destičky z křemenného skla, které byly před započítím práce omyty ve směsi kyseliny sírové (96%) a peroxidu vodíku (30%) v přibližném poměru 1:2 a následně v deionizované vodě. Vysušené destičky byly ošetřeny pomocí piezoelektrické pistole. Destičky byly dip-coatovány rychlostí $0,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ koloidní disperzí ZnO v chloroformu o koncentraci $16,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Po oschnutí byly omyty vodou a na 5 minut ponořeny do roztoku porfyriu a DCA (viz tabulka 1), následně vyjmuty, přebytečný roztok byl z jejich povrchu odstraněn savou buničinou a destičky byly ponechány 10 minut schnout. Poté byly dosušeny proudem stlačeného vzduchu. Popsaným způsobem byly nanášeny jednotlivé dvojvrstvy. Celkem bylo na každé sklíčko nanášeno 5 dvojvrstev.

Byly připraveny filmy se čtyřmi různými typy porfyriu (PdTPPS, PdTPPC, TPPS a ZnTPPS) s různým obsahem DCA. Tloušťka vrstev byla v rozmezí 90 – 120 nm (měřeno profilometrem KLA Tencor Alpha-Step IQ). Složení roztoků použitých pro přípravu filmů je shrnuto v tabulce 1.

Tabulka 1: Složení roztoků použitých pro přípravu tenkých filmů ZnO-porfyriu.

Porfyrin	Poměr porfyrin:DCA	Koncentrace porfyriu ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Koncentrace DCA ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
PdTPPS	1:5	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	1:1	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	1:0,5	$1 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$
PdTPPC	1:5	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	1:1	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	1:0,5	$1 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$
TPPS	1:5	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	1:1	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	1:0,5	$1 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$
ZnTPPS	1:5	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	1:0,5	$1 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$

2.5. Přístroje a popis měření

Prášková rentgenová (RTG) difrakce byla měřena na přístroji PANalytical X'PertPRO vybaveném Cu rentgenovou lampou (vlnová délka 1,541874 Å, napětí 40 kV, proud 30mA) v transmisním uspořádání. Tento přístroj je vybaven fokusačním eliptickým zrcadlem v primárním svazku a extenzním ramenem do difraktovaného svazku. Měření bylo provedeno v rozmezí 2θ 1 – 88° s krokem 0,013°. Analýza filmů nanesených na destičky z křemenného skla byla provedena na přístroji PANalytical X'PertPRO vybaveném Co rentgenovou lampou (vlnová délka 1,790307 Å, napětí 40 kV, proud 30mA) v Braggově-Brentanově uspořádání. Tento přístroj je vybaven fixní divergenční clonou a fixní protirozptylovou clonou. Měření bylo provedeno v rozsahu 2θ 2,2 – 70° s krokem 0,017°. Polohy difrakcí byly přepočítány na vlnovou délku Cu výbojky. Výsledky práškové RTG difrakce byly zpracovány pomocí programu HighScore Plus.

UV/ViS absorpční spektra filmů obsahujících ZnO byla měřena na přístroji Perkin Elmer Lambda 35. Měření byla provedena v rozsahu vlnových délek 200 – 800 nm s krokem 1 nm. Skenovací rychlost byla 400 nm/s a šířka štěrbin byla 2 nm.

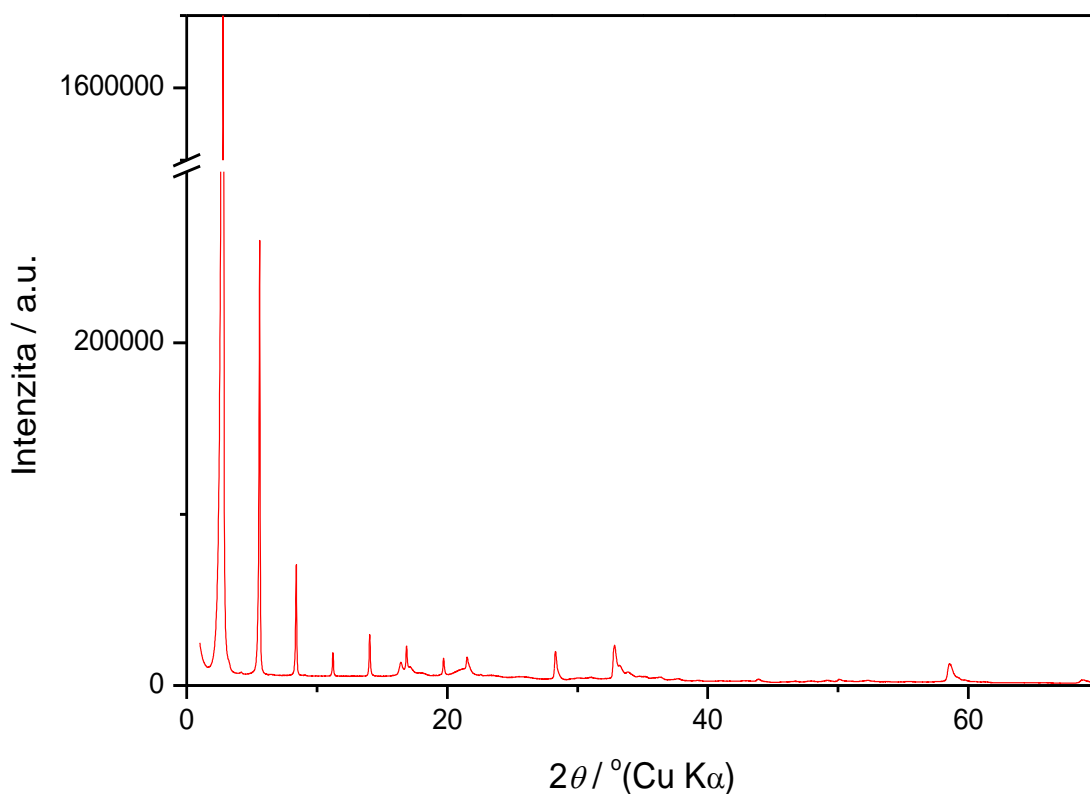
Luminiscenční spektra a časově rozlišená fluorescence byly měřeny na přístroji Fluorog 3 (Horiba Jobin Yvon). Měřené vzorky byly upevněny do držáku umístěného pod úhlem 30° vůči dopadajícímu excitačnímu záření. Při měření fluorescenčních spekter byly vzorky excitovány zářením o vlnové délce 290, 350 nebo 420 nm, šířka vstupní štěrbin byla nastavena na 5 nm. Pro ochranu detekčního zařízení přístroje byly použity absorpční filtry odstiňující rozptýlené záření. Šířka štěrbin detektoru byla ve všech případech 5 nm. Při měření časově rozlišené fluorescence byl vzorek excitován zářením o vlnové délce 405 nm laserovou diodou NanoLED-405LH s délkou pulzu 750 ps. Pro odstranění rozptýleného záření byl použit filtr 590 nm. Naměřené křivky byly proloženy exponenciálními funkcemi pomocí programu DAS6.

Infračervená spektra byla měřena na přístroji Nicolet NEXUS 670-FT v tabletě KBr v rozsahu 400 – 4000 cm^{-1} .

3. Výsledky a diskuse

3.1. Příprava koloidní disperze ZnO

Koloidní disperze ZnO byla připravena zahříváním vrstevnatého hydroxidu zinečnatého s interkalovaným dodecylsulfátovým aniontem (LZH-DS) v *n*-butanolu při 80 °C dle práce [14]. Použitý LZH-DS byl připraven metodou přímého srážení roztoku dusičnanu zinečnatého hydroxidem sodným v přítomnosti 1,2 molárního nadbytku dodecylsulfátu sodného dle práce [9]. Produkt byl získán v podobě bílého prášku. Na difraktogramu LZH-DS (obr. 1) jsou dobře patrné bazální difrakce při úhlech 2,8°, 5,6°, 8,4°, 11,2° a 14,0°. Bazální mezivrstevná vzdálenost vypočtená na základě RTG difrakce je 31,6 Å. Kompozitní píky hkl v oblastech 32,5 – 40°, 58,5 – 62° a 68,5 – 70° odpovídají nebazálním difrakcím. Jejich nízké rozlišení je způsobeno turbostratickými poruchami vrstev.



Obr. 1: Difraktogram LZH-DS.

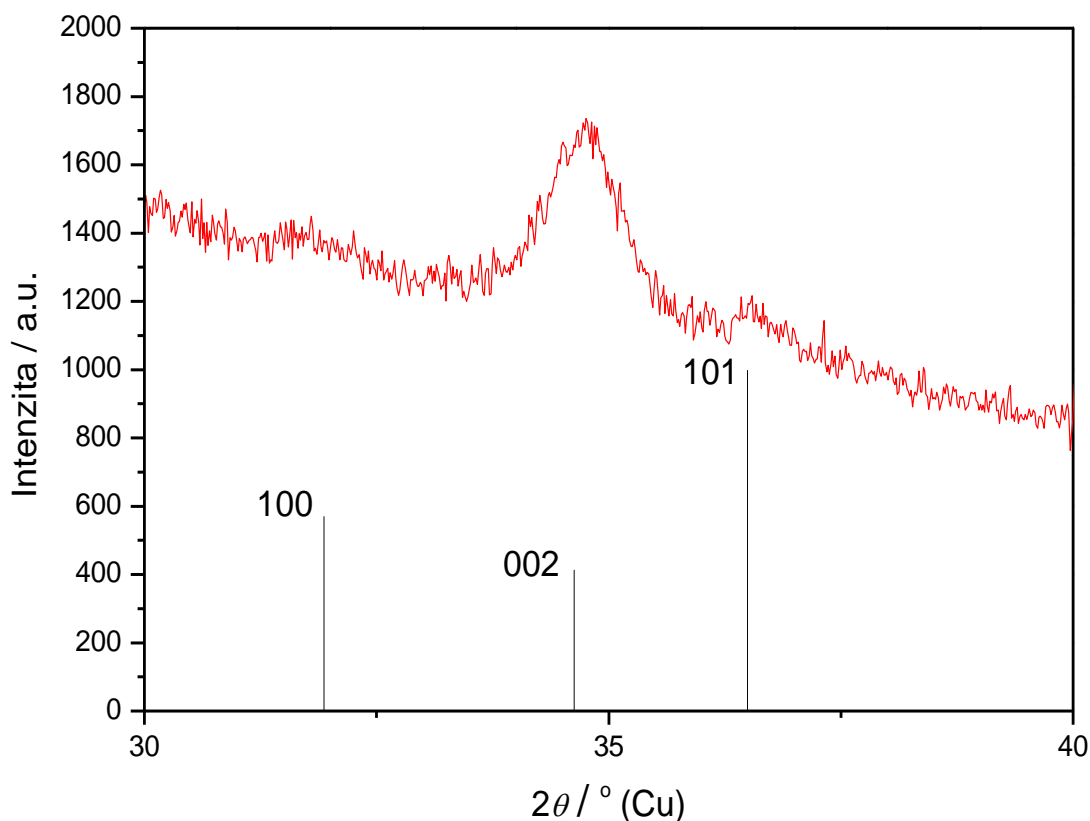
Široký pás v infračerveném spektru LZH-DS v okolí 3500 cm⁻¹ patří deformační vibraci hydroxidových skupin struktury LZH. U vlnočtů 2956, 2922 a 2852 cm⁻¹ se nachází typické signály vibrací CH₂ skupin alkylového řetězce dodecylsulfátového aniontu. Široký pás s vlnočtem 1213 cm⁻¹ a úzký pás při 1063 cm⁻¹ přísluší symetrické a antisymetrické vibraci vazeb funkční skupiny SO₃⁻. V oblasti 430 – 860 cm⁻¹ leží skeletární vibrace LZH. Naměřené

infračervené spektrum a výsledky práškové difrakce jsou ve shodě s publikovanými výsledky [9].

LZH-DS byl 24 hodin míchán v *n*-butanolu při teplotě 80 °C. Vzniklá koloidní disperze ZnO byla centrifugována a promyta *n*-butanolem. Po promytí byla pevná fáze dispergována v chloroformu, který umožňuje přípravu lépe transparentních filmů.

3.2. Příprava filmů ZnO s porfyrinem

Tenké filmy obsahující ZnO a porfyrin byly připraveny technikou dip-coating. Křemenná sklíčka byla vložena do koloidního ZnO v chloroformu, osušena a omyta vodou. Poté byla na dobu 5 minut vnesena do vodného roztoku obsahujícího porfyrin, který se adsorboval na povrch vrstvy ZnO. Po nanesení každé dvojvrstvy bylo změřeno UV-vis spektrum sklíčka s nanesenými dvojvrstvami. Připravené filmy byly transparentní a zbarvené světle žlutě přítomným porfyrinem. Na difraktogramech filmů měřených v reflexním uspořádání (obr. 2) je zřetelná difrakce roviny 002 ZnO pod úhlem 34,4°, zatímco difrakce ostatních rovin jsou potlačeny. Z toho vyplývá, že oxid zinečnatý je ve filmech přednostně orientován v tomto směru.



Obr. 2: Difraktogram tenkého filmu s vyznačenými liniemi difrakcí ZnO.

Při přípravě filmů z roztoků porfyrinů docházelo k jejich agregaci na povrchu, což se projevílo v absorpčních spektrech posunem Soretova pásu k nižším vlnovým délkám (viz obr. 4). Pro potlačení agregace byla do roztoků porfyrinů přidána kyselina deoxycholová (DCA – deoxycholic acid) v různých koncentracích.

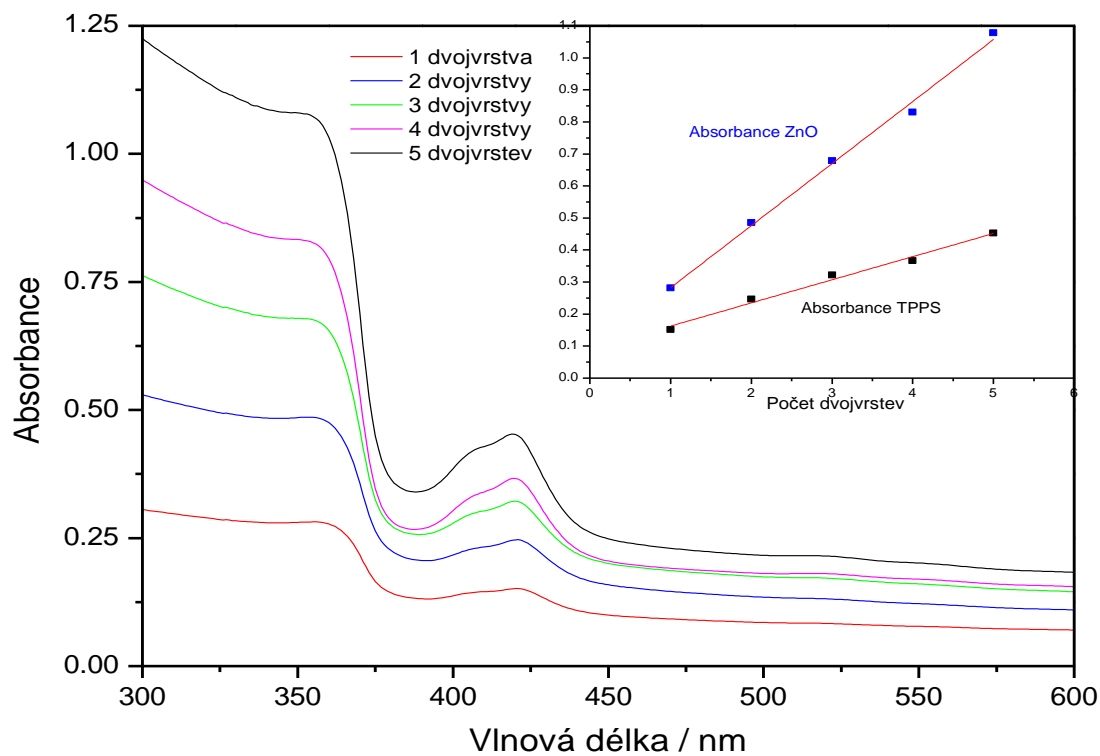
3.3. Spektrální vlastnosti filmů

Ve spektrech všech filmů se nachází charakteristická absorpční hrana ZnO při vlnové délce v rozmezí 350 – 360 nm. Nárůst absorbance při této vlnové délce s počtem nanesených vrstev vykazuje téměř lineární trend. S přibývajícím počtem nanesených dvojrstev docházelo i k nárůstu absorbance pozadí daného rozptylem světla na vrstvách, a to až do třetí dvojrstvy. Po nanesení čtvrté a páté dvojrstvy byl nárůst minimální, v některých případech došlo dokonce k poklesu absorbance pozadí. Příklad absorpčního spektra naměřeného po jednotlivých dvojrstvách je zobrazen na obr. 3.

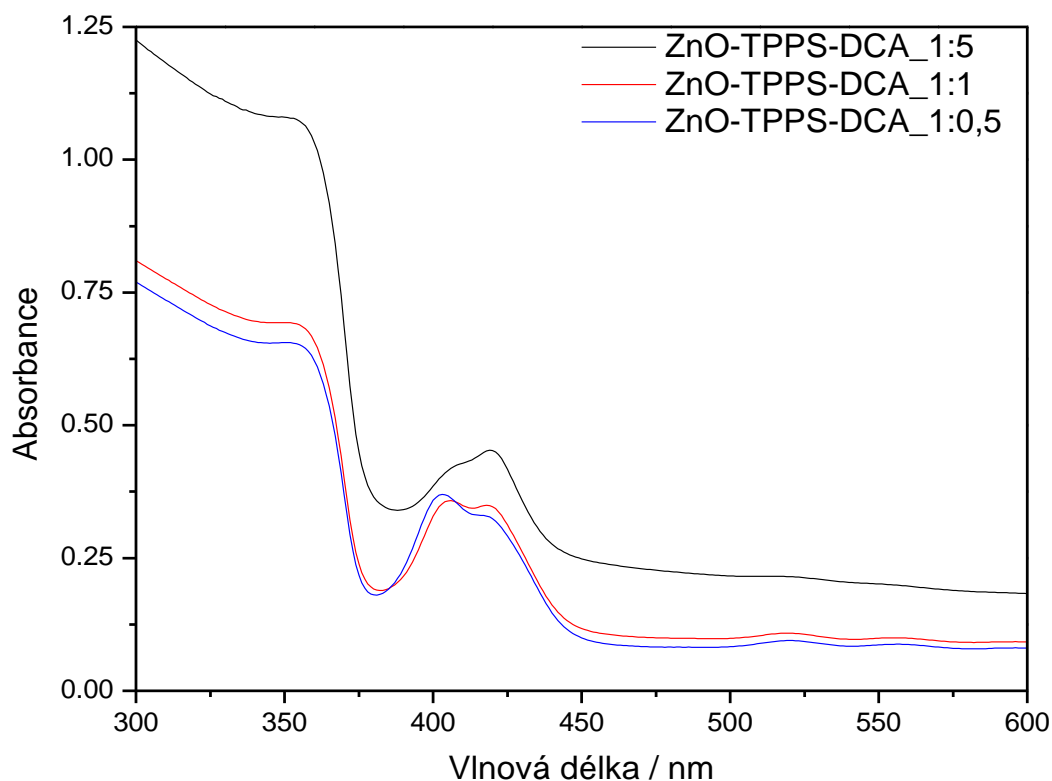
Tvary Soretových pásů jsou výrazně ovlivněny agregací molekul porfyrinu. Se snižující se koncentrací DCA v roztocích použitých k přípravě filmů dochází k posunu absorpčního maxima k nižším vlnovým délkám a rozšíření absorpčního pásu v porovnání s roztokem. Filmy obsahující PdTPPS mají absorpční maximum u 410 nm při poměru porfyrinu : DCA = 1:5, při použití poměru 1:0,5 dochází k posunu na 400 nm. Obdobně vypadají i absorpční spektra, v nichž bylo použito PdTPPC. Při nadbytku DCA se absorpční maximum nachází při 408 nm, nadbytek porfyrinu způsobí jeho posun ke 403 nm. Soretův pás palladatých porfyrinů ve filmech se obecně nachází u nižších vlnových délek, než je tomu ve zředěných roztocích, kde má PdTPPS absorpční maximum při 412 nm a PdTPPC při 415 nm [49]. Z toho vyplývá, že i při použití roztoků s nadbytkem DCA dochází k částečné agregaci molekul porfyrinu.

U filmů obsahujících TPPS dochází k rozštěpení absorpčního pásu na dva, jeden s maximem u 420 nm odpovídá monomernímu TPPS, druhý s maximem kolem 400 nm náleží jeho agregované formě. Intenzita obou pásů závisí na míře agregace molekul, jež je ovlivněna koncentrací DCA v použitém roztoku. Zatímco při nadbytku DCA je intenzivnější absorpce při 420 nm, při nadbytku TPPS převládá absorpce při 400 nm (viz obr. 4). Tento jev se shoduje s chováním TPPS v různě koncentrovaných roztocích [50]. V oblasti 500 – 700 nm jsou na spektrech filmů patrné čtyři Q-pásky, což dokazuje, že ve vrstvách nedochází k metalaci TPPS a tím ke vzniku komplexu ZnTPPS.

Ve filmech obsahujících ZnTPPS se Soretův pás nachází v okolí 427 nm, což je plně v souladu s absorpčními spektry ZnTPPS interkalovaného v mezivrstvách LZH [6]. Při použití poměru ZnTPPS a DCA 1:1 nebo 1:0,5 je patrné určité rozšíření Soretova pásu v jeho levé části způsobené agregací molekul.



Obr. 3: Absorpční spektrum filmu ZnO-TPPS-DCA s poměrem TPPS:DCA 1:5 po jednotlivých dvojevrstvách, vložený graf zobrazuje postupný nárůst absorbance ZnO při 353 nm a TPPS 420 nm.

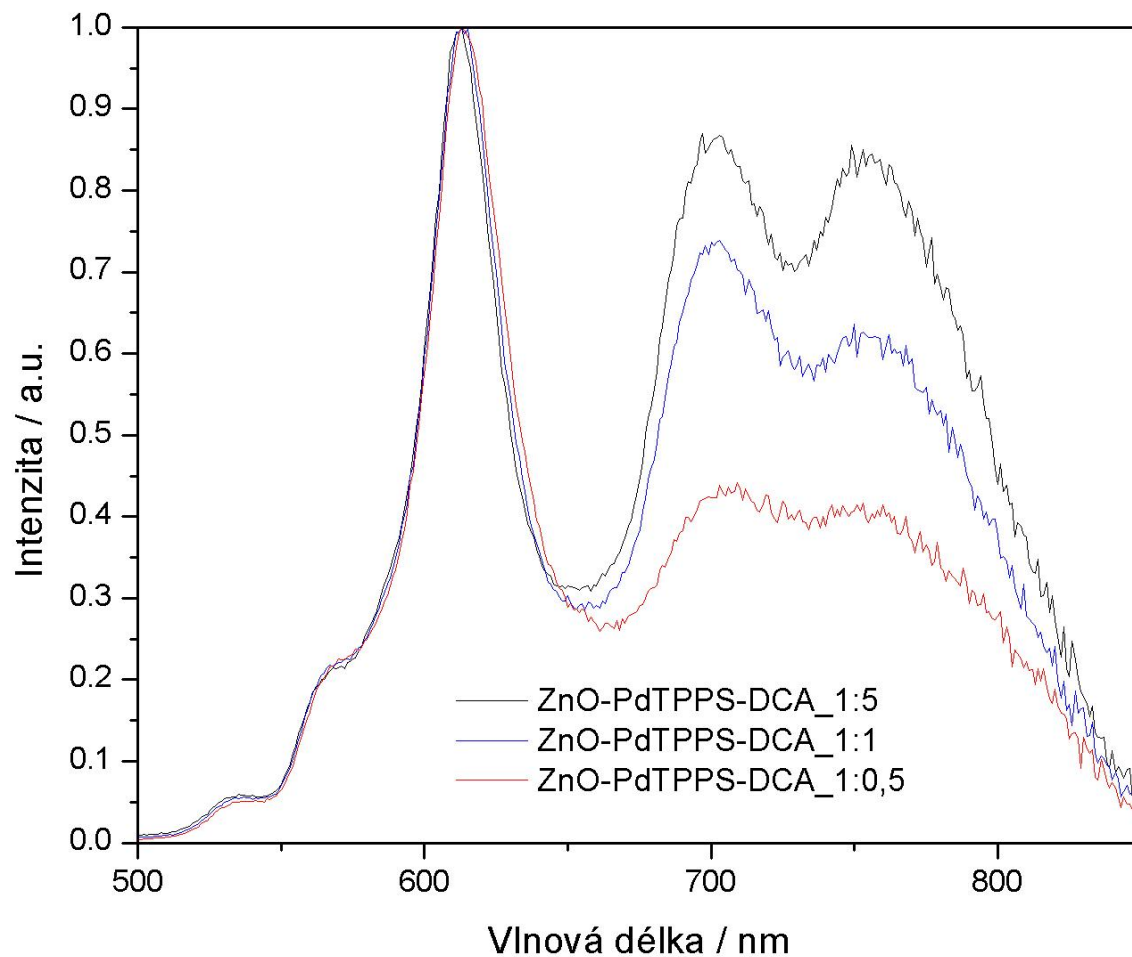


Obr. 4: Porovnání absorpčních spekter filmů obsahujících TPPS a DCA v různých poměrech po nanesení 5 dvojvrstev.

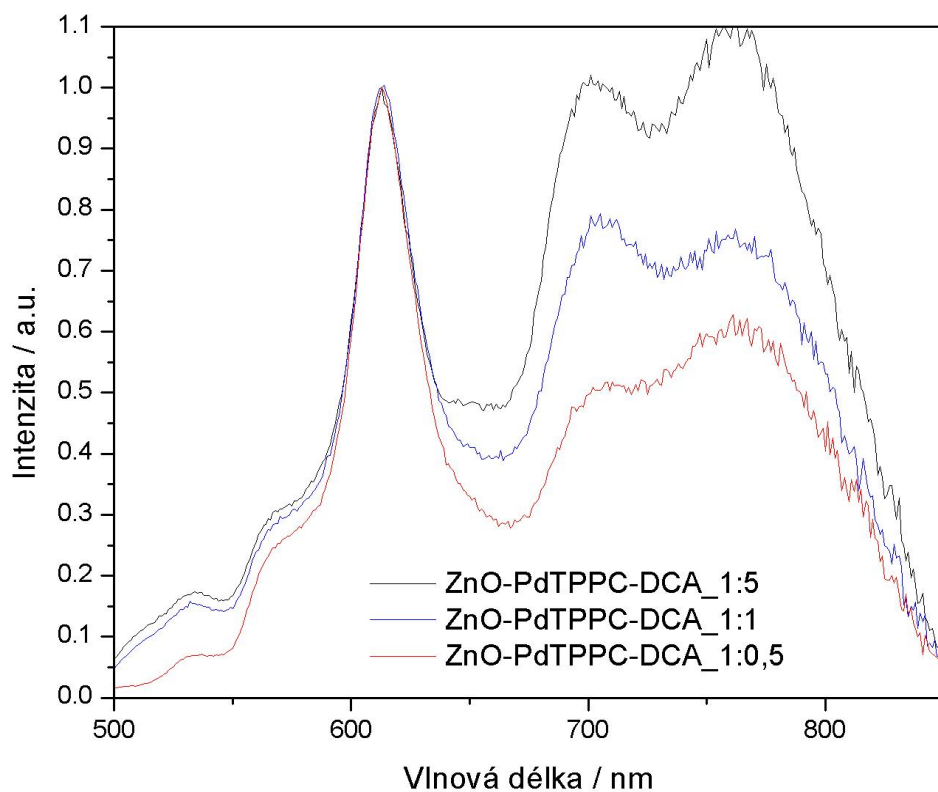
3.4. Fluorescenční vlastnosti filmů

Emisní spektra filmů obsahujících palladnaté komplexy porfyrinů (obr. 5 a 6) mají charakteristickou fluorescenci při 613 nm a dva fosforescenční pásy kolem 705 a 755 nm. Filmy obsahující TPPS mají dva fluorescenční pásy Q(0,0) při 656 nm a Q(0,1) při 718 nm (obr. 7). U filmů obsahujících ZnTPPS dochází k posunu těchto pásů k vlnovým délkám 607 a 657 nm (obr. 8). Pozorovatelné luminiscenční vlastnosti dokazují zachování fotoaktivity porfyrinů po jejich zabudování do filmů. Při excitaci filmů zářením o vlnové délce 290 nm byly pozorovány charakteristické excitonové pásy ZnO při 373 nm, excitace vlnovou délkou 350 nm pak poskytovala viditelné široké defektové pásy s maximem okolo 620 nm (obr. 9 a 10). Při excitaci filmů obsahujících porfyrin TPPS jsou mimo pozadí defektového pásu ZnO viditelné fluorescenční pásy Q(0,0) a Q(0,1) porfyrinu (obr. 10), což je důkazem probíhajícího přenosu excitační energie z částic ZnO na molekuly porfyrinu. V případě filmů obsahujících porfyriny PdTPPS a PdTPPC nelze tento jev potvrdit, ale ani jednoznačně vyvrátit. Intenzity fosforescencí porfyrinu jsou zde totiž o řád menší než luminiscence ZnO, takže je ve spektrech nelze rozeznat. Přenos energie ze ZnO na porfyrin může být důvodem pozorovaného rozšíření defektového pásu ZnO v oblasti mezi 700 a 750 nm (obr. 9).

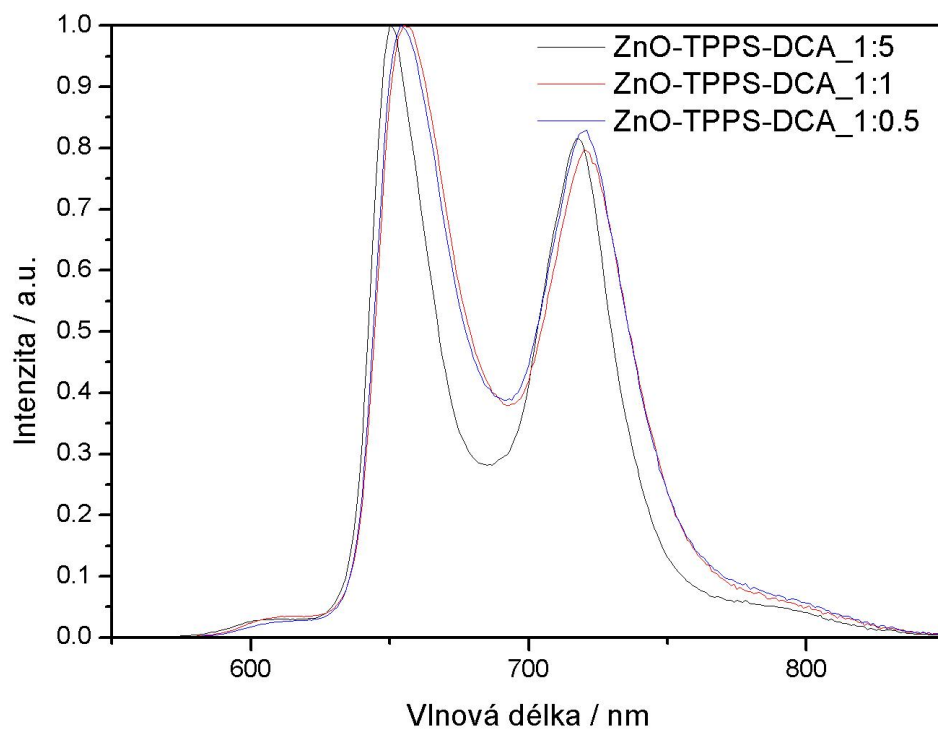
Luminiscence ZnO měřená u filmů obsahujících porfyrin ZnTPPS není překryta ani náznakem fluorescenčních pásů porfyriu. Oba typy pásů přitom mají srovnatelnou intenzitu, takže přenos energie ze ZnO na porfyrin lze v tomto případě vyloučit.



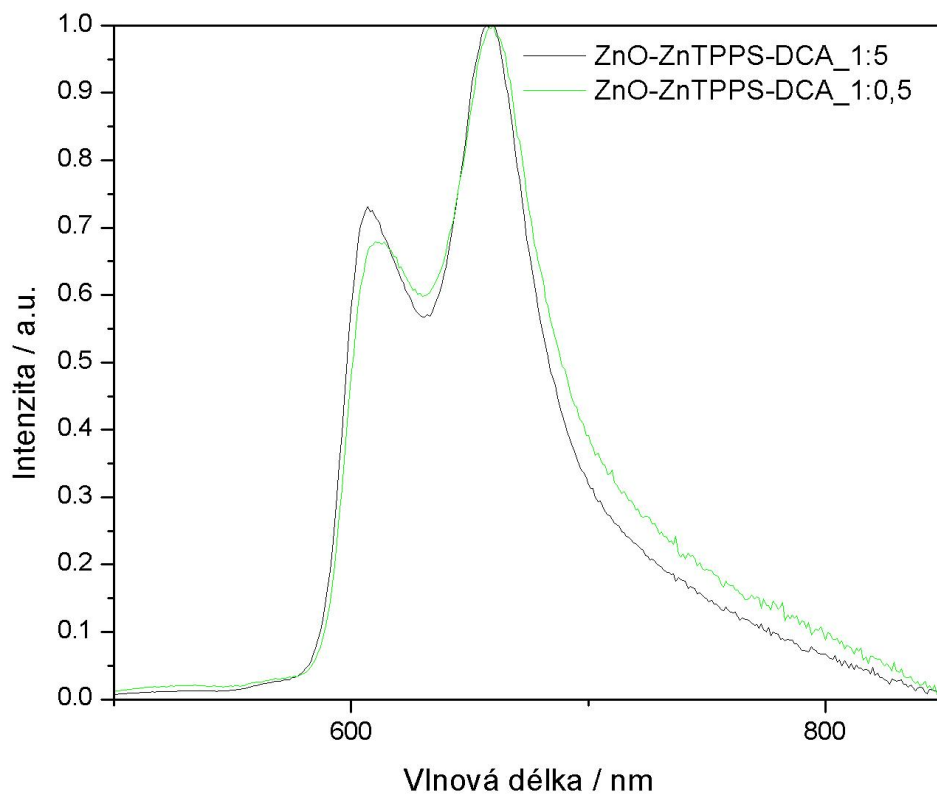
Obr. 5: Normalizovaná emisní spektra filmů ZnO-PdTPPS-DCA po nanesení 5 dvojrstev ($\lambda_{\text{exc.}} = 420 \text{ nm}$).



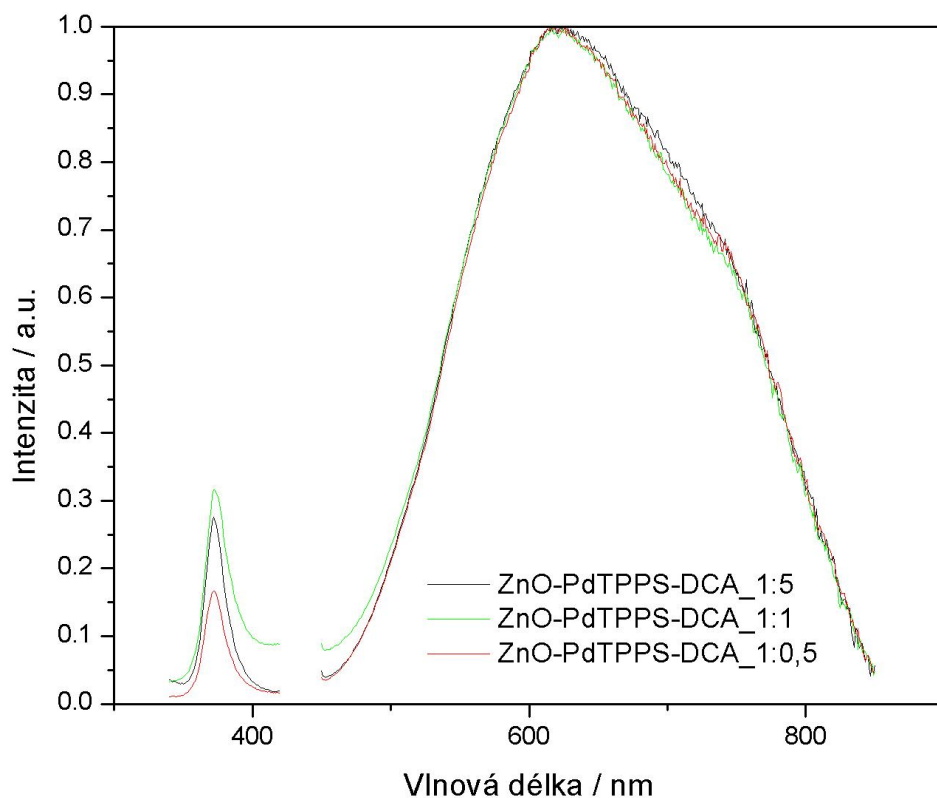
Obr. 6: Normalizovaná emisní spektra filmů ZnO-PdTPPC-DCA po nanesení 5 dvojrstev ($\lambda_{exc.} = 420$ nm).



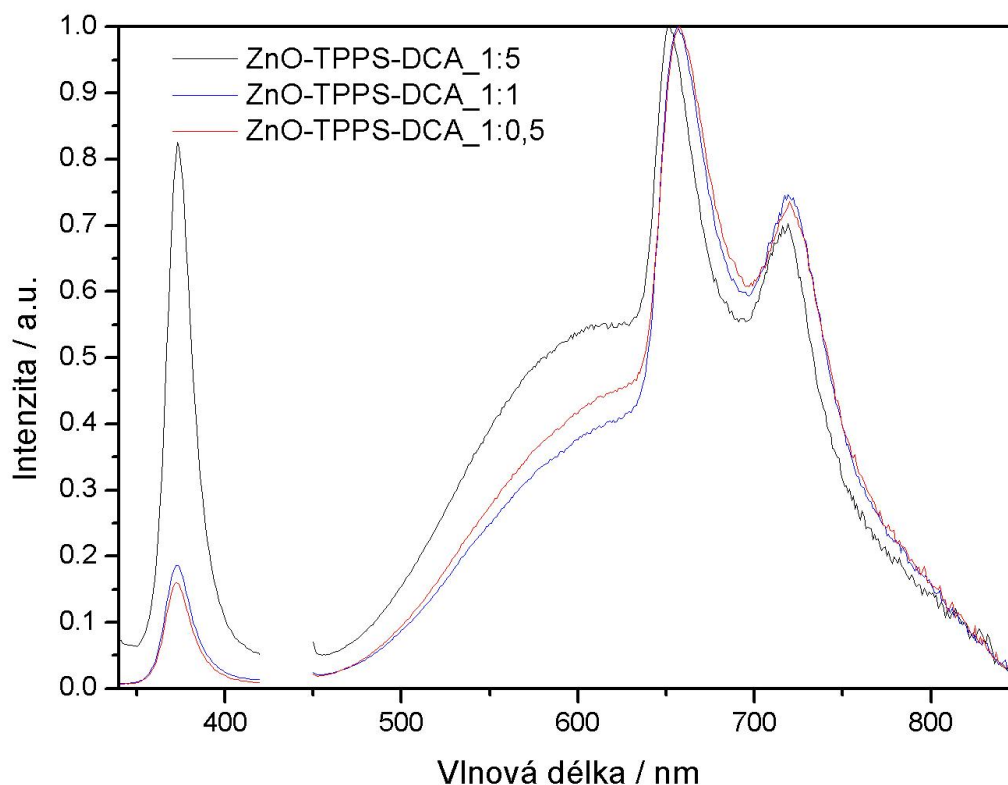
Obr. 7: Normalizovaná emisní spektra filmů ZnO-TPPS-DCA po nanesení 5 dvojrstev ($\lambda_{exc.} = 420$ nm).



Obr. 8: Normalizovaná emisní spektra filmů ZnO-ZnTPPS-DCA po nanesení 5 dvojrstev ($\lambda_{exc.} = 420$ nm).

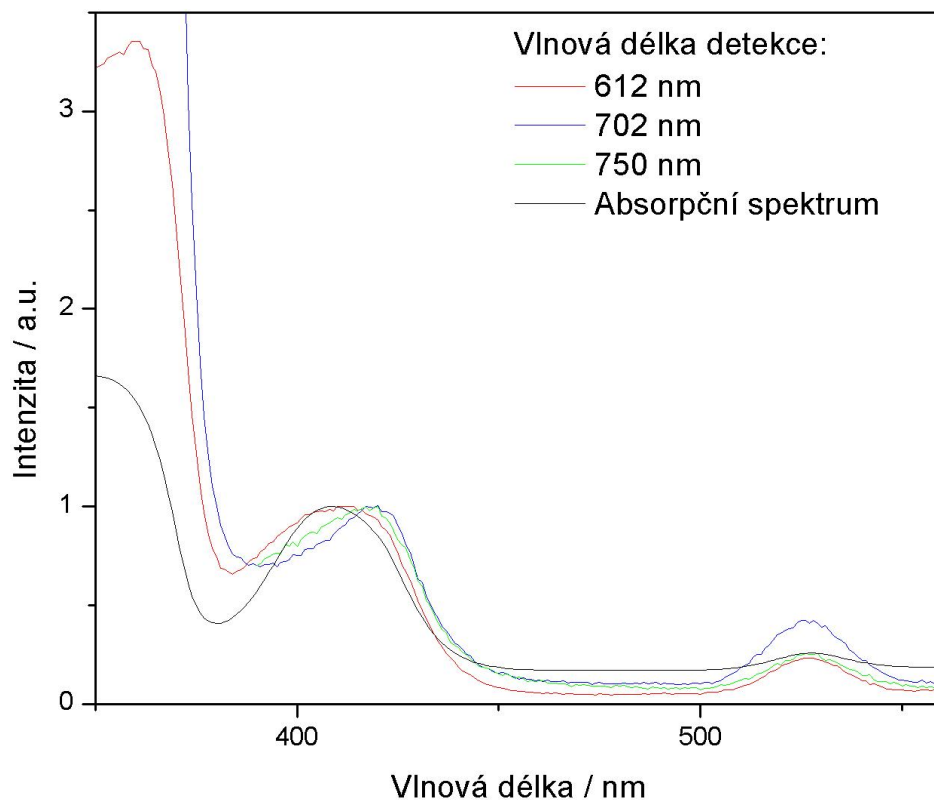


Obr. 9: Normalizovaná emisní spektra filmů ZnO-PdTPPS-DCA po nanesení 5 dvojrstev (levé části spekter – $\lambda_{exc.} = 290$ nm, pravé části spekter – $\lambda_{exc.} = 350$ nm).

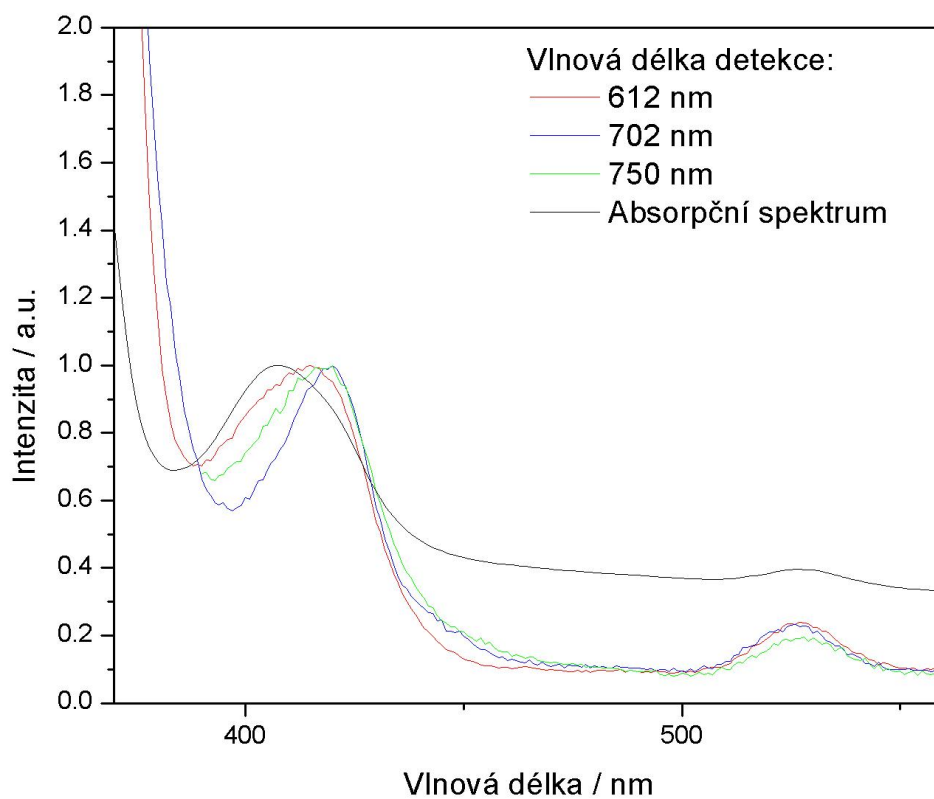


Obr. 10: Normalizovaná emisní spektra filmů ZnO-TPPS-DCA po nanesení 5 dvojrstev (levé části spekter – $\lambda_{exc.} = 290$ nm, pravé části spekter – $\lambda_{exc.} = 350$ nm).

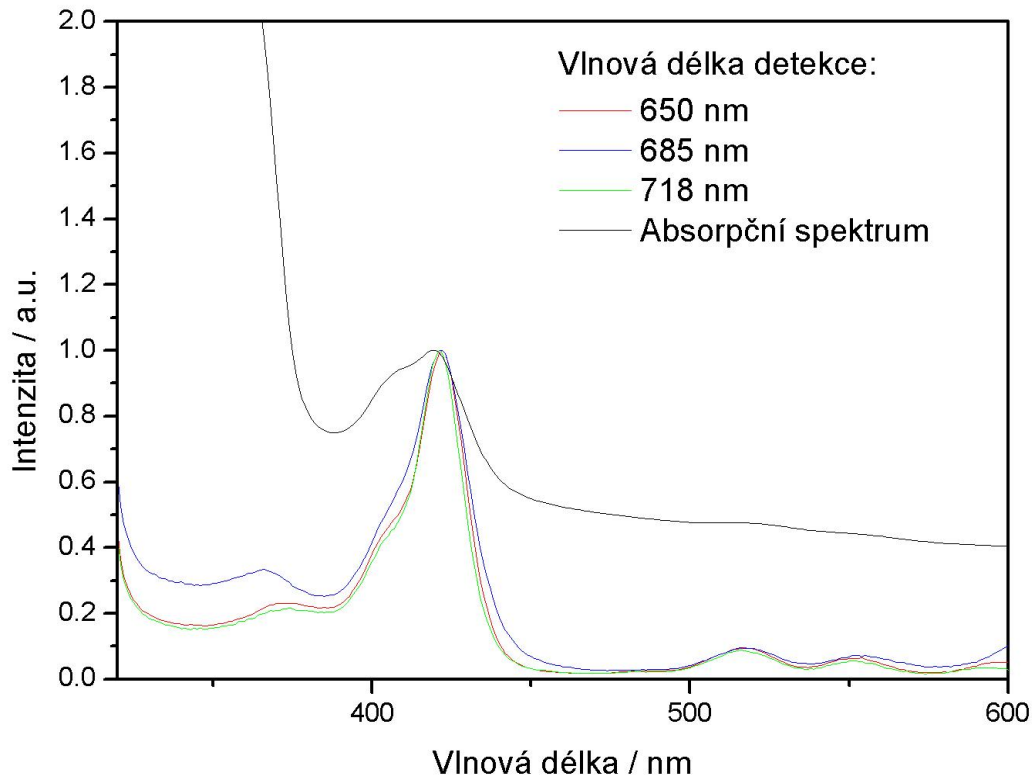
Při měření luminiscenčních excitačních spekter filmů (obr. 11 – 15) byly detekovány vlnové délky odpovídající pásům porfyrinů v emisních spektrech. Ve spektrech se objevují pásy porfyrinů při obdobných vlnových délkách jako v příslušných absorpčních spektrech. Tvarový posun pásů lze vysvětlit rozdílným chováním agregovaných molekul při absorpci a emisi. Absorpční spektra ukazují celkovou obálku všech forem porfyrinů, zatímco luminiscence agregovaných forem je výrazně potlačena nezářivou relaxací. Ve spektrech je viditelná hrana ZnO v obdobné poloze jako v absorpčních spektrech. V případě filmů obsahujících porfyriny PdTPPS (obr. 11) a PdTPPC (obr. 12) je její intenzita při emisi vyšší v porovnání s absorpcí, což je projevem řádového rozdílu v intenzitě luminiscence ZnO a fluorescence porfyrinu. Naopak filmy obsahující porfyriny TPPS (obr. 13 – 15) a ZnTPPS emitují při excitaci v oblasti hrany ZnO méně než při excitaci v oblasti Soretova pásu porfyrinu. Intenzita fluorescence porfyrinu je v těchto případech řádově srovnatelná s luminiscencí ZnO, v oblastech akvizice dat většinou převládá luminiscence ZnO.



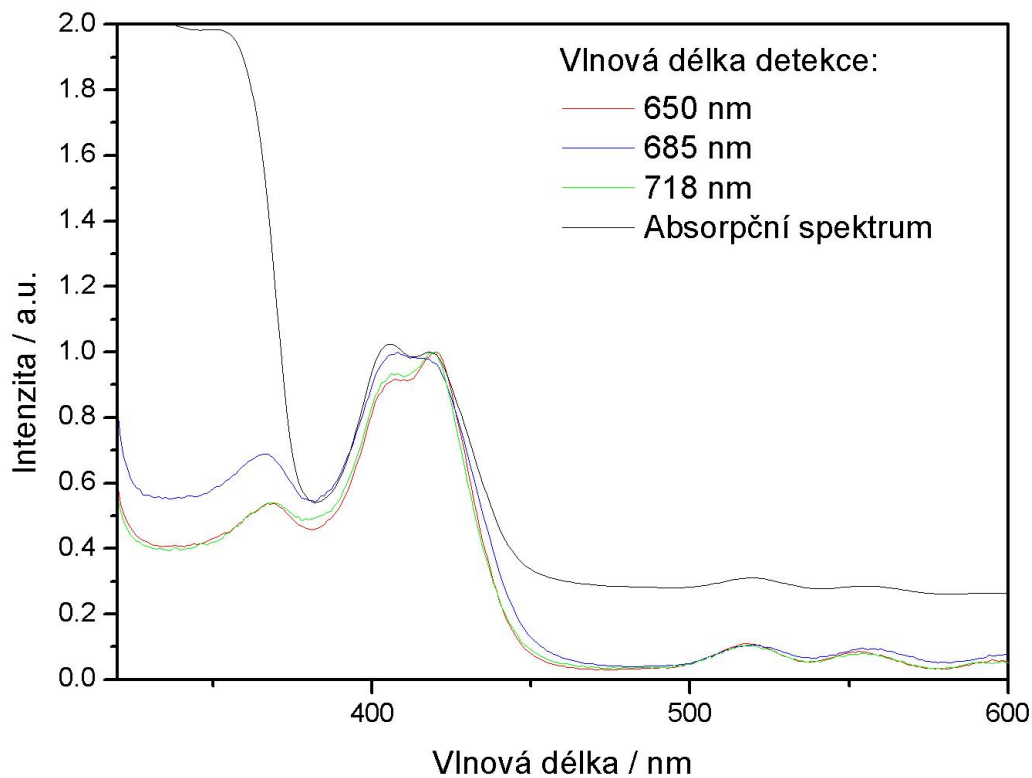
Obr. 11: Porovnání normalizovaných luminiscenčních excitačních spekter a absorpčního spektra filmu ZnO-PdTPPS-DCA s poměrem PdTPPS : DCA = 1:5 po nanesení 5 dvojrstev.



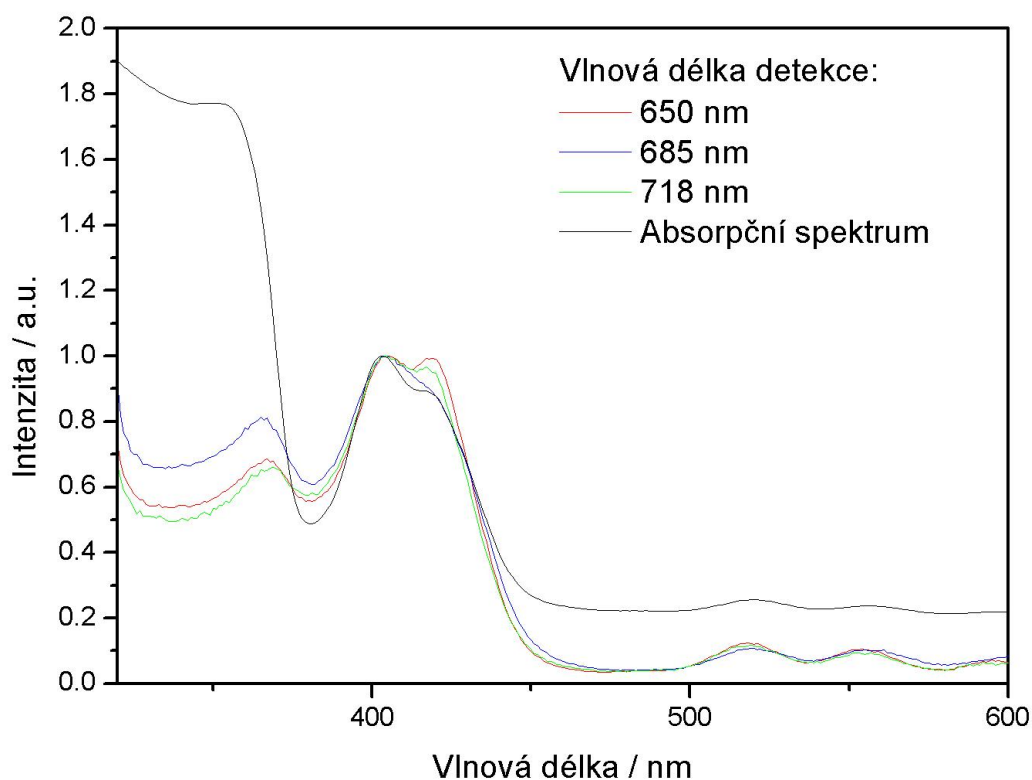
Obr. 12: Porovnání normalizovaných luminiscenčních excitačních spekter a absorpčního spektra filmu ZnO-PdTPPC-DCA s poměrem PdTPPC : DCA = 1:5 po nanesení 5 dvojrstev.



Obr. 13: Porovnání normalizovaných luminiscenčních excitačních spekter a absorpčního spektra filmu ZnO-TPPS-DCA s poměrem TPPS : DCA = 1:5 po nanesení 5 dvojrstev.



Obr. 14: Porovnání normalizovaných luminiscenčních excitačních spekter a absorpčního spektra filmu ZnO-TPPS-DCA s poměrem TPPS : DCA = 1:1 po nanesení 5 dvojrstev.



Obr. 15: Porovnání normalizovaných luminiscenčních excitačních spekter a absorpčního spektra filmu ZnO-TPPS-DCA s poměrem TPPS : DCA = 1:0,5 po nanesení 5 dvojrstev.

Po proložení výsledků měření časově rozlišené fluorescence exponenciálními křivkami byly získány hodnoty dob života fluorescence porfyriu v jednotlivých filmech obsahujících porfyrin TPPS. Doby života jsou obecně kratší, než je doba života fluorescence v roztocích TPPS (10 ns) a může být vysvětlena interakcí TPPS s povrchem ZnO (zhášení přenosem elektronu) a částečnou agregací vázaného TPPS. S klesající koncentrací DCA v roztocích použitých k přípravě filmů dochází vlivem agregace ke snižování populace molekul s vyšší dobou života. Tento jev je důsledkem zhášení excitovaných stavů porfyriu v agregované formě.

Tabulka 2: Doby života fluorescence TPPS ve filmech ZnO-TPPS-DCA.

Poměr koncentrace TPPS:DCA	Detekovaná vlnová délka (nm)	Doba života (ns)
1:5	650	0,47 (28 %)
		1,84 (49 %)
		5,41 (23 %)
	718	0,49 (24 %)
		1,83 (49%)
		5,39 (27 %)
1:1	650	0,27 (39 %)
		1,00 (47 %)
		3,38 (14 %)
	718	0,38 (44 %)
		1,24 (43 %)
		3,67 (13 %)
1:0,5	650	0,42 (42 %)
		1,37 (48 %)
		4,99 (10 %)
	718	0,44 (42 %)
		1,38 (48 %)
		4,99 (10 %)

4. Shrnutí

V rámci bakalářské práce byly připraveny transparentní tenké filmy oxidu zinečnatého s obsahem porfyrinů PdTPPS, PdTPPC, TPPS a ZnTPPS. Při přípravě filmů byl oxid zinečnatý nanášen pomocí techniky dip-coating z koloidní disperze nanodestiček ZnO v chloroformu, která byla připravena solvotermálním rozkladem LZH-DS. Oxid zinečnatý byl ve filmech přednostně orientován ve směru [001]. Filmy byly studovány pomocí metod absorpční a fluorescenční spektroskopie. Absorbance ZnO a porfyrinu narůstají lineárně v závislosti na počtu nanosených dvojevrstev. Ve filmech dochází k agregaci molekul porfyrinu. Pro potlačení agregace byla do roztoků porfyrinů přidána kyselina deoxycholová. Oxid zinečnatý i porfyriny si ve filmech zachovávají své luminiscenční vlastnosti, ve filmech obsahujících TPPS byl pozorován přenos absorbované energie ze ZnO na porfyrin. Doby života excitovaných stavů TPPS ve filmech se pohybují v rozmezí 0,5 – 5 ns a jsou výrazně kratší než doby života v roztocích. Předmětem další práce bude porovnání fotofyzikálních vlastností ZnO a TPPS ve filmech s vlastnostmi v roztocích a detailnější charakterizace přenosu energie.

5. Seznam použité literatury

- [1] Layered Double Hydroxides, ed. X.Duan, D.G. Evans, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2006**.
- [2] G. G. C. Arizaga, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1143.
- [3] S. P. Newman, W. Jones, *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 26.
- [4] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J.-I. Kadokawa, K. Chiba, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4211.
- [5] R. Marangoni, L. P. Ramos, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *330*, 303.
- [6] J. Demel, P. Kubát, I. Jirka, P. Kovář, M. Pospíšil, K. Lang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16321.
- [7] G. G. C. Arizaga, J. E. F. C. Gadolinski, W. H. Schreiner, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *330*, 352.
- [8] T. Hibino, W. Jones, *J. Mat. Chem.* **2001**, *11*, 105.
- [9] J. Demel, J. Pleštil, P. Bezdička, P. Janda, M. Klementová, K. Lang, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 532.
- [10] J. T. Rajamathi, N. Ravishankar, M. Rajamathi, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 195.
- [11] N. Iyi, Y. Ebina, T. Sasaki, *Langmuir* **2008**, *24*, 5591.
- [12] K. Okamoto, T. Sasaki, T. Fujita, N. Iyi, *J. Mat. Chem.* **2006**, *16*, 1608.
- [13] S. O'Leary, D. O'Hare, G. Seeley, *Chem. Commun.* **2002**, 1506.
- [14] J. Demel, J. Pleštil, P. Bezdička, P. Janda, M. Klementova, K. Lang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24702.
- [15] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, C. Cao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087.
- [16] M. Giannouli, F. Spiliopoulou, *Renewable Energy* **2012**, *41*, 115.
- [17] I. Hiromitsu, A. Kawami, S. Tanaka, S. Morito, R. Sasai, T. Ikeue, Y. Fujita, M. Handa, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *474*, 315.

-
- [18] R. Katoh, A. Furube, A.V. Barzykin, H. Arakawa, M. Tachiya, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1195.
- [19] A. B. Djurišić, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y., Kwong, K.W. Cheah, T. K. Gundu Rao, W. K. Chan, H. F. Lui, C. Surya, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 856.
- [20] M. Willander, K. ul Hasan, O. Nur, A. Zainelabdin, S. Zaman and G. Amin, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 2337.
- [21] A. Mahesh, *J. Nanomaterials*, **2011**, 301873.
- [22] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, *J. Environ. Manage.* **2011**, *92*, 311.
- [23] J. Liqiang, S. Xiaojun, S. Jing, C. Weimin, X. Zili, D. Yaoguo, F. Honggang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *79*, 133.
- [24] A. Lipovsky, Z. Tzitrinovich, H. Friedmann, G. Applerot, A. Gedanken, R. Lubart, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15997.
- [25] C.-L. Kuo, T.-J. Kuo, M. H. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20115.
- [26] L. N. Demyanets, V. V. Kireev, L. E. Li, V. V. Artemov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2011**, *56*, 1509.
- [27] C. Satriano, M. E. Fragalà, Y. Aleeva, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *365*, 90.
- [28] V. D. Falcão, D. O. Miranda, M. E. L. Sabino, T. D. O. Moura, A. S. A. C Diniz, L. R. Cruz and J. R. T. Branco, *Prog. Photovoltaics* **2011**, *19*, 149.
- [29] G. M. L. Messina, C. Satriano, G. Marletta, *Chem. Commun.* **2008**, *40*, 5031.
- [30] E. F. Keskenler, S. Doğan, B. Diyarbakır, S. Duman, B. Gürbulak, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *60*, 66.
- [31] N. Huang, M. W. Zhu, L. J. Gao, J. Gong, C. Sun, X. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 6026.
- [32] F. C. Meunier, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4053.
- [33] L. Wang, Y. Zheng, X. Li, W. Dong, W. Tang, B. Chen, C. Li, X. Li, T. Zhang, W. Xu, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5673.
- [34] J. H. Zeng, B. B. Jin, Y. F. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *472*, 90.
- [35] C. X. Xu, X. W. Sun, Z. L. Dong, M.B. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3878.
- [36] H. Tang, J. C. Chang, Y. Shan, S.-T. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4016

-
- [37] K. Lang, J. Mosinger, D.M. Wagnerová, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 321.
- [38] O. Horváth, R. Huszánk, Z. Valicsek, G. Lendvay, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1792.
- [39] J. Mosinger, M. Janošková, K. Lang, P. Kubát, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *181*, 283.
- [40] S. Jesenská, L. Plíštil, P. Kubát, K. Lang, L. Brožová, Š. Popelka, L. Szatmáry, J. Mosinger, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **2011**, *99*, 676.
- [41] S. M. Ribeiro, A. C. Serra, A. M. d'A. R. Gonsalves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *326*, 121.
- [42] E. Káfuňková, K. Lang, P. Kubát, M. Klementová, J. Mosinger, M. Louf, A.-L. Troutier-Thuilliez, F. Leroux, V. Verney, C. Taviot-Guého, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9423.
- [43] K. Lang, P. Bezdička, J. B. Bourdelande, J. Hernando, I. Jirka, E. Káfuňková, F. Kovanda, P. Kubát, J. Mosinger, D.M. Wagnerová, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3822.
- [44] M. Jiříčková, J. Demel, P. Kubát, J. Hostomský, F. Kovanda, K. Lang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21700.
- [45] I. Hiromitsu, A. Kawami, K. Karino, T. Ohno, S. Tanaka, H. Shiratori, S. Morito, Y. Fujita, M. Handa, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *474*, 315.
- [46] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- [47] G. A Beane, A. J. Morfa, A. M. Funston, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *116*, 3305.
- [48] W. Tu, J. Lei, P. Wang, H. Ju, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9440.
- [49] K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5163.
- [50] J. Bujdák, N. Iyi, *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, *6*, 569.