

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

**Studium strukturních, texturních a elektronových
vlastností neodmem modifikovaných TiO₂ materiálů**

Vendula Meinhardová

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Vendula Meinhardová**
Osobní číslo: **C16533**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Název tématu: **Studium strukturních, texturních a elektronových vlastností neodymem modifikovaných TiO₂ materiálů**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši na téma neodymem modifikované TiO₂. Svou pozornost zaměřte na možnosti charakterizace Nd/TiO₂ materiálů a příklady fotochemických reakcí, ve kterých byly Nd/TiO₂ materiály testovány jako fotokatalyzátory.
2. Připravte koncentrační řadu Nd/TiO₂ materiálů impregnační metodou.
3. U připravených materiálů proměřte chemické složení (XRF), a strukturní (XRD, Ramanova spektroskopie), texturní (N₂-adsorpce), optické (UV-vis) a elektronové vlastnosti (měření fotoproudu).
4. Proměřte fotokatalytickou aktivitu připravených Nd/TiO₂ materiálů při fotokatalytickém rozkladu metanolu.
5. Proveďte diskusi naměřených výsledků a zhodnoťte potenciál Nd/TiO₂ materiálů pro využití ve fotokatalytických procesech.
6. Porovnejte vliv přípravy na vlastnosti Nd/TiO₂ materiálů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Helena Drobná, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlášení:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice

V Pardubicích dne 8. 5. 2018

Vendula Meinhardová

Poděkování

Na toto místě bych chtěla poděkovat především mé vedoucí diplomové práce, Ing. Heleně Drobnej, Ph.D., za odborné vedení, vstřícný přístup a veškerý čas obětovaný nejen mé práci, ale po celou dobu magisterského studia.

Rovněž bych ráda poděkovala prof. Ing. Liborovi Čapkovi, Ph.D., za přátelské přijetí na Katedře fyzikální chemie a obohacení mých dosavadních zkušeností.

V neposlední řadě mé velké poděkování patří Ing. Ladě Dubnové za cenné rady, ochotu a pomoc v průběhu mého magisterského studia, stejně tak jako rodině a přátelům za neustálou podporu a trpělivost.

ANOTACE

Cílem mé diplomové práce bylo připravit Nd/TiO₂ fotokatalyzátory mokrou impregnační metodou, získat tak Nd/TiO₂ materiály s diametrálně rozdílnými vlastnostmi a distribucí Nd částic na povrchu TiO₂ v porovnání s neodymem dopovanými TiO₂ materiály již publikovanými v odborné literatuře a přispět tak k hlubšímu pochopení vlivu částic neodymu na fotokatalytické chování Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů. Fotokatalytická aktivita Nd/TiO₂ byla testována na modelové reakci při fotokatalytickém rozkladu metanolu ve vsádkovém reaktoru.

U Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů připravených impregnací byly studovány strukturní a texturní vlastnosti prostřednictvím rentgenové difrakční analýzy (XRD), Ramanovy spektroskopie a fyzikální adsorpce dusíku. Optické a elektronové vlastnosti těchto materiálů byly studovány difusně reflexní (DR-UV/vis) a fotoproudovou spektroskopií (Photocurrent). Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) byla provedena za účelem odhalení částic přítomných na povrchu Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů. Porovnáním získaných výsledků se závěry studií publikovaných v literatuře bylo navrženo, že výtěžek vodíku je negativně ovlivněn vysokou velikostí krystalitu, nízkou hodnotou specifického povrchu a značnou koncentrací Nd₂O₃ na povrchu fotokatalyzátoru. Fotokatalytická aktivita rovněž odráží zvyšující se hodnotu fotoproudu, se kterou roste i výtěžek dané reakce.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nd/TiO₂ fotokatalyzátory, rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, fotokatalytický rozklad metanolu

TITLE

Study of structural, textural and electronic properties of neodymium modified TiO₂ materials

ANNOTATION

The aim of this work was the preparation of Nd/TiO₂ photocatalysts by a wet impregnation method, which was chosen in order to describe the textural, structural, optical and electron properties of these materials. Neodymium impregnated on TiO₂ has diametrically different properties and distribution of Nd particles on the surface of TiO₂, which should contribute to a better understanding of their influence on the photocatalytic behavior of Nd/TiO₂ photocatalysts comparing to previously published Nd/TiO₂ materials in long-term research. The photocatalytic activity of Nd/TiO₂ was tested on the model reaction-photocatalytic decomposition of methanol in the batch reactor.

Structural and textural properties of Nd/TiO₂ photocatalysts prepared by the impregnation method were described by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and physical nitrogen adsorption. The optical and electron properties of these materials were studied by diffuse reflection (DR-UV/vis) and photocurrent spectroscopy. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed to detect particles present on the surface of Nd/TiO₂ photocatalysts. Photocatalytic behavior of Nd/TiO₂ materials were investigated during photocatalytic decomposition of methanol, which revealed that photocatalytic activity is negatively influenced by high crystallite size, low specific surface area and high concentration of Nd₂O₃ on photocatalyst surface. Photocatalytic activity also reflects an increasing value of photocurrent, which is corresponding to the increasing yield of the reaction.

KEYWORDS

Nd/TiO₂ photocatalysts, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, photocatalytic decomposition of methanol

Obsah

ÚVOD.....	12
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	13
1.1 Oxid titaničitý, jeho aplikace a fotodegradační účinek	13
1.2 Neodymem modifikované TiO ₂ materiály.....	15
1.2.1 Možnosti příprav modifikovaných TiO ₂ materiálů	16
1.2.1.1 Sol-gel metoda.....	16
1.2.1.2 Solvotermální a hydrotermální syntéza	17
1.2.1.3 Precipitační metoda	18
1.2.1.4 Impregnační metoda	19
1.3 Charakterizační techniky využívané k popisu vlastností Nd/TiO ₂ materiálů.....	19
1.3.1 Rentgenová difrakční analýza	19
1.3.2 Rentgenová fluorescenční analýza.....	21
1.3.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	21
1.3.4 Ramanova spektroskopie.....	23
1.3.5 Difusně reflexní UV/vis spektroskopie	24
1.3.6 Fyzikální adsorpce dusíku	24
1.3.7 Photocurrent-fotoproudá spektroskopie	25
1.4 Využití Nd/TiO ₂ materiálů ve vybraných fotochemických reakcích a jejich charakterizace	26
1.4.1 Fotokatalytický rozklad fenolu a toluenu	26
1.4.2 Fotokatalytická degradace barviva Remazol Black B	27
1.4.3 Fotokatalytický rozklad barviva Rhodamin B	28
1.4.4 Fotokatalytický rozklad metanolu	30
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	31
2.1 Použité chemikálie a tlakové lahve	31
2.2 Příprava Nd/TiO ₂ fotokatalyzátorů.....	31

2.2.1	Impregnace s následnou kalcinací.....	31
2.3	Charakterizace Nd/TiO ₂ fotokatalyzátorů	32
2.3.1	Rentgenová difrakční analýza	32
2.3.2	Rentgenová fluorescenční analýza	32
2.3.3	Ramanova spektroskopie.....	32
2.3.4	Difusně reflexní UV/vis spektroskopie	33
2.3.5	Fyzikální adsorpce dusíku	33
2.3.6	Photocurrent-fotoproudá spektroskopie	33
2.3.7	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	34
2.4	Stanovení fotokatalytické aktivity Nd/TiO ₂	34
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	36
3.1	Charakterizace neodymem impregnovaných TiO ₂ materiálů.....	36
3.1.1	Rentgenová fluorescenční analýza	36
3.1.2	Fyzikální adsorpce dusíku	36
3.1.3	Rentgenová difrakční analýza	37
3.1.4	Ramanova spektroskopie.....	39
3.1.5	DR-UV/vis spektroskopie	41
3.1.6	Photocurrent-fotoproudá spektroskopie	44
3.1.7	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	47
3.2	Fotokatalytický rozklad metanolu	49
3.3	Vztah mezi vlastnostmi Nd/TiO ₂ fotokatalyzátorů a fotokatalytickým chováním... 51	
3.3.1	Nd/TiO ₂ fotokatalyzátory připravené impregnací.....	51
3.3.2	Vliv obsahu neodymu na výtěžek vodíku	52
3.3.3	Vliv přípravy na fotokatalytické chování Nd/TiO ₂ fotokatalyzátorů	53
	ZÁVĚR.....	57
	Seznam použité literatury	58

Seznam obrázků

Obrázek 1: Mechanismus fotokatalytické degradace organických sloučenin pomocí nanočástic na bázi TiO ₂	14
Obrázek 2: Mřížka anatasové formy TiO ₂ dopovaná atomem kovu (červená znázorňuje atomy kyslíku, šedá titan a modrá dopovaný atom)	15
Obrázek 3: Schématické znázornění SFE aparatury	17
Obrázek 4: Schéma a) fotoemise elektronu z kovu a b) deexcitace elektronu Augerovým procesem.....	22
Obrázek 5: Tří-elektrodová soustava	34
Obrázek 6: Vsádkový fotoreaktor z nerezové oceli s UV lampou.....	35
Obrázek 7: XRD difraktogramy nedopovaného TiO ₂ a Nd/TiO ₂ fotokatalyzátorů.....	38
Obrázek 9: Porovnání změny polohy maxima a profilu nejintenzivnějšího pásu Ramanových spekter Nd/TiO ₂ fotokatalyzátorů.....	41
Obrázek 11: (a) Závislost Kubelka-Munk funkce na energii záření a (b) závislost intenzity maxima pásu při 2,1 eV na hmotnostním obsahu neodymu ve vzorcích	42
Obrázek 12: Závislost $(FR \propto hv)^{1/2}$ na energii záření pro odečet energie zakázaného pásu.	44
Obrázek 13: Odezva generovaného fotoproudu při osvitu čistého TiO ₂ a Nd/TiO ₂ materiálů zářením různé energie.....	46
Obrázek 14: Závislost fotoproudu na čase v rozmezí při 360 nm pro Nd/TiO ₂ fotokatalyzátory	46
Obrázek 15: Závislost generovaného fotoproudu na hmotnostním obsahu neodymu v TiO ₂	47
Obrázek 16: (a) Výtěžek vodíku TiO ₂ a Nd/TiO ₂ materiálů při fotokatalytickém rozkladu metanolu (b) graf závislosti výtěžku H ₂ na hmotnostním obsahu neodymu	50
Obrázek 17: Závislost výtěžku vodíku Nd/TiO ₂ fotokatalyzátorů na fotoproudu	51

Seznam tabulek

Tabulka 1: Kritické veličiny pro vybrané superkritické kapaliny	17
Tabulka 2: Přehled použitých chemikálií a tlakových lahví	31
Tabulka 4: Hodnota specifického povrchu Nd/TiO ₂ fotokatalyzátorů	37
Tabulka 5: Výsledky rentgenové difrakční analýzy	39
Tabulka 6: Hodnoty nepřímé energie zakázaného pásu pro Nd/TiO ₂ fotokatalyzátory	44
Tabulka 7: Výsledky XPS pro Nd/TiO ₂ fotokatalyzátory	47
Tabulka 8: Výtěžky vodíku pro Nd/TiO ₂ fotokatalyzátory po 4 hodinách reakce.....	50

Seznam zkratek a symbolů

BET	Brunauer-Emmett-Teller model izotermy
C	parametr charakterizující míru interakce mezi adsorbentem a adsorbátem
D	střední rozměr částic
d	vzdálenost krystalových rovin
DR	difuzní reflektance
E_B	vazebná energie
E_g	energie zakázaného pásu (eV)
E_K	kinetická energie
eV	elektronvolt ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)
$F(R_\infty)$	Kubelka-Munk funkce
HT	hydrotermální
h	Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
ITO	indium tin oxide
K	Scherrerova konstanta
m	řád difrakce
n	elektronový přechod z valenčního na vodivostní pás
n_a	statistická monovrstva
n_{ads}	aktuální adsorbované množství adsorbátu na povrchu adsorbentu
N_A	Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
p_{rel}	relativní tlak (p/p_0)
R_∞	absolutní reflektance materiálu o nekonečné tloušťce
RB	barvivo Remazol Black
RIR	referenční intenzivní poměr

Rh-B	fluoreskující barvivo Rhodamin B
S_{BET}	měrný specifický povrch
SHT	sol-hydrotermální
UV/vis	oblast ultrafialového a viditelného záření
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
W	výstupní práce analyzátoru
β	rozšíření difrakční linie
λ	vlnová délka (nm)
σ	povrch, který zaujímá jedna molekula adsorbátu
ν	frekvence záření (s^{-1})
θ	úhel dopadajících paprsků rentgenového záření (Braggův úhel)

ÚVOD

V rámci výzkumu na katedře fyzikální chemie byla v rámci mé diplomové práce zaměřena pozornost na Nd/TiO₂ fotokatalyzátory, které byly připraveny impregnací za využití Nd(NO₃)₃ prekurzoru. Tyto materiály byly připraveny jednak z důvodu využití komerčně dostupného TiO₂, tak se smyslem připravit Nd/TiO₂ materiály s odlišnou formou Nd částic přítomných na katalyzátoru než v případě Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů připravených v rámci spolupráce Katedry fyzikální chemie a Institutu enviromentálních technologií, VŠB-TUO, které byly připraveny sol-gel metodou s následnou extrakcí a sol-gel metodou s následnou kalcinací. Příprava Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů s odlišnou distribucí neodymových částic a defektů může přispět k analýze aktivních center Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů. Katalytické chování Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů bylo studováno při fotokatalytickém rozkladu metanolu.

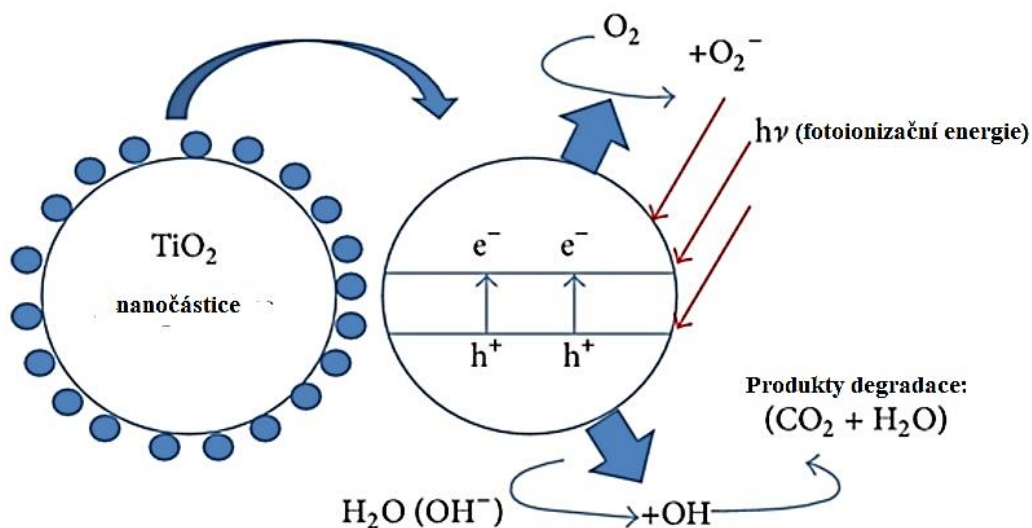
1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Oxid titaničitý, jeho aplikace a fotodegradační účinek

Titan patří mezi nejrozšířenější kovy v zemské kůře a jeho významnou a stabilní sloučeninou je oxid titaničitý, který je také používán jako polovodič. V přírodě se vyskytuje ve třech strukturně odlišných modifikacích: anatas (tetragonální), rutil (tetragonální) a brookit (rombický). Anatas a brookit jsou metastabilní polymorfy, protože jejich transformace na rutil je nevratná [1].

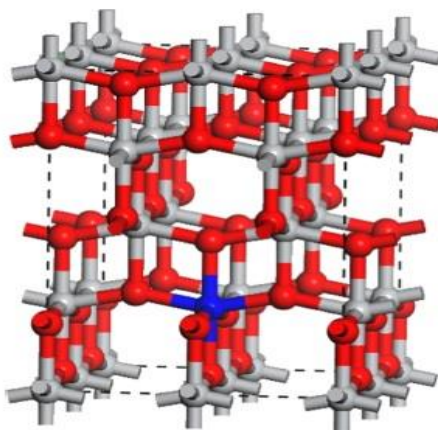
Primárně je oxid titaničitý využíván jako pigment do barviv, zubních past a polymerů za účelem dosáhnout bílého zbarvení díky jeho vysokému indexu lomu. Jeho druhou podstatnou oblastí ve využití je fotokatalýza. Fotokatalyzátory na bázi TiO_2 jsou atraktivní zejména z hlediska chemické stability, netoxicity, komerční dostupnosti a vynikající fotokatalytické aktivity [1, 2]. Anatasová forma vykazuje vzhledem k ostatním modifikacím obvykle vyšší fotoaktivitu. Polovodiče jsou charakterizovány šířkou zakázaného pásu (E_g), což je minimální energie záření potřebná k excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásma a pro anatasovou formu TiO_2 odpovídá 3,2 eV, pro rutil 3,02 a brookit 2,96 eV [3, 4].

Oxid titaničitý je fotoindukovaným oxidačním procesem schopen degradovat i odolné organické sloučeniny a rovněž má antibakteriální účinky. Za tímto účelem je používán ve formě prášku suspendovaném v roztoku, který je následně vystaven ultrafialovému (UV) záření. Jestliže je světelná energie rovna nebo převyšuje energii zakázaného pásu fotokatalyzátoru, ve struktuře TiO_2 dochází k excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu, kde po sobě elektron zanechá kladně nabitou díru, která může interagovat s hydroxylovými ionty nebo molekulami vody. Elektrony pak reagují s molekulami kyslíku za vzniku superoxidových radikálů působících jako silné oxidační činidlo. Tento proces odbourávání organických látek je označován jako heterogenní fotokatalytická oxidace a je znázorněn na obrázku 1 [5, 6].



Obrázek 1: Mechanismus fotokatalytické degradace organických sloučenin pomocí nanočástic na bázi TiO_2 [7]

Existují však jisté nevýhody TiO_2 materiálu, které omezují jeho praktickou aplikaci: 1) neabsorbuje viditelné světlo, 2) nízký kvantový výtěžek způsobený rychlou rekombinací párů elektron-díra 3) nízká separační účinnost fotonosičů. Fotony mohou být fotokatalyzátorem absorbovány pouze tehdy, pokud jsou jejich energie vyšší než hodnota zakázaného pásu polovodiče. K aktivaci tedy dochází výlučně působením UV záření ($\lambda \leq 390 \text{ nm}$). Sluneční světlo zahrnuje ultrafialové záření pouze z části 5 % a velká část sluneční energie tak nemůže být využita. V posledních letech bylo provedeno mnoho studií založených na myšlence úpravy TiO_2 materiálů tak, aby se rozšířil rozsah vlnových délek účinných při aktivaci fotokatalyzátorů do oblasti viditelného světla [8]. Jednou z možností, jak dosáhnout tohoto cíle, je dopování TiO_2 kovovými nebo nekovovými ionty, které se mohou nacházet buď v meziprostoru krystalické mřížky TiO_2 , na jeho povrchu ve formě agregátů nebo dojde k nahrazení Ti^{4+} v mřížce (viz obrázek 2). O tom, kde jsou kovové ionty v TiO_2 přítomny, rozhoduje způsob přípravy, homogenita těchto iontů a teploty, kterým byly vzorky vystaveny (s rostoucí teplotou dochází k větší difuzi vlivem vysoké tepelné energie atomů) [9].



Obrázek 2: Mřížka anatasové formy TiO_2 dopovaná atomem kovu (červená znázorňuje atomy kyslíku, šedá titan a modrá dopovaný atom) [10]

1.2 Neodymem modifikované TiO_2 materiály

Lanthanoidy patří do skupiny kovů vzácných zemin a patří mezi ně 15 prvků od lanthanu až po lutecium. Všechny prvky této skupiny jsou si chemicky velmi podobné a jejich separace a charakterizace je tedy obtížná. Mají obecnou elektronovou konfiguraci $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$, kde $n = 0$ pro La a $n = 14$ pro Lu. Ve sloučeninách se nejčastěji vyskytují v oxidačním stavu +3. Technicky využívané jsou především pro jejich magnetické, optické a katalytické vlastnosti [11].

V posledních letech bylo prokázáno, že TiO_2 dopovaný kovy vzácných zemin vykazuje lepší fotokatalytické vlastnosti a jeho absorpce je rozšířena do viditelné oblasti spektra [12]. Některé Lewisovy báze mohou s takto upravenými TiO_2 materiály tvořit komplexy, tím zlepšit povrchové adsorpční vlastnosti oxidu titaničitého a nepřímo tak zvýšit aktivitu tohoto fotokatalyzátoru. Také bylo zjištěno, že přítomnost těchto prvků zpomaluje proces rekombinace nábojových nosičů [12].

Neodym (konkrétně Nd^{3+}) je jedním z nejzajímavějších lanthanoidů díky svým elektronovým a optickým vlastnostem [12]. Dopování tímto kovem se provádí především kvůli značné velikosti Nd^{3+} , které zapříčiní lokalizovanou poruchu náboje, čímž dojde ke zvýšení fotokatalytické aktivity. Vyšší aktivita může být vysvětlena elektronovou povahou neodymu s částečně obsazenými atomovými d nebo f orbitaly [13]. Ve většině modifikovaných kalcinovaných prášků TiO_2 je anatasová forma stabilní do $500\text{ }^\circ\text{C}$. Transformace anatasu na rutilovou krystalickou fázi nastává nad touto teplotou a v dopovaných materiálech Nd^{3+} se posouvá ještě k vyšším hodnotám, což naznačuje

stabilizaci anatasové fáze. Tyto fázové přeměny se v přítomnosti prvků vzácných zemin vyskytují v teplotním rozmezí 500-1000 °C [14].

1.2.1 Možnosti příprav modifikovaných TiO₂ materiálů

Fotokatalytická aktivita modifikovaných TiO₂ materiálů je výrazně ovlivněna fyzikálními vlastnostmi, a to zejména krystalickou strukturou, velikostí specifického povrchu a hustotou povrchových hydroxylových skupin, proto je velmi důležité zohlednit velikost, tvar a distribuci částic syntetizovaného TiO₂. Nejlepší volbou pro praktické aplikace představují nanočástice TiO₂, a to pro jejich vysoký poměr povrchu k objemu, dobrý transport náboje a díky prostorové anizotropii přispívají k účinné separaci fotogenerovaných děr a elektronů. Tyto materiály mohou být syntetizovány různými způsoby přípravy a mezi nejčastěji užívané techniky patří sol-gel, hydrotermální, solvotermální, elektrochemické a precipitační metody [12, 14].

1.2.1.1 Sol-gel metoda

Metoda sol-gel je jednou z nejpoužívanějších technik pro přípravu nanokrystalických TiO₂ materiálů, a to kvůli nízkým nákladům a snadné přípravě při nízkých teplotách. Tato syntéza zahrnuje proces hydrolýzy a polykondenzace vazeb Ti-OH-Ti nebo Ti-O-Ti tvořících trojrozměrnou strukturu, která se po zahřátí mění ze solu na gel a po další tepelné úpravě na formu oxidu. Zdrojem prekurzorů titanu jsou nejčastěji alkoxidy nebo chlorid titaničitý a nejpoužívanější výchozí látky pro lanthanoidy jsou oxidy rozpustné v kyselině, dusičnany rozpustné ve vodě, acetáty nebo chloridy [15, 14]. Mezi faktory ovlivňující sol-gel proces patří: pH reakčního média, poměr voda/alkoxid a reakční teplota. Sraženiny vzniklé tímto procesem mají tendenci být amorfní, a proto je nutná tepelná úprava k odstranění organických molekul z produktů a vyvolání krystalizace [9].

Kalcinací lze řídit růst krystalů, který ovlivňuje polohu fázové transformace, tvar, velikost a plochu fotokatalyzátorů. V průběhu kalcinačního procesu dochází ke ztrátě chemicky vázané vody nebo CO₂, změně struktury v důsledku slinování, vytvoření aktivní fáze a stabilizaci mechanických vlastností. S rostoucími teplotami může kalcinace způsobit fázovou přeměnu na anatas, agregaci částic, ovlivnit plochu povrchu a morfologii TiO₂ [9, 16].

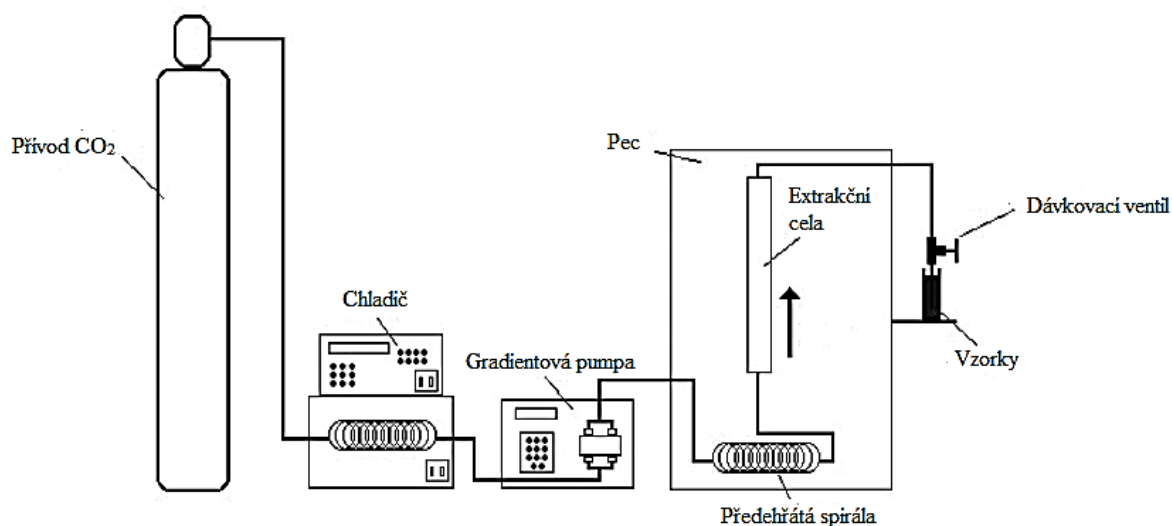
Superkritická extrakce (SFE) je separační proces, při kterém dochází k oddělení jedné složky (extrakčního činidla) z jiného materiálu (matrice) s využitím superkritických kapalin jako extrakčního rozpouštědla. Superkritická je jakákoliv látka při teplotě a tlaku

nad hodnotou jejího kritického bodu. Mezi nejpoužívanější nadkritické tekutiny patří CO₂ a voda. Kritické veličiny pro vybrané kapaliny jsou uvedeny v tabulce 1 [17].

Tabulka 1: Kritické veličiny pro vybrané superkritické kapaliny [17]

Tekutina	Kritická teplota (°C)	Kritický tlak (MPa)
oxid uhličitý	31,1	7,38
voda	374,2	22,004
metanol	239,5	8,09

SFE aparatura (obrázek 3) se skládá z čerpadla pro zvolenou nadkritickou tekutinu, tlakové komory obsahující vzorek, sběrné nádoby a ze zařízení, které udržuje konstantní tlak. Kapalina je čerpána do vyhřívané zóny a zde je zahřáta na nadkritické podmínky. Následně přechází do extrakční cely, kde ihned difunduje do pevné matrice a dochází tak k rozpuštění látky, která má být extrahována. Tento materiál je odváděn do separátoru při nižším tlaku a usazuje se. Kapalina pak může být ochlazena, komprimována a recyklována nebo vypuštěna do atmosféry [17].



Obrázek 3: Schématické znázornění SFE aparatury [17]

1.2.1.2 Solvotermální a hydrotermální syntéza

Solvotermální a hydrotermální (HT) syntézy patří mezi tzv. zelené chemické procesy kvůli podmínkám v uzavřeném systému hydrotermálních reaktorů. Využívány jsou hlavně pro růst monokrystalů, přípravu oxidů kovů a polovodičů ve formě prášků. Rozdíl mezi těmito metodami je v typu použitého rozpouštědla [14,18].

Hydrotermální syntéza probíhá v přítomnosti vodného rozpouštědla nad jeho kritickou teplotou v uzavřených nádobách a pod vysokým tlakem. Tato metoda je využívána k výrobě homogenních, krystalických a vysoce čistých TiO_2 materiálů dopovaných lanthanoidy s různými morfologiemi (nanočástice, nanotrubičky atd.). Alkoxidové prekurzory titanu a ve vodě rozpustné prekurzory kovů vzácných zemin jsou aktivovány kyselinami nebo zásadami, a to před tepelnou úpravou v autoklávu po několik dní. Vzniklé sraženiny by měly být před kalcinací promyty na neutrální pH, aby byly získány dobře definované nanočástice TiO_2 [14, 19]. Metody používané pro tvorbu jemných částic využívajících superkritickou vodu lze rozdělit do dvou kategorií:

Hydrotermální metoda ve vsádkovém reaktoru je technikou užívanou pro syntézu vysoce krystalických produktů a velkých monokrystalů vyžadujících dlouhou reakční dobu. Celý proces probíhá v autoklávu vyrobeném z vysoce odolných materiálů, jako jsou např. slitiny Ni-Cr. Částice TiO_2 získané tímto způsobem mají vysokou krystalinitu a velký specifický povrch [20].

Hydrotermální metoda v průtočném reaktoru využívá průtočný reakční systém s vodou a je příznivým procesem pro tvorbu nanočástic oxidů kovů, jelikož je dosahováno vysokých reakčních rychlostí (<1 min) za kontinuálních provozních podmínek. Vodné roztoky kovových solí jsou čerpány pomocí vysokotlakých čerpadel. Další pumpou je čerpána přehřátá destilovaná voda a následně se tyto dva toky mísí ve směšovači tak, aby roztoky solí dosahovaly požadované reakční teploty a tlaku. Hydrotermální reakce proběhne velmi rychle po smíchání částic oxidů kovů [20].

1.2.1.3 Precipitační metoda

Cílem precipitace je vysrážení pevné látky z kapalného roztoku. Vzniklý produkt je následně filtrován, proplachován, sušen, síťován na zrna o jednotné velikosti a poté kalcinován. Precipitační činidlo je do roztoku jiného činidla přidáváno definovanou rychlostí a v daném množství nebo dochází k postupnému přidávání obou činidel v definovaném poměru. V průběhu precipitace je třeba věnovat pozornost tomu, aby nedocházelo k nezávislému nebo po sobě jdoucímu srážení. Kromě toho by mělo být nastaveno a udržováno konstantní pH, kterého je dosaženo nepřetržitým mícháním výchozího roztoku. Velikost částic, krystalinita, složení a jiné vlastnosti získaného katalyzátoru jsou také závislé

např. na morfologii a texturních vlastnostech aniontu, homogenitě precipitačního činidla, teplotě, fázi, čistotě a složení směsi [16, 21].

1.2.1.4 Impregnační metoda

Impregnace zahrnuje tři kroky: 1) smíchání nosiče s impregnačním roztokem po určitou dobu, která má vliv na homogenitu finálního materiálu 2) sušení nosiče, které je důležité k odstranění napuštěné kapaliny a 3) aktivace katalyzátoru kalcinací, redukcí nebo jinou vhodnou úpravou. Během impregnace je na povrchu nosiče homogenně rozptýlen příslušný prekurzor (nejčastěji soli aktivní komponenty s nestabilními anionty), který je následně rozložen kalcinací na jeho aktivní složky, které se ukotví na povrchu nosiče ve formě kationtu. Zbylá část je z pevného materiálu odpařena např. ve formě CO_2 a NO_2 [16, 21]. V literatuře není impregnační způsob přípravy modifikovaných Nd/TiO₂ materiálů uváděn, i přestože v oblasti heterogenní katalýzy je velmi často využíván. V rámci mé diplomové práce bude impregnační postup přípravy Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů detailněji popsán v experimentální části.

1.3 Charakterizační techniky využívané k popisu vlastností Nd/TiO₂ materiálů

Úspěšnost přípravy Nd/TiO₂ materiálů lze potvrdit studiem jejich strukturních, elektronových a optických vlastností prostřednictvím vybraných charakterizačních metod. Mezi v literatuře často využívané techniky pro charakterizaci Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů patří rentgenová difrakční analýza, rentgenová fluorescenční analýza, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, Ramanova spektroskopie, difuzně-reflexní UV/vis spektroskopie, fyzikální adsorpce dusíku a photocurrent. Techniky použité pro charakterizaci Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů v rámci diplomové práce jsou popsány níže. Výběr technik zohledňuje charakterizační techniky využití při studiu fotokatalytické aktivity Nd/TiO₂ materiálů (kapitola 1.4).

1.3.1 Rentgenová difrakční analýza

Technika rentgenové práškové difrakce (XRD) je nedestruktivní metodou pro identifikaci a kvantifikaci různých typů krystalických materiálů. Často bývá využívána pro stanovení koncentrace a/nebo k analýze absolutního množství složek směsi, přičemž má každá složka stejné nebo podobné chemické složení, ale jejich krystalická struktura je odlišná. Nanomateriály jsou charakteristické svou velikostí mikrostruktury, což jim dává jedinečné mechanické, optické a elektronické vlastnosti. Oxid titaničitý se nejčastěji vyskytuje ve směsi anatasu a rutilu, a proto je kvantitativní analýza velmi důležitá [22, 23].

Krystalické látky mají danou symetrii uspořádání uvnitř krystalu. Reálné krystaly mají ve své struktuře řadu defektů, zatímco ideální krystal je uvnitř krystalové struktury uspořádán trojrozměrně periodicky a to znamená, že se opakuje určitý atomový motiv. Jestliže přes krystalovou strukturu přeložíme prostorovou mřížku, tak v ní vymežíme rovnoběžnostěny (elementární buňky), které jsou shodné jak v rozměrech, tak i v jejich orientaci v prostoru. Stanovení krystalické struktury ideálního krystalu znamená určení souřadnic a parametrů teplotního pohybu všech atomů v asymetrické části elementární buňky. V krystalu mohou být vytvářeny pozice všech atomů příslušnými operacemi symetrie dané prostorové grupy. Dalšími důležitými parametry vyřešené krystalové struktury jsou rozměry elementární buňky (mřížkové parametry a , b , c) a prostorová grupa symetrie [24].

XRD přístrojová technika zahrnuje čtyři hlavní části, a to zdroj rentgenového záření, vzorek, přijímací optiku a rentgenový detektor. Při analýze jsou do držáku připevněny vzorky jemného prášku za předpokladu, že se skládá z náhodně orientovaných krystalitů. Kvůli interakci fotonů rentgenového záření s elektrony v atomech vyšetřovaného krystalického materiálu s periodicky uspořádanými atomy dochází k pružnému rozptylu RTG záření a jeho následné interferenci se zářením odraženým od jednotlivých rovnoběžných krystalových rovin ve zkoumaném vzorku. V důsledku tohoto jevu vznikají difrakční maxima (difrakční linie), jejichž intenzita, poloha a tvar závisí na typu atomů a jejich pravidelnosti uspořádání v 3D prostoru. K interferenci jednotlivých paprsků a ke vzniku difrakčních linií dochází za podmínek, které vystihuje Braggův zákon:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = m \cdot \lambda$$

, kde λ je vlnová délka rentgenového záření, m je řád difrakce, úhel mezi rovinou vzorku a zdrojem záření je označován jako Braggův úhel θ a d je vzdálenost krystalových rovin. Jestliže dráhový rozdíl difraktovaných paprsků mezi dvěma sousedními krystalovými rovinami odpovídá celistvému násobku vlnové délky, dochází k interferenci. Každá difrakční linie potom odpovídá soustavě rovin v krystalu, které jsou rovnoběžné a značeny prostřednictvím tzv. Millerových indexů (h , k , l) [23, 25].

Střední velikost nanočástic (D) TiO_2 lze vypočítat prostřednictvím Scherrerova difrakčního vztahu:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

, kde K je geometrická konstanta a β značí difrakční úhel odpovídající polovině výšky difrakčního píku [26].

1.3.2 Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) je citlivou a nedestruktivní technikou vhodnou pro rychlou detekci prvků přítomných ve vzorku s vysokou přesností. Metoda je založena na interakci rentgenového záření s atomy zkoumaného materiálu. Fotony o vysoké energii svým fotoelektrickým účinkem vyrazí elektrony z vnitřních obalových slupek ($K, L, M \dots$) atomů, přičemž po sobě zanechávají volná místa, která jsou okamžitě nahrazena elektrony z vyšších energetických hladin. Tento jev způsobí emisi charakteristického fluorescenčního záření [25, 27].

XRF technika umožňuje kvalitativní i kvantitativní analýzu téměř všech prvků v neznámém vzorku. Množství emitovaných fotonů fluorescenčního záření, které tvoří výslednou intenzitu spektrálních linií, je přímo úměrné množství jader daného druhu, tudíž je mírou koncentrace zkoumaného prvku. Měření spekter je prováděno prostřednictvím dvou typů fluorescenčních spektrometrů, a to vlnově-disperzního nebo energiově-disperzního. V případě vlnově-disperzních spektrometrů dochází k separaci rentgenového záření na krystalu na základě rozdílných vlnových délek, přičemž fotony jsou sčítány Geiger-Müllerovým, proporcionálním nebo scintilačním detektorem, zatímco v druhém případě jsou zaznamenávány různé energie fotonů, k jejichž sčítání je používán polovodičový detektor. Kvantitativní XRF analýza vyžaduje dokonale homogenní vzorek [27].

1.3.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) je nedestruktivní technikou využívanou k charakterizaci elektronové struktury a chemického složení povrchů pevných látek, tenkých vrstev a mezifází. Podstatou metody je fotoelektrický jev, který vysvětlil Einstein na základě Planckovy kvantové teorie. XPS je založena na energetické bilanci fotoemise, která je dána vztahem:

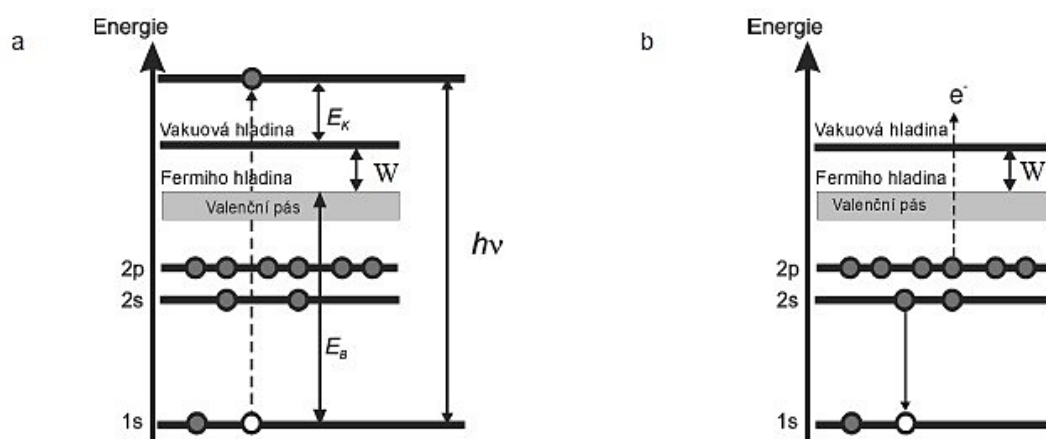
$$h \cdot \nu = E_B + E_K + W$$

, kde $h\nu$ značí energii fotonu, E_B je vazebná energie elektronu v analyzovaném vzorku, E_K je kinetická energie fotoemitovaného elektronu a W představuje výstupní práci elektronu. Hodnoty vazebné energie elektronů vnitřních orbitalů závisí na lokálním náboji chemickém okolí vyzářených atomů, čímž lze ve spektrech rozlišit různé chemické stavy

atomů nebo identifikovat funkční skupiny vyskytující se v povrchové vrstvě zkoumané látky [28, 29].

Během měření je zkoumaný vzorek ozařován měkkým rentgenovým zářením. Nejčastěji je používána linie $AlK\alpha$ s takovou energií fotonů, jejichž průniková hloubka do pevných látek je několik μm , a která postačuje nejen k ionizaci valenčních elektronů, ale také k fotoemisi vnitřních elektronů ve studovaném materiálu. Energie emitovaných fotoelektronů je analyzována elektronovým spektrometrem a změřené spektrum je prezentováno jako závislost intenzity na energii elektronů. Vnitřní elektronové orbitály jsou částečně ovlivněny vznikem chemické vazby a dochází k tzv. chemickým posunům, jejichž stanovení patří mezi nejdůležitější aspekty XPS [29, 30].

Fotoemisi elektronů z vnitřní obsazené hladiny vznikne ion v excitovaném stavu, který deexcituje Augerovým procesem založeném na nezářivém přenosu deexcitační energie na jiný elektron nebo emisí fotonu (deexcitace fluorescencí), jak je znázorněno na obrázku 4. K popisu Augerových přechodů je používána jiná nomenklatura než u fotoemise a přechod $1s2s2p$ je v literatuře označován jako přechod KL_1L_{23} . Pravděpodobnost Augerovy deexcitace je u lehkých prvků s atomovým číslem menším než 20 vyšší než deexcitace vyzářením fotonu [29].



Obrázek 4: Schéma a) fotoemise elektronu z kovu a b) deexcitace elektronu Augerovým procesem, W je výstupní práce vzorku [29]

Fotoemise z pevných materiálů bývá často spojená s excitací dalších elektronů a řídí se výběrovými pravidly pro monopólový přechod. Hodnota vazebné energie je u pevných látek obvykle srovnávána s referenční Fermiho hladinou. U polovodičů a izolátorů je situace komplikována skutečností, že Fermiho hladina nekoresponduje

s nejvyšší obsazenou hladinou jako u kovů. Navíc u špatně vodivých materiálů dochází k vytvoření statického povrchového náboje, který posouvá E_B k vyšším hodnotám [29].

1.3.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je založena na neelastickém rozptylu dopadajícího světla, který vzniká při interakci monochromatického záření s molekulami zkoumaného materiálu za současné změny jejich vibračních a rotačních stavů. Tato metoda slouží ke kvalitativní analýze (měření frekvence rozptýleného záření) a určení relativního zastoupení fází přítomných ve vzorku [31, 32].

Jakmile monochromatické záření interaguje s molekulami vzorku, dojde k jeho rozptylu do všech stran, přičemž převážná část tohoto rozptýleného záření má frekvenci, která odpovídá frekvenci dopadajícího záření (Rayleighův rozptyl). Ramanův nepružný rozptyl nastává, pokud je frekvence dopadajícího a rozptýleného světla odlišná. Existují dva typy Ramanova rozptylu, intenzivnější Stokesův rozptyl, kdy má rozptýlené záření nižší frekvenci (energii) než dopadající záření, a anti-Stokesův rozptyl o frekvencích vyšších než dopadající záření. V Ramanových spektrech jsou aktivní pouze ty vibrace, při kterých se mění polarizovatelnost vazby, tj. schopnost měnit rozložení náboje vlivem elektrického pole a vytvářet indukovaný dipól. Vzhledem k tomu, že energetické hladiny jsou pro každou molekulu charakteristické a frekvence rozptýleného záření je založena na struktuře chemických vazeb, je Ramanovo spektrum vysoce specifické. Rozdíl hodnot frekvence primárního a rozptýleného záření je označován jako Ramanův posun. Jsou-li posuny vyjádřeny ve vlnočtech, nachází se obvykle v rozmezí $50\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ [31, 32, 33].

Při Ramanově spektroskopii je měřeno rozptýlené, nikoli absorbované záření. Neplatí zde tedy Lambert-Beerův zákon. Ramanovu spektroskopii lze proto použít ke kvantitativní analýze jen za použití tzv. vnitřních standardů, případně k semikvantitativní analýze fázového složení pevných látek. V případě TiO_2 tak díky dostatečně rozlišitelným pásům anatasové, rutilové a brookitové modifikace lze zastoupení jednotlivých pásů pomocí Ramanovy spektroskopie stanovit. Například, pro zjištění poměru anatasové a rutilové fáze ve vzorcích TiO_2 se stanoví závislost poměru integrované intenzity pásu rutilu při 445 cm^{-1} a anatasu při 395 cm^{-1} na hmotnostním poměru anatasu a rutilu. Po vynesení této závislosti je získán lineární vztah a z rovnice přímky je možné vypočítat hmotností zastoupení anatasové a rutilové formy [34].

1.3.5 Difusně reflexní UV/vis spektroskopie

Difusně reflexní (DR) spektroskopie je jednou z nejpoužívanějších technik sloužící k popisu elektronových přechodů mezi jednotlivými orbitály polovodičového materiálu. Excitace elektronů z valenčního do vodivostního pásu je provázána zvýšením absorpce při dané vlnové délce. Pro měření hodnoty energie zakázaného pásu je využívána Kubelka-Munk rovnice ve tvaru:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}}$$

, kde $F(R_{\infty})$ je Kubelka-Munk funkce, přičemž R_{∞} je absolutní reflektance získaná z poměru $R_{\text{vzorek}}/R_{\text{standard}}$ [35, 36]. Tento model platí za předpokladu, že velikost částic je srovnatelná nebo menší než vlnová délka dopadajícího světla a v případě, kde další zvyšování tloušťky vzorku nemá vliv na hodnotu reflektance. Hodnota E_g polovodičů se může lišit v závislosti na použité metodě extrapolace. Nejčastěji je pro její určení využívána lineární část DR spektra, která je extrapolována na osu vlnových délek. Pro přesné určení hodnoty energie zakázaného pásu lze danou funkci přepočítat podle vztahu:

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu) \approx (h \cdot \nu - E_g)^n$$

, kde α je absorpční koeficient (je možné předpokládat, že hodnota absorpčního koeficientu α je rovna hodnotě Kubelka Munk funkce) $F(R_{\infty})$, $n = \frac{1}{2}$ pro nepřímé elektronové přechody (závislost $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2}$ na energii) a $n = 2$ pro přímé přechody přes zakázaný pás (závislost $(F(R_{\infty})h\nu)^2$ na energii), h je Planckova konstanta a ν odpovídá frekvenci záření [35].

1.3.6 Fyzikální adsorpce dusíku

Fyzikální adsorpce dusíku je studována při teplotě 77 K (bod varu N_2) a je jednou z nejpoužívanějších metod sloužících k popisu porézní textury a stanovení specifického povrchu materiálů. Rozhodujícím krokem je určení adsorpční izotermy, tzn. závislost naadsorbovaného množství N_2 proti jeho relativnímu tlaku. Dle IUPAC klasifikace existuje šest typů izoterem, ale pouze čtyři jsou obvykle vhodné pro charakterizaci katalyzátorů [37].

Brunauer-Emmett-Teller teorie je založená na zjednodušeném modelu vícevrstvé adsorpce. Předpokládá náhodnou adsorpci molekul nezávisle na obsazení sousedních míst a žádné interakce mezi adsorbovanými molekulami, a proto všechny vrstvy nad první mají vlastnosti podobné kapalině. K výpočtu specifického povrchu je nutná znalost statistické

monovrstvy n_a , která představuje množství plynných molekul potřebných k pokrytí adsorbentu právě jedinou vrstvou adsorbátu a lze určit na základě BET rovnice:

$$n_{ads} = n_a \cdot \frac{C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0}\right]}$$

, kde n_{ads} představuje množství adsorbované látky na povrchu pevné látky, $\frac{p}{p_0}$ je relativní tlak a parametr C představuje míru interakce mezi adsorbentem a adsorbátem. Jeho hodnoty se pro dusík při 77 K obvykle pohybují v rozmezí hodnot 80-150. Tato rovnice platí pouze pro materiály, které neobsahují mikropóry a pouze v oblasti relativních tlaků od 0,05 do $\pm 0,3$, kdy ještě nedochází k objemovému zaplňování mikropórů [38, 39].

Na základě znalosti hodnoty n_a , Avogadrovy konstanty (N_A) a velikosti plochy jedné molekuly adsorbátu σ (pro N_2 je standardně využívána hodnota $0,162 \text{ nm}^2$) lze vypočítat specifickou plochu povrchu dle vztahu:

$$S_{BET} = N_A \cdot \sigma \cdot n_a$$

Tato rovnice však platí pouze pro adsorbenty neobsahující mikropóry, protože při velmi nízkých relativních tlacích by docházelo k jejich samovolnému objemovému zaplňování kapalným adsorbátem. Rovněž struktura monovrstvy není na všech místech povrchu stejná [38, 39].

1.3.7 Photocurrent-fotoproudá spektroskopie

Fotoproudá spektroskopie (Photocurrent) je efektivní, nedestruktivní, in situ technika, která je využívána pro zkoumání polovodičových vlastností anodických tenkých vrstev na různých typech kovů [40].

Většina spektroskopických technik je zaležena na měření změn intenzity záření, které vznikají při absorpci světla složkami elektrolytu nebo samotnou elektrodou. Absorpce záření v pevných látkách však může vést k vytvoření elektronových excitovaných stavů, které jsou delokalizovány jako volné páry elektronů a děr, čímž lze vytvořit fotoproudový nebo fotovoltaiický efekt. Takové systémy mohou být charakterizovány měřením elektrické odezvy na světelný podnět, a to je základem fotoproudové spektroskopie [40].

V kovech dochází k rychlé rekombinaci párů elektronů a děr vzniklých absorpcí fotonu, tudíž jejich kvantová účinnost je malá. Elektron se může vrátit zpět do roztoku

nebo znovu vstoupit do kovu. V polovodičových materiálech je rekombinace párů mnohem pomalejší kvůli jejich širí zakázaného pásu. V zásadě mohou reagovat buď elektrony vodivostního pásu nebo díry valenčního pásu se složkami roztoku, ale nejdůležitější roli pro polovodiče hrají nosiče náboje [40].

1.4 Využití Nd/TiO₂ materiálů ve vybraných fotochemických reakcích a jejich charakterizace

1.4.1 Fotokatalytický rozklad fenolu a toluenu

Parnicka a kol. [12] studovali fotokatalytickou aktivitu neodymem modifikovaných TiO₂ materiálů ve dvou reakcích, a to 1) při degradaci fenolu v křemenném reaktoru při působení UV/vis ($\lambda > 350$ nm) a viditelného ($\lambda > 420$ nm) záření za použití 1000 W xenonové lampy a 2) při rozkladu plynného toluenu v reaktoru z nerezové oceli, kde bylo jako zdroj záření použito LED světlo ($\lambda_{\max} = 415$ nm). Rovněž byly zkoumány vlastnosti takto připravených materiálů prostřednictvím rentgenové difrakce, měřením specifického povrchu, rentgenové fotoelektronové spektroskopie a difuzně reflexní spektroskopie. Tyto fotokatalyzátory byly připraveny hydrotermální a sol-hydrotermální (SHT) metodou (kombinace sol-gel a hydrotermální úpravy) a testovány jako čistý TiO₂ a 0,25% Nd/TiO₂. Bylo zjištěno, že oba neodymem modifikované vzorky mohou účinně degradovat fenol a toluen v oblasti viditelného světla. Nejvyšší aktivita byla pozorována u 0,25% Nd/TiO₂ připraveného HT metodou. Modifikované TiO₂ materiály vykazovaly vzhledem k nedopovanému mnohem vyšší aktivitu, a to zejména kvůli zvětšení specifického povrchu katalyzátoru, snížení velikosti krystalitů anatasu a zpomalení rekombinace nosičů náboje. Mírné snížení fotokatalytické aktivity Nd/TiO₂ bylo pravděpodobně způsobeno přítomností Nd³⁺ na povrchu nanočástic oxidu titaničitého, které snižovaly excitaci při UV záření (UV světlo nemá dostatečnou energii fotonů a nemohou tak proniknout hlouběji do povrchu materiálu). Celková fotokatalytická aktivita byla silně ovlivněna povrchovými hydroxylovými skupinami, které vytvářejí reaktivní formy kyslíku. Vzorky připraveny SHT metodou obsahovaly na povrchu tři krát méně OH skupin než prášky syntetizované HT procesem, tudíž vykazovaly nižší fotokatalytickou aktivitu při UV/vis a viditelném světle [12].

Vztah mezi povrchovými vlastnostmi a fotoaktivitou byl zkoumán prostřednictvím rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Ve všech Nd/TiO₂ vzorcích připravených SHT i HT metodou byla prokázána přítomnost titanu, kyslíku, uhlíku a neodymu.

Hmotnostní obsah neodymu (hm.%) byl v souladu s množstvím Nd dopovaného do TiO₂ připraveného SHT metodou, u vzorků syntetizovaných HT procesem byl obsah neodymu mírně nižší [12].

XRD metodou byly popsány difrakční linie při $2\theta \approx 25,4; 37,9; 48,1; 54,1; 55,1$ a $62,9^\circ$ charakteristické pro anatasovou fázi. K přeměně na rutil nedošlo ani po tepelné úpravě při 450°C . V XRD difraktogramech chyběly difrakční linie typické pro Nd₂O₃, což bylo zdůvodněno 1) příliš nízkým obsahem Nd³⁺, 2) přítomností Nd³⁺ jako amorfni fáze 3) adsorpcí neodymových iontů na povrchu TiO₂ nebo ve formě kationtů vmezeřených do krystalové struktury TiO₂. Za použití Scherrerovy rovnice byla stanovena průměrná velikost krystalů anatasu. Čisté TiO₂ materiály připravené oběma způsoby měly větší velikost krystalitů vůči modifikovaným Nd/TiO₂, jelikož přítomnost Nd³⁺ pravděpodobně způsobila inhibici jejich růstu [12].

Pro studium optických vlastností připravených fotokatalyzátorů byly vyšetřovány DR-UV/vis spektra v rozmezí $\lambda=200-850$ nm. Optická absorpce v oblasti UV záření při vlnových délkách nižších než 400 nm byla přisuzována především TiO₂ a přenosu náboje spojeného s excitací elektronů do vodivostního pásma. Modifikované TiO₂ materiály vykazovaly posun absorpčního maxima směrem do viditelné oblasti světla. Dále spektra obsahovala charakteristické absorpční pásy pro neodym při 520, 585, 745 a 805 nm [12].

1.4.2 Fotokatalytická degradace barviva Remazol Black B

Hewer a spol. [41] zkoumali Nd/TiO₂ materiály syntetizované sol-gel a precipitační metodou. Fotokatalytické aktivity těchto katalyzátorů byly zkoumány při degradaci barviva Remazol Black B (RB) pod působením UV záření, jehož zdrojem byla 125 W rtuťová lampa a reakce byla realizována ve vsádkovém reaktoru. Takto připravené materiály byly rovněž charakterizovány termickou analýzou, rentgenovou difrakcí a BET specifickým povrchem. Bylo zjištěno, že dopování neodymem mělo výrazný vliv na teplotu fázového přechodu a na povrchové vlastnosti matrice TiO₂. Čistý TiO₂ syntetizovaný srážením vykazoval exotermický efekt související s přechodem z amorfni na anatasovou fázi při 510°C , zatímco u Nd-dopovaného TiO₂ byl tento přechod zaznamenán při 527°C . Podobný účinek byl pozorován u vzorků připravených metodou sol-gel. Nd/TiO₂ materiály lépe degradovaly barvivo ve srovnání s nemodifikovaným TiO₂, nezávisle na způsobu syntézy. U TiO₂ materiálu dopovaného 0,5 hm% neodymovými ionty, který byl připraven sol-gel procesem, bylo odbarvování RB zvýšeno o 16 % [41].

V rentgenových difraktogramech TiO_2 bylo možné identifikovat difrakční linie jak při $2\theta \approx 25,3^\circ$ a 48° pro krystalickou anatasovou formu (101), tak při $2\theta \approx 27,9^\circ$ a $55,1^\circ$ byla charakterizována rutilová fáze (110). V nedopovaném TiO_2 převažoval rutil (74 hm. %), zatímco v modifikovaných Nd/TiO_2 materiálech převládala anatasová modifikace (64 hm%). Byly také zaznamenány rozdíly v krystalických fázích v závislosti na typu syntézy. V modifikovaných TiO_2 materiálech připravených precipitací převažoval anatas, avšak u katalyzátorů syntetizovaných sol-gel procesem vznikala směs anatasové a rutilové fáze. Potlačení fázové přeměny anatasu na rutil bylo pravděpodobně způsobeno tvorbou a interakcí vazeb Nd-O-Ti [41].

BET specifický povrch katalyzátorů získaných oběma metodami vzrostl v přítomnosti neodymových iontů. Materiály připravené precipitací (čistý i neodymem modifikovaný TiO_2) vykazovaly větší plochu povrchu oproti vzorkům syntetizovaných procesem sol-gel. Homogenita a rozptýlení Nd^{3+} vzhledem ke krystalové mřížce TiO_2 , strukturální i fotokatalytické vlastnosti Nd/TiO_2 jsou také závislé na způsobu přípravy [41].

1.4.3 Fotokatalytický rozklad barviva Rhodamin B

Fotokatalytická aktivita neodymem modifikovaných TiO_2 materiálů připravených sol-gel metodou ve srovnání s komerčním produktem P25 byla zkoumána Nassoko a kol. [42] během degradace Rhodaminu B (Rh-B) ve viditelné oblasti světla ($\lambda=420$ nm), kde byla jako zdroj záření použita xenonová lampa o výkonu 350 W. Vzorek o hmotnosti 0,1 g byl rozpuštěn ve 100 ml roztoku Rh-B o koncentraci 10 μM . Pokusy byly prováděny ve vlastně konstruovaném reaktoru se skleněnými dvojitými stěnami. Připravené vzorky byly také charakterizovány XRD, XPS, Ramanovou spektroskopií, DR-UV/vis spektroskopií a měřením BET specifického povrchu. Autoři dospěli k závěru, že všechny připravené vzorky dokázaly degradovat Rh-B při viditelném záření včetně čistého TiO_2 i P25 a se zvyšujícím se množstvím dopovaného neodymu vzrostla také fotokatalytická aktivita materiálu. Pokud však množství Nd v TiO_2 bylo příliš vysoké (poměr Ti:Nd $\geq 6:1$), aktivita byla dokonce nižší než u nedopovaného TiO_2 a P25 [42].

Při XRD analýze bylo zjištěno, že připravené vzorky obsahují fázi anatasu a brookitu. Difrakční linie vykazovaly nepatrný posun k menším úhlům po začlenění neodymu do TiO_2 . I přes významný rozdíl v iontovém poloměru Nd^{3+} ($\pm 0,11$ nm) [42] a Ti^{4+} ($\pm 0,064$ nm) [42] autoři publikovali, že při vyšší teplotě kalcinace Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů může část Nd^{3+} vstoupit do mřížky TiO_2 nebo se nachází v jejím meziprostoru [42]. Kdyby

nebyla provedena tepelná úprava (kalcinace) za vysoké teploty, pak Nd^{3+} nemohou vstoupit do krystalové struktury TiO_2 . V průběhu hydrolyzy a peptizace TiCl_4 by ionty neodymu a kyslíku mohly na povrchu TiO_2 vytvářet chemické vazby a Nd^{3+} by existovaly převážně v komplexu Nd-O-Ti v Nd/TiO_2 materiálu. To znamená, že přeměna z amorfni na krystalickou fázi obvykle vyžaduje vysokou teplotu, a to alespoň 400 °C. Tím, že Nd^{3+} mohou vstoupit do mřížky TiO_2 , dle autorů podstatně zvyšuje jeho fotokatalytickou aktivitu ve viditelné oblasti světla. Za účelem detailnějšího prozkoumání mechanismu fotokatalytické degradace organických znečišťujících látek byla použita fotoluminiscenční spektroskopie. Bylo prokázáno, že hydroxylové radikály (vzniklé excitací elektronů) produkované Nd/TiO_2 za působení viditelného světla jsou jednou z reaktivních forem zodpovědných za rozklad Rh-B [42].

Metoda XPS byla použita pro studium chemických prvků a vazeb přítomných na povrchu připravených Nd/TiO_2 materiálů. Z XPS spektra pro čistý TiO_2 a neodymem modifikovaný TiO_2 (Ti:Nd = 11:1) byl patrný posun vazebné energie 0,49 eV pro Ti $2p_{3/2}$ a 0,65 eV pro Ti $2p_{1/2}$, což naznačuje přítomnost Ti^{4+} i Ti^{3+} . Ve spektru se rovněž vyskytovaly píky s vazebnou energií odpovídající 460,05; 458,86 a 458,27 eV, které potvrdily přítomnost Ti^{4+} , vazby Nd-O-Ti a Ti^{3+} . Tímto bylo ověřeno, že neodym vstoupil do mřížky TiO_2 . Další píky při 529,36 a 531,08 eV byly přiřazeny vazbám Ti-O v TiO_2 a hydroxylovým skupinám na jeho povrchu. Bylo zjištěno, že na povrchu připraveného fotokatalyzátoru existovaly 3 typy kyslíku včetně Ti-O vazby v TiO_2 , Nd-O a hydroxylové skupiny [42].

Ramanova spektra čistého a modifikovaného Nd/TiO_2 prokázala přítomnost anatasové fáze, která měla nejsilnější píky při 145, 398, 515 a 638 cm^{-1} , přičemž nejintenzivnější pás při 145 cm^{-1} byl připisován vnějším vibracím anatasové struktury. Dále bylo zjištěno, že po úpravě TiO_2 materiálu neodymem došlo k posunu k vyšším vlnovým délkám, což autoři uvádí jako důkaz toho, že Nd mohl vstoupit do krystalové mřížky nebo meziprostoru TiO_2 . Další tři slabší píky byly pozorovány při 240; 317 a 360 cm^{-1} a byly přiřazeny brookitové fázi. Absence charakteristických vibrací Nd nebo Nd_2O_3 ve spektrech naznačuje, že nedocházelo k žádné segregaci Nd_2O_3 na TiO_2 . DR-UV/vis spektroskopii bylo zjištěno, že začlenění Nd do mřížky TiO_2 mohlo snížit šířku zakázaného pásu a hodnota E_g pro nedopovaný oxid titaničitý byla stanovena na 3,11 eV, pro Nd/TiO_2 (v poměru Ti:Nd = 23:1) se $E_g = 2,57$ eV a 2,33 eV (Ti:Nd = 11:1) [42].

Texturní povrchové vlastnosti Nd/TiO₂ materiálu byly odvozeny na základě fyzikální adsorpce dusíku. Prostřednictvím teorie BET byla určena adsorpční izoterma na typ IV vykazující hysterezi, která je typická pro mezoporézní materiály. Modifikovaný TiO₂ měl dokonce nižší specifický povrch a užší distribuci pórů než čistý TiO₂, což mohlo být zapříčiněno mírným nárůstem velikosti krystalů [42].

1.4.4 Fotokatalytický rozklad metanolu

Huang a kol. [43] se zabývali vlivem Nd³⁺ na fotokatalytickou aktivitu TiO₂ při reakci s metanolem za vzniku vodíku. Katalyzátory byly připraveny sol-gel metodou a charakterizovány XRD, DR-UV/vis a fyzikální adsorpcí N₂. 0,5 g nedopovaného i Nd³⁺ modifikovaného TiO₂ bylo rozpuštěno ve 200 ml vodného roztoku metanolu. Fotokatalyzátory byly ozařovány 300 W xenonovou lampou a množství vzniklého H₂ bylo analyzováno plynovým chromatografem. Studována byla také korelace fotokatalytické aktivity s fázovým složením, specifickým povrchem a absorpcí záření v UV oblasti. Bylo zjištěno, že dopování Nd³⁺ potlačovalo růst částic, způsobovalo zvětšení plochy specifického povrchu, zlepšení disperze částic a potlačení přeměny anatasu na rutil, a proto byla zvýšena fotokatalytická aktivita materiálu TiO₂ pro produkci H₂. V tomto experimentu optimální množství dopovaného Nd³⁺ odpovídalo 0,1 %, u kterého byla fotokatalytická aktivita 3,5 krát vyšší než u čistého TiO₂. Také bylo zjištěno, že rychlost vzniku vodíku postupně klesala se zvyšováním kalcinační teploty. Vzorek kalcinovaný při teplotě 600 °C byl nejaktivnější, ale při 800 °C již obsahoval jen čistou rutilovou fázi, tudíž docházelo jen k zanedbatelné produkci H₂ [43].

XRD difraktogramy ukázaly, že Nd³⁺ mohou vstoupit do mřížky TiO₂ nebo se homogenně rozptýlit na povrchu TiO₂ ve formě Nd₂O₃. Všechny vzorky kalcinované při 550 °C byly čisté anatasové fáze. Ve srovnání s čistým TiO₂ jsou difrakční linie vzorků s Nd³⁺ široké a se zvyšujícím se množstvím dopovaného iontu se stále rozšiřují, což naznačuje, že Nd³⁺ mají negativní účinek na růst anatasových částic [43].

UV/vis spektrum čistého TiO₂ prokázalo, že se intenzita absorpce světla v UV oblasti snížila s rostoucí kalcinační teplotou, a to v důsledku růstu částic TiO₂. Vzorky kalcinované při 700 °C a 800 °C vykazovaly posun λ_{\max} k delším vlnovým délkám, protože rutilová fáze byla ve vzorcích obsažena od 89 do 100 %. Pro 0,2% Nd³⁺/TiO₂ kalcinovaného při 700 °C nedošlo k žádnému posunu absorpční hrany spektra, pravděpodobně kvůli inhibici růstu Nd³⁺ částic a fázové přeměně [43].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a tlakové lahve

V tabulce 2 jsou uvedeny chemikálie potřebné pro syntézu Nd/TiO₂ materiálů a tlakové lahve využívané při fotokatalytickém rozkladu metanolu.

Tabulka 2: Přehled použitých chemikálií a tlakových lahví

Název chemikálie/tlakové lahve	Vzorec	Čistota	Výrobce
Hexahydrát dusičnanu neodymitého	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,9 %	Sigma-Aldrich
P25	TiO ₂	99,5 %	Sigma-Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	p.a.	Penta s.r.o.
Argon	Ar	5.0	Linde gas

2.2 Příprava Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů

2.2.1 Impregnace s následnou kalcinací

K přípravě Nd/TiO₂ materiálů (koncentrační řada: 0,2; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 3,5 a 5 hm.% Nd) impregnační metodou byly použity tyto chemikálie: Nd(NO₃)₃·6H₂O (99,9 %, Sigma-Aldrich), komerční produkt TiO₂ P25 (99,5 %, Sigma-Aldrich) a redestilovaná voda. Nejprve bylo naváženo potřebné množství prekursoru Nd(NO₃)₃·6 H₂O, které bylo smícháno s TiO₂. Tato směs byla převedena do kádinky s 50 ml redestilované vody a následně ponechána ve vodní lázni po dobu 2,5 hodiny při 70 °C za stálého míchání. Po uplynutí této doby byla 2 hodiny odpařována nadbytečná voda, poté následovalo 12-ti hodinové sušení za účelem homogenizace materiálu. Tento způsob přípravy je označován jako mokrá impregnace (Kapitola 1.2.1.4). Vzorky byly převedeny do žíhacích kelímků a kalcinovány v muflové peci při 450 °C s rychlostí ohřevu 5 °C/minutu po dobu 4 hodin, aby došlo k rozložení příslušného prekursoru. Všechny připravené vzorky byly na závěr přesítovány na zrna o velikosti < 0,160 mm.

2.3 Charakterizace Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů

2.3.1 Rentgenová difrakční analýza

Vzorky připravené impregnací byly proměřovány v Doubravících, Technologický pavilon FCHT pomocí difraktometru MiniFlex600 pro práškovou rentgenovou difrakci (fázovou analýzu) vybaveného databází PDF 2 (Rigaku, Japonsko) a detektorem D/teX Ultra. Zdrojem rentgenového záření byla CuK α trubice pracující při 40 kV a 15 mA. Šířka štěrbin byla nastavena na 10 nm. Vzorky byly proměřovány s rychlostí 10 deg/min a velikostí kroku 0,02° a v rozsahu úhlů 2 θ od 10 do 80°. Analýza byla fokusována na stanovení velikosti krystalitů, mřížkových parametrů a fázového složení pomocí softwaru PDXL a MiniFlex (Rigaku, Japonsko) s knihovnou spekter ICDD-PDF-2. K určení obsahu jednotlivých modifikací TiO₂ byla v rámci daného programu využita metoda RIR (referenčních intenzivních poměrů).

2.3.2 Rentgenová fluorescenční analýza

Množství neodymu (hm.%) v TiO₂ bylo analyzováno energiově-disperzním rentgen-fluorescenčním (EDXRF) spektrometrem Elva (Elvatech Ltd., Kyjev, Ukrajina) opatřeným rentgenkou s anodou z palladia a chlazeným detektorem PF 550 (MOXTEC, Orem, UT, USA). Zdroj napětí XRF trubice byl nastaven na U = 12 kV a I = 10 μ A. Spektra byla snímána v oblasti vlnových délek λ = 0-10 keV po dobu 120 sekund a byla použita základní linie Nd L α (5,2 keV). Komora byla proplachována heliem, aby došlo k potlačení matričních efektů a zesílení signálu. Vzorky ve formě prášku byly jednoduše nasypány do plastových mikrozkušavek a jejich otvor byl překryt Mylarovou fólií a utěsněn. Analýza každého vzorku byla tři krát opakována.

2.3.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla použita ke stanovení struktury a složení připravených Nd/TiO₂ katalyzátorů. Spektra byla měřena na spektrometru Nicolet DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, USA). Zařízení je vybaveno Nd:YAG excitačním laserem o vlnové délce 532 nm. Síla laseru byla nastavena maximálně na 1 mW a apertura byla otevřena na 25 nebo 50 μ m. Spektra byla snímána s načtením 200x a zaznamenána v rozmezí vlnočtu 55-3500 cm⁻¹. Spektra připravených vzorků byla nejprve upravena v softwaru Omnic a následně zpracována v programu Origin.

2.3.4 Difusně reflexní UV/vis spektroskopie

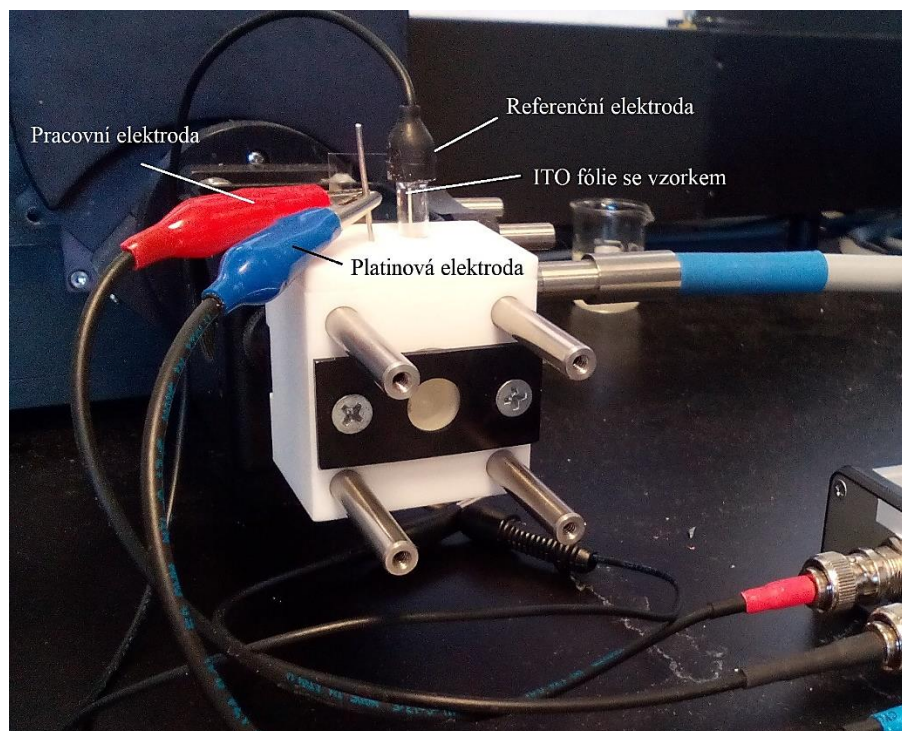
DR spektra neodýmem dopovaných TiO₂ materiálů byla proměřována v křemenných kyvetách s využitím spektrometru GBS CINTRA 303 (GBC Scientific Equipment, Austrálie) vybaveného integrační koulí. Měření probíhalo v rozmezí vlnových délek $\lambda = 190-900$ nm, s rychlostí skenování 100 nm/min skenovacím krokem 1 nm a šířka štěrbiny byla nastavena na 2 nm. Pro vyhodnocení dat byla reflektance přepočítána pomocí Kubelka-Munk rovnice, která byla transformována za účelem stanovení hodnoty energie zakázaného pásu polovodičového materiálu (Kapitola 1.3.4).

2.3.5 Fyzikální adsorpce dusíku

K získání specifického povrchu (S_{BET}) a distribuce velikosti pórů připravených Nd/TiO₂ materiálů bylo provedeno měření fyzikální adsorpce dusíku při 77 K v laboratoři IET, VŠB-TUO. Analýza byla provedena na automatizovaném volumetrickém přístroji 3Flex (Micromeritics Instruments, USA) po odplynění vzorků (k odstranění adsorbované vody) při 150 °C po dobu delší než 24 h za vakua 1 Torr. Velikost specifického povrchu byla vypočtena na základě BET teorie (Kapitola 1.3.5) v rozsahu relativních tlaků $p_{\text{rel}} = 0,05-0,30$ [44].

2.3.6 Photocurrent-fotoproudá spektroskopie

Měření fotoproudu probíhalo v laboratoři fotokatalýzy IET, VŠB-TUO prostřednictvím tří-elektrodové soustavy (Instytut Fotonowy, Polsko) složené z platinové, referenční a pracovní elektrody (obrázek 5), která byla připravena následujícím způsobem: malé množství fotokatalyzátoru bylo převedeno do třetí misky a rozmělněno na jemný prášek, ke kterému byly přidány 2 kapky demineralizované vody, čímž byla vytvořena suspenze. Následně byla tato suspenze rovnoměrně nanесena na vodivou stranu ITO (cínem dopovaný oxid inditý) fólie pomocí drticí paličky. Fólie byla umístěna do proudu horkého vzduchu, aby došlo k vysušení suspenze. Aktivní plocha elektrody byla 41 mm² a 0,1 M roztok KNO₃ byl použit jako elektrolyt. Fotoelektrický spektrometr byl připojen k potenciometru. Zdrojem záření byla 150 W xenonová lampa a lepší rozlišení (cca 300 nm) bylo dosaženo pomocí difrakční mřížky. Měření fotoproudu probíhalo v oblasti $\lambda = 240-500$ nm skenovacím krokem 10 nm a v rozmezí potenciálu od -0,2 do 1,0 V. Před samotným měřením po dobu 15 minut byla měřící cela s elektrolytem proplachována argonem. Photocurrent analýza byla provedena za účelem porovnání elektrických vlastností vytvořených nosičů náboje pro každý Nd/TiO₂ vzorek.



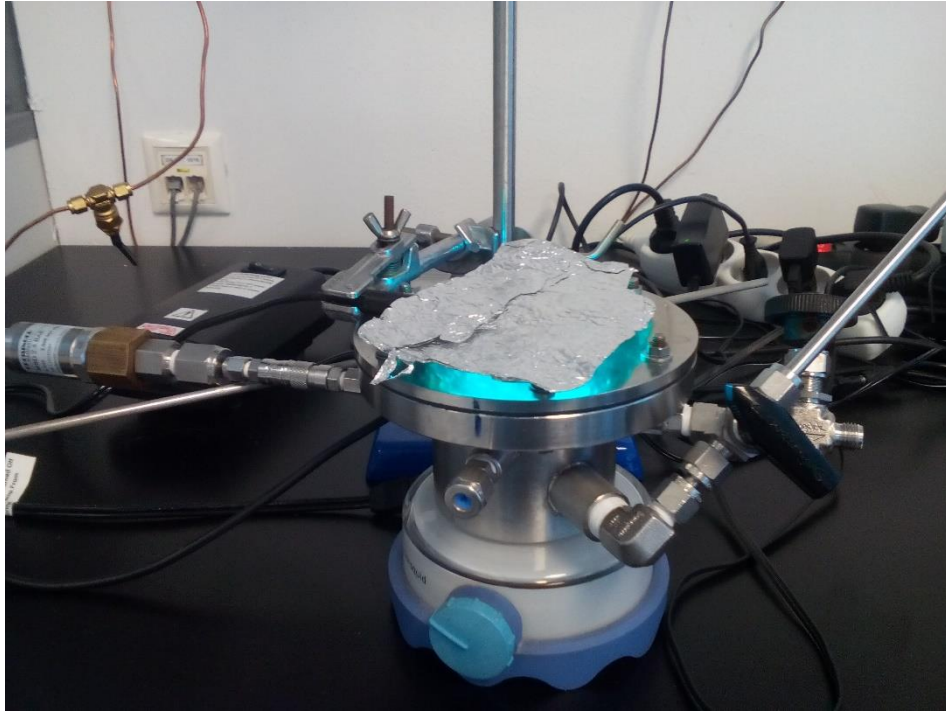
Obrázek 5: Tří-elektrodová soustava

2.3.7 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

XPS spektra byla změřena externě na Jagiellonian University (Polsko). Měření bylo realizováno na Prevac fotoelektronovým spektroskopu využívající monochromatický zdroj záření Al K α ($E = 1486,6$ eV) a analyzátor VG SCIENTA R3000 s konstantní energií 100 eV. Uspořádání spektra s vysokým rozlišením bylo dosaženo pomocí softwaru Casa XPS.

2.4 Stanovení fotokatalytické aktivity Nd/TiO₂

Fotokatalytický rozklad metanolu probíhal ve vsádkovém fotoreaktoru (laboratoř fotokatalýzy IET, VŠB-TUO) o objemu 348 ml, který byl vyroben z nerezové oceli (Nerez výroba Jež, Petřvald u Karviné) a opatřen křemenným sklem o průměru 75 mm (obrázek 6). Jako zdroj UV záření byla použita 8 W rtuťová lampa ($\lambda = 365$ nm, Analytic Jena, USA). 0,1 g vzorku Nd/TiO₂ bylo smícháno se 100 ml 12 M metanolu a vzniklá suspenze byla v reaktoru nepřetržitě promíchávána magnetickým míchadlem. Samotná reakce probíhala za okolního tlaku a teploty. Vzorky plynů byly odebírány v časovém intervalu 0-4 hodin každou celou hodinu (včetně doby před reakcí a po zapnutí UV lampy během experimentu) skrze septum pomocí plynotěsné injekční stříkačky a ihned analyzovány na plynovém chromatografu (Tracera GC-2010 plus, Schimadzu) vybaveného detektorem ionizačního bariérového výboje (BID). Analyzováno bylo množství plynného H₂ a CO₂.



Obrázek 6: Vsádkový fotoreaktor z nerezové oceli s UV lampou

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Charakterizace neodymem impregnovaných TiO₂ materiálů

3.1.1 Rentgenová fluorescenční analýza

XRF analýza byla provedena za účelem zjištění reálného obsahu neodymu v Nd/TiO₂ fotokatalyzátorech (tabulka 3) připravených impregnační metodou. Obecně lze předpokládat, že množství Nd v Nd/TiO₂ fotokatalyzátorech připravených metodou mokré impregnace bude odpovídat teoreticky předpokládanému obsahu neodymu ve vzorku. Získané výsledky proto byly nadále využívány jako referenční hodnoty pro stanovení obsahu neodymu ve vzorcích připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí [44] a sol-gel metodou s následnou kalcinací [47]. V případě Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů s vysokým teoretickým obsahem Nd (3,5 a 5,0 hm % Nd) byla experimentálně zjištěna nižší koncentrace Nd než teoretická hodnota odpovídající množství použitých chemikálií při syntéze.

Tabulka 3: Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy

Vzorek	Obsah Nd, hm. %	Standardní odchylka, %
TiO ₂ P25	0	0
0,2 % Nd/TiO ₂	0,2	0,07
0,5 % Nd/TiO ₂	0,5	0,07
0,8 % Nd/TiO ₂	0,8	0,08
1,0 % Nd/TiO ₂	0,9	0,07
1,5 % Nd/TiO ₂	1,5	0,09
2,0 % Nd/TiO ₂	1,9	0,09
3,5 % Nd/TiO ₂	3,2	0,11
5,0 % Nd/TiO ₂	4,4	0,12

3.1.2 Fyzikální adsorpce dusíku

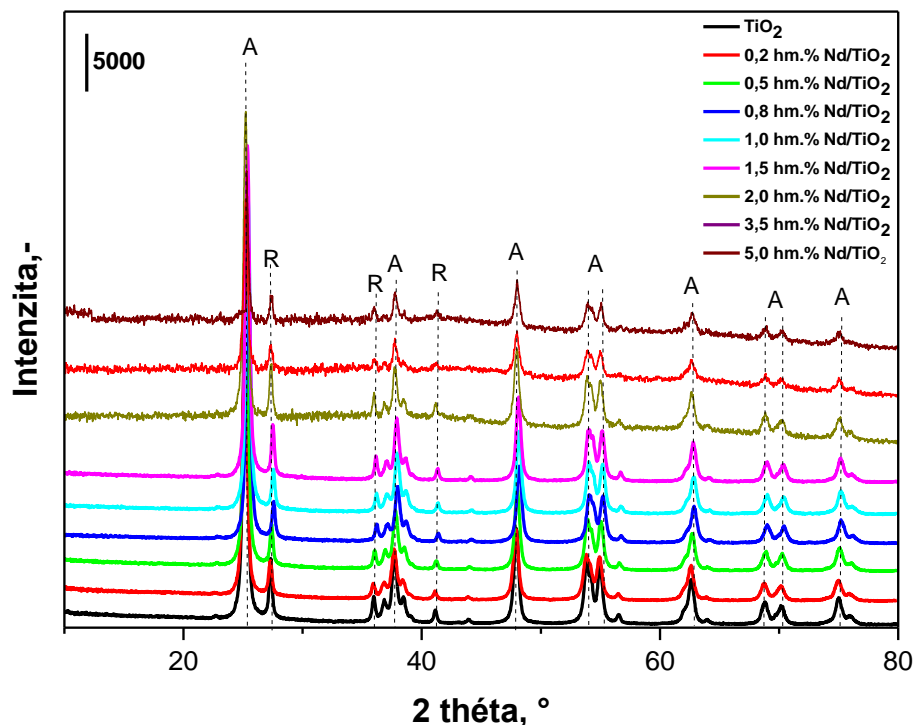
V tabulce 4 jsou uvedeny velikosti specifického povrchu Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů, které byly zjištěny na základě měření fyzikální adsorpce dusíku. Největší hodnotu specifického povrchu 52 m²/g vykazuje čistý komerčně dostupný TiO₂ a s postupným zvyšováním obsahu neodymu v Nd/TiO₂ materiálu dochází k jeho nepatrnému poklesu, a to od z hodnoty 50 m²/g pro TiO₂ až do hodnoty 45 m²/g pro 5,0% Nd/TiO₂.

Tabulka 4: Hodnota specifického povrchu Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů

Vzorek	S(BET) specifický povrch, m ² /g
TiO ₂ P25	52
0,2 % Nd/TiO ₂	50
0,5 % Nd/TiO ₂	50
0,8 % Nd/TiO ₂	50
1,0 % Nd/TiO ₂	49
1,5 % Nd/TiO ₂	49
2,0 % Nd/TiO ₂	47
3,5 % Nd/TiO ₂	46
5,0 % Nd/TiO ₂	45

3.1.3 Rentgenová difrakční analýza

XRD analýza byla provedena s cílem zjištění velikosti krystalitů, mřížkových parametrů a , b a c a fázové analýzy (zastoupení anatasové a rutilové fáze) Nd/TiO₂ vzorků. Na obrázku 7 jsou znázorněny difraktogramy čistého TiO₂ a neodymem modifikovaných TiO₂ fotokatalyzátorů. Ve všech difraktogramech jsou patrné difrakční linie při $2\theta \approx 25,3$; $37,8$; $48,1$; $53,9$; $55,2$; $62,7$; $69,1$; $70,1$; $75,2^\circ$ charakteristické pro odrazy rovin (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) [49, 50, 51] odpovídající anatasové modifikaci (PDF-2, 00-064-0863) oxidu titaničitého, a rovněž difrakční linie při $2\theta \approx 27,4$; $36,2$; $41,3^\circ$ charakteristické pro odrazy rovin (110), (101), (111) [49] příslušející přítomnosti rutilové formy (PDF-2, 01-089-0552) oxidu titaničitého [41, 45]. Difrakční linie charakteristické pro přítomnost brookitové fáze TiO₂ a pro přítomnost krystalické fáze Nd₂O₃ nebyly detekovány v žádném difraktogramu, a to až do 5 hm. % Nd v Nd/TiO₂ fotokatalyzátoru.



Obrázek 7: XRD difraktogramy nedopovaného TiO_2 a Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů

Z výsledků fázové analýzy, které byly stanoveny pomocí metody RIR (referenčních intenzitních poměrů), bylo zjištěno zastoupení dvou modifikací oxidu titaničitého ve všech připravených vzorcích, a to jak anatasové, tak rutilové fáze (tabulka 5). Převažující složkou ve všech připravených materiálech byla anatasová forma oxidu titaničitého, a to v rozsahu 84-91 hm. %, nezávisle na množství neodymu.

V tabulce 5 jsou uvedeny rovněž mřížkové parametry anatasu, které se stejně jako velikost krystalitů téměř nemění s přidávkem neodymu do TiO_2 . Hodnota velikosti krystalitu se pro Nd/TiO_2 fotokatalyzátory pohybovala se v rozmezí 184-227 Å. S rostoucím obsahem neodymu tak nedocházelo ke změně povrchové hustoty párů elektron-díra, protože tato vlastnost úzce souvisí s velikostí krystalitů fotokatalyzátoru. V případě dopovaných Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů nelze předpokládat se zabudováním Nd^{3+} částic do struktury TiO_2 , a to kvůli značně odlišné velikosti iontového poloměru Nd^{3+} iontů ($\pm 0,11$ nm) vůči Ti^{4+} iontům ($\pm 0,064$ nm) [42, 45]. Tato skutečnost je v souladu s přibližně konstantními hodnotami mřížkových parametrů. V difraktogramech se nevyskytovaly žádné difrakční linie typické pro krystalickou fázi Nd_2O_3 , a to ani u Nd/TiO_2 fotokatalyzátoru s 5 hm. % neodymu.

Z uvedeného plyne, že se v dopovaných Nd/TiO₂ fotokatalyzátorech může nacházet 1) nízká koncentrace Nd₂O₃ adsorbovaná na TiO₂, tj. pod detekční limit XRD, 2) krystalický Nd₂O₃, avšak ve formě malých, vysoce dispergovaných částic na TiO₂, opět pod detekční limit XRD a 3) amorfni Nd₂O₃ částice [52], přičemž lze předpokládat, že s rostoucím obsahem neodymu se může měnit zastoupení jednotlivých forem Nd₂O₃ částic. Ve všech těchto případech jde o Nd₂O₃, které nejsou detekovatelné pomocí XRD. Někteří autoři rovněž prezentovali, že Nd³⁺ ionty mohou migrovat na intersticiální pozice za tvorby Ti-O-Nd v mřížce [53]. V případě Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů připravených pomocí impregnace je však tato varianta nepravděpodobná, jak je i patrné z prakticky konstantních hodnot mřížkových parametrů TiO₂.

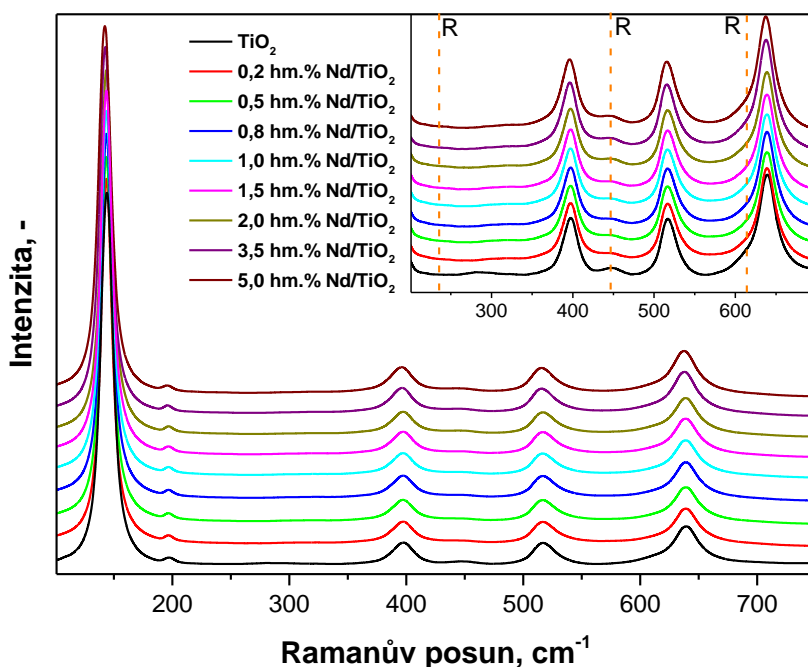
Tabulka 5: Výsledky rentgenové difrakční analýzy

Vzorek	D, Å	a, Å	b, Å	c, Å	Obsah anatasu, %
TiO ₂ P25	207	3,7954	3,7954	9,5275	85
0,2 % Nd/TiO ₂	190	3,7910	3,7910	9,5243	87
0,5 % Nd/TiO ₂	203	3,7898	3,7898	9,5152	88
0,8 % Nd/TiO ₂	209	3,7762	3,7762	9,4862	88
1,0 % Nd/TiO ₂	208	3,7765	3,7765	9,4886	88
1,5 % Nd/TiO ₂	184	3,7817	3,7817	9,4975	87
2,0 % Nd/TiO ₂	227	3,7817	3,7817	9,4975	84
3,5 % Nd/TiO ₂	221	3,7924	3,7924	9,5086	89
5,0 % Nd/TiO ₂	186	3,7910	3,7910	9,5057	91

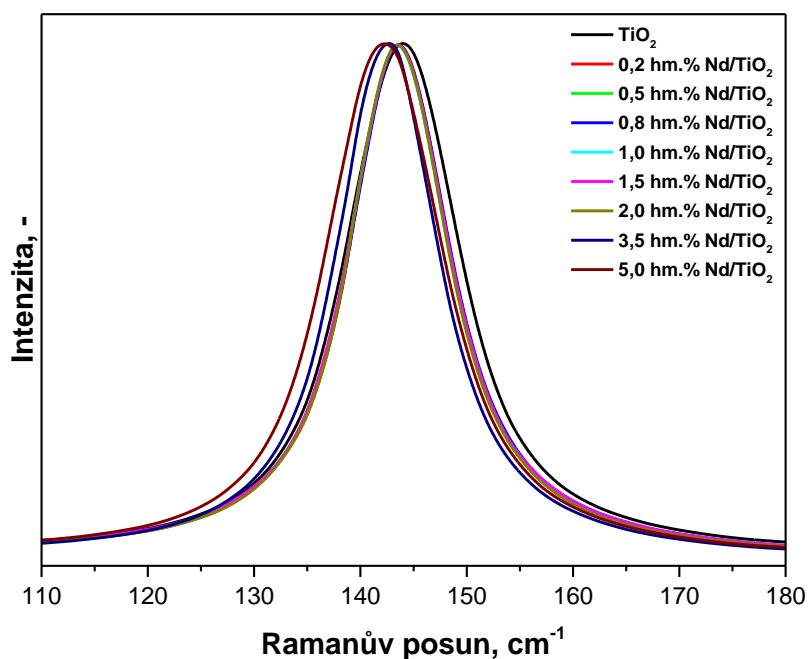
3.1.4 Ramanova spektroskopie

Prostřednictvím Ramanovy spektroskopie bylo rovněž stanoveno fázové složení Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů. Na obrázku 8 je uvedeno Ramanovo spektrum čistého a neodymem dopovaného TiO₂. Všechna naměřená spektra obsahují intenzivní pásy charakteristické pro čistou anatasovou fázi s maximem při 144, 195, 396, 516 a 640 cm⁻¹ a mohou být přičítány šesti Ramanovým aktivním vibračním modům anatasu [34]. V detailu je přiblížena oblast spektra, která potvrdila přítomnost rutilu při 446 a 613 cm⁻¹ [22, 34]. Nejslabší pás příslušící rutilové fázi se vykytuje při 143 cm⁻¹ a překrývá se s nejintenzivnějším pásem při 144 cm⁻¹, který patří anatasové modifikaci [34].

Poloha maxima nejintenzivnějšího pásu při 144 cm^{-1} (obrázek 9) je ovlivněna velikostí částic a přítomností defektů anatasové struktury. Ve srovnání s TiO_2 byla poloha maxima tohoto pásu pro všechny impregnované Nd/TiO_2 fotokatalyzátory posunuta k nižší hodnotě vlnočtu. Zatímco posun maxima pásu k nižší hodnotě vlnočtu je v literatuře přiřazován snižující se hodnotě velikosti krystalitu [57, 58], posun k vyšší hodnotě vlnočtu je přiřazován rostoucí koncentraci kyslíkatých vakancí [57, 58]. Vzhledem k tomu, že všechny Nd/TiO_2 fotokatalyzátory vykazovaly přibližně konstantní hodnotu velikosti krystalitu, pak lze předpokládat, že pozorovaný pokles maxima pásu nesouvisí se změnou velikosti krystalitu, avšak s klesajícím množstvím kyslíkatých defektů v Nd/TiO_2 fotokatalyzátorech ve srovnání s čistým TiO_2 . Ačkoli je zřejmé, že nejvyšší posun Ramanova pásu vykazují Nd/TiO_2 fotokatalyzátory s obsahem 3,5 a 5,0 hm. % Nd, v případě ostatních materiálů není patrné, že by posun pásu rostl úměrně s rostoucím obsahem neodymu. To by sice mohlo nasvědčovat tomu, že množství generovaných kyslíkatých defektů nesouvisí jen s obsahem neodymu v Nd/TiO_2 fotokatalyzátoru, nicméně je nutné zdůraznit, že rozdíl v posunu maxima pásu u Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů s obsahem neodymu od 0,2 hm. % do 2,0 hm. % není významný [44, 47].



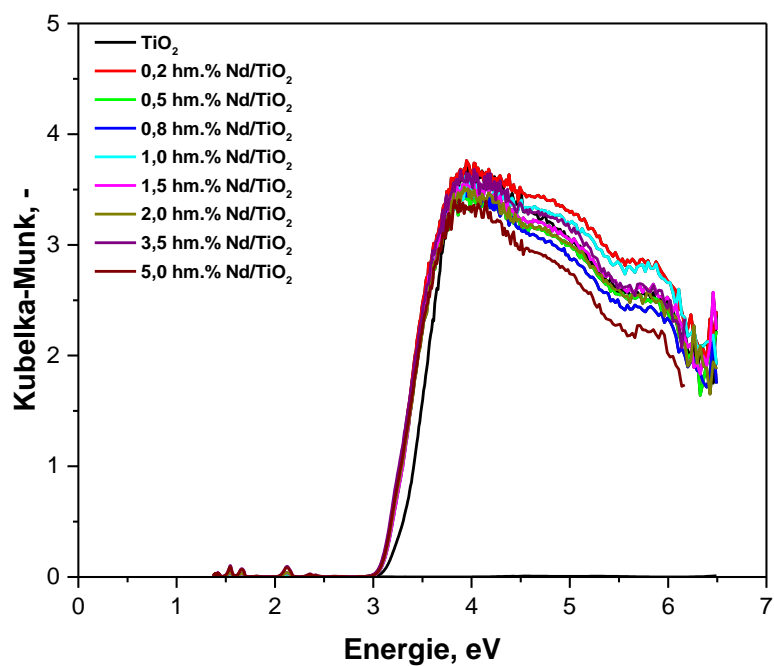
Obrázek 8: Ramanova spektra čistého TiO_2 a Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů



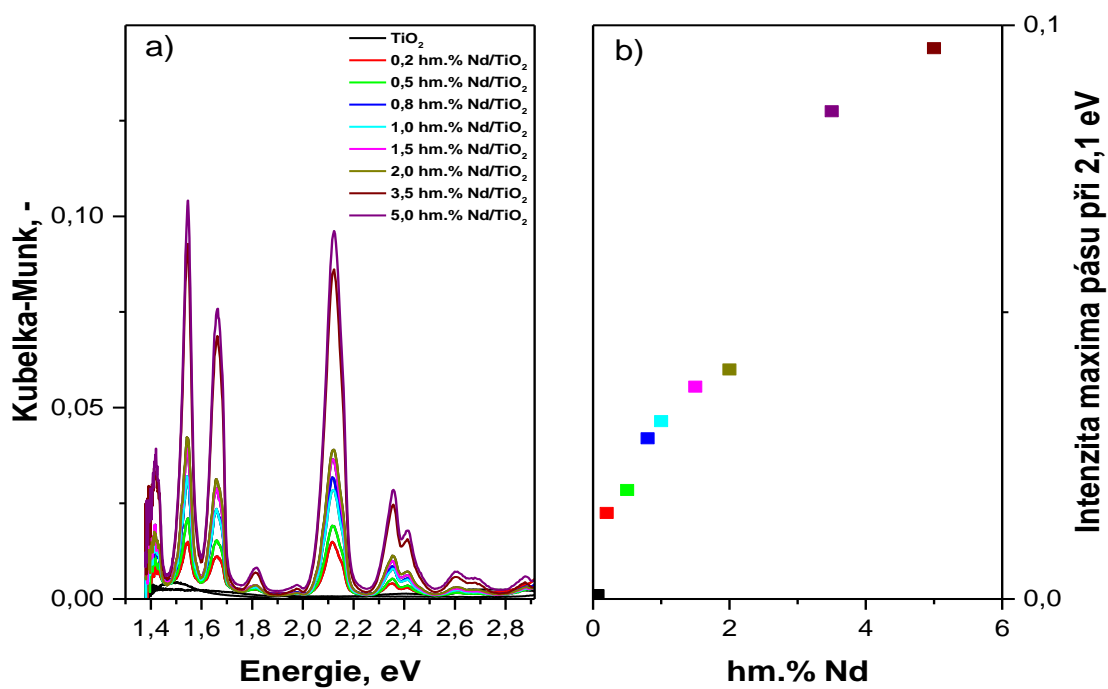
Obrázek 9: Porovnání změny polohy maxima a profilu nejintenzivnějšího pásu Ramanových spekter Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů

3.1.5 DR-UV/vis spektroskopie

Prostřednictvím DR-UV/vis spektroskopie byly zkoumány optické vlastnosti Nd/TiO₂ materiálů. Na obrázku 10 je znázorněno difusně reflexní spektrum čistého TiO₂ a impregnovaných Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů. V případě TiO₂ jsou přítomné pásy spojené zejména s excitací elektronu z O 2p do Ti 3d hladiny. V případě Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů pak může jít o přenos náboje mezi valenčním a vodivostním pásem TiO₂ a 4 f hladinou Nd [54]. Ve spektru všech Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů lze zaznamenat výskyt pěti výrazných pásů o různých intenzitách (obrázek 11a), které se vykytují v rozmezí hodnot 1,4-2,6 eV. Tato oblast spektra, která je složená z absorpčních pásů s maximy na 1,54, 1,66, 2,13 a 2,35 eV, je nejčastěji připisována 4 f elektronovým přechodům Nd³⁺ v Nd₂O₃ [12, 46, 54, 55]. Intenzita daných pásů charakteristických pro přítomnost Nd₂O₃ částic se zvyšuje s rostoucím obsahem neodymu ve vzorku, což je znatelné po vynesení intenzity maxima jednoho z pěti absorpčních pásů při 2,1 eV v závislosti na obsahu neodymu ve vzorcích (obrázek 11b). Ze závislosti intenzity absorpčního pásu Nd₂O₃ na obsahu neodymu v Nd/TiO₂ fotokatalyzátoru je patrné, že přítomnost Nd₂O₃ částic s rostoucím obsahem Nd vzrůstá přibližně lineárně. Přítomnost Nd₂O₃ částic tak je v Nd/TiO₂ fotokatalyzátorech zřejmá, ačkoli tyto částice nebyly detekovány pomocí XRD (viz kapitola 3.1.3).



Obrázek 10: Závislost Kubelka-Munk funkce na energii absorbovaného záření

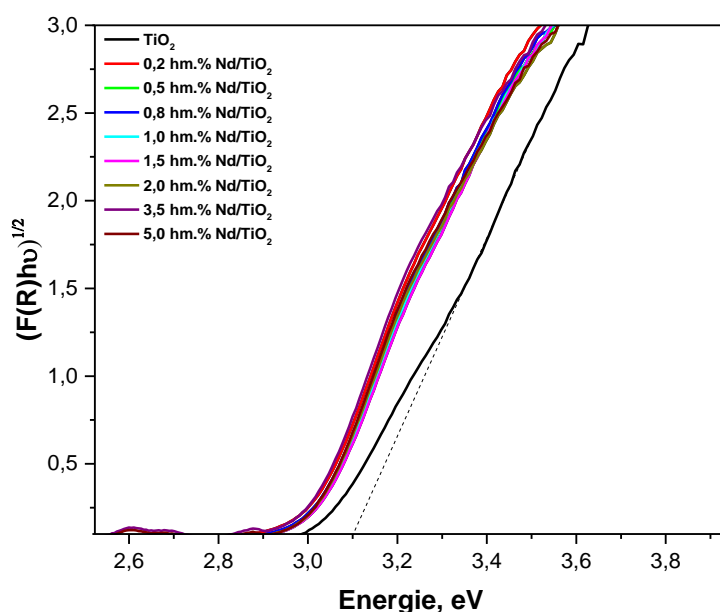


Obrázek 11: (a) Závislost Kubelka-Munk funkce na energii záření a (b) závislost intenzity maxima pásu při 2,1 eV na hmotnostním obsahu neodymu ve vzorcích

DR-UV/vis spektroskopie byla rovněž využita k určení hodnoty energie zakázaného pásu TiO_2 a Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů. TiO_2 a Nd/TiO_2 vykazují nepřímou energii zakázaného pásu. Pro přesný odečet hodnoty nepřímé energie zakázaného pásu je potřeba Kubelka-Munk funkci přepočítat dle vztahu uvedeného v kapitole 1.3.5, tj. vynést závislost $(F(R_\infty)h\nu)^{1/2}$ na energii. Hodnota nepřímé energie zakázaného pásu pak byla stanovena pomocí extrapolace lineární části difusně reflexního spektra a odečtena v průniku s osou x pro $y = 0$ (obrázek 12).

V tabulce 6 jsou uvedeny jednotlivé hodnoty nepřímé energie zakázaného pásu jak čistého TiO_2 , tak i modifikovaných Nd/TiO_2 materiálů. Přídavkem malého množství neodymu do TiO_2 (0,2 hm. % Nd) došlo k mírnému snížení hodnoty nepřímé energie zakázaného pásu z hodnoty 3,10 eV na hodnotu 2,97 eV. S dalším přídavkem Nd se však již hodnoty nepřímé energie zakázaného pásu nemění a až do 5,0 hm. % Nd se pohybují v rozmezí hodnot od 2,94 do 2,99 eV.

Skutečnost, že s rostoucím obsahem Nd v Nd/TiO_2 fotokatalyzátorech nedochází k posunu hodnoty energie zakázaného pásu pro Nd/TiO_2 může souviset s tím, že Nd^{3+} ionty se nezabudovávají do struktury TiO_2 , jak bylo vysvětleno v kapitole 3.1.2 a nedochází k dramatické změně zastoupení anatasové a rutilové fáze TiO_2 . Na druhou stranu řada autorů publikovala, že s rostoucím obsahem Nd v Nd/TiO_2 fotokatalyzátorech klesá hodnota energie zakázaného pásu [46]. Avšak zde je potřeba poznamenat, že tato skutečnost může rovněž souviset s měnícím se zastoupením anatasové, brookitové, případně rutilové fáze TiO_2 v publikovaných Nd/TiO_2 fotokatalyzátorech [44, 47], což je často opomíjeno.



Obrázek 12: Závislost $(F(R_{\infty})hv)^{1/2}$ na energii záření pro odečet energie zakázaného pásu

Tabulka 6: Hodnoty nepřímé energie zakázaného pásu pro Nd/TiO₂ fotokatalyzátory

Vzorek	Hodnota nepřímé E_g , eV
TiO ₂	3,10
0,2 hm.% Nd/TiO ₂	2,97
0,5 hm.% Nd/TiO ₂	2,98
0,8 hm.% Nd/TiO ₂	2,98
1,0 hm.% Nd/TiO ₂	2,99
1,5 hm.% Nd/TiO ₂	2,99
2,0 hm.% Nd/TiO ₂	2,97
3,5 hm.% Nd/TiO ₂	2,94
5,0 hm.% Nd/TiO ₂	2,98

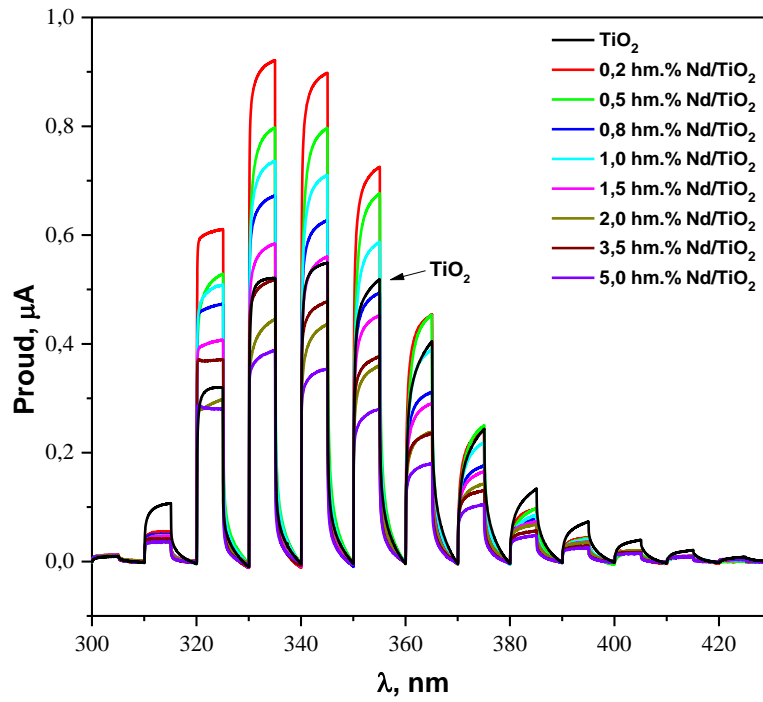
3.1.6 Photocurrent-fotoproudá spektroskopie

Obrázek 13 ukazuje závislost odezvy hodnoty fotoproudu na čase po osvitě fotokatalyzátorů zářením o různé energii. Tvar jednotlivých fotoproudových závislostí je dán metodikou měření, která je sekvenční a každá sekvence je dále složena ze dvou kroků. Každá sekvence je měřena při konkrétní vlnové délce světelného zdroje (například 360 nm). V prvním kroku dochází k pulznímu osvitě fotokatalyzátoru zářením dané vlnové délky a je

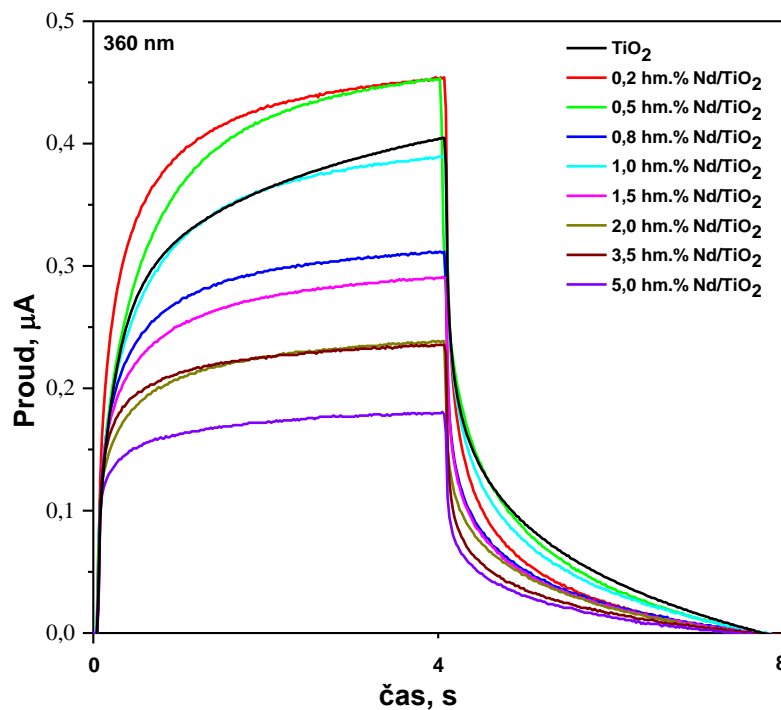
sledována odezva nárůstu fotoproudu na čase. V druhém kroku je zdroj osvětlení vypnut a je naopak sledována rychlost poklesu fotoproudu. Po ustálení hodnoty fotoproudu na nulovou hladinu je vlnová délka světelného zdroje změněna a následuje další sekvence. Celý proces je tedy opakován při nové vlnové délce (například 370 nm). Uvedená odezva fotoproudu tak nepředstavuje spojitou závislost na hodnotě vlnové délky, ale skokovou odezvu fotoproudu pro hodnoty energie záření odpovídající dané vlnové délce. Mezi body příslušných hodnot vlnových délek je na ose x vždy závislost časová (ještě rozdělená na dvě části před a po vypnutí zdroje záření).

Fotokatalytické testování Nd/TiO₂ materiálů během rozkladu metanolu probíhalo při vlnové délce 365 nm, tudíž je stěžejní srovnání odezvy fotoproudu měřeného při vlnové délce 360 nm (energie záření blízká fotokatalytickému testu). Z Obrázku 14 je patrné, že po interakci materiálu se zářením prudce rostla hodnota generovaného fotoproudu, což znamená, že dochází k velmi rychlé tvorbě páru elektron-díra. Je evidentní, že přidavek 0,2 hm. % neodymu do TiO₂ vedl ke zvýšení generovaného fotoproudu ve srovnání s čistým TiO₂. V rámci Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů vykazují nejvyšší hodnotu fotoproudu materiály s nízkým obsahem neodymu, tj. 0,2 hm. % a 0,5 hm. % Nd/TiO₂ fotokatalyzátory. Výrazně nižší hodnoty generovaného fotoproudu byly pozorovány u materiálů s množstvím neodymu nad 0,5 hm. % Nd, což může souviset s tvorbou jiné formy Nd₂O₃ částic omezující tvorbu/separaci páru elektron-díra.

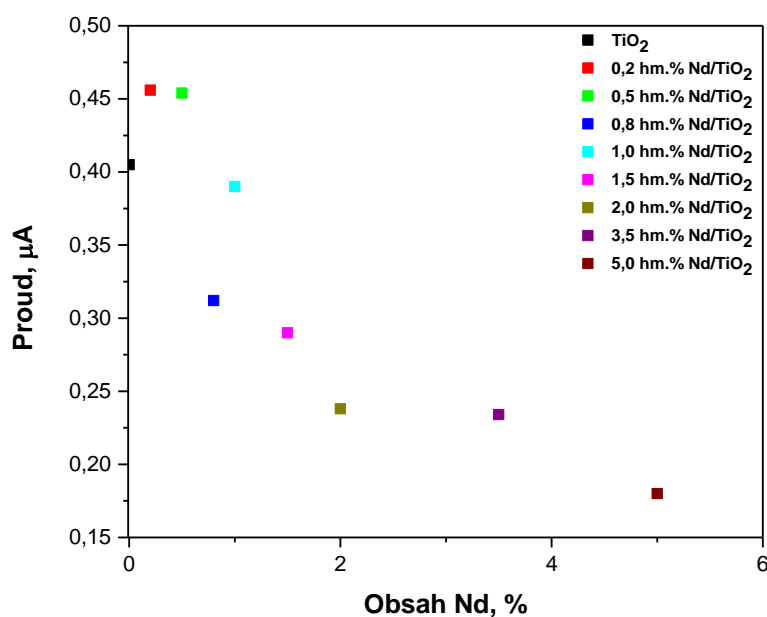
Další zajímavou informací lze vyčíst ze strmosti profilu poklesu generovaného fotoproudu po ukončení osvětlení fotokatalyzátoru zářením příslušné energie, která je ukazatelem rychlosti rekombinace páru elektron-díra. Ze srovnání strmosti poklesu generovaného fotoproudu je patrné, že rychlost rekombinace klesá v pořadí: 0,5 % Nd/TiO₂ > 1,0 % Nd/TiO₂ > 0,2 % Nd/TiO₂ > 0,8 % Nd/TiO₂ ≈ 1,5 % Nd/TiO₂ ≈ 2,0 % Nd/TiO₂ > 3,5 % Nd/TiO₂ > 5,0 % Nd/TiO₂. Z uvedených závislostí je zřejmé, že materiály s nejvyššími hodnotami generovaného fotoproudu současně vykazují nejnižší rychlosti rekombinace párů elektron-díra a jednalo se o materiály s nejnižším obsahem neodymu. V případě Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů s obsahem 3,5 a 5 hm. % Nd byly naopak naměřeny nízké hodnoty fotoproudu s vysokými rychlostmi rekombinace párů elektron-díra.



Obrázek 13: Odezva generovaného fotoproudu při osvětlení čistého TiO_2 a Nd/TiO_2 materiálů zářením různé energie



Obrázek 14: Závislost fotoproudu na čase při 360 nm pro Nd/TiO_2 fotokatalyzátory



Obrázek 15: Závislost generovaného fotoproudu na hmotnostním obsahu neodymu v TiO₂

3.1.7 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

V XPS spektrech Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů byly pozorovány pásy příslušející Ti, O, Nd a C (zbytek po syntéze). Tabulka 7 obsahuje povrchovou koncentraci jednotlivých částic. Množství Ti⁴⁺ iontů odpovídá pásu s maximem na 458,1 eV (odpovídá Ti 2p_{3/2}) a 463,8 eV (odpovídá Ti 2p_{1/2}). Ve spektru O 1s mohou být rozlišeny dva typy povrchových kyslíkatých částic, a to mřížkový O²⁻ (pás s maximem 529,7 eV) a povrchovým kyslíkatým defektům, tj. O²⁻ a/nebo OH⁻ (pás s maximem cca 531 eV). Tabulka 7 rovněž obsahuje povrchovou koncentraci Nd. S ohledem na to, že XPS spektra byla měřena externě, byla dále zpracována informace pouze o povrchové koncentraci neodymu a problematika kyslíkových povrchových defektů nebyla v rámci diplomové práce diskutována.

Z výsledků XPS je zřejmé, že povrchová koncentrace Nd stanovená pomocí XRD je mnohem vyšší než teoretická koncentrace neodymu a než experimentálně stanovená koncentrace Nd pomocí XRF. Nd/TiO₂ fotokatalyzátory s teoretickým obsahem neodymu od 0,2 do 1,0 hm. % Nd obsahují povrchovou koncentraci Nd stanovenou pomocí XRD na přibližně stejné hodnotě, a to 3,4 at. % Nd. Vzhledem k vysoké hodnotě povrchového množství neodymu je pravděpodobné, že mohlo dojít k příspěvku nehomogenní distribuce Nd₂O₃ na povrchu TiO₂ případně špatné separaci pásů odpovídající přítomnosti povrchového Nd. Ačkoli je hodnota povrchové koncentrace až nereálně vysoká, z porovnání

XPS spekter Nd/TiO₂ připravených impregnací a dříve studovanými Nd/TiO₂ připravenými sol-gel metodami [44, 47] je zřejmé, že intenzita pásu reflektující přítomnost Nd byla vyšší. Je proto jednoznačné, že Nd dopované TiO₂ fotokatalyzátory připravené impregnací vykazují již od nízkého teoretického množství neodymu vysokou populaci Nd₂O₃ částic na povrchu fotokatalyzátoru.

Tabulka 7: Výsledky XPS pro Nd/TiO₂ fotokatalyzátory

Vzorek	Ti ⁴⁺ v TiO ₂ , at. %	mřížkové O ²⁻ , at. %	Povrchové O ²⁻ - a/nebo OH ⁻ , at. %	O-suma, at. %	Nd, at. %
TiO ₂	27.67	57.53	5.72	63.3	0.0
0,2 hm.% Nd/TiO ₂	26.96	57.78	4.42	62.2	3.4
0,5 hm.% Nd/TiO ₂	26.95	55.60	7.12	62.7	3.1
0,8 hm.% Nd/TiO ₂	26.76	56.91	4.94	61.9	3.4
1,0 hm.% Nd/TiO ₂	26.82	55.53	6.43	62.0	3.6
1,5 hm.% Nd/TiO ₂	25.59	55.50	6.23	61.7	4.4
2,0 hm.% Nd/TiO ₂	25.95	56.85	6.74	63.6	4.4
3,5 hm.% Nd/TiO ₂	25.92	56.70	5.56	62.3	5.8
5,0 hm.% Nd/TiO ₂	24.83	54.17	7.20	61.4	7.2

3.1.8 Strukturální, texturní, optické a elektronové vlastnosti Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů

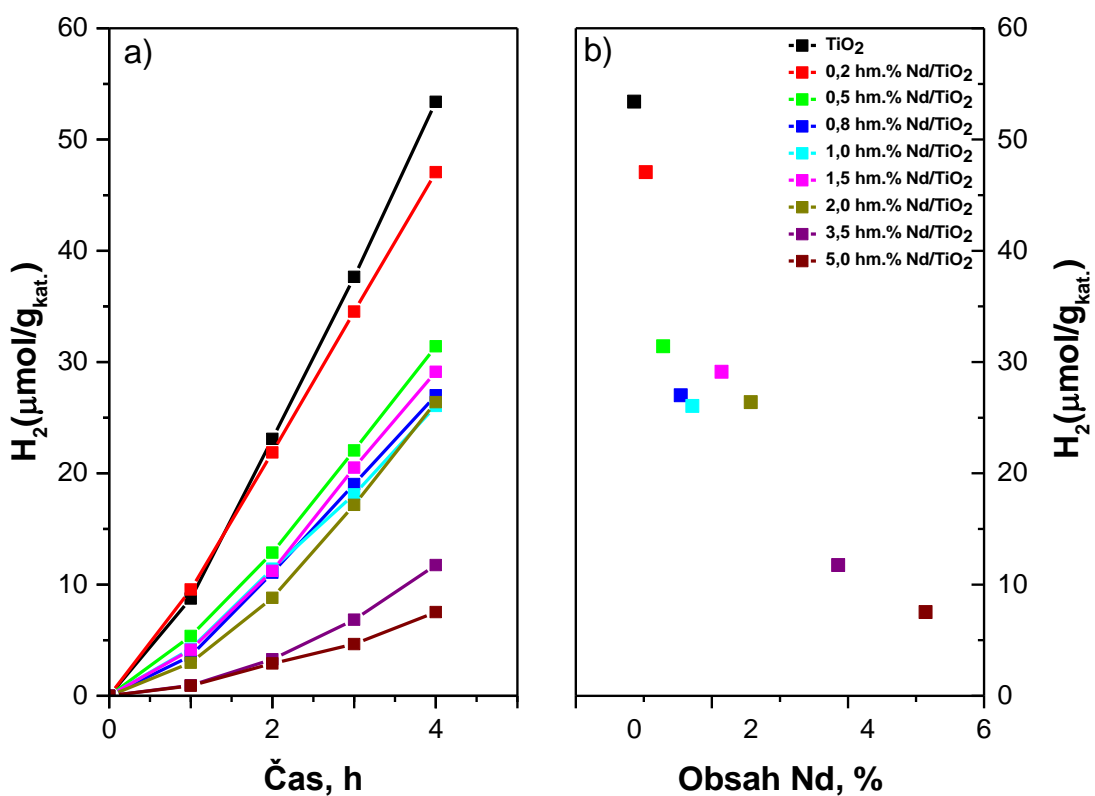
Na základě výše popsané charakterizace připravených Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů lze shrnout následující vlastnosti těchto materiálů.

- *chemické složení.* Zatímco do 2 hm. % Nd v Nd/TiO₂ odpovídala experimentálně stanovená koncentrace Nd (XRF) teoreticky předpokládané koncentraci, pro Nd/TiO₂ s 3,5 hm. % Nd a 5,0 hm. % Nd byla stanovena nižší koncentrace Nd (tabulka 3). Všechny Nd/TiO₂ fotokatalyzátory vykazovaly ve srovnání s teoretickou koncentrací neodymu vyšší povrchovou koncentraci Nd (XRD, tabulka 5).
- *strukturální a texturní vlastnosti.* Připravené Nd/TiO₂ fotokatalyzátory jsou charakteristické relativně nízkou hodnotou specifického povrchu v rozmezí 45-52 m²/g (tabulka 4), vysokou hodnotou velikosti krystalitu TiO₂ v rozmezí 186-227 Å (tabulka 5). Nd/TiO₂ fotokatalyzátory obsahují dvě polymorfní fáze, a to anatas (cca. 86%) a rutil.

- *optické vlastnosti.* Nd/TiO₂ fotokatalyzátory vykazují v rozmezí 0,2 hm. % - 5,0 hm. % Nd konstantní energii zakázaného pásu (ca 3,0 eV, Tabulka 6).
- *elektronové vlastnosti.* Množství fotoproudu klesá s rostoucím obsahem Nd v Nd/TiO₂ fotokatalyzátoru. Nejvyšší rychlost rekombinace páru elektron-díra byla pozorována pro Nd/TiO₂ fotokatalyzátory s vysokým obsahem neodymu 3,5 hm. % a 5,0 hm. % Nd.

3.2 Fotokatalytický rozklad metanolu

Fotokatalytické chování impregnovaných Nd/TiO₂ materiálů bylo testováno ve vsádkovém fotoreaktoru při fotokatalytickém rozkladu metanolu za vzniku vodíku. Z obrázku 15 je patrné, že všechny připravené katalyzátory jsou schopné rozkládat metanol, avšak nejvyšší množství vzniklého vodíku vykazuje čistý TiO₂. Výchozí, komerčně dostupný TiO₂ použitý jako matrice pro přípravu řady impregnovaných Nd/TiO₂ materiálů vykazoval vyšší produkci vodíku (59 μmol/g_{kat}) vůči impregnovaným Nd/TiO₂ fotokatalyzátorům, přičemž 0,2 hm.% Nd/TiO₂ vykazoval produkci vodíku 47 μmol/g_{kat}. S rostoucím obsahem neodymu v Nd/TiO₂ fotokatalyzátoru se množství vzniklého vodíku snižuje, přičemž u vzorků Nd/TiO₂ s obsahem Nd v rozmezí 0,5-2,0 hm.% Nd byla produkce vodíku přibližně stejná. Nejnižší produkci vodíku pak vykazovaly materiály s obsahem neodymu 3,5 a 5,0 hm.% Nd (tabulka 8).



Obrázek 16: (a) Výtěžek vodíku TiO₂ a Nd/TiO₂ materiálů při fotokatalytickém rozkladu metanolu (b) graf závislosti výtěžku H₂ na hmotnostním obsahu neodymu

Tabulka 8: Výtěžky vodíku pro Nd/TiO₂ fotokatalyzátory po 4 hodinách reakce

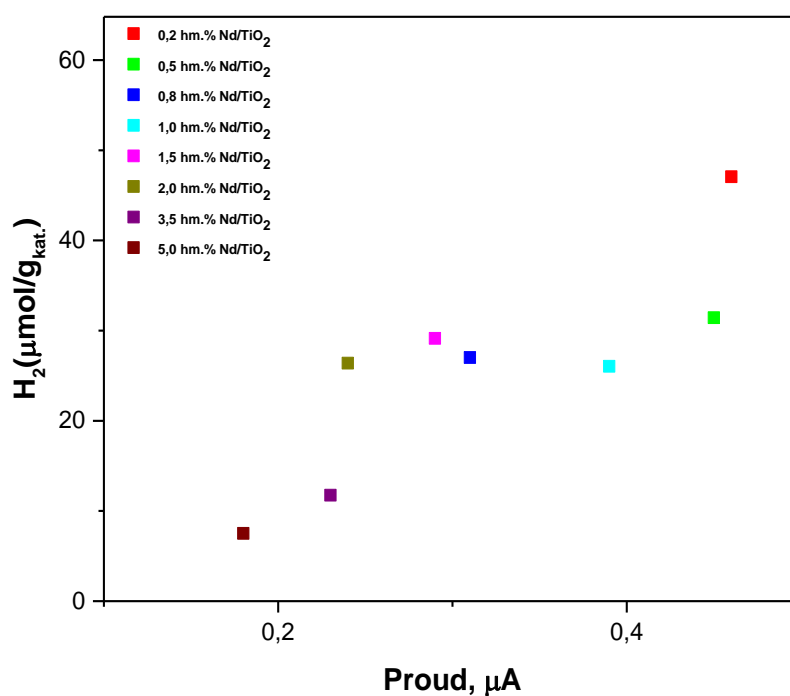
Vzorek	Výtěžek vodíku (μmol/g _{kat.})
TiO ₂	59
0,2 hm.% Nd/TiO ₂	47
0,5 hm.% Nd/TiO ₂	31
0,8 hm.% Nd/TiO ₂	27
1,0 hm.% Nd/TiO ₂	26
1,5 hm.% Nd/TiO ₂	29
2,0 hm.% Nd/TiO ₂	26
3,5 hm.% Nd/TiO ₂	12
5,0 hm.% Nd/TiO ₂	8

3.3 Vztah mezi vlastnostmi Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů a fotokatalytickým chováním

Fotokatalytická aktivita Nd/TiO₂ materiálů úzce souvisí s jejich vlastnostmi, jako je velikost krystalitů a specifického povrchu, absorpce světla, hodnota energie zakázaného pásu, fázové zastoupení jednotlivých modifikací TiO₂, rychlost separace a rekombinace vzniklých párů elektron-díra. Rovněž bylo prokázáno, že odlišná distribuce Nd a Nd₂O₃ částic na povrchu TiO₂ významně ovlivňuje fotokatalytické chování Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů.

3.3.1 Nd/TiO₂ fotokatalyzátory připravené impregnací

Obrázek 17 ukazuje závislost výtěžku vodíku na hodnotě generovaného fotoproudu. Hodnota výtěžku vodíku roste s rostoucí hodnotou generovaného fotoproudu. Na druhou stranu uvedená závislost není lineární, což může souviset s vlivem dalších texturních, strukturních a optických vlastností Nd/TiO₂.



Obrázek 17: Závislost výtěžku vodíku Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů na fotoproudu

Ačkoli hodnota generovaného fotoproudu byla pro Nd/TiO₂ fotokatalyzátory s 0,2 hm. % Nd a 0,5 hm. % Nd (připravené impregnací) vyšší než pro TiO₂ (obrázek 15), největší množství vodíku bylo pro čisté TiO₂ a s rostoucím obsahem neodymu v Nd/TiO₂ fotokatalyzátoru produkce vodíku klesala (obrázek 16b).

Podobně jako Nassoko a kol. [42] uvedli Štengl a kol. [48] ve své studii, že existuje optimální množství iontů kovů vzácných zemin v TiO₂ nanočásticích, při kterém by docházelo k neúčinnější separaci párů elektron-díra. Jestliže je obsah dopovaných kovů příliš vysoký, prostorová oblast náboje se zužuje a hloubka průniku záření do TiO₂ materiálu značně převyšuje tuto nábojovou povrchovou vrstvu. V důsledku toho byla rekombinace vzniklých párů elektronů a děr urychlována, což vedlo k nižší fotokatalytické aktivitě TiO₂ při rozkladu barviva.

Nd/TiO₂ fotokatalyzátory připravené impregnací vykazovaly nižší výtěžek vodíku ve srovnání s čistým TiO₂, co mohlo být zapříčiněno vysokou velikostí krystalitu (tabulka 5) a nízkou hodnotou specifického povrchu (tabulka 4). To souvisí s vysokou povrchovou koncentrací Nd₂O₃ v Nd/TiO₂ fotokatalyzátorech připravených metodou mokré impregnace (získáno z XPS, tabulka 7). Lze tak předpokládat, že u Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů dochází k tvorbě takových amorfních Nd₂O₃ částic, které mají negativní dopad na separaci generovaného páru elektron-díra, což vede k poklesu výtěžku vodíku.

Následující kapitoly se zaměřují na diskuzi vlivu obsahu neodymu v Nd/TiO₂ fotokatalyzátorech (kapitola 3.3.2), srovnání vlastností a fotokatalytického chování Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů připravených impregnací s již publikovanými výsledky (kapitola 3.3.3) a analýzu kritických vlastností Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů připravených impregnací na získané množství vodíku (kapitola 3.3.3).

3.3.2 Vliv obsahu neodymu na výtěžek vodíku

Zatímco v rámci Nd/TiO₂ materiálů připravených impregnací byla hodnota výtěžku vodíku vždy nižší než množství vzniklého H₂ pro čistý TiO₂ (tabulka 8), v publikované literatuře je vždy uváděna optimální hodnota obsahu neodymu v Nd/TiO₂ fotokatalyzátorech, která se měnila v závislosti na typu fotokatalytické reakce. V případě fotokatalytického rozkladu metanolu to byl obsah odpovídající 1,0 hm. % [44] a 0,2 hm. % neodymu [47]. Huang a kol. [23] ve své publikaci uvedli, že optimální koncentrace neodymu v TiO₂ při fotokatalytickém rozkladu metanolu, odpovídala 0,1 hm % a vykazovala 3,5krát vyšší aktivitu než čistý TiO₂ [23].

Z tohoto úhlu pohledu by se v případě Nd/TiO₂ materiálů připravených impregnací mohl optimální obsah Nd vyskytovat pod 0,2 hm. %, což je nejnižší studovaná koncentrace neodymu v Nd/TiO₂ fotokatalyzátorech připravených impregnační metodou.

V případě využití Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů pro jiné reakce byly rovněž nalezeny optimální koncentrace neodymu v TiO₂. Štengl a kol. [48] jako optimální množství dopovaných iontů vzácných zemin do TiO₂ materiálů během rozkladu barviva Orange II uvedli 3-4 hm.% při UV záření a 1-2 hm.% ve viditelné oblasti světla. Rovněž při fotokatalytickém rozkladu barviva Methyl Oranže byla Khalid a kol. [56] a Wojcieszak a kol. [13] publikována optimální hodnota obsahu neodymu v Nd/TiO₂ fotokatalyzátorech, a to 1,2 hm. % a 3,0 hm. % neodymu v Nd/TiO₂.

Uvedené publikace tak ukázaly na oprávněnost přípravy impregnovaných Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů s obsahem neodymu vyskytujícím se právě v rozmezí od 0,2 hm. % do 1,5 hm. % Nd v TiO₂.

3.3.3 Vliv přípravy na fotokatalytické chování Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů

Tato diplomová práce navazuje na studii fotokatalytických vlastností Nd/TiO₂ materiálů připravených metodou sol-gel s následnou superkritickou extrakcí [44] nebo kalcinací [47], která byla vedena ve spolupráci s Institutem environmentálních technologií, VŠB-TUO. Impregnační metoda přípravy Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů byla zvolena za účelem vytvoření materiálů s diametrálně odlišnými vlastnostmi a distribucí Nd částic na povrchu TiO₂ než v případě již publikovaných materiálů, a přispět tak k hlubšímu pochopení vlivu Nd na fotokatalytické chování Nd/TiO₂. Tento požadavek plynul především ze skutečnosti, že se doposud nepodařilo zcela objasnit kritické vlastnosti Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů významné pro dosažení vysokého výtěžku vodíku při fotokatalytickém rozkladu metanolu.

Nd/TiO₂ fotokatalyzátory připravené mokrou impregnační metodou vykazovaly ve srovnání s Nd/TiO₂ fotokatalyzátory připravenými sol-gel syntézou s následnou superkritickou extrakcí [44] nebo kalcinací [47] jiný trend závislosti výtěžku vodíku na množství neodymu v Nd/TiO₂ materiálech. Zatímco pro Nd/TiO₂ fotokatalyzátory připravené mokrou impregnační metodou byly výtěžky vodíku nižší ve srovnání s výchozím čistým TiO₂ (obrázek 16), v případě Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů syntetizovaných sol-gel metodou s následnou kalcinací [47] nebo s následnou superkritickou extrakcí [44] bylo pozorováno optimální množství neodymu, přičemž výsledný Nd/TiO₂ fotokatalyzátor

vykazoval ve srovnání s příslušným nedopovaným TiO_2 vyšší produkci vodíku. Získané výtěžky H_2 byly v rámci všech odlišných typů příprav odečítány a porovnávány ve stejném čase, a to po čtyřech hodinách reakce. V případě Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů syntetizovaných sol-gel metodou s následnou kalcinací byl nejvyšší výtěžek vodíku cca $1200 \mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$ pro TiO_2 s 0,2 hm.% Nd [47]. Na tomto místě je ovšem nutné zohlednit skutečnost, že publikovaný výtěžek vodíku byl získán za použití intenzivnějšího zdroje UV záření (254 nm) než v ostatních případech připravených Nd/TiO_2 materiálů, které byly měřeny při 365 nm. V rámci Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů připravených sol-gel procesem s následnou superkritickou extrakcí vykazoval nejvyšší produkci vodíku 1,0% Nd/TiO_2 , a to $69 \mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$ [44]. Naproti tomu v případě studovaných Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů připravených mokrou impregnační metodou vykazoval nejvyšší množství vodíku 0,2% Nd/TiO_2 , a to $47 \mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$ (tabulka 8).

V případě Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou byla pozorována maximální hodnota generovaného fotoproudu při 0,2 hm. % Nd (obrázek 15). Stejně maximum fotoproudu v závislosti na obsahu Nd v katalyzátoru bylo publikováno pro Nd/TiO_2 materiály připravené sol-gel syntézou s následnou superkritickou extrakcí [44]. Naopak pro Nd/TiO_2 fotokatalyzátory syntetizované sol-gel procesem s následnou kalcinací byla publikována nejvyšší hodnota fotoproudu pro 1,5 hm. % neodymu [47]. Je však třeba poznamenat, že 0,2 hm. % Nd a 1,5 hm. % Nd představovaly okrajové koncentrace Nd ve studovaných materiálech.

Na základě XRD analýzy bylo zjištěno, že impregnované Nd/TiO_2 materiály měly ve srovnání s Nd/TiO_2 fotokatalyzátory připravenými sol-gel metodou s následnou superkritickou extrakcí [44] a sol-gel procesem s následnou kalcinací [47] až dvojnásobně vyšší velikost krystalitů. V publikacích převažuje názor, že fotokatalytická aktivita vzrůstá s klesající velikostí krystalitů fotokatalyzátorů [45, 46], což je ve shodě s dosaženými nižšími výtěžky vodíku pro impregnované Nd/TiO_2 materiály ve srovnání se sol-gel procesem s následnou kalcinací [47] a extrakcí [44]. Současně je však v literatuře často uváděno, že velikost krystalitů se s postupným zvyšováním obsahu dopovaného neodymu zmenšuje, což zapříčiňuje zvyšování fotokatalytické aktivity TiO_2 materiálu [45, 46]. V případě sol-gel metodou připravených Nd/TiO_2 materiálů s následnou kalcinací byla snižující se velikost krystalitů s rostoucím obsahem neodymu vysvětlena tvorbou Ti-O-Nd vazeb okolo částic TiO_2 , které zapříčinily inhibici vzniku a růstu nukleí [47]. U Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou se však velikost krystalitů prakticky

neměnila, stejně tak jako mřížkové parametry TiO_2 , což může nasvědčovat skutečnosti, že mokrá impregnační metoda nevede k tak silné interakci mezi Nd_2O_3 a TiO_2 , aby došlo k tvorbě Ti-O-Nd vazeb [53].

Fotokatalytické vlastnosti neodymen dopovaných TiO_2 materiálů do značné míry ovlivňuje fázové zastoupení modifikací anatas-rutil-brookit. V případě impregnovaných Nd/ TiO_2 fotokatalyzátorů bylo XRD analýzou a Ramanovou spektroskopií zjištěno, že TiO_2 obsahuje dvě polymorfní fáze, a to s převahou anatasu (cca. 86%) nad rutilem, nicméně obsah anatasové fáze byl v celém rozmezí studovaných koncentrací neodymu v TiO_2 stejný. U čistého TiO_2 a Nd/ TiO_2 vzorků připravených sol-gel metodou s následnou SFE [44] však byla detekována přítomnost anatasové a brookitové fáze, jejíž tvorba byla vysvětlena způsobem přípravy přetlakovanými horkými tekutinami, a nesouvisí s přidavkem Nd^{3+} do TiO_2 materiálu [44]. V difraktogramech neodymem dopovaných fotokatalyzátorů syntetizovaných sol-gel procesem s následnou kalcinací [47] byla zjištěna přítomnost pouze anatasová modifikace [47].

Fotokatalytické chování Nd/ TiO_2 materiálů významně souvisí s velikostí plochy specifického povrchu katalyzátorů, kde by s rostoucím povrchem materiálu mělo docházet ke zvyšování fotokatalytické aktivity. Velikost specifického povrchu impregnovaných Nd/ TiO_2 fotokatalyzátorů se téměř neměnila s rostoucím obsahem neodymu a byla až dvojnásobně menší vůči fotokatalyzátorům připravených metodou sol-gel s následnou superkritickou extrakcí [44] a kalcinací [47]. V případě Nd/ TiO_2 materiálů syntetizovaných sol-gel procesem s následnou kalcinací se velikost specifického povrchu s postupným přidavkem obsahu neodymu navíc zvyšovala [47].

Stejně jako u impregnovaných Nd/ TiO_2 materiálů, tak i v případě Nd/ TiO_2 fotokatalyzátorů připravených metodou sol-gel s následnou SFE [44] nebo kalcinací [47] došlo po přidání neodymu do TiO_2 ke snížení hodnoty energie zakázaného pásu, avšak po dalším zvyšování koncentrace Nd^{3+} do TiO_2 již nedocházelo k výrazným změnám této energie. Na základě toho lze usoudit, že dopování TiO_2 materiálů neodymem nemá vliv na hodnotu energie zakázaného pásu, ta je ovlivněna pouze změnou zastoupení jednotlivých strukturních fází TiO_2 .

Stejně tak jako v případě impregnovaných neodymem dopovaných TiO_2 fotokatalyzátorů, tak i u Nd/ TiO_2 materiálů připravených metodou sol-gel s následnou superkritickou extrakcí [44] nebo kalcinací [47] se v difraktogramech nevyskytovaly žádné

linie charakteristické pro Nd_2O_3 částice. Přítomnost Nd_2O_3 částic však byla ve všech typech Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů prokázána DR-UV/vis spektroskopie (kapitola 3.1.5), kdy se ve spektrech všech studovaných Nd/TiO_2 katalyzátorů nacházely charakteristické pásy v oblasti 1,4-2,6 eV. Jak již bylo uvedeno výše, v dopovaných Nd/TiO_2 fotokatalyzátorech se může nacházet 1) nízká koncentrace Nd_2O_3 adsorbovaná na TiO_2 , tj. pod detekční limit XRD, 2) krystalický Nd_2O_3 , avšak ve formě malých, vysoce dispergovaných částic na TiO_2 , opět pod detekční limit XRD a 3) amorfni Nd_2O_3 částice [52]. Zásadní rozdíly mezi jednotlivými typy Nd/TiO_2 fotokatalyzátorů přináší XPS. Zatímco v případě Nd/TiO_2 materiálů připravených impregnací XPS prokázalo vysokou koncentraci povrchového Nd_2O_3 (kapitola 3.1.7), v případě Nd/TiO_2 materiálů připravených metodou sol-gel s následnou superkritickou extrakcí [44] nebo kalcinací [47] byla povrchová koncentrace Nd_2O_3 nižší (povrchová koncentrace Nd byla na hranici detekčního limitu z důvodu překryvu s dalšími pásy). Z uvedeného plyne, že Nd/TiO_2 materiály připravené impregnací pravděpodobně obsahují již od nízké koncentrace Nd (0,2 hm. % Nd) amorfni Nd_2O_3 shluky přítomné na povrchu TiO_2 . Na druhou stranu Nd/TiO_2 materiály připravené metodou sol-gel s následnou superkritickou extrakcí [44] nebo kalcinací [47] mohou obsahovat Nd_2O_3 částice dispergované v celém objemu fotokatalyzátoru.

ZÁVĚR

V rámci mé diplomové práce byla připravena koncentrační řada Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů s obsahem neodymu od 0,2 hm. % do 5 hm. % Nd, přičemž připravené vzorky s obsahem nad 1,5 hm. % neodymu v TiO₂ byly použity jako referenční materiály za účelem analýzy přítomnosti povrchových Nd₂O₃ částic. Neodymem dopované TiO₂ fotokatalyzátory byly připraveny metodou mokré impregnace na komerčně dostupný TiO₂.

V první části diplomové práce byla řešena analýza strukturních (XRD, Ramanova spektroskopie, XPS), texturních (adsorpce N₂), optických (DR-UV/vis) a elektronových (Photocurrent) vlastností impregnovaných Nd/TiO₂ fotokatalyzátorů. Studované materiály byly charakteristické přibližně stejnou hodnotou velikosti krystalitu (186-227 Å), poměrně shodnou hodnotou specifického povrchu (45-52 m²/g), neměnnou hodnotou energie zakázaného pásu (cca. 3,0 eV) a téměř konstantním obsahem anatasové (86 %) a rutilové fáze TiO₂. Všechny impregnované Nd/TiO₂ fotokatalyzátory vykazovaly ve srovnání s teoretickým obsahem neodymu vyšší povrchovou koncentraci Nd. Hodnota generovaného fotoproudu klesala s rostoucím obsahem neodymu v Nd/TiO₂ fotokatalyzátoru. Nejvyšší rychlost rekombinace páru elektron-díra pak byla pozorována pro Nd/TiO₂ fotokatalyzátory s vysokým obsahem neodymu, a to konkrétně 3,5% a 5,0% Nd/TiO₂.

Připravené Nd/TiO₂ fotokatalyzátory byly studovány ve fotokatalytickém rozkladu methanolu. Ve srovnání s dříve studovanými Nd/TiO₂ fotokatalyzátory však byla pro Nd/TiO₂ materiály připravené impregnací stanovena nižší hodnota výtěžku H₂ než odpovídá výchozímu TiO₂. Produkce vodíku byla negativně ovlivněna vysokou hodnotou velikosti krystalitu, nízkým specifickým povrchem materiálu a vysokou povrchovou koncentrací Nd částic. Povrchové Nd₂O₃ agregáty pak mohly fungovat jako rekombinační centra párů elektron-díra. Ačkoli připravené fotokatalyzátory vykazují nižší výtěžek vodíku ve srovnání s čistým TiO₂, získané výsledky mohou přispět k analýze klíčových vlastností Nd/TiO₂ materiálů, mající vliv na výtěžek vodíku.

Seznam použité literatury

- [1] A. H. Dorian, C. Charles: Sorrell: *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials Science, 2011, 46(4), s. 855-874. DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [2] J. Du, H. Chen, H. Yang et al: *A facile sol-gel method for synthesis of porous Nd-doped TiO₂ monolith with enhanced photocatalytic activity under UV-Vis irradiation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 182, s. 87-94. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.08.023.
- [3] G. S. Mital, T. Manoj: *A review of TiO₂ nanoparticles*. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(16), s. 1639-1657. DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1.
- [4] A. M. Smith, S. Nie: *Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering*. Accounts of chemical research, 2010, 43(2), s. 190-200. DOI:10.1021/ar9001069.
- [5] P. Janota, M. Dvořáčková, Ivo Kuřitka: *Metoda pro testování fotokatalytické aktivity materiálů*. Chemické listy, 2014, 108, s. 10-15.
- [6] X. Wei, G. Zhu, J. Fang, J. Chen: *Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles*. International Journal of Photoenergy, 2013, s. 1-6. DOI: 10.1155/2013/726872.
- [7] Ch. W. Lai, J. Ch. Juan, W. B. Ko, S. B. A. Hamid: *An Overview: Recent Development of Titanium Oxide Nanotubes as Photocatalyst for Dye Degradation*. International Journal of Photoenergy, 2014, s. 1-14. DOI: 10.1155/2014/524135.
- [8] F. Huang, A. Yan, H. Zhao: *Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂*. Semiconductor Photocatalysis-Materials, Mechanisms and Applications, 2016, 2, s. 32. DOI: 10.5772/63234.
- [9] O. Ola, M. Mercedes Maroto-Valer: *Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2015, 24, s. 16-42. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- [10] W. M. Mulwa, C. N. M. Ouma, M. O. Onani, F. B. Dejene: *Energetic, electronic and optical properties of lanthanide doped TiO₂: An ab initio LDA+U study*. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 237, s. 129-137. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.02.003.

- [11] Jean-Claude G. Bünzli: *Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions*. American Chemical Society, 2006, 39(1), s. 53-61. DOI: 10.1021/ar0400894.
- [12] P. Parnicka, P. Mazierski et al: *Influence of the preparation method on the photocatalytic activity of Nd-modified TiO₂*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2018, 9, s. 447-459. DOI: 10.3762/bjnano.9.43.
- [13] D. Wojcieszak, M. Mazur et al: *Influence of Nd-Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanoparticles and Thin Film Coatings*. International Journal of Photoenergy, 2014, s. 1-10. DOI: 10.1155/2014/463034.
- [14] V. Đorđević, B. Milićević, M. D. Dramićanin: *Rare Earth - Doped Anatase TiO₂ Nanoparticles*. IntechOpen [online]. Copyright 2017, 2, s. 25-52. DOI: 10.5772/intechopen.68882. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/titanium-dioxide/rare-earth-doped-anatase-tio2-nanoparticles>.
- [15] M. A. Hamzah, A. M. Ezzat et al: *Spectroscopic properties of Nd³⁺: TiO₂ synthesis by Sol-Gel*. International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management, 2014, 3(5), s. 465-469. ISSN 2319-4847.
- [16] C. Perego, P. Villa: *Catalyst preparation methods*. Catalysis Today, 1997, 34, s. 281-305. DOI: 10.1016/S0920-5861(96)00055-7.
- [17] G. N. Sapkale, S. M. Patil, U. S. Surwase, P. K. Bhatbhave: *Supercritical Fluid Extraction*. International Journal Chemical Sciences, 2010, 8(2), s. 729-743.
- [18] S. Komarneni, Y. D. Noh, J. Y. Kim et al: *Solvothermal/Hydrothermal Synthesis of Metal Oxides and Metal Powders with and without Microwaves*. Zeitschrift für Naturforschung, 2010, 65, s. 1033-1037. DOI: 10.1002/chin.201043010.
- [19] K. Byrappa, M. Yoshimura: *Handbook Of Hydrothermal Technology-A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. Norwich, N. Y.: Noyes Publications, 2001, s. 7, ISBN 0-8155-1445-X.
- [20] Y. Hakuta, H. Hayashi, K. Arai: *Fine particle formation using supercritical fluids*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2003, 7(4-5), s. 341-351. DOI: 10.1016/j.cossms.2003.12.005.
- [21] L. Čapek: *Heterogenní katalýza*. Univerzita Pardubice, 2015, s. 179-185.

- [22] Kenji Sakurai, Mari Mizusawa: *X-ray Diffraction Imaging of Anatase and Rutile*. Analytical Chemistry, 2010, 82, s. 3519-3522. DOI: 10.1021/ac9024126.
- [23] R. Sharma, D.P. Bisen, Usha Shukla, B.G. Sharma: *X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials*. Recent Research in Science and Technology, 2012, 4(8), s. 77-79. ISSN: 2076-5061.
- [24] B. Kratochvíl, M. Hušák, J. Brynda, J. Sedláček: *Co nabízí současná RTG strukturní analýza?* Chemické listy, 2008, 102, s. 889-901.
- [25] J. Říha, D. Brejchová, P. Menšík, P. Koscelník, O. Chvojka: *Možnosti využití nedestruktivních analýz na bázi RTG záření v archeologii*. AntropoWebzin, 2013, 3(9), s. 111-119.
- [26] N. D. Abazović, L. Mirengi, I. A. Janković et al: *Synthesis and Characterization of Rutile TiO₂ Nanopowders Doped with Iron Ions*. Nanoscale Research Letters, 2009, 4(6), s. 518-525. DOI:10.1007/s11671-009-9274-1.
- [27] K. Janssens: *The Handbook of Spectroscopy*. Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials, Amsterdam, Elsevier, 2004, X-ray fluorescence analysis. ISBN 0-44450738-8.
- [28] J. F. Watts, J. Wolstenholme: *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. New York: John Wiley, 2003. ISBN 0-470847123.
- [29] Z. Bastil: *Fotoelektronová spektroskopie ve třetím tisíciletí*. Chemické listy, 2009, 103, s. 373-380.
- [30] C.S. Fadley: *X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2010, 2-32, s. 178–179.
- [31] G. S. Bumbrah, R. M. Sharma: *Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse*. Egyptian Journal of Forensic Sciences, 2016, 6(3), s. 209-215. DOI: 10.1016/j.ejfs.2015.06.001.
- [32] P. Klouda: *Moderní analytické metody*. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, s. 90, 91. ISBN 80-86369-07-2.
- [33] Y. Zhang, H. Hong, W. Cai: *Imaging with Raman Spectroscopy*. Current pharmaceutical biotechnology, 2010, 11(6), s. 654-661.

- [34] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li: *UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(2), s. 927-935. DOI: 10.1021/jp0552473.
- [35] R. López, R. Gómez: *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*. Journal of sol-gel science and technology, 2012, 61(1), s. 1-7. 0928-0707. DOI: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- [36] A. E. Morales, E. S. Mora, U. Pal: *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. Revista Mexicana de Fisica, 2006, 53(5), s. 18-22.
- [37] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli: *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today, 1998. 41(1), s. 207-219. 0920-5861.
- [38] K. Sing: *The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, 2001, 187-188, s. 3-9. 0927-7757.
- [39] P. Schneider: *Textura porézních látek*. Učební text pro doktorské studium, Praha, 2007.
- [40] S. A. Campbell, L. M. Peter, J. S. Buchanan: *Photocurrent spectroscopy and its application to the study of the lead/acid system*. Journal of Power Sources, 1992, 40, s. 137-146.
- [41] T. L. R. Hower, E. C. C. Souza, T. S. Martins et al: *Influence of neodymium ions on photocatalytic activity of TiO₂ synthesized by sol-gel and precipitation methods*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 336, s. 58-63. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.12.010.
- [42] D. Nassoko, Y. F. Li, J. L. Li, X. Li, Y. Yu: *Neodymium-Doped TiO₂ with Anatase and Brookite Two Phases: Mechanism for Photocatalytic Activity Enhancement under Visible Light and the Role of Electron*. International Journal of Photoenergy, 2012, 2-3, s. 1-10. DOI: 10.1155/2012/716087.
- [43] C. Huang, W. You, L. Dang et al: *Effect of Nd³⁺ Doping on Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Water Decomposition to Hydrogen*. Chinese Journal Of Catalysis, 2006, 27(3), s. 203-209.

- [44] K. Kočí, I. Troppová, M. Reli, L. Matějová et al: *Nd/TiO₂ Anatase-Brookite Photocatalysts for Photocatalytic Decomposition of Methanol*. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6(44), s. 1-9. DOI: 10.3389/fchem.2018.00044.
- [45] X. Zhu, H. Song, W. Feng, G. Wen, H. Li, J. Zhou: *Photocurrent response and photocatalytic activity of Nd-doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel method*. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2017, 20(1). DOI: 10.1515/jaots-2016-0190.
- [46] F. Miao, Z. Wang, B. Tao, J. Chu, P. K. Chu: *Composition dependence of structural, optical, and photoelectrochemical properties of nanocrystalline neodymium-doped titania photocatalyst*. *Elektrochimica Acta*, 2013, 112, s. 32-36. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.029.
- [47] K. Kočí, M. Reli, M. Edelmannová et al: *Photocatalytic hydrogen production from methanol over Nd/TiO₂*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, s. 1-10. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.03.007.
- [48] V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa: *Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles*. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(1), s. 217-226. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.025.
- [49] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam: *Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile*. *Nanotechnology*, 2008, 19(14), 145605-. DOI: 10.1088/0957-4484/19/14/145605.
- [50] K. Thamaphat, P. Limsuwan, B. Ngotawornchai: *Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM*. *Kasetsart Journal (Natural Science)*, 42(5), s. 357-361.
- [51] Y.X. Zhang, G.H. Li, Y.X. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, L.D. Zhang: *Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires*. *Chemical Physics Letters*, 2002, 365, s. 300-304.
- [52] J. Reszczyńska, T. Grzyb, T. Wei et al: *Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181, s. 825-837. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.001.

- [53] J. Thomas, S. Radhika, M. Yoon: *Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles incorporated with heteropoly phosphotungstic acid: A novel solar photocatalyst for degradation of 4-chlorophenol in water*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 411, s. 146-156. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.10.021.
- [54] R. Guo, W. U. Yicheng, F. U. Peizhen, F. Jing: *Optical transition probabilities of Er³⁺ ions in La₂CaB₁₀O₁₉ crystal*. Chemical Physics Letters, 2005, 416(1-3), s. 133-136. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.049.
- [55] Cz. Koepke, K. Wisniewski, L. Sikorski, D. Piatkowski, K. Kowalska, M. Naftaly: *Upconverted luminescence under 800nm laser diode excitation in Nd³⁺-activated fluoroaluminate glass*. Optical Materials, 2006, 28(1-2), s. 129-136. DOI: 10.1016/j.optmat.2004.10.034.
- [56] N. R. Khalid, E. Ahmed, Z. L. Hong, Y. W. Zhang et al: *Graphene modified Nd/TiO₂ photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation*. Ceramics International, 2013, 39, s. 3569-3575.
- [57] B. Choudhury, B. Borah, A. Choudhury: *Ce–Nd codoping effect on the structural and optical properties of TiO₂ nanoparticles*. Materials Science and Engineering: B, 2013, 178(4), s. 239-247. DOI: 10.1016/j.mseb.2012.11.017.
- [58] A. Ali, E. Yassitepe, I. Ruzybayev, S. Ismat Shah, A. S. Bhatti: *Improvement of (004) texturing by slow growth of Nd doped TiO₂ films*. Journal of Applied Physics, 2012, 112(11), 113505-. DOI: 10.1063/1.4767361.