

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Jan Kvapil

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vlastnosti a uplatnění fotokatalyzátorů na bázi Fe-TiO₂

Jan Kvapil

Bakalářská práce

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Kvapil**
Osobní číslo: **C14129**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Vlastnosti a uplatnění fotokatalyzátorů na bázi Fe-TiO₂**
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 :

Vypracujte literární rešerši o problematice Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů. V rámci bakalářské práce se zaměřte především na popis publikovaných příprav Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů a dále pak uveďte příklady fotochemických reakcí, ve kterých jsou katalyzátory na bázi Fe-TiO₂ uplatňovány. U zmíněných fotochemických reakcí uveďte význam a výsledky, jež byly publikovány.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Helena Drobná, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Konzultant bakalářské práce:

doc. Ing. Libor Čapek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

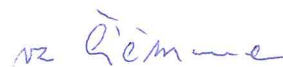
Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 5. 7. 2017

Jan Kvapil

Rád bych zde poděkoval vedoucí své práce Ing. Heleně Drobné, PhD. a prof. Ing. Liboru Čapkovi, PhD. za jejich obětavý přístup, cenné rady a připomínky, které mi pomohly při zpracování dané problematiky.

Anotace

Tato bakalářská práce je literární rešerší zaměřenou na železem dopovaný oxid titaničitý, jeho vlastnosti a využití v oblasti heterogenní fotokatalýzy. Princip fotokatalýzy je doplněn o vlastnosti izolátorů, vodičů a polovodičů. Práce také stručně popisuje čistý oxid titaničitý z hlediska jeho příprav, vyhodnocení připravených krystalografických modifikací a možnosti jeho modifikace. Stěžejní část práce je věnován samotné přípravě Fe-TiO₂, jeho konkrétním využití v chemických reakcích a vysvětlení změn kritických vlastností vlivem dopovaného železa.

Klíčová slova

Fotokatalýza, oxid titaničitý, dopované železo, Fe-TiO₂

Title

Properties and utilization of photocatalysts based on Fe-TiO₂

Annotation

This bachelor thesis is literature review focused on iron doped titanium dioxide, its properties and employment in heterogeneous photocatalysis. Basic principle of photocatalysis is complemented by properties of insulators, conductors and semi-conductors. This thesis also briefly describes undoped titanium dioxide from the point of view of its preparation, evaluation of prepared crystallographic modifications and means of its modification. The main part of this thesis is devoted to preparation of Fe-TiO₂, its specific employment in chemical reactions and explanation of the changes of its critical properties due to doped iron.

Key words

Photocatalysis, titanium dioxide, doped iron, Fe-TiO₂

Obsah

0	Úvod	9
1	Princip fotokatalýzy.....	10
2	Praktické využití.....	12
3	Kritické vlastnosti.....	13
4	Fotokatalyzátory na bázi TiO ₂	16
4.1	Příprava TiO ₂	16
4.2	Vyhodnocení připravených TiO ₂	18
4.2.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	19
4.2.2	Ramanova spektroskopie.....	20
4.3	Možnosti modifikace TiO ₂ fotokatalyzátorů.....	21
5	Fotokatalyzátory Fe-TiO ₂	22
5.1	Práškový Fe-TiO ₂	22
5.1.1	Přípravy práškových Fe-TiO ₂	22
5.2	Tenké vrstvy Fe-TiO ₂	23
5.2.1	Přípravy tenkých vrstev Fe-TiO ₂	24
6	Využití Fe-TiO ₂ v chemických reakcích	26
6.1	Rozklad organických látek.....	26
6.2	Rozklad alkoholů	27
7	Změna kritických vlastností vlivem dopovaného Fe.....	30
7.1	Šíře zakázaného pásu	30
7.2	Velikost krystalů a specifického povrchu	31
7.3	Izoelektrický bod.....	32
8	Závěr.....	34
	Seznam použité literatury	35

Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1 Polovodiče typu n a typu p [3] upraveno	11
Obrázek 2 Princip fotokatalýzy [2].....	11
Obrázek 3 Energie chemické reakce a excitovaného elektronu [2] upraveno	14
Obrázek 4 Energie zakázaných páسů konkrétních polovodičových materiálů [2] upraveno	15
Obrázek 5 Krystalové modely modifikací TiO ₂ [11].....	16
Obrázek 6 Fázový diagram TiO ₂ [14].....	18
Obrázek 7 Nákres aparatury pro superkritické sušení [12].....	18
Obrázek 8 Difraktogramy komerčních a připravených TiO ₂ s porovnáním z databáze [15] ...	20
Obrázek 9 Charakteristická Ramanova spektra pro anatas a rutil [18].....	21
Obrázek 10 Nákres aparatury pro radiofrekvenční plazmové nanášení rozkladem par [23]....	25
Obrázek 11 Schéma chemických reakcí degradace 4-nitrofenolu [24]	29
Tabulka 1 Šíře zakázaného pásu pro fotokatalyzátory připravené různými metodami s různými koncentracemi Fe	31
Tabulka 2 Hodnoty specifického povrchu pro konkrétní koncentrace železa	32

0 Úvod

Oxid titaničitý jako základ pro dopované fotokatalyzátory je velmi zajímavá látka, protože jako chemikálie je netoxický, pro životní prostředí nezávadný a je lehce dostupný. I v čisté formě velmi dobře působí jako oxidant jiných látek, a proto je zkoumán také jako varianta k odstraňování perzistentních polutantů. Pro jeho efektivnější využití jsou zkoumány možnosti úpravy vlastností oxidu titaničitého, jako jsou např. šíře zakázaného pásu, rekombinační čas, velikost specifického povrchu. Jednou z takových možností je přidavek (dopování) kovových a nekovových látek a jejich zakomponování do krystalové mřížky oxidu titaničitého. Tato bakalářská práce je zaměřena na vlastnosti a fotokatalytické využití TiO_2 s přídavkem železa.

V úvodu bakalářské práce bude zmíněn princip samotné fotokatalýzy, který bude dále rozšířen o vlastnosti vodičů, izolátorů, a především polovodičových materiálů. Pro komplexní přehled o samotném oxidu titaničitém, jako základu dopovaných fotokatalyzátorů, budou uvedeny jeho kritické vlastnosti, možnosti laboratorní přípravy a následného vyhodnocení z hlediska struktury připravené krystalografické modifikace. Tyto informace budou doplněny o dvě konkrétní metody vyhodnocení s ukázkou konkrétních výsledků.

Hlavní část práce se věnuje oxidu titaničitému dopovanému železem. Budou uvedeny možnosti laboratorních příprav jak pro práškovou variantu, tak i pro variantu ve formě tenké vrstvy na nosiči. Následně bude několik přípravných metod konkrétně popsáno a budou uvedeny možnosti využití takto připravených fotokatalyzátorů v chemických reakcích, konkrétně možnosti odstraňování polutantů z odpadních vod. Pro pochopení vlivu železa k tomu, abychom byli schopni ovlivnit výsledné kritické vlastnosti, jsou tyto změny kritických vlastností v odborné literatuře podrobně zkoumány. V práci budou uvedeny tři konkrétní kritické vlastnosti a způsob jejich vyhodnocení s uvedenými konkrétními výsledky.

Tato bakalářská práce by měla sloužit jako úvod do problematiky železem dopovaného oxidu titaničitého.

1 Princip fotokatalýzy

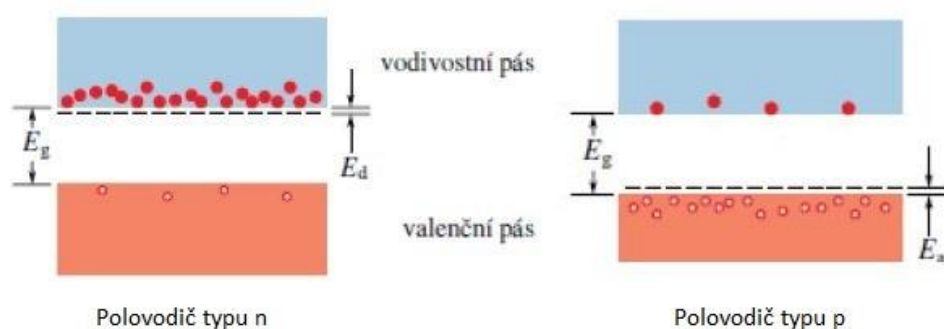
Téměř každá krystalická látka má atomy tak těsně u sebe, že jejich valenční elektrony tvoří jednotný energetický systém elektronů čili pásy. Typický pás má šířku několik elektron voltů (eV). Elektron v pevné látce může mít pouze ty energie, které jsou uvnitř jednotlivých pásů. Jednotlivé pásy odděluje interval energií, kterých nemůže žádný z elektronů dosáhnout. Tomuto intervalu energií se říká zakázaný pás. Podle šíře zakázaného pásu mezi nejvyšší obsazenou hladinou a nejnižší neobsazenou hladinou se látky dělí na izolátory, vodiče a polovodiče.

Izolátory mají valenční pás plně zaplněn, ale mají tak široký zakázaný pás, že elektrony nemohou být dostatečně aktivovány, aby se přesunuly do vyšší energetické hladiny (např. diamant má zakázaný pás široký 5,5 eV). Proto po přiložení elektrického napětí izolátory nemohou vést elektrický proud.

U vodičů, kterými jsou nejčastěji kovy, nastávají dva různé případy, kdy mohou vést elektrický proud. V prvním případě je valenční pás zaplněn jenom částečně a po přiložení elektrického napětí mohou elektrony přecházet na vyšší neobsazenou energetickou hladinu čili vodivostní pás. Ve druhém případě je valenční pás sice zcela zaplněn, ale překrývá se vodivostním pásem, a proto elektrony mohou přecházet na vyšší energetickou hladinu a po přiložení elektrického napětí kov vede elektrický proud.

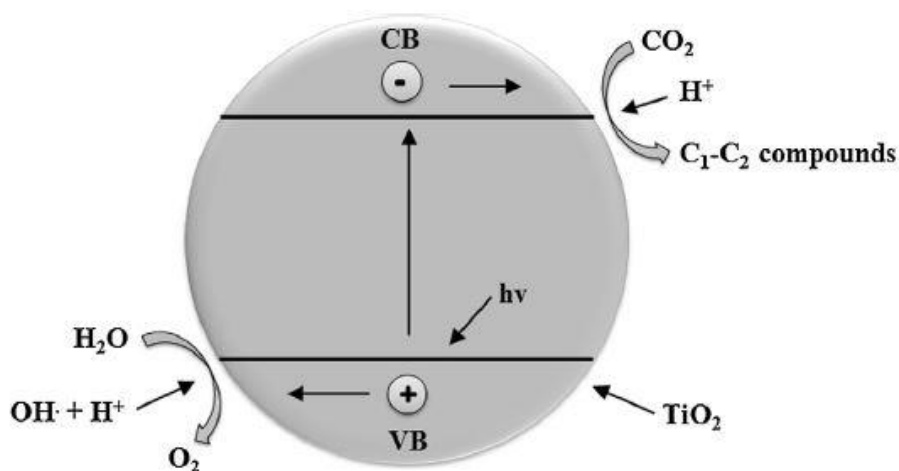
U polovodičů má zakázaný pás šíři 1 až 3 eV. K tomu, aby polovodič vedl elektrický proud, musí dojít k excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Excitaci lze provést dodáním tepla nebo světla. U polovodičových materiálu se šířkou zakázaného pásu od 3 do 3,5 eV je možné elektrické vodivosti dosáhnout přidávkem vhodného prvku, čímž se vytvoří tzv. příměsové polovodiče. Příměsové polovodiče po dotování vhodných příměsových atomů se dělí na polovodiče typu n a typu p (obrázek 1). Polovodiče typu n jsou založeny na látkách, které přidají navíc elektrony do krystalové mřížky (tzv. donory) a tím pádem dojde k částečnému zaplnění vodivostního pásu elektrony. Tyto lokalizované elektrony zaujímají pozici s energií E_a (E_a označuje vzdálenost lokalizovaného elektronu od vodivostního pásu), která je značně méně vzdálená od vodivostního pásu, tím pádem na jejich excitaci je potřeba menší množství energie. Polovodiče typu p jsou založeny na dotování látek, které mají menší množství valenčních elektronů než centrální atomy daného polovodiče. Těmto látkám se říká akceptory. Dodáním těchto látek se zvýší počet elektronových děr ve valenčním pásu. Elektrony přijaté akceptorem jsou lokalizované těsně nad valenčním pásem s energií E_a

(E_a označuje vzdálenost lokalizovaného elektronu od valenčního pásu) a tím se sníží energie nutná k excitaci daných elektronů.



Obrázek 1 Polovodiče typu n a typu p [3] upraveno

Na obrázku 2 je znázorněno schéma principu fotokatalýzy na příkladu fotokatalytické reakce redukce CO_2 a oxidace H_2O . Principem fotokatalýzy je excitace valenčního elektronu z valenčního pásu (v obrázku 2 označen jako VB), za pomoci záření o určité energii (vlnové délce, λ), přes pás zakázané energie daného polovodiče, kde se nenachází žádné další elektronové vlnové stavy, do vodivostního pásu (v obrázku 2 označen jako CB). Tím se získá excitovaný elektron a elektronová díra, které jsou schopny se účastnit chemických reakcí. Polovodič následně může darovat elektrony akceptoru (A), čímž je podpořena redukční chemická reakce ($\text{A} + e^- = \text{A}^-$). Na druhou stranu elektronová díra umožňuje kombinaci s elektronem z donorových skupin. Donorem (D) může být chemická látka, která je schopna dodat elektron pevnému katalyzátoru, přičemž se v průběhu chemické reakce oxiduje ($\text{D} + \text{h}^+ = \text{D}^+$).



Obrázek 2 Princip fotokatalýzy [2]

2 Praktické využití

Fotokatalýza má mnoho praktických využití, ať už v průmyslu, zdravotnictví, potravinářství či i v běžném životě. V průmyslu najdeme využití při čištění znečištěné vody ropou, kde se používá fotokatalyzátoru na bázi nanočástic TiO_2 k tomu, aby se přítomné uhlovodíky za působení UV záření rozložily na vodu a oxid uhličitý [2]. V elektroprůmyslu se fotokatalýzy využívá pro odstraňování otisků prstů z citlivých elektronických a optických zařízení [2]. Ve zdravotnictví a potravinářství jsou fotokatalyzátory využitelné ve formě tenkých nátěrů, které mají po aplikaci samo dezinfekční vlastnosti. Dále je lze využít pro dezinfekci vody [2]. V běžném životě se s nimi nejčastěji setkáme ve formě tenké vrstvy na samočisticím skle. Za samočisticí sklo můžeme například považovat sklo do brýlí, které se následně nemlíží.

Hlavním trendem současného výzkumu je převážně možnost využití fotokatalyzátorů pro čištění průmyslových odpadních vod od organických nečistot [1] např. barviv, alkoholů a dalších. V rámci základního výzkumu se jako modelové organické látky využívají organická barviva, což je dáno především velmi jednoduchou a přesnou chemickou analýzou reakční směsi umožňující přesný popis průběhu fotochemické reakce.

3 Kritické vlastnosti

V praxi využívané fotokatalyzátory jsou většinou založeny na rutilové či anatasové modifikaci TiO_2 . První kritickou vlastností fotokatalyzátorů je skutečnost, že samotné TiO_2 má velkou míru rekombinace excitací vzniklých elektronových děr. V takovém případě je rychlost rekombinace vyšší, než je potřeba k uskutečnění fotochemické reakci na vzniklém páru elektron-díra. Z tohoto důvodu je snaha upravit optické, elektronové, strukturní a texturní vlastnosti fotokatalyzátoru vedoucí ke snížení rychlosti rekombinace systému elektron-díra [1]. Jedním z řešení je přidání či jinak řečeno dopování fotokatalyzátoru ionty kovů a nekovů [2]. Existuje několik možností, kde se bude dopovaný iont nacházet, buď budou ionty přítomny na povrchu katalyzátoru, v meziprostoru krystalové mřížky či nahradí iont Ti^{4+} . Toto závisí na způsobu přípravy daného katalyzátoru.

Druhou kritickou vlastností je skutečnost, že většina fotokatalyzátorů není schopna absorbovat viditelné záření, ale k aktivaci fotokatalyzátoru je potřeba UV záření s vyšší hodnotou energie. Čistý TiO_2 je charakteristický širokým zakázaným pásem (anatas 3,2 eV [2]; rutil 3,0 eV [2]). energii zakázaného pásu lze přepočítat na vlnovou délku záření nezbytnou k excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu, a to dle vztahu

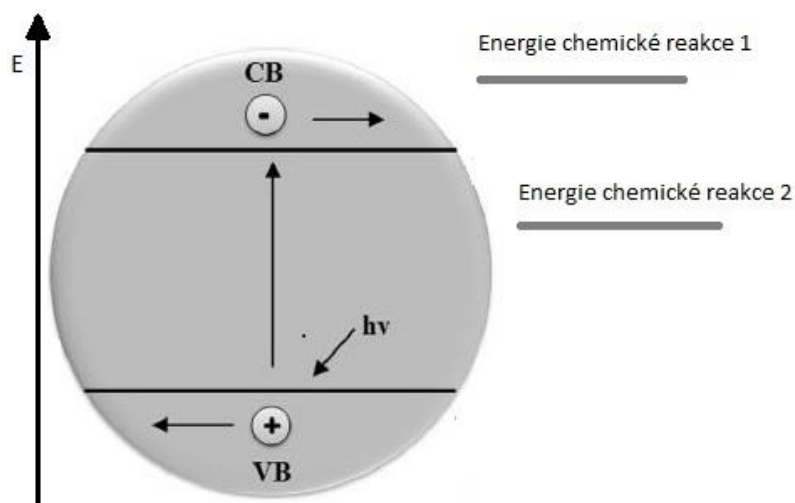
$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

kde E je energie (eV), h je Planckova konstanta ($4,1356 \cdot 10^{-15}$ eV·s), c je rychlost světla ($3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹), ν je frekvence (Hz, s⁻¹) a λ je vlnová délka (nm). Při přepočtu energie zakázaného pásu na vlnovou délku záření nezbytné k excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu pak vyjde hodnota 388 nm pro anatas a 414 nm pro rutil. Z uvedeného plyne, že k excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu je potřeba aktivaci provést pouze pomocí UV záření, které tvoří 2-5 % slunečního záření. Abychom dosáhli větší účinnosti samotné fotokatalýzy, potřebujeme, aby daný fotokatalyzátor dobře absorboval světlo z viditelného spektra, které tvoří 45 % slunečního záření. Tuto optickou vlastnost můžeme vylepšit tak, že na jeho povrch nanese látka, která zvýší jeho citlivost směrem k viditelnému spektru. Toho lze dosáhnout dopováním TiO_2 jak kovy (např. Fe [5], V [19]), tak nekovy (např. C_3N_4 [2]). Použitelné látky jsou rovněž organická barviva Rhodamin B, Bengálská červeň, Erytrosin B a další [2].

Zásadní strukturní vlastností fotokatalyzátorů je velikost vnějšího povrchu. Závisí na tom totiž množství absorbovaných a odražených fotonů. Zvětšením vnějšího povrchu lze dosáhnout

snížení velikosti částic, proto je snaha o přípravu fotokatalyzátorů ve velikosti nanočástic [3]. Kromě toho, že nanostrukturované fotokatalyzátory mají velký vnější povrch, tím pádem větší prostor pro reakci, jejich velkou výhodou je malý index refrakce, který snižuje množství odraženého světla, tím pádem ho více absorbují [3].

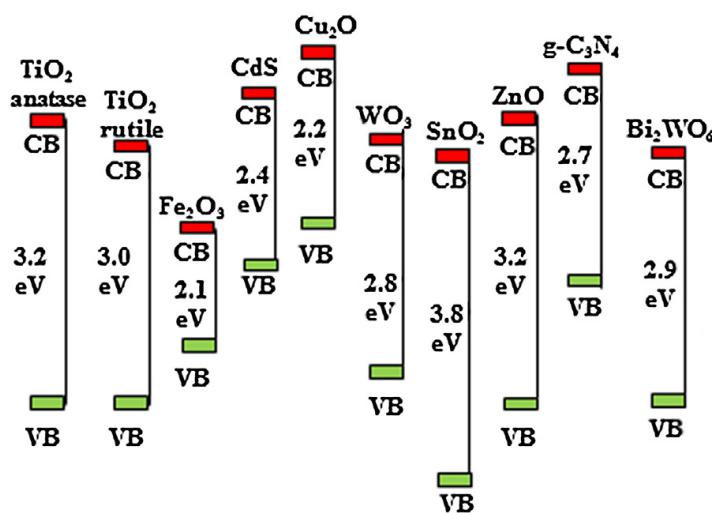
Každá chemická reakce potřebuje pro svůj průběh určité množství energie. Ke zjištění, zda fotokatalyzátor bude efektivním pro podporu určité chemické reakce, je potřeba porovnat hodnotu energie vodivostního a valenčního pásu s energií příslušné oxidační/redukční chemické reakce. V případě fotokatalyzátoru je k realizaci redukční chemické reakce, která probíhá na vytvořeném volném elektronu (vodivostní pás), potřeba, aby energie vodivostního pásu byla vyšší ve srovnání s energií redukční chemické reakce. V případě využití fotokatalyzátoru k realizaci oxidační chemické reakce, která probíhá na vytvořené díře (valenční pás), je potřeba, aby energie valenčního pásu byla vyšší ve srovnání s energií oxidační chemické reakce.



Obrázek 3 Energie chemické reakce a excitovaného elektronu [2] upraveno

Obrázek 3 ukazuje efektivitu fotokatalyzátoru vůči dvěma redukčním chemickým reakcím s odlišnou energií. V případě chemické reakce 1 (obrázek 3) fotokatalyzátor nebude mít na průběh reakce žádný vliv, protože energie excitovaného elektronu je nižší než energie potřebná na průběh dané reakce. Tento fotokatalyzátor bude vhodný pro chemickou reakci 2 (obrázek 3), protože energie dané reakce je nižší než energie daného excitovaného elektronu a elektron je schopen reakce se účastnit. Pro využití připraveného fotokatalyzátoru musí být poloha a šíře zakázaného pásu větší, než je energie potřebná pro danou chemickou reakci. Na obrázku 4 jsou vidět různé polovodičové materiály s různými energiemi zakázaného pásu.

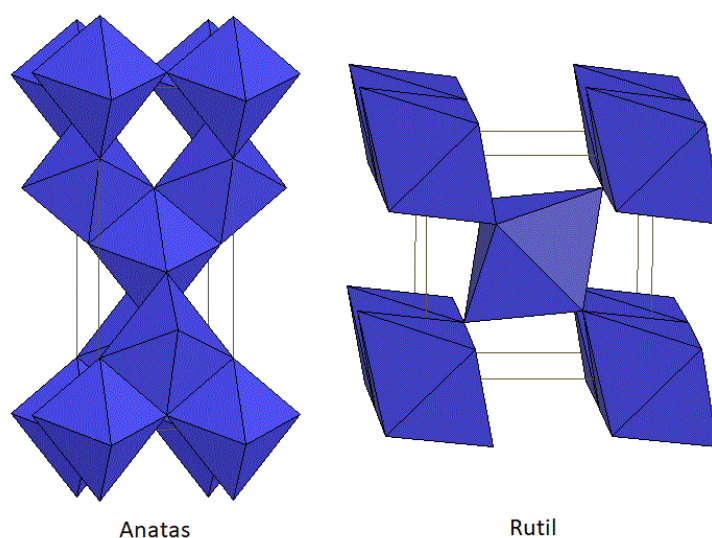
Každý ze zmíněných polovodičových materiálů má jinou hodnotu energie HOMO (nejvyšší obsazený molekulový orbital) a LUMO (nejnižší neobsazený molekulový orbital). Toto je jeden z faktorů, který ovlivňuje možnost využití konkrétního polovodiče jako fotokatalyzátoru. Druhý, zásadnější faktor, je rozdíl energie těchto hladin, jinak řečeno šířka zakázaného pásu. Ta by měla být dostatečná, aby došlo k chemické reakci, ale zároveň nízká, aby došlo k excitaci ve viditelné oblasti spektra. Šíře zakázaného pásu se dá modifikovat např. přidáním kovů nebo tvorbou směsných polovodičů.



Obrázek 4 Energie zakázaných pásů konkrétních polovodičových materiálů [2] upraveno

4 Fotokatalyzátory na bázi TiO₂

Základem v praxi nejčastěji používaných fotokatalyzátorů je již zmíněný oxid titaničitý, který je možné připravit ve více modifikacích. Hlavními dvěma krystalografickými modifikacemi jsou anatas a rutil. Tyto modifikace mají každá jinou strukturu (viz obrázek 5), vlastnosti i jinak široký zakázaný pás, jak je ukázáno v obrázku 4. Každá forma je využitelná na jinou chemickou reakci, a to dle jejich termodynamické stability, vnitřní struktury, možnosti úprav a příprav. Obrázek 6 znázorňuje fázový diagram TiO₂, který dokládá rozdílnou termodynamickou stabilitu obou běžnějších modifikací. Anatas je stabilnější při nízkých teplotách a nízkých tlacích, naopak rutil při vysokých teplotách a vysokých tlacích [14]. Tepelnou úpravou anatasu dochází k přechodu na rutilovou modifikaci. V závislosti na požadované modifikaci je potřeba nastavit podmínky přípravy a úpravy fotokatalyzátoru.



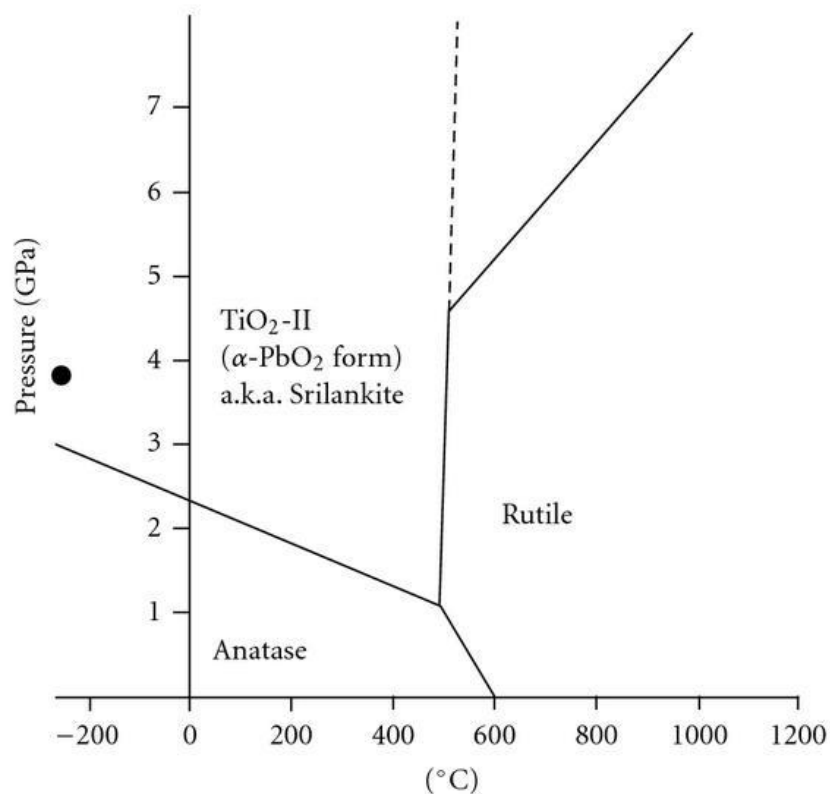
Obrázek 5 Krystalové modely modifikací TiO₂ [11]

4.1 Příprava TiO₂

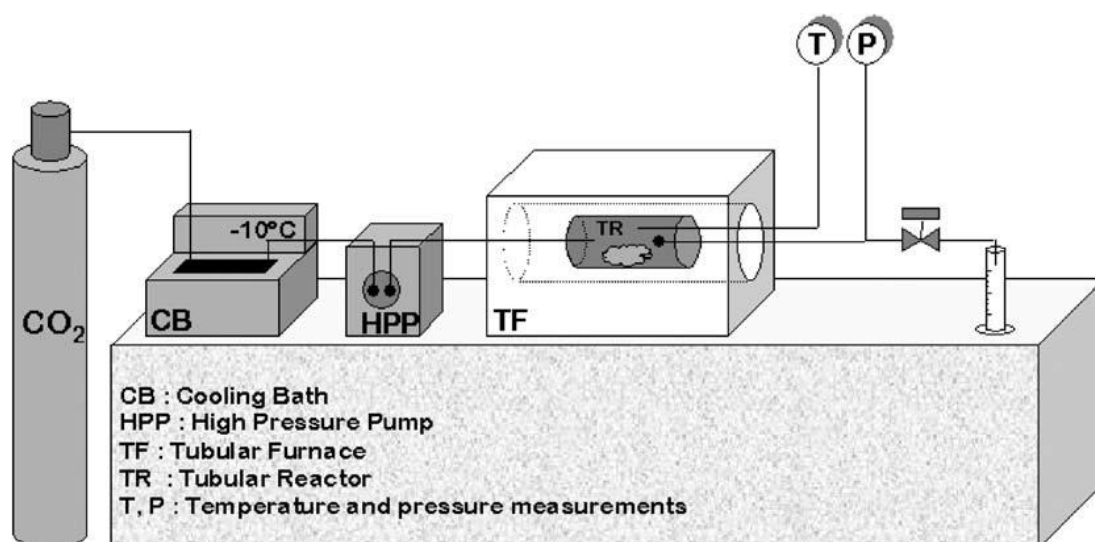
Obě modifikace lze připravit různými způsoby, a proto jsou tyto typy příprav zkoumány a upravovány tak aby vznikala požadovaná modifikace čili anatas nebo rutil, případně jejich směs v určitém poměru. Například, Boujday a kol. [12] připravili anatasovou modifikaci TiO₂ kyselé katalyzovanou metodou sol-gel. Jako prekurzor použili isopropoxid titaničitý. Dále byly použity dva druhy kyselin, 2M kyselina dusičná a 12M kyselina chlorovodíková, jako rozpouštědlo isopropoxidu byl použit bezvodý isopropanol, resp. bezvodý ethanol [12]. Změnou druhu kyseliny a úpravou poměrů jednotlivých složek lze dosáhnout různé doby příprav a tím i jiné struktury TiO₂.

Kromě samotné přípravy gelů mají na výslednou strukturu fotokatalyzátoru vliv i podmínky následného sušení a kalcinace. V případě výše zmíněné práce Boujday a kol. [12] byly použity dva druhy sušení, a to standardním způsobem v peci a pak za superkritických podmínek. Sušení za superkritických podmínek tvořilo aerogel a klasické sušení v peci se vzduchem (70 °C) tvořilo prášek. Za superkritických podmínek se při sušení nahradí alkohol přítomný v gelu tekutým oxidem uhličitým a celý systém byl tak vystaven superkritickým podmínkám (>35 °C a 70 bar). Nákres aparatury pro super kritické sušení je možné vidět na obrázku 7 [12]. V diskutované práci bylo zjištěno, že v případě vzniku aerogelu jsou krystaly menší a mají větší specifický povrch oproti prášku [12]. Byl také zaznamenán vliv konkrétní kyseliny a alkoholu na velikosti specifického povrchu. V případě přípravy s HCl byl specifický povrch větší než v případě přípravy za použití HNO₃ [12].

Dalším krokem přípravy fotokatalyzátoru byla kalcinace, která má zásadní vliv na odstranění organických látek použitých při syntéze fotokatalyzátoru, tak i na vznik krystalické fáze. V případě diskutované práce pro vznik anatasu byla kalcinace realizována při 450 °C, 500 °C a 550 °C. Pod teplotu 450 °C nebyla kalcinace prováděna, protože by nedocházelo k úplnému odstranění organických nečistot. Nad teplotu 550 °C by již docházelo ke vzniku rutilové modifikace (viz obrázek 6), která byla v diskutované práci ukázána jako méně fotokatalyticky aktivní [12].



Obrázek 6 Fázový diagram TiO₂ [14]



Obrázek 7 Nákres aparatury pro superkritické sušení [12]

4.2 Vyhodnocení připravených TiO₂

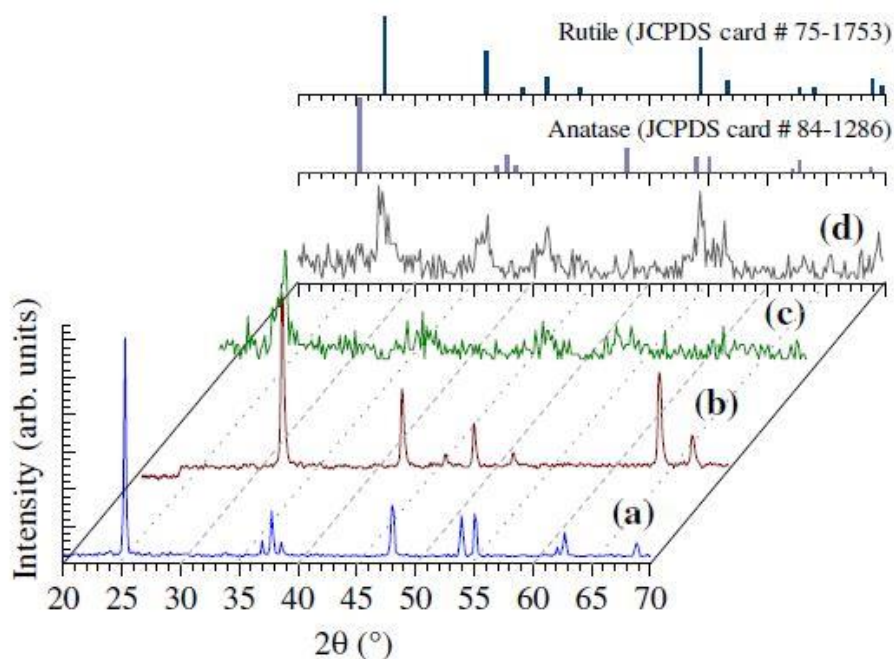
Připravené práškové nanomateriály pak bývají vyhodnocovány pomocí vhodných analytických metod. Strukturní vlastnosti pomocí Rentgenové difrakční analýzy (XRD) či Ramanovy spektroskopie. Texturní vlastnosti pomocí absorpce dusíku. Pro optické vlastnosti UV-Vis

absorpční spektrofotometrie. Další možné metody jsou např. elektronová mikroskopie, atomová silová mikroskopie. Výsledky strukturní analýzy jsou vyhodnocovány ve smyslu vhodnosti použité metody přípravy pro danou modifikaci TiO₂, či pro směs o vhodném poměrovém zastoupení anatasu a rutilu.

V následující části jsou blíže uvedeny techniky XRD a Raman spektroskopii, pomocí kterých je možné rozlišit výše diskutované modifikace TiO₂, tj. anatas a rutil.

4.2.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

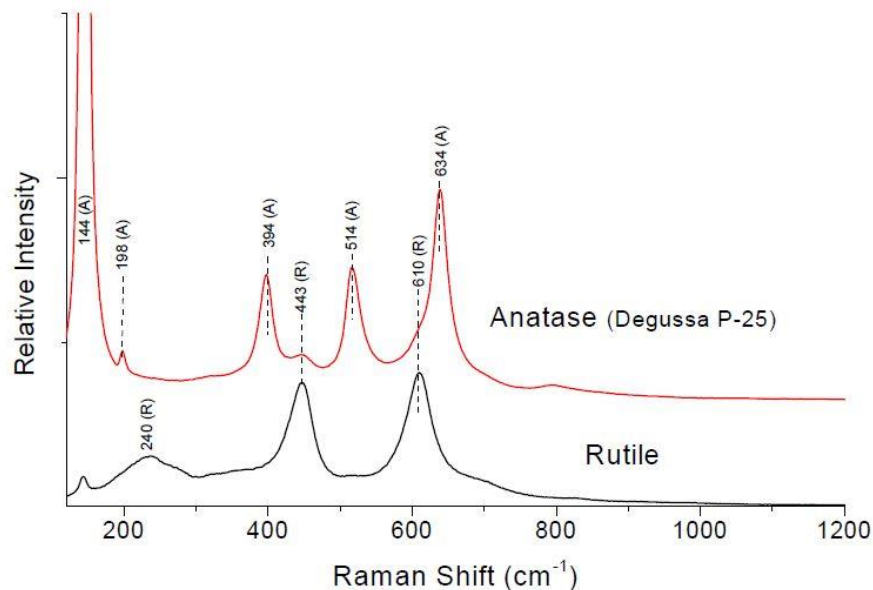
Tato metoda se používá pro stanovování struktury pevných látek. Využívá rentgenového záření, které interaguje s jednotlivými elektrony atomů. Díky pravidelnému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomu a jeho umístění v prostoru [18]. Ze vzniklých difraktogramů lze zpětně zkoumat strukturu daného vzorku. Každá krystalická látka má svůj jedinečný difraktogram, a proto je poměrně snadné určit, jaká modifikace TiO₂ je ve vzorku dominantní. Tyto difraktogramy jsou shromažďovány v databázi známé pod zkratkou JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), ve které lze nalézt difraktogramy pro anatas i rutil a porovnat je s našimi experimentálními daty. Na obrázku 8 lze vidět příklady difraktogramů pro komerční (a,b) a připravené (c,d) oxidy titaničité s porovnáním záznamů z databáze. Difraktogram s označením „c“ je anatasová modifikace a difraktogram s označením „d“ je rutilová modifikace [15].



Obrázek 8 Difraktogramy komerčních a připravených TiO_2 s porovnáním z databáze [15]

4.2.2 Ramanova spektroskopie

Tato metoda se využívá pro stanovování struktur pevných, kapalných i plynných látek. Principem metody je ozáření vzorku monochromatickým zářením z laserového zdroje. Poté se měří odezvy molekuly vzorku čili záření rozptýlené vzorkem. Výstupem je Ramanovo spektrum čili záznam intenzity rozptýleného záření na vlnové délce. Vzniklá spektra pak sdělují informace o vibračních stavech molekul, krystalů atd. [16]. Podobně jako v případě XRD se získaná spektra porovnávají se spektry čistých forem, která jsou uvedené v literatuře. Na obrázku 9 lze vidět charakteristické Ramanovo spektrum pro anatas i rutil.



Obrázek 9 Charakteristická Ramanova spektra pro anatas a rutil [18]

4.3 Možnosti modifikace TiO₂ fotokatalyzátorů

Snahou dnešního výzkumu je upravit TiO₂ tak, aby nedocházelo k rekombinaci excitovaného elektronu rychleji, než proběhne chemická reakce. Dalším cílem je zvýšení fotocitlivosti tak, aby k excitaci docházelo za přítomnosti viditelného záření, kterého je mnohonásobně více ve slunečním záření než UV záření, čili zmenšením šíře zakázaného pásu do oblasti viditelného záření. Jedna z možností je úprava povrchu, aby fotokatalyzátor byl citlivější k viditelnému záření, za pomoci organických barviv [2]. Dalšími možnostmi, jak zmenšit šíři zakázaného pásu, jsou úpravou poměru modifikací anatas/rutil, míšení s jiným polovodičovým materiálem či dopováním TiO₂ kovem (např. Fe [5], V [19]), či nekovem (např. C₃N₄ [2]).

5 Fotokatalyzátory Fe-TiO₂

Vlastnosti fotokatalyzátorů na bázi oxidu titaničitého s dopovanými železitými ionty v různých poměrech se zkoumají proto, že železo je lehce dostupné, zmenšuje zakázaný pás, posouvá reaktivnost fotokatalyzátoru do oblasti viditelného spektra a bývá levnější než lanthanoidy, a proto je pro výzkum zajímavé. Přípravují se v mnoho formách, zejména potom v tenkých vrstvách (kapitola 5.2) a nanočásticových prášcích (kapitola 5.1).

5.1 Práškový Fe-TiO₂

Při volbě podmínek přípravy práškové formy Fe-TiO₂ jde převážně o velikost částic, velikost jejich specifického povrchu a také o způsobu rozložení železitých iontů (zakomponování do defektů krystalové mřížky, nanesení na povrch TiO₂ či jejich kombinace) výsledného materiálu. Čím je větší specifický povrch, tím je lepší příjem záření potřebného pro excitaci valenčního elektronu a také větší prostor pro samotný průběh chemické reakce. Nejčastější metoda přípravy nanoprášků je metoda „sol-gel“ [5,9], další je např. mokrá impregnační metoda [7], ultrazvuková asistovaná syntéza [8] a další. Katalyzátory jsou připravovány s různými poměry železitých iontů. Železo sice zmenšuje zakázaný pás a posouvá reaktivnost do viditelného spektra, ovšem při větších koncentracích negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti fotokatalyzátoru [5]. Je zkoumáno jejich použití na rozklad barviv, alkoholů a dalších organických látek. Při zkoumání jejich schopnosti rozkládání organických barviv jsou používány např. genciánová violet' [5], ostazinová červen' [8] a další.

5.1.1 Přípravy práškových Fe-TiO₂

Každá metoda přípravy Fe-TiO₂ využívá různé prekurzory. Nejčastěji používaný prekurzor pro železité ionty je dusičnan železitý [Fe(NO₃)₃] bezvodý [9] či s devíti molekulami vody [6, 10], další prekurzor je například hexa hydrát chloridu železitého [FeCl₃ · 6H₂O] [8]. Liší se i prekurzory pro oxid titaničitý. Používají se například isopropoxid titaničitý [5, 6, 9], tetrabutyl titaničitý [8], síran titaničitý [10] či se používá čistý oxid titaničitý v anatasové či rutilové formě.

Metoda sol-gel byla použita např. Babić a kol. [5,9] za použití prekurzorů isopropoxidu titaničitého a dusičnanu železitého bezvodého. Jejich metoda je kyselou katalyzována dvou molární kyselinou dusičnou, která byla zároveň použita jako rozpouštědlo dusičnanu železitého. Rozpouštědlo isopropoxidu titaničitého byl bezvodý ethanol. Reaktanty byly následně smíchány v určitém poměru a množství dusičnanu železitého bylo takové, aby odpovídalo požadovaným hmotnostním procentům obsahu železa ve fotokatalyzátoru.

Výsledné gely byly sušeny na vzduchu za teploty 60 °C po dobu 24 hodin a následně kalcinovány při teplotě 400 °C po dobu 2 hodin za vzniku krystalické fáze [9].

Jedna z dalších metod je mokrá impregnační metoda, která byla použita Birben a kol. [7]. V případě této metody nemusí docházet k vlastní výrobě oxidu titaničitého pomocí prekurzoru, ale je možné použít komerční nebo předem syntetizovaný oxid titaničitý. Železo bylo opět dopováno v podobě prekurzorů. V případě Birben a kol. [7] byl použit průmyslový oxid titaničitý a jako prekurzor pro železo byl použit dusičnan železitý s devíti molekulami vod (nonahydrát). Odvážené množství oxidu titaničitého bylo smícháno v destilované vodě s takovým množstvím dusičnanu železitého, aby vzniklý fotokatalyzátor měl požadovaná hmotnostní procenta železa. Vzniklý fotokatalyzátor byl promyt vodou a centrifugou oddělen. Sušení bylo provedeno při teplotě 105 °C po dobu 24 hodin a následná kalcinace při teplotě 350 °C po dobu 3 hodin. Vzniklý fotokatalyzátor byl poté rozdrcen a proset [7].

Další metoda je ultrazvuková asistovaná syntéza, která byla použita Moradi a kol. [8]. U této metody byl použit prekurzor na oxid titaničitý tak i na železité ionty. Jejich metoda využívá tetrabutyl titaničitý, který byl smíchán s ethanolem, kyselinou sírovou a deionizovanou vodou. Za konstantního míchání byla přidána různá množství chloridu železitého s šesti molekulami vody tak, aby množství odpovídalo požadovaným hmotnostním procentům obsahu železa ve fotokatalyzátoru. Poté byla směs míchána po dobu 30 minut, aby se prekurzor železa rozpustil. Následně byla směs vystavena ultrazvuku po dobu 10 minut. Směs poté byla nechána ve vodní lázni při teplotě 80 °C po dobu 2 hodin. Jako konečný krok byla směs zchlazena na pokojovou teplotu a byla sušena při teplotě 100 °C a kalcinována při teplotě 600 °C po dobu 1 hodiny [8]. Teplota 600 °C je hraniční teplotou mezi anatasovou a rutilovou modifikací (viz obrázek 6) přesto nebyla rutilová modifikace Moradi a kol. [8] při dalším zkoumání zjištěna.

5.2 Tenké vrstvy Fe-TiO₂

Fotokatalyzátory ve formě tenké vrstvy mají oproti práškovým fotokatalyzátorům tu výhodu, že není potřeba výsledný roztok v případě kapalin filtrovat, protože roztok pouze obtéká nosič s fotokatalyzátorem. Ovšem u tenkých vrstev se musí dbát na to, aby vrstva na nosiči nebyla příliš vysoká. Výška vrstvy ovlivňuje množství absorbovaného a refraktovaného světla fotokatalyzátorem v tenké vrstvě. Vrstva, která je moc vysoká není schopna plně využít absorbované světlo, protože se nemůže dostat k rozhraní mezi roztokem a fotokatalyzátorem. Může také v případě příliš vysoké vrstvy docházet k lehkému odtržení fotokatalyzátoru [20].

5.2.1 Přípravy tenkých vrstev Fe-TiO₂

Tenké vrstvy se nanášejí na různé druhy nosičů, např. sklo [21, 22], optická vlákna [20] a křemíkové destičky [23]. Existuje celá řada metod, jak na nosič nanést tenkou vrstvu, např. rotační nanášení [21, 22], plazmové nanášení rozkladem par [23], hydrotermální depozice s podporou polymerů [20], laserová ablace [25], sprejová pyrolýza [26], rozprašování [27], ponořování [28] či sítotisk [29] a další. Příprava samotného dopovaného fotokatalyzátoru se neliší od přípravy práškové varianty. Jsou použity stejné prekurzory jak pro TiO₂, tak pro Fe³⁺ (viz kapitola 5.1.1). V konečné fázi není fotokatalyzátor přeměněn případným drcením a kalcinací na prášek, ale je různými technikami nanesen ve formě tenké vrstvy na nosič.

Rotační nanášení bylo použito Lin a kol. [21] za použití isopropoxidu titaničitého rozpuštěného v isopropanolu a následného přidání chloridu železitého do roztoku za konstantního míchání po dobu 1 minuty. Vzniklý roztok byl poté rotačně nanášen na skleněný nosič v několika krocích. Principem rotačního nanášení je využití odstředivé síly a to tak, že se doprostřed rychle se točícího nosiče nanese malé množství připraveného roztoku. Nosič se točí rychlostí od několika set až po několik tisíc otáček za minutu. V případě Lin a kol. [21] bylo na nosič, otáčející se rychlostí 2000 otáček za minutu, rychle nanášeno 0,2 ml (deset kapek ze stříkačky) připraveného roztoku. Vzniklá vrstva byla sušena následným točením po dobu 15 vteřin. Tento postup byl zopakován ještě šestkrát. Bylo nanášeno 1,4 ml roztoku. Následovalo žihání v Muflové peci za konečné teploty 450 °C. Nejdříve byla pec zahřívána rychlostí 0,5 °C/min do 200 °C, od 200 °C do 450 °C rychlostí 1 °C/min. Následné chlazení na pokojovou teplotu proběhlo přirozeně na vzduchu [21].

Radiofrekvenční plazmové nanášení rozkladem par bylo použito Sobczyk-Guzenda a kol. [23] za použití chloridu titaničitého, pentakarbonylu železa, kyslíku a argonu jako nosného plynu pro titan. Principem uvedené metody je převedení prekurzorů do plynného stavu, následné chemické reakce za vzniku Fe-TiO₂ a depozice na nosič. Prekurzor titanu byl do depoziční komory přenesen pomocí argonu. Pentakarbonyl železa je při 25 °C těkavý, proto je již ve formě plynu dopraven do depoziční komory spolu s kyslíkem. Dodáním energie radiofrekvenčním generátorem (300 W) vznikne plynná ionizovaná plazma, dojde k chemické reakci a následné depozici na nosič (křemíkovou destičku) [23]. Schéma celé aparatury této metody je možno vidět na obrázku 10. Depozice funguje na principu kondenzace, protože ionizovaná plazma má mnohonásobně vyšší teplotu než nosič.

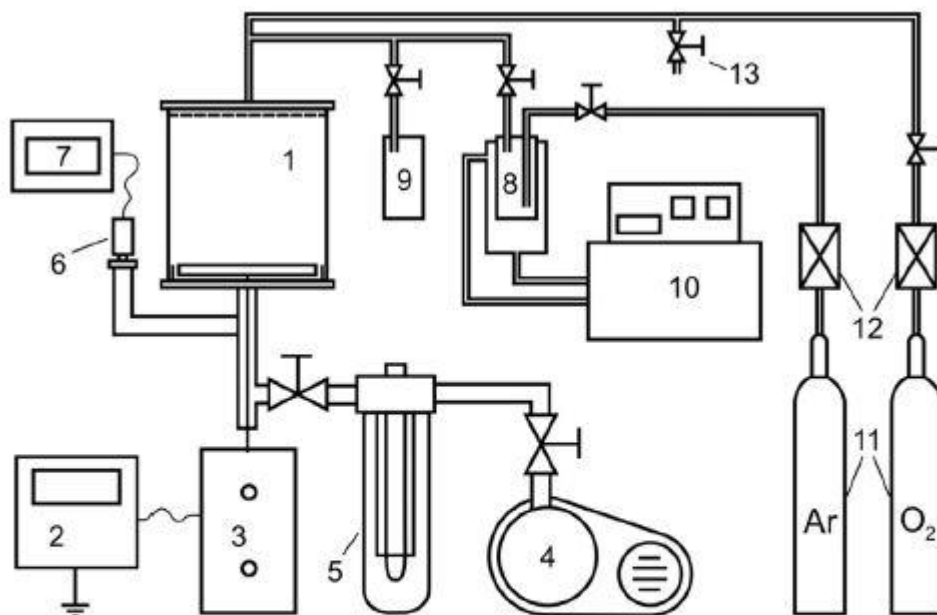


Fig. 1. RF PECVD reactor used for the synthesis of TiO_2 coatings, both undoped and iron doped: 1 – deposition chamber, 2 – RF generator, 3 – matching circuit, 4 – vacuum pump, 5 – cold trap, 6 – pressure gauge, 7 – pressure readout, 8 – titanium precursor container, 9 – iron precursor container, 10 – precursor temperature control system, 11 – gas cylinders, 12 – flow controllers, 13 – venting valve.

Obrázek 10 Návrh aparatury pro radiofrekvenční plazmové nanášení rozkladem par [23]

6 Využití Fe-TiO₂ v chemických reakcích

Zaměření aktuálního výzkumu je využití fotokatalyzátoru na bázi Fe-TiO₂ na rozklad organických látek a alkoholů, a to z důvodu čištění odpadních vod od zbytku léčiv, organických barviv, ropných produktů a dalších látek.

6.1 Rozklad organických látek

V případě rozkladu organických látek se jako hlavní modelové chemikálie využívají organická barviva. Využívají se z toho důvodu, že je možné určit stupeň jejich rozkladu pomocí UV-vis spektroskopie, kdy se měří absorbance. Další modelové látky jsou aromatické uhlovodíky (např. benzen, nitrobenzen a další [7]), alifatické uhlovodíky (např. dichlormethan, kyselina octová a další [7]). Tyto látky mají však molekulovou hmotnost od 46 g·mol⁻¹ do 272 g·mol⁻¹. Ovšem např. huminové kyseliny mají molekulovou hmotnost od 500 g·mol⁻¹ do 100·10³ g·mol⁻¹, a proto se nedají výsledky získané u lehčích modelových látek aplikovat na tyto značně těžší látky [7].

Rozklad organického barviva jako způsob určení fotokatalytické aktivity byl zkoumán Babić a kol. [5] za použití genciánové violeti jako modelového organického barviva. Bylo použito několik fotokatalyzátorů na bázi TiO₂, každý s jiným obsahem železa. Konkrétní koncentrace byly 0,3 hm%, 0,5 hm%, 1,0 hm%, 2,0 hm% a 5,0 hm%. V 50 ml křemenné baňce byl roztok genciánové violeti o koncentraci 0,01 mmol/dm³ s 30 ± 2 mg fotokatalyzátoru. UV lampa byla umístěna kruhově okolo baňky ($\lambda_{\max} = 366$ nm). pH roztoku nebylo upraveno a pohybovalo se mezi 6,7 – 7,0. Z měření absorbance a následného výpočtu koncentrace zbylé genciánové violeti pro všechny použité katalyzátory v závislosti na ozařovací době bylo zjištěno, že nejúčinnější fotokatalyzátor byl ten s 5,0 hm% železa. Autoři uvádějí několik důvodů pro takový výsledek. Jedním z nich je zmenšení šíře zakázaného pásu s rostoucí koncentrací železa v TiO₂. S rostoucí koncentrací železa také dochází ke zvětšení specifického povrchu jak již Babić a kol. [5,9] dokázali v předchozí práci [9], což zvětší prostor pro průběh reakce. Fotokatalyzátor s 5,0 hm% železa má desetkrát větší povrch než čistý anatas připravený stejnou metodou [9]. Dále čistý anatas má izoelektrický bod v pH 7,25 ± 0,2 [9]. Přítomnost železa v krystalové mřížce posunula izoelektrický bod fotokatalyzátoru na pH 6,5 ± 0,2. pH roztoku nebylo upravováno a bylo v rozmezí 6,7 – 7,0. Při tomto pH je povrch dopovaného anatasu lehce negativní, a to urychlí degradaci pozitivně nabitě genciánové violeti [5].

Moradi a kol. [8] použili jako modelové organické barvivo ostazinovou červeň. U jejich pokusu byl použit jak čistý TiO₂, tak i dopovaný železem (0,1; 1; 5; a 10 hm%). V obou případech se

jednalo o anatasovou modifikaci. Koncentrace katalyzátoru v roztoku byla 1 g/l a koncentrace barviva byla 100 mg/l. Zvlášť byla měřena fotokatalytická aktivita pod UV zářením (UV lampa s $\lambda_{\max} = 254$ nm) a pod viditelným zářením (rtuťová výbojka). Oba roztoky byly konstantně magneticky míchány. Před ozářením byla disperze míchána ve tmě po dobu 1 hodiny. Toto míchání bylo provedeno proto, aby se zjistilo, kdy bude dosaženo rovnováhy adsorpce barviva na fotokatalyzátor. Vzorke byly odebírány v pravidelných intervalech a měřeny na UV-vis spektrofotometru při $\lambda = 518$ nm, což je maximální hodnota absorpce pro ostazinovou červeň. V případě ozařování UV zářením byl neúčinnější čistý TiO_2 následovaný TiO_2 s 1 hm% železa. V případě ozařování viditelným světlem, byl naopak čistý TiO_2 na úrovni fotokatalyzátoru s 10 hm% železa, který byl nejméně účinný. Naopak největší fotokatalytickou aktivitu měl TiO_2 s 1 hm% železa. Tento pokus ukázal, že nejlepší fotokatalyzátor při působení viditelného světla, pro degradaci ostazinové červeně byl dopovaný TiO_2 s 1 hm% železa. Vyšší koncentrace železa naopak zkracovaly rekombinační čas, protože železité ionty se staly rekombinačními centry, a proto fotokatalyzátory s vyššími koncentracemi železa nebyly tak účinné [8].

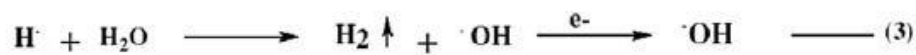
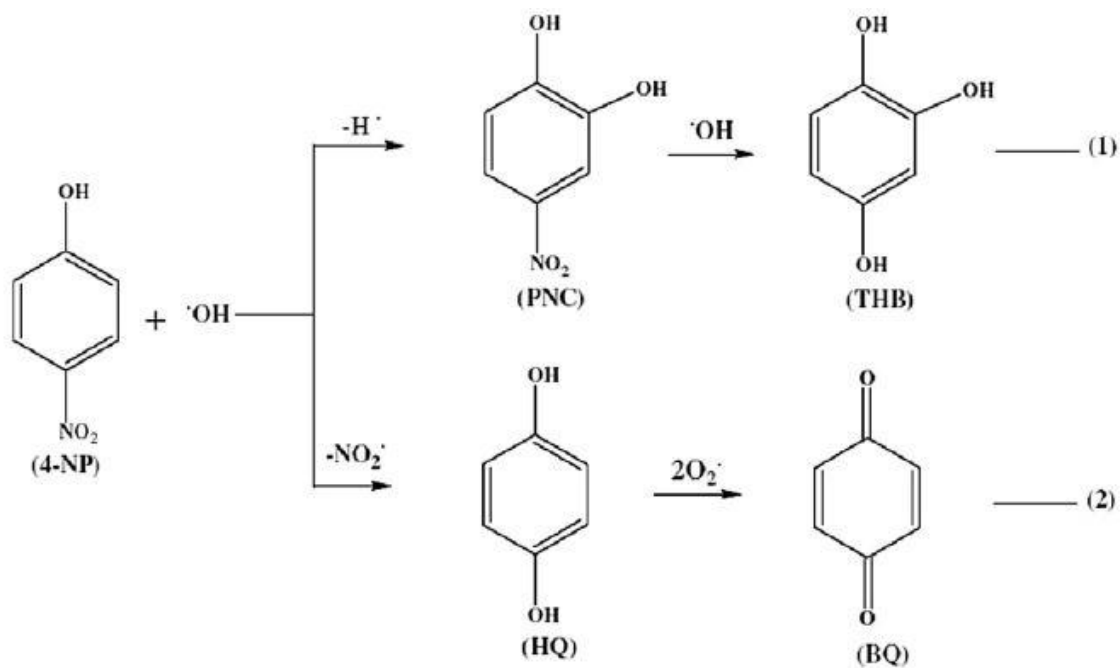
6.2 Rozklad alkoholů

Pro rozklad alkoholů se používá např. 4-nitrofenol. Je to toxická látka způsobující např. podráždění očí, kůže a dýchacího ústrojí. Může také způsobit otoky těchto míst. Když je pozřen, způsobuje bolesti břicha a zvracení.

Sood a kol. [24] se ve své práci zaměřili na zkoumání rozkladu 4-nitrofenolu (dále jen 4-NP) pomocí železem dopovaného TiO_2 . Bylo připraveno několik fotokatalyzátorů s různým obsahem železa. Konkrétní koncentrace byly 0,025 mol%, 0,050 mol%, 0,075 mol%, 0,1 mol% a 1 mol% železa. Byl také připraven čistý nedopovaný TiO_2 . Fotokatalytická aktivita připravených fotokatalyzátorů byla zkoumána ve vsádkovém reaktoru, kde byla koncentrace 4-NP 10 mg/l a fotokatalyzátoru 0,05 g/l s pH 4 za konstantního magnetického míchání. Směs byla nejdříve 30 minut míchána ve tmě, aby se dosáhlo rovnováhy adsorpce. V daných intervalech byl odebírán roztok, který byl zkoumán pomocí UV-vis spektrofotometru, kdy λ_{\max} pro 4-NP je 315 nm. Z měření absorbance v průběhu ozařování bylo zjištěno, že nejlepším připraveným fotokatalyzátorem byl ten s obsahem železa 0,050 mol%. Absorbance, která v tomto případě vyjadřovala množství přítomného 4-NP, byla u tohoto katalyzátoru po uběhnutí doby 300 minut nejnižší. Dále bylo Sood a kol. [24] zjištěno, že s rostoucí koncentrací železa roste účinnost degradace 4-NP ovšem jen do koncentrace železa 0,050 mol%, fotokatalyzátory s vyšší koncentrací železa měly naopak nižší fotokatalytickou aktivitu. Fotokatalyzátor s obsahem 1 mol% železa byl dokonce méně fotoaktivní než čistý TiO_2 . Tudíž, nejlepším

fotokatalyzátorem ze zde použitých byl fotokatalyzátor s hodnotou železa 0,050 mol% s hodnotou degradace 92 %. Při vyšších koncentracích se ionty železa staly centrem rekombinace a fotokatalytická aktivita poklesla. Sood a kol. [24] ve své práci také porovnali průmyslově dostupné fotokatalyzátory se svým laboratorně připraveným fotokatalyzátorem čistým tak i s hodnotou železa 0,050 mol%, který, jak ukázali předchozí měření, má nejvyšší hodnotu degradace 4-NP. Lze říci, že čistý laboratorně připravený TiO₂ byl stejně účinný jako průmyslový TiO₂, ale méně účinný než ZnO. Ovšem nejvíce účinný byl TiO₂ s 0,050 mol% železa [24].

Při rozkladu toxických látek, jako je 4-nitrofenol, je důležité určit vznikající meziproducty. Toto bylo také zkoumáno Sood a kol. [24] pomocí kapalinové chromatografie spojené s hmotnostním spektrometrem. Je známo, že ·OH je elektrofilní radikál, který atakuje aktivované pozice na benzenovém kruhu. Fenolová skupina (-OH) je elektron donorová skupina, která zvětšuje elektronovou hustotu v orto a para pozici benzenového kruhu. Na druhé straně, NO₂ je elektron akceptorová skupina, která je silně deaktivující a meta dirigující. Protože je přítomna jak donorová, tak i akceptorová skupina, tak jedna cesta je, že ·OH radikál atakuje ortho a para pozici, v tomto případě ortho pozici vzhledem k fenolické OH skupině za vzniku 4-nitrokatecholu (reakce 1). 4-nitrokatechol je hlavní meziproduct vznikající při degradaci 4-NP na dopovaném TiO₂. Byla také pozorována přítomnost 1,2,4-trihydroxybenzenu. Další cestou je abstrakce NO₂· za vzniku hydrochinonu (reakce 2). Byl také pozorován benzochinon z důvodu silně oxidační reakce hydrochinonu s kyslíkovým radikálem O₂· (reakce 2). Vzniklý radikál vodíku ·H (reakce 1) reaguje s vodou za vzniku H₂ a ·OH radikálu, který může být použit na oxidační proces nebo může být využit na reakci s fotogenerovaným elektronem za vzniku OH⁻ (reakce 3). Vznikající radikál oxidu dusičitého NO₂· (reakce 2) může také reagovat s fotogenerovaným elektronem za vzniku NO₂⁻ a následně reakcí s O₂ za vzniku NO₃⁻ (reakce 4). Na obrázku 11 lze vidět navržené reakční schéma zmíněné chemické reakce za vzniku zjištěných meziproductů [24].



Obrázek 11 Schéma chemických reakcí degradace 4-nitrofenolu [24]

7 Změna kritických vlastností vlivem dopovaného Fe

Zakomponováním železa do krystalové mřížky TiO_2 dojde ke změně kritických vlastností, jako jsou: šíře zakázaného pásu, velikost částic a specifického povrchu či izoelektrický bod a další. Zkoumáním změn těchto kritických vlastností je velice důležité k porozumění funkce železa ve fotokatalytickém materiálu a jeho úlohy při fotochemických dějích.

7.1 Šíře zakázaného pásu

Tato vlastnost je jedna z nejméně zkoumaných a je porovnávána s hodnotami pro čistý TiO_2 (anatas 3,2 eV [2]; rutil 3,0 eV [2]). Měření bývá prováděno pomocí UV-vis spektroskopie a z výsledných grafů je extrapolací následně vypočítána hodnota šíře zakázaného pásu.

Babić a kol. [5] ve své práci zjistili, že s rostoucí koncentrací železa v TiO_2 klesá šíře zakázaného pásu. Při koncentraci 5,0 hm% Fe se dostali na hodnotu 2,98 eV což je o celé dvě desetiny méně než pro čistý anatas. Byla použita sol-gel metoda na přípravu tohoto fotokatalyzátoru [5] (kapitola 5.1.1). Ovšem Birben a kol. [7] se za použití mokré impregnační metody (kapitola 5.1.1) průmyslově dostupného TiO_2 dokázali zmenšit hodnotu šíře zakázaného pásu na hodnotu 2,43 eV při koncentraci železa 0,25 hm% [7], což je o 0,55 eV méně než Babić a kol. [5]. Moradi a kol. [8] ve své práci připravili fotokatalyzátory pomocí ultrazvukové asistované syntézy (kapitola 5.1.1). Nejnižší hodnota šíře zakázaného pásu 2,1 eV byla zjištěna pro fotokatalyzátor s koncentrací 10 hm% železa. Ovšem nejméně fotoaktivní byl fotokatalyzátor s koncentrací 1 hm% železa s hodnotou šíře zakázaného pásu 2,5 eV [8]. Příčina takových to rozdílů je velice pravděpodobně způsobena rozdílným druhem přípravy. Tabulka 1 ukazuje hodnoty šíře zakázaného pásu pro všechny připravené fotokatalyzátory s různými koncentracemi železa pro práce Babić a kol. [5], Birben a kol. [7] a Moradi a kol. [8].

Tabulka 1 Šíře zakázaného pásu pro fotokatalyzátory připravené různými metodami s různými koncentracemi Fe

Metoda přípravy	Koncentrace Fe v TiO ₂	Hodnota šíře zakázaného pásu
Sol-gel [5]	0,3 hm%	3,19 eV
Sol-gel [5]	0,5 hm%	3,18 eV
Sol-gel [5]	1,0 hm%	3,11 eV
Sol-gel [5]	2,0 hm%	3,09 eV
Sol-gel [5]	5,0 hm%	2,98 eV
Mokrý impregnace [7]	0,25 hm%	2,43 eV
Ultrazvuková [8]	0 hm%	3,0 eV
Ultrazvuková [8]	0,1 hm%	2,7 eV
Ultrazvuková [8]	1,0 hm%	2,5 eV
Ultrazvuková [8]	5,0 hm%	2,3 eV
Ultrazvuková [8]	10 hm%	2,1 eV

7.2 Velikost krystalů a specifického povrchu

Tato vlastnost je důležitá z hlediska schopnosti fotokatalyzátoru na sebe adsorbovat např. organické barvivo a následně ho při ozařování začít degenerovat. K zjištění velikosti krystalů se používá skenovací elektronová mikroskopie. Na zjištění specifického povrchu se používá adsorpce a desorpce dusíku. Z výsledných izoterm se vypočítá hodnota specifického povrchu.

Babić a kol. [9] ve své práci zkoumali vliv dopovaného množství železa na velikosti specifického povrchu Fe-TiO₂ v porovnání s čistým syntetizovaným TiO₂. Hodnota specifického povrchu pro čistý TiO₂ byla 29 m²·g⁻¹. Pro TiO₂ s obsahem železa 5,0 hm% byla hodnota specifického povrchu 278 m²·g⁻¹. To je téměř desetkrát více než pro čistý TiO₂. Bylo také zjištěno, že velikost krystalů je v rozmezí 10-11 nm. Ovšem při nižší koncentraci železa může dojít ke zmenšení specifického povrchu. Pro koncentraci 0,5 hm% byla hodnota specifického povrchu 26 m²·g⁻¹ což je o 3 m²·g⁻¹ méně než pro čistý TiO₂. Tento nárůst či naopak pokles je spojován s tím, že železo se při syntéze metodou sol-gel zakomponuje do krystalové mřížky, přesněji řečeno do jejích defektů, a to proto, že železo a titan mají podobný atomový rádius (Fe³⁺ 0,69Å [24]; Ti⁴⁺ 0,75Å [24]). Z toho důvodu železo lehce zaujme místo v krystalové mřížce, ovšem zároveň zvětší vnitřní pnutí. Když byla koncentrace nižší (pod 2 hm% Fe), byl vliv železa lokalizovaný a z toho důvodu byly částice menší (větší pnutí v krystalové mřížce), mikropóry na povrchu i mezopóry mezi dvěma částicemi byly menší. Při vyšších koncentracích (nad 2 hm% Fe) se vliv železitých iontů překrýval, protože jsou blíže

k sobě. Výsledkem byl nepravidelný tvar částic a prostor mezi částicemi byl větší, tím pádem došlo ke zvětšení specifického povrchu [9]. V práci Birben a kol. [7] bylo pro koncentraci 0,25 hm% železa zjištěna hodnota specifického povrchu 67 resp. 33 m²·g⁻¹ podle použitého průmyslového TiO₂ s velikostí krystalů 17,1 resp. 16,4 nm. Čistý průmyslový TiO₂ měl hodnotu specifického povrchu 250 resp. 55 m²·g⁻¹ s velikostí krystalů 16,6 resp. 22,3 nm [7]. V obou případech došlo k výraznému zmenšení specifického povrchu, z důvodu uvedeného výše. V tabulce 2 je vidět porovnání hodnot specifického povrchu Fe-TiO₂ s různými koncentracemi železa a připravených různými způsoby.

Tabulka 2 Hodnoty specifického povrchu pro konkrétní koncentrace železa

Koncentrace železa [hm%]	Hodnota specifického povrchu [m ² ·g ⁻¹]
0 [9]	29
0,3 [9]	47
0,5 [9]	26
1,0 [9]	32
2,0 [9]	62
3,0 [9]	178
5,0 [9]	278
0* [7]	55
0' [7]	250
0,25* [7]	33
0,25' [7]	67
0,017 [24]	50,21
0,035 [24]	45,04
0,052 [24]	44,96
0,0699 [24]	40,17

* jeden typ průmyslového TiO₂;

'druhý typ průmyslového TiO₂

7.3 Izoelektrický bod

Izoelektrický bod je hodnota pH, při které se amfion nepohybuje v elektrickém poli čili když zeta potenciál dosáhne hodnoty nula v závislosti na pH. Zeta potenciál lze měřit přímo, využívá se ovšem mikro-elektroforézy. Ze získaných hodnot hybnosti se následně vypočítá zeta potenciál. Vynesením závislosti zeta potenciálu na pH, lze získat polohu izoelektrického bodu

(pH, při kterém je zeta potenciál nulový). Pokud je hodnota pH nižší, než je izoelektrický bod, částice získá kladný náboj a pro hodnoty pH vyšší, než je izoelektrický bod, částice získá záporný náboj. Jinými slovy se mění afinita povrchu buď ke kladně nabitým částicím, nebo k záporně nabitým částicím. Když se budeme snažit degenerovat látku, která je kladně nabitá, tak by pH roztoku mělo být nad izoelektrickým bodem fotokatalyzátoru, aby povrch fotokatalyzátoru byl záporně nabitý a s degenerovanou látkou se navzájem přitahovali a opačně (příklad takovéto afinity je uveden v kapitole 6.1).

Babić a kol. [9] ve své práci zjišťovali izoelektrický bod pro čistý syntetizovaný TiO_2 tak i pro železem dopovaným TiO_2 s koncentracemi železa 0,3 hm%, 3 hm% a 5 hm%. Zeta potenciál byl měřen pomocí „Zetasizer Nano“ s He-Ne laserem a automatickým titrátorem. Titrace začala v kyselé oblasti pH = 3 a postupně přecházela do zásadité oblasti až do pH = 9. Zeta potenciál byl následně automaticky vypočítán programem a hodnoty byly vloženy do grafu závislosti zeta potenciálu na pH, ze kterého byla určena hodnota izoelektrického bodu. Pro čisté TiO_2 byl izoelektrický bod určen pro hodnotu $\text{pH} = 7,25 \pm 0,2$. Pro dopované TiO_2 byla hodnota izoelektrického bodu okolo $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ pro všechny měřené koncentrace železa. Z toho vyplývá, že hodnota izoelektrického bodu nezávisí v jejich případě na koncentraci železa [9].

8 Závěr

V rámci této bakalářské práce byla provedena literární rešerše na téma možnosti využití materiálů na bázi Fe-TiO₂ v oblasti fotokatalýzy. Na úvod práce byly zmíněny nejvýznamnější vlastnosti a některé způsoby přípravy čistého oxidu titaničitého a následně byly zmíněny některé možnosti jejich modifikací. Stěžejní část textu je věnována vlastnostem a možnostem využití železem dopovaného TiO₂. Železo není jediný dopovaný kov, používají se také další kovy, např. vanad či nekovy, např. fosfor. Cíl dnešního výzkumu je najít metody příprav s konzistentními parametry a praktické využití v celosvětovém měřítku. Samotný oxid titaničitý se již dnes používá jako opticky zvýrazňující látka, na samočistící povrchy a další. Dopovaný oxid titaničitý je zkoumán jako možnost k čištění odpadních vod, a proto modelové látky odpovídají zčásti dnešním polutantům. Je snaha se přesunout od jednodušších látek, např. organická barviva a další, k složitějším látkám, např. huminové kyseliny, zbytky léčiv a další. Cílem je také zjistit jaké jsou optimální metody příprav a optimální koncentrace dopovaných látek, tak aby fotokatalyzátor byl nejvýhodnější. V práci je ukázáno, že samotná metoda má veliký vliv na fotokatalyticky významné vlastnosti výsledného fotokatalyzátoru (šíře zakázaného pásu, specifický povrch, poloha izoelektrického bodu atd.) a spolu s měnicí se koncentrací dopovaného železa se vlastnosti Fe-TiO₂ materiálů dále mění.

Budoucnost výzkumu oxidu titaničitého dopovaného železem je pravděpodobně v ucelení přípravných metod a naší schopnosti ovlivnit specifické vlastnosti Fe-TiO₂ pro využití při konkrétní chemické reakci.

Seznam použité literatury

1. KITANO, Masaaki, Masaya MATSUOKA, Michio UESHIMA a Masakazu ANPO. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2007, **325**(1), 1-14 [cit. 2017-05-13]. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.03.013. ISSN 0926860x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X07001937>
2. OLA, Oluwafunmilola a 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* [online]. 2015, **24**, 16-42 [cit. 2017-05-13]. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001. ISSN 13895567. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556715000271>
3. CASTELLOTE, Marta a Nicklas BENGTTSSON. Principles of TiO₂ Photocatalysis. *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, s. 5 [cit. 2017-05-13]. DOI: 10.1007/978-94-007-1297-3_2. ISBN 978-94-007-1296-6. Dostupné z: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-94-007-1297-3_2
4. PUGA, Alberto V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2016, **315**, 1-66 [cit. 2017-05-13]. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.12.009. ISSN 00108545. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854515300916>
5. BABIĆ, Biljana, Aleksandra ZARUBICA, Tamara Minović ARSIĆ, Jelena PANTIĆ, Bojan JOKIĆ, Nadica ABAZOVIĆ a Branko MATOVIĆ. Iron doped anatase for application in photocatalysis. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2016, **36**(12), 2991-2996 [cit. 2017-05-13]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.031. ISSN 09552219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221915302442b>
6. MALENGREAUX, Charline M., Sophie L. PIRARD, Géraldine LÉONARD, et al. Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single-doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **691**, 726-738 [cit. 2017-05-13]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.211. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838816325907>
7. BIRBEN, Nazmiye Cemre, Ceyda Senem UYGUNER-DEMIREL, Sibel Sen KAVURMACI, Yelda Yalçın GÜRKAN, Nazlı TURKTEN, Zekiye CINAR a Miray BEKBOLET. Application of Fe-doped TiO₂ specimens for the solar photocatalytic degradation of humic acid. *Catalysis Today* [online]. 2017, **281**, 78-84 [cit. 2017-06-18]. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.06.020. ISSN 09205861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586116304217>

8. MORADI, Halimeh, Akbar ESHAGHI, Seyed Rahman HOSSEINI a Kamal GHANI. Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* [online]. 2016, **32**, 314-319 [cit. 2017-06-18]. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.03.025. ISSN 13504177. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417716300918>

9. BABIĆ, Biljana, Jelena GULICOVSKI, Zorana DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Dušan BUČEVAC, Marija PREKAJSKI, Jelena ZAGORAC a Branko MATOVIĆ. Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped titanium dioxide nanopowders. *Ceramics International* [online]. 2012, **38**(1), 635-640 [cit. 2017-06-18]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.07.053. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884211006924>

10. MA, Jinzhu, Hong HE a Fudong LIU. Effect of Fe on the photocatalytic removal of NO_x over visible light responsive Fe/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2015, **179**, 21-28 [cit. 2017-06-18]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.003. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337315002489>

11. *Mineral Structure and Property Data - TiO₂ Group: by Joseph R. Smyth* [online]. [cit. 2017-06-19]. Dostupné z: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>

12. BOUJDAY, Souhir, Frank WÜNSCH, Patrick PORTES, Jean-François BOCQUET a Christophe COLBEAU-JUSTIN. Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2004, **83**(4), 421-433 [cit. 2017-06-20]. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.02.035. ISSN 09270248. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024804001138>

13. HAQUE, Fozia Z., Ruchi NANDANWAR a Purnima SINGH. Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles for organic compounds. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* [online]. 2017, **128**, 191-200 [cit. 2017-06-20]. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.10.025. ISSN 00304026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030402616311809>

14. NIE, Xiliang, Shuping ZHUO, Gloria MAENG a Karl SOHLBERG. Doping of TiO₂ Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties. *International Journal of Photoenergy* [online]. 2009, **2009**, 1-22 [cit. 2017-06-21]. DOI: 10.1155/2009/294042. ISSN 1110-662x. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2009/294042/>

15. MORSY, Fatma A., Samya EL-SHERBINY, Marwa SAMIR a Osama A. FOUAD. Application of nanostructured titanium dioxide pigments in paper coating: a comparison between prepared and commercially available ones. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2016, **13**(2), 307-316 [cit. 2017-06-21]. DOI: 10.1007/s11998-015-9735-7. ISSN 1547-0091. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-015-9735-7>

16. MATĚJKA, Pavel, Pavel ŽVÁTORA a Marcela DENDISOVÁ. *Ramanova spektrometrie* [online]. [cit. 2017-06-22]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>

17. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2017-06-22]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>

18. HARDCASTLE, F.D. *Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts* [online]. Arkansas, 2011 [cit. 2017-06-22]. Dostupné z: <http://scholarworks.uark.edu/jaas/vol65/iss1/9/>. Arkansas Tech University.

19. LIU, Baoshun a Xiujian ZHAO. The synergetic effect of V and Fe-co-doping in TiO₂ studied from the DFT+U first-principle calculation. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **399**, 654-662 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.075. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433216327921>

20. LIN, Lu, Huiyao WANG, Hongmei LUO a Pei XU. Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO₂ nanocomposite thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2015, **307-308**, 88-98 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.04.010. ISSN 10106030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603015001379>

21. LIN, M.Z., H. CHEN, W.F. CHEN, A. NAKARUK, P. KOSHY a C.C. SORRELL. Effect of single-cation doping and codoping with Mn and Fe on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2014, **39**(36), 21500-21511 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.013. ISSN 03603199. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914003395>

22. AL-JAWAD, Selma M.H., Ali A. TAHA a Mohammed M. SALIM. Synthesis and characterization of pure and Fe doped TiO₂ thin films for antimicrobial activity. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* [online]. 2017, **142**, 42-53 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.05.048. ISSN 00304026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030402617305843>

23. SOBCZYK-GUZENDA, Anna, Sławomir OWCZAREK, Damian BATORY, Jacek BALCERZAK, Maciej GAZICKI-LIPMAN a Hieronim SZYMANOWSKI. The effect of thermal annealing on Fe/TiO₂ coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part I. Chemical and phase composition. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(5), 3993-4004 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.105. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884216321095>
24. SOOD, Swati, Ahmad UMAR, Surinder Kumar MEHTA a Sushil Kumar KANSAL. Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2015, **450**, 213-223 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.03.018. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979715002775>
25. WANG, S. J., W.-T. CHANG, J.-Y. CIOU, M.-K. WEI a M. S. WONG. Preparation of TiO₂ thin films by laser ablation for photocatalytic applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* [online]. 2008, **26**(4), 898-902 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1116/1.2870228. ISSN 0734-2101. Dostupné z: <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.2870228>
26. OJA ACIK, I., A. JUNOLAINEN, V. MIKLI, M. DANILSON a M. KRUNKS. Growth of ultra-thin TiO₂ films by spray pyrolysis on different substrates. *Applied Surface Science* [online]. 2009, **256**(5), 1391-1394 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.08.101. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433209012410>
27. WU, Kee-Rong a Chung-Hsuang HUNG. Characterization of N,C-codoped TiO₂ films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science* [online]. 2009, **256**(5), 1595-1603 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.09.027. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433209013063>
28. SOKOLOV, Sergey, Erik ORTEL, Jörg RADNIK a Ralph KRAEHNERT. Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of TiO₂ mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates. *Thin Solid Films* [online]. 2009, **518**(1), 27-35 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.06.009. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609009010487>
29. TSOUKLERIS, D.S., A.I. KONTOS, P. ALOUPOGIANNIS a P. FALARAS. Photocatalytic properties of screen-printed titania. *Catalysis Today* [online]. 2007, **124**(3-4), 110-117 [cit. 2017-07-05]. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.03.029. ISSN 09205861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107001927>