

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko – technologická

**Vliv přípravy Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů na vlastnosti a aktivitu
připravených materiálů**

Kateřina Korejsová

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Korejšová**
Osobní číslo: **C16531**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Název tématu: **Vliv přípravy Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů na vlastnosti a aktivitu připravených 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 :

Vypracujte literární rešerši o problematice Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů, především pak se zaměřte na možnosti přípravy Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů, analýzy aktivních center a využití těchto materiálů ve fotokatalytických reakcích.

V rámci experimentální činnosti připravte Fe-TiO₂ fotokatalyzátory s různým obsahem Fe. U připravených materiálů proměřte strukturní (XRD, Ramanova spektroskopie), texturní (N₂-adsorpce), optické (UV-vis) a elektronové vlastnosti (fotoproud). Dále analyzujte typ částic, ve kterých Fe dopováno na TiO₂ (TPR, UV-vis). Proměřte fotokatalytickou aktivitu připravených Fe-TiO₂ materiálů v rozkladu metanolu a diskutujte klíčové vlastnosti mající vliv na získanou fotokatalytickou aktivitu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Libor Čapek, 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 nákladu, 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

Kateřina Korejsová

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Liboru Čapkovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, trpělivost, ochotu a poskytnutí cenných rad při vypracování diplomové práce.

Velké poděkování patří i všem členům Katedry fyzikální chemie, mé rodině a přátelům za jejich podporu při mém studiu na vysoké škole.

ANOTACE

V rámci diplomové práce jsem se zabývala studiem Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů. Studované Fe-TiO₂ fotokatalyzátory byly připraveny třemi odlišnými metodami, jejichž vliv na vlastnosti Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů byl hlavním tématem této práce. Fe-TiO₂/I fotokatalyzátory byly připraveny metodou impregnace, Fe-TiO₂/K fotokatalyzátory byly připraveny metodou sol-gel s následnou kalcinací a Fe-TiO₂/E fotokatalyzátory byly připraveny metodou sol-gel s následnou extrakcí. Všechny Fe-TiO₂ fotokatalyzátory byly připraveny v koncentrační řadě s obsahem Fe od 0,2 do 1,5 hm. %. Jako referenční materiály byly rovněž připraveny Fe-TiO₂/I fotokatalyzátory s vysokým obsahem Fe 3,5 a 5,0 hm. %. Charakterizace strukturních, optických a elektronových vlastností, stejně tak charakterizace Fe částic nacházející se v Fe-TiO₂ fotokatalyzátorech byla provedena s využitím rentgenové difrakční analýzy (XRD), Ramanovy a difusně reflexní spektroskopie, fotoproudé spektroskopie a teplotně programované redukce (TPR). V neposlední řadě byla studována fotokatalytická aktivita Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů během rozkladu methanolu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fe-TiO₂, fotokatalýza, Fe-centra, rozklad methanolu

TITLE

Effect of preparation of Fe-TiO₂ photocatalysts on properties and activity of prepared materials

ANNOTATION

In my thesis I studied Fe-TiO₂ photocatalysts. The studied Fe-TiO₂ photocatalysts were prepared by three different methods, the influence of which on the properties of Fe-TiO₂ photocatalysts was the main topic of this work. Fe-TiO₂/I photocatalysts were prepared by the impregnation method, Fe-TiO₂/K photocatalysts were prepared by the sol-gel method followed by calcination and the Fe-TiO₂/E photocatalysts were prepared by the sol-gel method followed by supercritical extraction. All Fe-TiO₂ photocatalysts were prepared in a Fe concentration range from 0,2 to 1,5 wt. %. Fe-TiO₂/I photocatalysts with a high Fe content of 3,5 and 5,0 wt. % Fe were prepared as reference materials. Characterization of structural, optical and electron properties, as well as characterization of Fe particles found in Fe-TiO₂ photocatalysts was performed using X-ray diffraction (XRD), Raman and diffuse reflection spectroscopy,

photocurrent spectroscopy and temperature-programmed reduction (TPR). Photocatalytic activity of Fe-TiO₂ photocatalysts was studied during decomposition of methanol.

KEYWORDS

Fe-TiO₂, photocatalysis, Fe-centers, decomposition of methanol

Obsah

Úvod.....	16
1. Teoretická část.....	17
1.1. Fotokatalýza.....	17
1.1.1. Princip fotokatalýzy	17
1.1.2. Využití fotokatalýzy	18
1.1.3. Oxid titaničitý TiO ₂	19
1.2. Příprava fotokatalyzátorů	21
1.2.1. Sol-gel metoda.....	21
1.2.2. Hydrotermální syntéza	21
1.2.3. Mikrovlnná syntéza	21
1.2.4. Precipitační metoda	22
1.2.5. Impregnační metoda	22
1.2.6. Nové techniky příprav	22
1.3. Charakterizační techniky	23
1.3.1. Rentgenová difrakční analýza	23
1.3.2. Difusně reflexní spektroskopie.....	25
1.3.3. Ramanova spektroskopie.....	26
1.3.4. Teplotně programovaná redukce	28
1.3.5. Fotoproudá spektroskopie	29
1.3.6. Adsorpce dusíku	30
1.4. Fotokatalyzátory na bázi Fe-TiO ₂	32
1.4.1. Aplikace fotokatalyzátorů Fe-TiO ₂	32
1.4.2. Příprava fotokatalyzátorů Fe-TiO ₂	34
1.4.3. Klíčové vlastnosti Fe-TiO ₂	34
1.4.4. Typy Fe částic přítomné v Fe-TiO ₂ fotokatalyzátorech	35
1.5. Fotokatalytické reakce v přítomnosti methanolu.....	35

2. Experimentální část.....	37
2.1. Přehled použitých chemikálií a tlakových lahví.....	37
2.2. Příprava fotokatalyzátorů Fe-TiO ₂	38
2.2.1. Impregnační metoda	38
2.2.2. Technika sol-gel kalcinace	39
2.2.3. Technika sol-gel extrakce.....	39
2.3. Charakterizace fotokatalyzátorů Fe-TiO ₂	40
2.3.1. Rentgenová difrakční analýza	41
2.3.2. Difuze reflexní spektroskopie.....	41
2.3.3. Ramanova spektroskopie.....	41
2.3.4. Teplotně programovaná redukce	42
2.3.5. Fotoproudá spektroskopie	42
2.3.6. Adsorpce dusíku	43
2.4. Fotokatalytický rozklad methanolu	43
3. Výsledky a diskuze	44
3.1. Rentgenová difrakční analýza připravených fotokatalyzátorů Fe-TiO ₂	44
3.2. DR UV-vis spektrometrická analýza připravených fotokatalyzátorů Fe-TiO ₂	50
3.3. Teplotně programovaná redukce vodíkem	56
3.4. Ramanova spektroskopie	60
3.5. Přítomnost Fe-částic v jednotlivých materiálech.....	65
3.6. Fotoproud Fe-TiO ₂ fotokatalyzátorů	66
3.7. Fotokatalytický rozklad methanolu	71
3.8. Vliv přípravy na fotokatalytickou aktivitu studovaných materiálů	73
4. Závěr.....	75
Seznam použité literatury.....	76

Seznam obrázků

Obrázek 1: Princip fotokatalýzy [2]	17
Obrázek 2: Grafické znázornění Braggova zákona [41]	24
Obrázek 3: Schéma difusně reflexního UV-vis spektrofotometru [45]	25
Obrázek 4: Schéma přechodů odpovídajících rozptylovému ději [51]	28
Obrázek 5: Schéma přístroje TPR s tepelně vodivostním detektorem 1 – tlakové lahve, 2 – redukční ventil, 3 – čtyřcestný ventil, 4 – regulátor průtoku, 5 – trojcestný ventil, 6 – odporová pec, 7 – reaktor, 8 – vzorek, 9 – teplotní čidlo, 10 – trojcestný ventil, 11 – tepelně vodivostní detektor, 12 – hmotnostní spektrometr, 13 – záznam signálu [55].	29
Obrázek 6: Grafické vyjádření závislosti linearizované BET rovnice na p/p_0 [59]	32
Obrázek 7: XRD difraktogramy Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou	46
Obrázek 8: XRD difraktogramy Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací	46
Obrázek 9: XRD difraktogramy Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí	47
Obrázek 10: DR UV-vis spektra Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou	52
Obrázek 11: DR UV-vis spektra Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací	52
Obrázek 12: DR UV-vis spektra Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí	53
Obrázek 13: Porovnání DR UV-vis spekter Fe-TiO ₂ fotokatalyzátorů 0,5 hm. % obsahem Fe z hlediska přípravy z hlediska přípravy	53
Obrázek 14: Porovnání DR UV-vis spekter Fe-TiO ₂ fotokatalyzátorů 1,5 hm. % obsahem Fe z hlediska přípravy z hlediska přípravy	54
Obrázek 15: Způsob odečtu hodnoty energie zakázaného pásu E_g pro Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátory připravené impregnační metodou	54
Obrázek 16: Způsob odečtu hodnoty energie zakázaného pásu E_g pro Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátory připravené sol-gel metodou s následnou kalcinací	55
Obrázek 17: Způsob odečtu hodnoty energie zakázaného pásu E_g pro Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátory připravené sol-gel metodou s následnou extrakcí	55
Obrázek 18: H ₂ -TPR profily Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou	58

Obrázek 19: H ₂ -TPR profily Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací	58
Obrázek 20: H ₂ -TPR profily Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí.....	59
Obrázek 21: Porovnání Fe-TiO ₂ fotokatalyzátorů s 0,5 hm. % obsahem Fe z hlediska přípravy	59
Obrázek 22: Porovnání Fe-TiO ₂ fotokatalyzátorů s 1,5 hm. % obsahem Fe z hlediska přípravy	60
Obrázek 23: Normalizovaná Ramanova spektra Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou.....	62
Obrázek 24: Posun maxima pásu při 144 cm ⁻¹ Fe-TiO ₂ /I materiálů připravených impregnační metodou.....	63
Obrázek 25: Normalizovaná Ramanova spektra Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací.....	63
Obrázek 26: Posun maxima pásu při 144 cm ⁻¹ Fe-TiO ₂ /K materiálů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací.....	64
Obrázek 27: Normalizovaná Ramanova spektra Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí	64
Obrázek 28: Posun maxima pásu při 144 cm ⁻¹ Fe-TiO ₂ /E materiálů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí	65
Obrázek 29: Závislost fotoproudu (μA) na vlnové délce (nm) pro Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátory připravené metodou impregnace	68
Obrázek 30: Pokles fotoproudu Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátorů připravených metodou impregnace pro 360 nm	68
Obrázek 31: Závislost fotoproudu (μA) na vlnové délce (nm) pro Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátory připravené sol-gel metodou s následnou kalcinací.....	69
Obrázek 32: Pokles fotoproudu Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací pro 360 nm	69
Obrázek 33: Závislost fotoproudu (μA) na vlnové délce (nm) pro Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátory připravené sol-gel metodou s následnou extrakcí	70
Obrázek 34: Pokles fotoproudu Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí pro 360 nm.....	70
Obrázek 35: Závislost konverze CH ₃ OH (%) na obsahu Fe (hm. %) v Fe-TiO ₂ fotokatalyzátorech připravených třemi různými metodami	72

Obrázek 36: Generované množství vodíku při fotokatalytickém rozkladu methanolu v přítomnosti Fe-TiO ₂ fotokatalyzátorů s obsahem Fe 0,5, 1,0 a 1,5 hm. %	72
Obrázek 37: Porovnání produkce vodíku při rozkladu methanolu pomocí Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací (obsah Fe 0,5, 1,0 a 1,5 hm. %) s čistým TiO ₂	73
Obrázek 38: Schéma energetického pásu Fe ₂ O ₃ v kontaktu s vodným roztoku [97]	74

Seznam tabulek

Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií	37
Tabulka 2: Přehled použitých plynů.....	37
Tabulka 3: Shrnutí označení Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou	38
Tabulka 4: Shrnutí označení Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací.....	39
Tabulka 5: Shrnutí označení Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí	40
Tabulka 6: Výsledky fázové analýzy Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou	47
Tabulka 7: Mřížkové parametry Fe-TiO ₂ /I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou	48
Tabulka 8: Výsledky fázové analýzy Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací.....	49
Tabulka 9: Mřížkové parametry Fe-TiO ₂ /K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací	49
Tabulka 10: Výsledky fázové analýzy Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí	49
Tabulka 11: Mřížkové parametry Fe-TiO ₂ /E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí.....	50
Tabulka 12: Hodnoty energií zakázaného pásu E _g pro všechny připravené Fe-TiO ₂ fotokatalyzátory.....	56

Seznam zkratk a symbolů

a, b, c	mřížkové parametry
BET	Brunauerova, Emmettova a Tellerova teorie
BID	detektor bariérového výboje
BTEX	benzen, toluen, ethylbenzen a xylen
C	Brunauerova, Emmettova a Tellerova konstanta
C	konstanta závislá na charakteru mikrostain
D	střední rozměr krystalitu v nanometrech (nm)
d	vzdálenost krystalových ploch
DR UV-vis	difusně reflexní spektroskopie
$E_{1,2}$	energie
E_g	energie zakázaného pásu (eV)
GC	plynová chromatografie
h	Planckova konstanta
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
I_0	reflektované záření vzorkem
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J_0	dopadající záření na vzorek
k	absorpční koeficient
K	Scherrerova konstanta
M	kov
MO	oxid kovu
MWCNT	vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky
n_a	objem adsorbovaného plynu
N_A	Avogadrova konstanta
NIR	blízké infračervené záření
n_m	objem plynu v monovrstvě
p	rovnovážný tlak
p_0	saturační tlak adsorbátu
PCS	fotoproudá spektroskopie
PFE	extrakce organickým rozpouštědlem v sub/superkritickém stavu
R	reflektance
RPM	otáčky za minutu

s	koeficient rozptylu
S_{BET}	specifický povrch
SFE	superkritická fluidní extrakce
SNP	nitroprusidové činidlo (nitroprusid sodný, hexakynoželezitan draselný a NaOH)
SubWE	subkritická extrakce vodou
TCD	tepelně vodivostní detektor
TPR	teplotně programované redukce
TTIP	izopropoxid titaničitý
UV	ultrafialové záření
VIS	viditelné záření
XRD	rentgenová difrakce
α	absorpční koeficient
α, β, γ	interakční úhly
β	rozšíření difrakčního píku
β_{C}	přítomnost amorfní fáze
β_{L}	velikosti krystalitu
θ	Braggův úhel
λ	vlnová délka (nm)
ν	frekvence elektromagnetického záření

Úvod

Fe-TiO₂ představují zajímavý typ fotokatalyzátorů, kterému je v odborné literatuře věnována významná pozornost. Problematika fotokatalýzy je v současné době řešena na Katedře fyzikální chemie ve spolupráci s Institutem environmentálních technologií VŠB-TUO.

V rámci mé diplomové práce byla pozornost zaměřena na přípravu Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů a jejich charakterizaci za účelem přípravy odlišných Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů a vymezení podmínek (obsah Fe a typ přípravy), kdy dochází k dopování Fe³⁺ iontů do struktury TiO₂, na druhou stranu však nedochází k tvorbě Fe-oxidických částic, které působí jako rekombinační centrum a významně snižují fotokatalytickou aktivitu Fe-TiO₂. Za tímto účelem byla zvolena jednak standardní příprava Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů pomocí průmyslově dostupného TiO₂, přičemž Fe bylo dopováno na TiO₂ mokrou impregnační metodou. V případě dalších dvou sol-gel metod docházelo k zabudování Fe³⁺ iontů do struktury TiO₂ materiálu v průběhu jeho syntézy.

1. Teoretická část

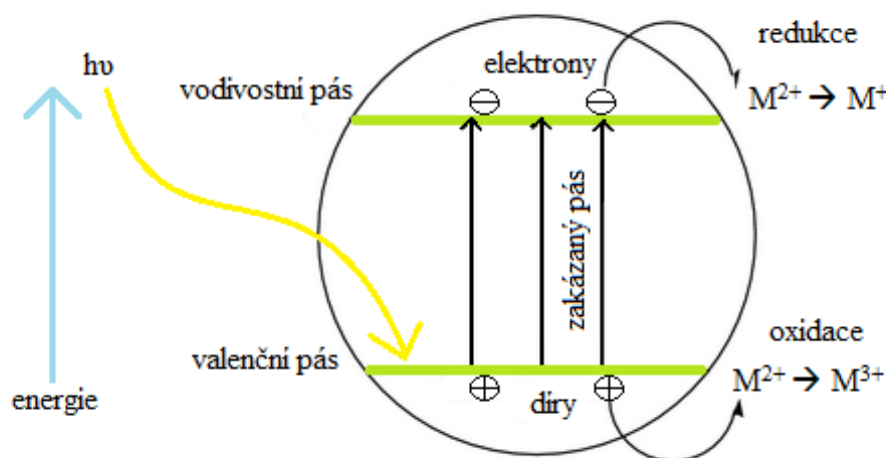
1.1. Fotokatalýza

1.1.1. Princip fotokatalýzy

Termín fotokatalýza se používá k popisu fotokatalytické reakce, která je iniciována absorpcí záření s vhodnou energií za přítomnosti fotokatalyzátoru [1]. Fotokatalyzátor urychluje fotochemickou reakci a vychází z reakce v nezměněné podobě [2]. Podle IUPAC je fotokatalýza definována jako „katalytická reakce zahrnující absorpci světla substrátem“ [1].

Obrázek 1 ilustruje princip fotokatalytické reakce. Fotokatalýza je založena na aktivaci polovodiče působením záření o vhodné vlnové délce, jehož kvanta mají vyšší energii, než je energie zakázaného pásu [3]. Je-li fotokatalyzátor vystaven záření s vhodnou energií, valenční elektron je excitován z valenčního pásu přes pás zakázané energie do vodivostního pásu. Aktivací polovodiče získáme kladně nabitou elektronovou díru ve valenčním pásu a přebytek negativního náboje ve vodivostním pásu. Elektron ve vodivostním pásu může být darován akceptoru a tím využit k redukční chemické reakci. Elektronová díra umožňuje přijetí elektronu od donoru, kterým je chemická látka schopná darovat elektron katalyzátoru, zatímco se v průběhu reakce sama oxiduje [1, 2]. Pokud během velmi krátké doby nedojde k reakci s naadsorbovanou chemickou látkou, tento reaktivní pár rekombinací zanikne [3].

Princip fotokatalýzy byl podrobně popsán například v rámci bakalářské práce Bc. J. Kvapila (katedra fyzikální chemie, Univerzita Pardubice) [4] anebo v rámci disertační práce Ing. M. Šihora (spolupracující pracoviště Institut environmentálních technologií, VŠB-TU Ostrava) [5].



Obrázek 1: Princip fotokatalýzy [2]

1.1.2. Využití fotokatalýzy

Z důvodu rostoucí celosvětově poptávky po energii, stoupajícími emisemi a znečištěním životního prostředí, je pozornost výzkumu směřována k vývoji nových strategií získání energie a předcházení dalšímu znečištění životního prostředí [6]. Právě fotokatalýza je jedna z metod využívaných pro čištění vody a vzduchu. V uvedených oblastech se využívá skutečnosti, že fotokatalýza je pokročilý oxidační proces, při kterém dochází na povrchu aktivovaného fotokatalyzátoru k oxidativní degradaci všech organických látek i mikroorganismů [7].

V problematice využití fotokatalyzátorů při čištění vody a vzduchu je možné zmínit například evropský projekt 4G PHOTOCAT (projekt 7. rámcového projektu s názvem „Fourth generation photocatalysts: nano-engineered composites for water decontamination in low-cost paintable photoreactors“; r. č. NMP3-SL-2012-No. 309636) [8], který proběhl v letech 2013-2015. Cílem projektu byl vývoj nové generace levných labyrintových fotoreaktorů a plovoucích fotokatalyzátorů, které byly použity pro detoxikaci užitkové vody na venkově ve Vietnamu, zamořené dioxinem [7].

Velice atraktivní oblastí využití fotokatalýzy je likvidace škodlivých látek z odpadních vod. Příkladem jsou patogeny představující hrozbu pro lidské zdraví. S. Das a kol. [9] studovali dezinfekci bakterie *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli* ve vodné matrici prostřednictvím solární fotokatalýzy pomocí Ag dopovaných nanočástic ZnO. Fotokatalytická dezinfekce kontaminované vody pomocí Ag-ZnO byla provedena ve vsádkovém reaktoru za stálého míchání. Kontaminovaná voda byla od *E. coli* úplně dezinfikována do 90 minut a od *S. aureus* do 60 minut [9].

S. Das a kol. [10] následně publikovali úspěšnou desinfekci vody od rezistentní bakterie na antibiotika *Escherichia coli* pomocí Fe dopovaných nanočástic ZnO. Katalyzátory Fe-ZnO mohou mít pro svou vysokou účinnost potenciál pro aplikaci v reálném životě [10].

Účinné čištění vodných roztoků od BTEX popsali J. Al-Sabahi a kol. [11]. Jako BTEX je označována směs benzen, toluen, ethylbenzen a xylen. Jsou to polutanty pocházející převážně z ropného a plynárenského průmyslu a jsou pro živé organismy toxické. Fotokatalytická degradace BTEX byla provedena ve skleněné nádobě uzavřené víkem se septem, umožňující v průběhu experimentu odebírat vzorky. Díky nanočásticím ZnO ozářených viditelným světlem dochází během 180 minut k fotokatalytické degradaci více než 80 % jednotlivých komponent BTEX [11].

S fotokatalýzou se rovněž můžeme setkat ve specifických odvětvích, jako je průmysl, stavebnictví, potravinářství, zdravotnictví, ale i v běžném životě [7].

V chemickém průmyslu se fotokatalýza využívá například v rozvoji organické syntézy, kterou ve své studii popsali L. Mao a H. Cong [12]. Provedli viditelným světlem indukovanou adiční radikálovou přeměnu s využitím heterogenního oxidu titaničitého TiO_2 jako fotokatalyzátoru [12].

Fotokatalytický efekt je často využíván pro ekologicky šetrné stavební materiály. Nanočástice oxidu titaničitého TiO_2 ve spojení s cementovými materiály zajišťují stavebním materiálům multifunkční vlastnosti jako je dekontaminace vzduchu či samočisticí efekt a zvyšují jejich životnost [13, 14].

Antibakteriální vlastnosti fotokatalyzátorů jsou používány nejen jako dezinfekční a sterilizační činidla pro čištění vody a vzduchu, ale i jako samočisticí povrchy a ochrana potravin [15]. Keramické dlaždice s vrstvou oxidu titaničitého TiO_2 vytváří antiseptické prostředí v nemocnicích, školách či školkách i kuchyních [14]. TiO_2 dopované Ag jsou používány jako nátěrové hmoty pro venkovní aplikace. Jedná se o nátěrové hmoty s fotokatalytickou aktivitou schopné odstraňovat znečišťující látky z povrchu budov [16].

Fotoindukovaný hydrofilní efekt je nejčastěji aplikován na povrchovou úpravu skel a keramických materiálů, kdy po ozáření povrchu s tenkou vrstvou oxidu titaničitého TiO_2 dochází k poklesu kontaktního úhlu mezi vodou a povrchem téměř na nulovou hodnotu. Hydrofilní chování oxidu titaničitého TiO_2 působí proti zamlžování a je komerčně aplikováno na brýlích a zrcadlech [14, 17].

1.1.3. Oxid titaničitý TiO_2

TiO_2 fotokatalyzátory představují nejvíce studované polovodiče, a to od doby první zmínky k potenciálu těchto materiálů v roce 1972 [18]. Zájem o oxid titaničitý TiO_2 vzrostl díky jeho jedinečným strukturním vlastnostem a potencionálnímu využití téměř ve všech sférách výzkumu [2, 19].

Hlavními výhodami TiO_2 je vysoká chemická stabilita vůči působení kyselých i zásaditých sloučenin, vysoce uspořádaná krystalová struktura, značná hodnota povrchu a výborné vlastnosti přenosu elektronů. TiO_2 je netoxický a relativně nízké náklady na výrobu a vysoká oxidační síla z něj činí vynikající fotokatalyzátor s možností aplikace v mnoha oblastech [2, 20].

Uvádí se, že vlastnosti nosičů náboje generovaných na povrchu TiO_2 ovlivňující fotokatalytickou aktivitu, závisí mimo jiné na krystalové struktuře [21]. TiO_2 se nejčastěji vyskytuje ve třech krystalických modifikacích, a to modifikaci anatas, rutil a brookit. Pro fotokatalytické reakce je nejvíce využívána anatasová fáze oxidu. Ve srovnání s rutilovou fází

má vyšší hodnotu povrchu a vyšší stabilitu [6]. Fotokatalytická aktivita anatasu může být podpořena malým podílem rutilu. Díky synergickému účinku mezi těmito krystalickými fázemi je zabráněno rekombinaci energetických děr tím, že se z nižšího energetického zakázaného pásu rutilu vytvoří energetický přebytek, který slouží jako elektronová past [6]. Studie J. J. M. Vequiza a kol. [21] vyvrátila fakt, že brookitová fáze oxidu není fotokatalyticky aktivní. Brookit ve srovnání s anatasovou a rutilovou fází vykazuje vynikající fotokatalytickou aktivitu, díky vhodnému statickému energetickému stavu elektronů, který může být příčinou delší životnosti párů elektron-díra [21].

Přestože má TiO_2 skvělé vlastnosti, je jeho využití omezeno hodnotou energie zakázaného pásu. Teoretické a experimentální práce uvádějí hodnoty energií zakázaných pásů na 3,23 eV pro anatasovou fázi, 3,02 eV pro rutilovou a 3,14 eV pro brookitovou fázi [22]. Tyto hodnoty energie zakázaného pásu posouvají fotokatalytickou aktivitu do ultrafialové oblasti spektra [6, 23].

Snížení energie zakázaného pásu je možné dosáhnout zavedením různých aniontových nebo kationtových dopantů do krystalické struktury TiO_2 . Mají-li dopanty blízký iontovým poloměr jako Ti^{4+} (0,60 Å), pak je možné v krystalické struktuře TiO_2 očekávat substituci dopantu za iont Ti^{4+} [24]. Snížením energie zakázaného pásu může být fotokatalytická aktivita posunuta do viditelné oblasti. Ve studii porovnávající přechodné kovy jako dopanty došli H. J. Feng a kol. [25] k závěru, že ve srovnání s ostatními (Ag^+ , Cu^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} a Zr^{4+}) má nejvyšší fotokatalytickou aktivitu Mn^{2+} [25]. Jako aniontové dopanty snižující energii zakázaného pásu se používají dusík nebo bór. Studie v předešlých letech naznačují efektivní snížení energie zakázaného pásu kombinací dopantů přechodných kovů a dusíku [23]. Pro některé fotokatalytické reakce se vyvíjí katalyzátory dopované více složkami jako je například $\text{Au}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ [26]. Jako konkrétní příklad využití nekovů jako dopantů lze uvést zavedení vícevrstevných uhlíkových nanotrubic MWCNT. V případě zavedení MWCNT bylo publikováno snížení energie zakázaného pásu anatasové fáze z hodnoty 3,25 eV na 2,8 eV. Tato konkrétní hodnota byla získána za přítomnosti 0,5 hm. % MWCNT. Zavedením MWCNT také dochází ke zpomalení rekombinace, což je další možnost, jak zvýšit fotokatalytickou aktivitu [27]. Dopanty mohou mít vliv jak na snížení energie zakázaného pásu, tak i na rychlost rekombinace děr a elektronů. Rekombinace zásadně omezuje jakéhokoliv fotokatalytický proces. M. Cargnello [28] demonstruje princip snížení rychlosti rekombinace a zlepšení fotoaktivity TiO_2 v brookitové fázi na efektivní oxidaci biomasy za vzniku vodíku. Rychlost rekombinace děr a elektronů může být regulována řízenou konstrukcí délky brookitových

nanočástic. Kontrolou a snížením délky brookitových nanočástic můžeme zvýšit účinnost fotokatalyzovaných procesů [28].

1.2. Příprava fotokatalyzátorů

Objemové katalyzátory a nosiče jsou obvykle syntetizovány pomocí sol-gel metody, hydrotermální nebo mikrovlnné syntézy a precipitačními metodami. Z ekologického hlediska a požadavku na snížení finančních nákladů jsou stále vyvíjeny nové techniky příprav.

1.2.1. Sol-gel metoda

Příprava katalyzátoru nebo nosiče sol-gel metodou je prováděna smícháním jednoho nebo více prekurzorů kovu za vzniku koloidní suspenze (v této práci dále označována jako „sol“). Následuje kondenzace připraveného solu na finální gel, který je dále kalcinován na požadovanou teplotu [24, 29].

Pro syntézu čistého TiO_2 lze využít prekurzory Ti, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ [24], $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [30] či TiCl_4 [31]. TiO_2 dopovaný ionty Fe je možné syntetizovat za použití $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [24] nebo FeCl_3 [31] jako prekurzorů Fe. V případě přípravy fotokatalyzátorů pomocí prekurzorů $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ nebo $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ je prvním krokem přípravy jejich hydrolyza.

1.2.2. Hydrotermální syntéza

Hydrotermální syntéza představuje růst krystalů z vodných roztoků v autoklávu za vysokých teplot, kde se v nasyceném roztoku formují výsledné minerály, které následně krystalizují [29].

Čistý TiO_2 se dá připravit za pomoci prekurzoru Ti $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ [31]. Fotokatalyzátor Fe- TiO_2 lze připravit přidáním prekurzoru Fe FeCl_3 [31] k roztoku $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$.

1.2.3. Mikrovlnná syntéza

Čistý TiO_2 lze připravit za použití mikrovlnného ohřevu místo běžně používaného ohřevu v autoklávu nebo ve vodní lázni. Ozařování mikrovlnami dokáže nanokompozit zahřát na vysokou teplotu v krátkém čase, v důsledku čehož je mikrovlnná syntéza rychlá, "zelená" a nízkonákladová. Postup syntézy představuje mikrovlnné ozařování homogenního roztoku jednoho či více prekurzorů. Roztok je dále přefiltrován, promyt a usušen [32]. Jako prekurzor byl využit $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ [33].

Spojením běžné sol-gel metody s mikrovlnnou hydrotermální metodou byla vyvinuta rychlá a efektivní metoda syntézy vysoce aktivních nanočástic TiO_2 [34]. Prvním krokem přípravy je

hydrolyza prekurzoru $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$. Následně je sol s dispergačním činidlem zahříván pomocí mikrovlnného ohřevu. Pro získání homogenního rozdělení velikosti částí jsou získané nanočástice upraveny procesem lyofilizace [34].

1.2.4. Precipitační metoda

Precipitace znamená smíchání nejméně dvou roztoků za vzniku sraženiny, která je přefiltrována, vysušena, lisována do zrn stejné velikosti a následně kalcinována [29].

U precipitačních metod syntézy TiO_2 se rozlišuje metoda ko-precipitační a metoda homogenní precipitace. Nanostrukturální TiO_2 byl homogenní precipitační metodou připraven pomocí prekurzoru $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ [35]. Práce popisující syntézu fotokatalyzátoru Fe- TiO_2 ko-precipitační metodou se liší použitím prekurzorů. Jako prekurzor Ti lze použít $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ [36] nebo TiCl_4 [37] a pro zavedení iontů Fe se dá použít $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [36] či FeCl_3 [37]. Metoda homogenní precipitace se od ko-precipitační metody odlišuje přidáním nadbytku roztoku močoviny ke směsi prekurzorů [36].

1.2.5. Impregnační metoda

Impregnační metoda znamená nanosení aktivní fáze na povrch pevného nosiče. Aktivní fáze v podobě teplotně nestabilního prekurzoru daného kovu je homogenně distribuována na povrch pevného nosiče, kalcinací rozložena na aktivní složky, jež jsou ukotveny na nosiči a zbylou část, která je odpařena [29]. Podle experimentálního postupu rozlišujeme tzv. suchou a mokrou impregnaci. Jestliže je roztoku obsahující prekurzor kovu k poréznímu nosiči přidáván v malém množství, je roztok adsorbován nejprve v pórech a nosič se na pohled jeví jako tzv. suchý. Pokud je použit přebytek roztoku obsahující prekurzor kovu jedná o tzv. mokrou impregnaci [29].

Při klasické impregnační metodě syntézy fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 je používán porézní nosič TiO_2 , přičemž lze použít komerčně dostupný materiál anebo materiál syntetizovaný metodou sol-gel (např. pomocí prekurzoru $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ [38]). Fe- TiO_2 fotokatalyzátor lze následně připravit pomocí prekurzoru $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [36] nebo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [31], [37].

1.2.6. Nové techniky příprav

N. P. de Moraes a kol. [39] studoval novou techniku syntézy TiO_2 využívající odpad a titanové třísky, které jsou jinak obvykle likvidovány. Rozpuštěním titanových třisek v kyselém prostředí byla připravena hydratovaná forma TiO_2 , načež byla vzniklá sraženina promyta a usušena. V tomto kroku byl získán vedlejší produkt $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{TiO}_{1.1}\text{F}_{2.1}$. Kalcinací hydratovaného kovu $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{TiO}_{1.1}\text{F}_{2.1}$ byl získán bezvodý TiO_2 a kalcinovaný vedlejší produkt ($\text{TiO}_2\text{-F}$) [39].

Nekalcinovaný vedlejší produkt $(\text{NH}_4)_{0.3} \text{TiO}_{1.1} \text{F}_{2.1}$ [40] je rovněž využíván pro přípravu TiO_2 . Žiháním krystalu $(\text{NH}_4)_{0.3} \text{TiO}_{1.1} \text{F}_{2.1}$ jsou připravovány N-dopované nanočástice TiO_2 v atmosféře vzduchu nebo argonu.

1.3. Charakterizační techniky

K charakterizaci Fe- TiO_2 fotokatalyzátorů jsou využívány především optické a spektrální techniky, jako je například rentgenová difrakční analýza (XRD), rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), difuzně reflexní infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (DRIFTS), skenovací (SEM) a transmisní (TEM) elektronová mikroskopie, Ramanova spektroskopie, UV-vis spektroskopie, Mössbauerova spektroskopie, elektronová paramagnetická rezonance (EPR), fotoluminiscence, nukleární magnetické rezonance (NMR) a jiné. Mezi další metody využívané pro charakterizaci Fe- TiO_2 fotokatalyzátorů patří techniky založené na fyzikální a chemické adsorpci, tj. tepelně programovaná redukce (TPR) a adsorpce N_2 .

Metody využití k charakterizaci připravených Fe- TiO_2 fotokatalyzátorů v rámci předložené diplomové práce jsou popsány v následující kapitole.

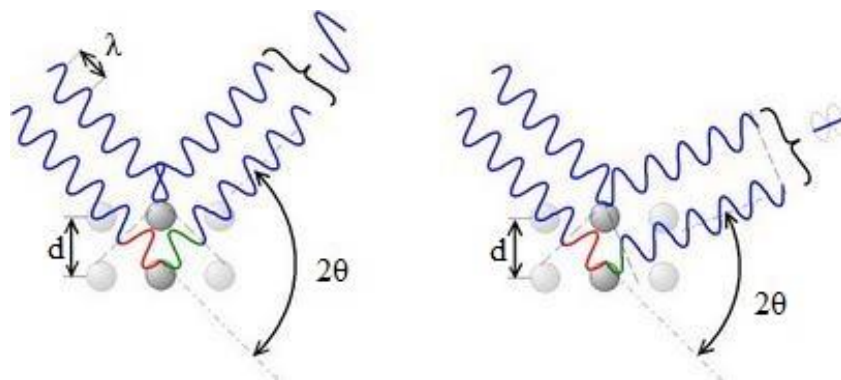
1.3.1. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakce (XRD) se řadí mezi základní nedestruktivní metody pro studium vnitřního uspořádání krystalických látek [41].

Analýza je založena na interakci rentgenových paprsků s elektrony v atomech studovaného krystalického materiálu, při níž dochází k difrakci a následné interferenci rentgenových paprsků od jednotlivých krystalových rovin. Difrakcí a následnou interferencí dochází ke vzniku difrakčních maxim, jejichž intenzita, poloha a šířka je řízena typem a periodickým uspořádáním atomu a stupněm krystalicity [41, 42]. Rozměr atomu tvořící krystal je popisován pomocí jednotek délky a , b , c a interakčních úhlů α , β , γ [42]. Podmínkou interference difraktovaných paprsků a následného vzniku difrakčního maxima neboli difrakční linie je Braggův zákon:

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

kde n je kladné celé číslo, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je vzdálenost krystalových rovin se stejnou hustotou elektronů a θ je Braggův úhel dopadu a odrazu [41, 42]. Obrázek 2 zobrazuje grafické znázornění Braggova zákona.



Obrázek 2: Grafické znázornění Braggova zákona [41]

Difrakční maximum měřené ve specifickém Braggově úhlu θ koresponduje se vzdáleností krystalových rovin d odrážející rentgenový paprsek. Hodnoty vzdáleností krystalových rovin d jsou vztahovány k rozměrům jednotkových atomů tvořících krystal (a , b , c a α , β , γ) prostřednictvím tzv. Millerových indexů [42].

Velikost krystalitů lze určit z rozšíření difrakčních linií. Z dostupných metod pro výpočet středního rozměru krystalitu je nejznámější Scherrerova metoda:

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

kde D je střední rozměr krystalitu v nanometrech (nm), K je konstanta závislá na tvaru krystalitů, λ je vlnová délka rentgenového záření v angströmech (Å), β je rozšíření difrakčního píku měřeno v polovině jeho výšky a θ je Braggův úhel dopadu a odrazu. Scherrerova rovnice nezohledňuje rozšíření píku v důsledku působení faktorů, jako jsou instrumentální účinky a vliv nedokonalostí, způsobených přítomností amorfni fáze [43]. Přesnější výsledky středního rozměru krystalitu D lze získat pomocí metody Williamson–Halla. Tato metoda, na rozdíl od Scherrerovy metody vychází z předpokladu, že se rovnice pro výpočet středního rozměru krystalitu s ohledem na Braggův úhel θ , vlivem velikosti krystalitu β_L a rozšířením způsobeným přítomností amorfni fáze β_C liší:

$$\beta = \beta_C + \beta_L = C \epsilon \tan\theta + \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos\theta}$$

kde ϵ je hodnota strain a C je konstanta nabývající hodnot 4 nebo 5 v závislosti na charakteru mikrostain. Po upravení rovnice získáme tento tvar:

$$\beta \cos\theta = C \epsilon \sin\theta + \frac{K \cdot \lambda}{D}$$

Do grafu je vynášena závislost $\beta \cos\theta$ na $C \sin\theta$, kde jednotlivé body představují samostatné reflexe.

Proložíme-li jednotlivé body přímkou odpovídající funkci:

$$y = ax + b$$

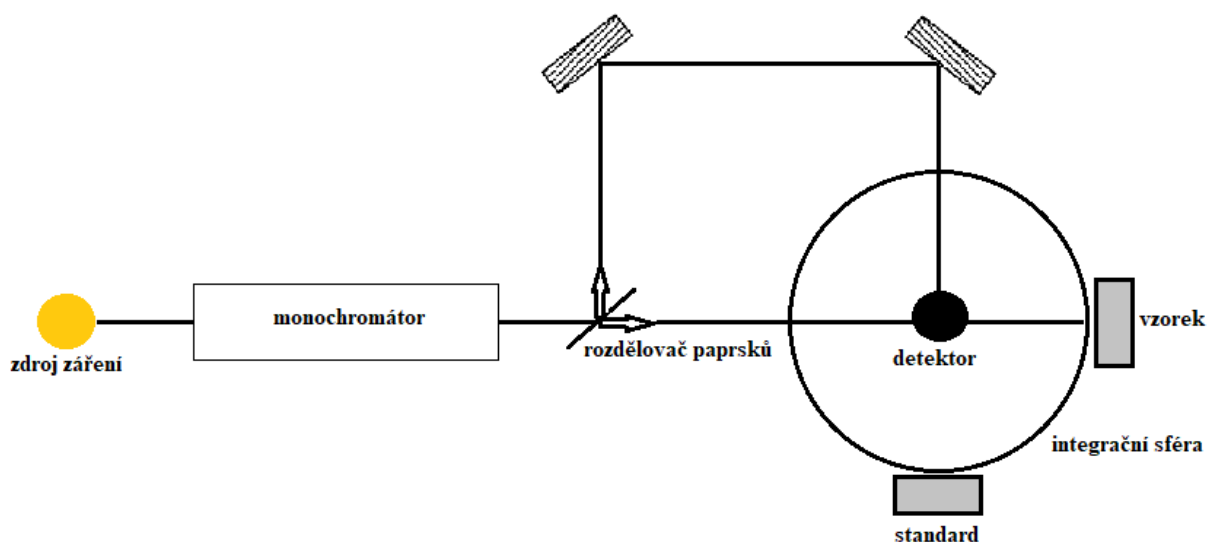
bude hodnota a vyjadřovat strain ϵ a hodnota b $\frac{K \cdot \lambda}{D}$ [44].

Pro určení vnitřního uspořádání krystalických látek se využívají dvě základní techniky rentgenové difrakce. Pro studium monokrystalů je určena Laueho monokrystalová metoda, která využívá celé spektrum vlnových délek rentgenového záření. Polykrystalické pevné vzorky nebo prášky jsou studovány pomocí práškové metody, která je v praxi používána nejčastěji [41].

1.3.2. Difusně reflexní spektroskopie

Difusně reflexní (DR) spektroskopie je univerzální nedestruktivní metoda vhodná pro studium optických vlastností práškových materiálů [45, 46]. V případě fotokatalyzátorů umožňuje získat hodnotu energie zakázaného pásu [46].

V případě práškových materiálů je metoda založená na odrazivosti (reflektanci) světla práškovým vzorkem. Měří se poměr rozptýleného světla z nekonečné vrstvy práškového vzorku a rozptýleného světla z neabsorbujícího referenčního materiálu v závislosti na vlnové délce. Dopadající záření na vzorek je z části absorbováno a z části odraženo. Reflektované záření je shromažďováno v integrační sféře a detekováno [45]. Obrázek 3 ilustruje schéma difusně reflexního UV-vis spektrofotometru.



Obrázek 3: Schéma difusně reflexního UV-vis spektrofotometru [45]

Měřenou veličinou je reflektance, která závisí na vlnové délce dopadajícího záření. Aby k reflektaci záření došlo, musí být vlnová délka dopadajícího záření menší, než je průměr částic ve studovaném vzorku. Definice reflektance R :

$$R = \frac{J_0}{I_0}$$

kde J_0 je dopadající záření a I_0 je celkové reflektované záření [47].

Kubelk-Munk teorie umožňuje převedení naměřené reflektance na Kubelkovu-Munkovu funkci:

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

kde $F(R_\infty)$ je funkce Kubelk-Munk, R_∞ je absolutní reflektance ($R_\infty = R_{vzorek} / R_{standard}$), k a s jsou koeficienty závislé na vlnové délce, k značí absorpční koeficient a s koeficient rozptylu [46, 47]. Kubelk-Munk teorie platí za podmínek difuzního monochromatického záření, izotropního rozptylu světla, nekonečně silné vrstvy vzorku, nízké koncentrace, kompaktní distribuci a absence fluorescence [45].

Energie zakázaného pásu E_g a absorpční koeficient α jsou ve vzájemném vztahu [31]:

$$(\alpha h\nu)^n \propto h\nu - E_g$$

kde h je Planckova konstanta. Dále lze předpokládat, že absorpční koeficient α je roven hodnotě Kubelka-Munk funkce $F(R_\infty)$. Index n značí specifický elektronový přechod z valenčního do vodivostního pásu, $n = 1/2$ pro nepřímý přechod a $n = 2$ pro přímý přechod. Přímého přechodu se účastní pouze foton a valenční elektron, zatímco nepřímé přechody jsou doprovázeny absorpcí nebo emisí jednoho nebo více fononů [48]. Možností, jak z grafické analýzy získat hodnoty energie zakázaného pásu E_g je několik. Jednou z nich je vynesení závislosti $(\alpha h\nu)^n$ na energii záření (eV) pro přímý a nepřímý elektronový přechod. Hodnota energie zakázaného pásu E_g se odečte z lineární závislosti $(\alpha h\nu)^n$ a průniku s osou x (pro $y = 0$) [49].

1.3.3. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metoda vhodná pro identifikaci látek a určení jejich struktury a složení. Analyzovat lze pevné krystalické i amorfni látky, kovy, polymery, kapaliny, plyny, povrchy sorbentů či elektrod a také biomolekuly či organismy.

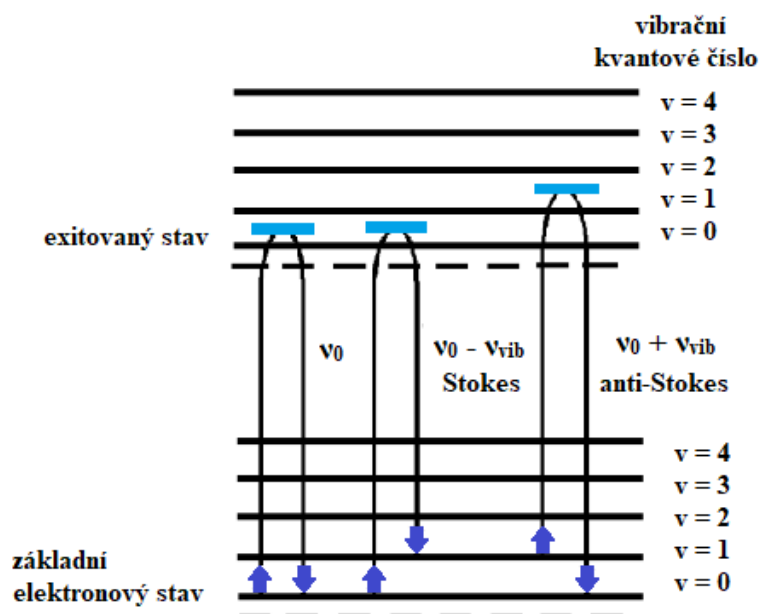
Podstatou metody je interakce monochromatického záření z viditelné až blízké infračervené oblasti s molekulami vzorku a následné změny jejich vibračních a rotačních stavů. Ke změnám

vibračních a rotačních stavů může dojít pouze za splnění základní podmínky, kterou je změna polarizovatelnosti molekuly. Měří se rozptýlené záření [50, 51].

Rozptyl záření může nastat dvěma následovně popsány způsoby. Pokud bude mít monochromatické záření takovou vlnovou délku, kterou nebude vzorek absorbovat, záření nebude schopno excitovat elektron a dojde k takzvané pružné srážce fotonů s molekulami neboli k Rayleighovu rozptylu záření. Rayleighův rozptyl znamená, že molekula vyzáří přebytečnou energii získanou od fotonu zářením o stejné frekvenci, avšak s nižší amplitudou do všech směrů a vrací se zpět do původního energetického stavu. Tento rozptyl záření nepřináší žádnou analytickou informaci. Druhou možností rozptylu záření jsou nepružné srážky fotonů s molekulami, tedy takzvaný Ramanův rozptyl záření [50]. Jeho podstatou je zářivý proces probíhající mezi dvěma vibračními stavy molekul s energiemi E_1 a E_2 , způsobený interakcí fotonu dopadajícího záření o frekvenci $\nu_0 > \frac{|E_1 - E_2|}{h}$, kde h je Planckova konstanta, doprovázený vyzářením (rozptýlením) fotonu o frekvenci ν_R , jehož směr je odlišný od záření dopadajícího [51]. Molekula absorbuje fotony budícího záření, rozkmitá se, přejde na virtuální energetickou hladinu a současně emituje sekundární fotony. Nevrací se zpět do původního stavu, ale obsazuje jiný vibrační a rotační stav [50]. Přejdem molekuly na jiný vibrační stav se rozumí, že si molekula absorbuje fotony za podmínky zachování energie:

$$h \cdot \nu_R = h \cdot \nu_0 + (E_1 - E_2)$$

Ramanův rozptyl můžeme rozlišit na Stokes a anti-Stokes linie. Symetrická valenční vibrace s nižšími frekvencemi ($\nu_0 - \nu_{vib}$) odpovídají Stokesovým liniím, nesymetrická valenční vibrace s vyšší frekvencí ($\nu_0 + \nu_{vib}$) přísluší anti-Stokesovým liniím. Obrázek 4 znázorňuje přechody odpovídající rozptylovému ději. Pásky o nižší energii jsou intenzivnější [50, 51].

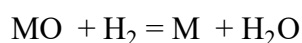


Obrázek 4: Schéma přechodů odpovídajících rozptylovému ději [51]

1.3.4. Teplotně programovaná redukce

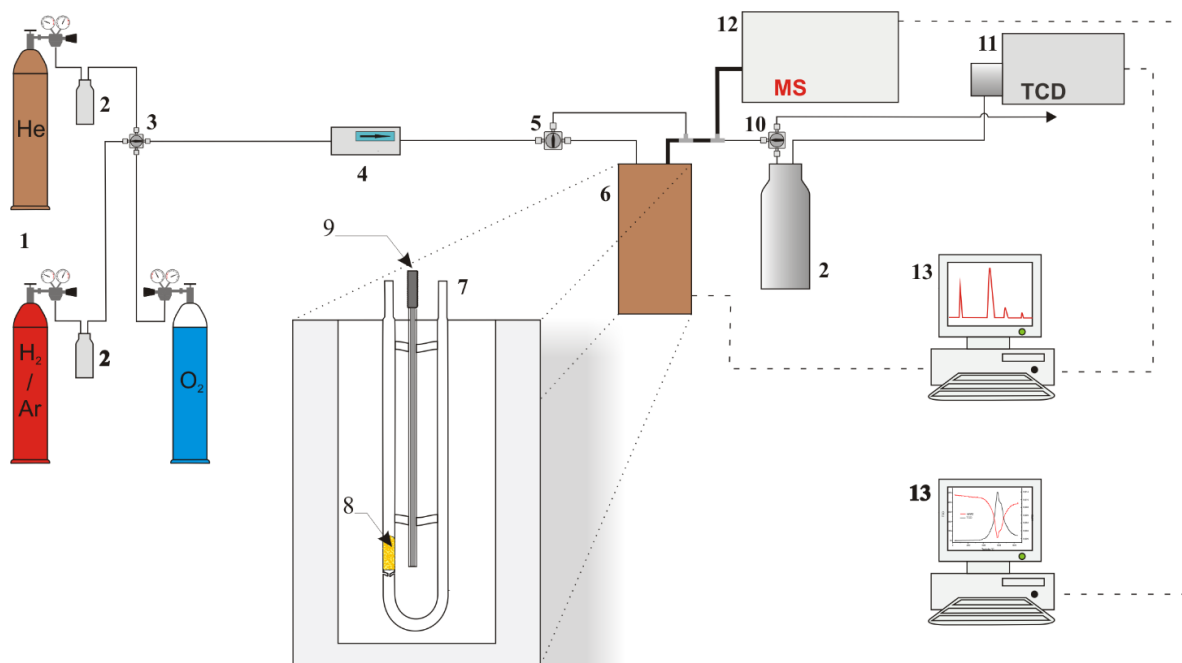
Teplotně programovaná redukce (TPR) je jednou z technik, často používaných pro charakterizaci kovových katalyzátorů obsahující částice, jež lze redukovat v přítomnosti vodíku [52, 53].

Analýza je založena na toku nosného plynu, kterým je směs inertního a redukčního plynu nad vzorkem katalyzátoru umístěným v trubkovém reaktoru s pístovým tokem [53]. Jako redukční plyn je obvykle používán vodík v nízké koncentraci od 3 % do 15 % ve směsi s dusíkem nebo argonem, jakožto inertem. Experimentální podmínky pro měření TPR, jako je celkový průtok plynu, objem vzorku, rychlost ohřevu či koncentrace vodíku, jsou aplikovány v širokém rozmezí hodnot [52, 54]. Tato skutečnost je rovněž příčinou toho, že teplota maxima redukčního píku nemusí být stejná napříč laboratořemi používajícími různé experimentální podmínky. V průběhu měření TPR je lineárně zvyšována teplota vzorku [53]. Obrázek 5 znázorňuje schéma TPR s tepelně vodivostním detektorem. Reakci mezi oxidem kovu (MO) a vodíkem za vzniku kovu (M) a vodní páry lze popsat obecnou rovnicí:



V literatuře jsou popsány dva mechanismy redukce, model nukleace a model smršťující se koule [52].

Množství redukčního plynu může být měřeno pomocí tepelně vodivostního detektoru (TCD) umožňujícího zaznamenat změnu koncentrace vodíku [53]. Jelikož je průtok plynu konstantní je zaznamenaná změna koncentrace vodíku úměrná rychlosti redukce kovových částic ve studovaném materiálu [52].



Obrázek 5: Schéma přístroje TPR s tepelně vodivostním detektorem 1 – tlakové lahve, 2 – redukční ventil, 3 – čtyřcestný ventil, 4 – regulátor průtoku, 5 – trojcestný ventil, 6 – odporová pec, 7 – reaktor, 8 – vzorek, 9 – teplotní čidlo, 10 – trojcestný ventil, 11 – tepelně vodivostní detektor, 12 – hmotnostní spektrometr, 13 – záznam signálu [55].

1.3.5. Fotoproudá spektroskopie

Fotoproudá spektroskopie (PCS) je nedestruktivní metoda používána pro charakterizaci vlastností polovodičů a izolačních materiálů v pevném skupenství [56]. PCS poskytuje informace o elektronové struktuře a chemickém složení, informace o mechanismu vzniku a transportu fotonosičů v lokalizovaných elektronových stavech amorfních materiálů při konstantní tloušťce, údaje o poloze hran vodivostních a valenčních pásů a kinetice nárůstu vodivosti filmů při osvětlení [57]. Informace získané pomocí PCS mají značný význam pro studium koroze, ale jsou také předpokladem pro aplikaci studovaných materiálů v různorodých oborech jako jsou solární fotovoltaické panely, fotokatalýza a mikroelektronika [56, 57].

Podstatou PCS je ozáření elektrodového-elektrolytového rozhraní zářením s vhodnou energií a intenzitou a následná analýza elektrochemické odezvy (fotoproudu).

Při experimentech je využíváno monochromatické záření v rozsahu vlnových délek 200-800 nm, které je možno rozšířit až do blízké infračervené oblasti [57].

Pulzní fotoelektrický spektrometr slouží pro charakterizaci fotoelektrických vlastností polovodičů, majících široké zakázané pásy. Studované polovodiče jsou ozářeny světlem v UV, VIS a NIR oblasti v závislosti na vlnové délce dopadajícího světla. Přístroj je propojen s externím potenciostatem, který je synchronizován s lampou poskytující světlo [57].

1.3.6. Adsorpce dusíku

Stanovení texturních vlastností katalyzátoru, je realizováno měření adsorpční izotermy vhodného plynu. Adsorpční izotermy jsou získávány měřením naadsorbovaného množství a rovnovážného tlaku plynu za konstantní teploty [58]. Pro určení specifického povrchu a distribuce velikosti pórů je jako adsorbát nejčastěji používán dusík při teplotě 77 K, kdy je předpokládáno, že jsou molekuly dusíku v tzv. tekutém stavu [59].

Určení specifického povrchu studovaného katalyzátoru je prováděno pomocí matematické metody vycházející z modelových situací a s platností pouze v určitém intervalu relativních tlaků [59]. Nejjednodušší rovnici adsorpční izotermy odvodil Irving Langmuir. Lagmuirova izoterma je založena čtyřech předpokladech:

1. adsorbující molekuly vytváří pouze jedinou vrstvu (monovrstvu),
2. všechna adsorpční centra na povrchu adsorbentu jsou rovnocenná,
3. adsorbující molekuly se navzájem neovlivňují,
4. všechny adsorpce probíhají stejným mechanismem.

V praxi molekuly plynu často adsorbují na pevný povrch nikoli do monovrstvy, avšak tvoří multivrstvy. V takovémto případě Langmuirova izoterma, popisující pouze adsorpci do monovrstvy, již neplatí. Brunauer, Emmett a Teller (BET) rozšířili Langmuirovu teorii a formulovali izoterma zohledňující jednak adsorpci ve vrstvách, které mezi sebou neinteragují, jednak fyzisorpci molekul plynu.

BET rovnice je v současné době nejrozšířenější z rovnic, popisujících průběh adsorpčních izoterem [58, 59]. Představuje zjednodušení matematického odhadu počtu molekul n_m adsorpčního plynu, které jsou potřebné k pokrytí povrchu monovrstvou.

Reálný tvar dvouparametrové rovnice izotermy:

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

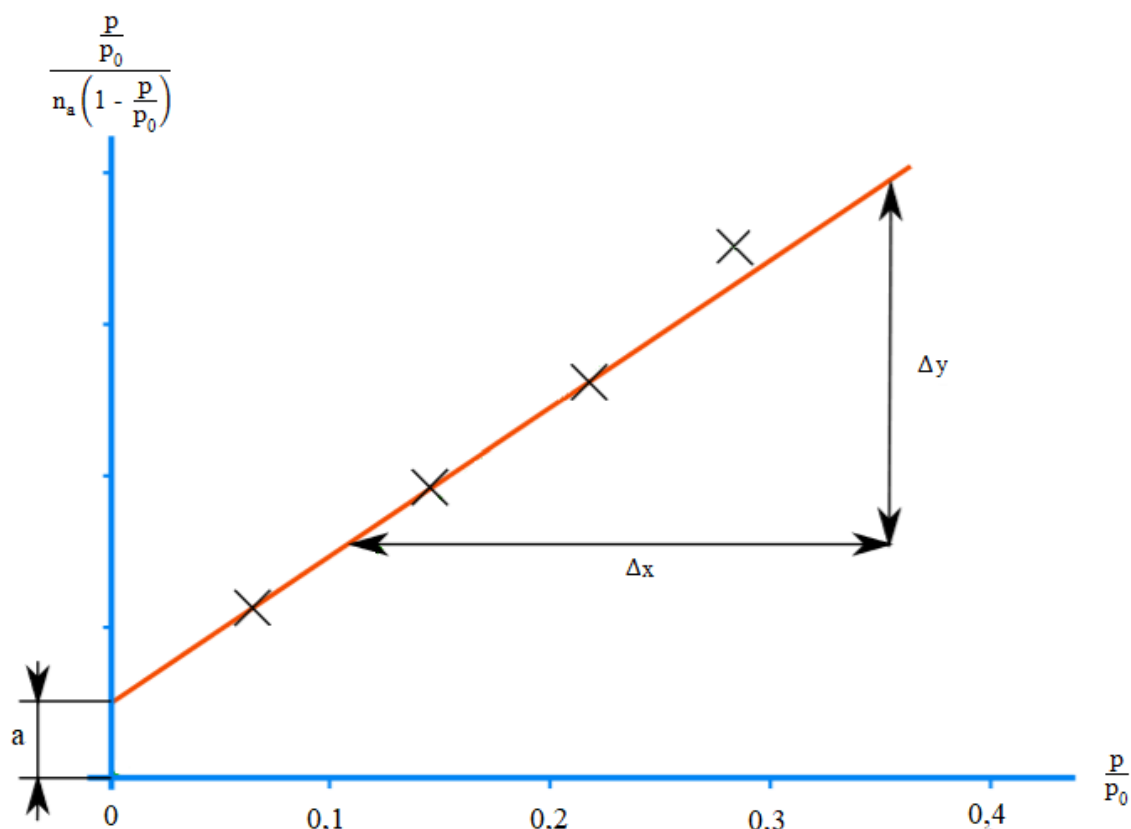
kde n_a značí objem adsorbovaného plynu za dané teplotě a daném tlaku, p a p_0 je rovnovážný a saturační tlak adsorbátu, n_m značí objem plynu v monovrstvě a C je tzv. BET konstanta. Hodnoty C udávají sílu interakce mezi adsorbent-adsorbát, ale nelze je využít k výpočtu adsorpční energie. Charakteristické hodnoty C pro dusík při 77 K jsou v rozsahu 80-150 odpovídající tvorbě monovrstvy na mnoha neporézních a mezoporézních materiálech [59].

Vynesáním množství adsorbovaného plynu n_a v závislosti na relativním tlaku p/p_0 vzniká adsorpční izoterma. Kapacita monovrstvy n_m je vypočítána z uvedené BET rovnice v linearizované formě, vhodnější pro regresní analýzu. Vyhodnocuje se lineární část adsorpční izotermy v doporučeném intervalu relativních tlaků 0,05 až 0,3 [59]. Obrázek 6 vyjadřuje grafickou závislost linearizované BET rovnice na p/p_0 .

Specifický povrch (S_{BET}) lze určit z hodnoty kapacity monovrstvy n_m , ze znalosti plochy, kterou zaujímá jedna molekula adsorbátu a_m , a Avogadrovy konstanty N_A

$$S_{\text{BET}} = n_m \cdot a_m \cdot N_A$$

Plocha, kterou zaujímá jedna molekula dusíku a_m je určena 0,162 nm² [59, 60].



Obrázek 6: Grafické vyjádření závislosti linearizované BET rovnice na p/p_0 [59]

1.4. Fotokatalyzátory na bázi Fe-TiO₂

1.4.1. Aplikace fotokatalyzátorů Fe-TiO₂

Úspěšná aplikace Fe-TiO₂ byla popsána v řadě reakcí spadající do odvětví průmyslové výroby, znečištění ovzduší a vody, vodíkové energie nebo ošetření textilních materiálů.

Nové oxidační katalyzátory a reagenty, které budou aktivní, levné, selektivní a pomohou snížit množství odpadu při organických syntézách a průmyslové výrobě jsou stále cílem výzkumné činnosti [61]. Jako je například studie G. D. Yadava a R. V. Sharma [61], která testovala nový fotokatalyzátor Fe-TiO₂ jehož aktivita byla podpořena působením kyseliny chlorsulfonové. U sulfátovaného katalyzátoru Fe-TiO₂ byla prokázána vysoká aktivita a selektivita pro oxidaci benzylové skupiny alkoholu na benzaldehyd. Katalyzátor byl aktivní i pro oxidaci dalších substrátů, benzylalkoholu, 4-methoxybenzylalkoholu, 4-chlorbenzylalkoholu, styrenu, p-bromstyrenu a methylfenylsulfidu. Univerzální využití fotokatalyzátoru, bylo potvrzeno úspěšnou katalýzou alkylace toluenu s benzylalkoholem. Připravený sulfátovaný katalyzátor Fe-TiO₂ je univerzální pro oxidační a alkylační reakce, stabilní a je opakovaně použitelný [61].

V environmentální sféře jsou fotokatalyzátory Fe-TiO₂ využívány pro čištění vzduchu a vody. K odstranění NO_x byla aplikována polovodičová fotokatalýza, jako "zelená" technologie, která využívá přirozeného slunečního záření k likvidaci polutantů s nízkými koncentracemi v atmosférických podmínkách. J. Ma a kol. [36] studovali vliv Fe na strukturu a aktivitu Fe-TiO₂ pro fotokatalytické odstraňování NO_x ze vzduchu za působení viditelného světla. Konverze NO pro Fe-TiO₂ v rozmezí 45-60 % byla vyšší než za použití čistého TiO₂, nicméně selektivita NO₂ pro Fe-TiO₂ byla nižší než u čistého TiO₂, ale při konverzi NO_x vykázal Fe-TiO₂ dvakrát vyšší aktivitu než čistý TiO₂ [36].

V oblasti čištění vody S. H. Lin a kol. [62] provedli úspěšnou fotodegradaci fenolu ve vodném prostředí prostřednictvím Fe-TiO₂. Rychlost degradace byla zvyšována s rostoucím obsahem Fe z 0,0025 hm. % na 0,005 hm. %. Jako optimální podmínky přípravy Fe-TiO₂ pro fotodegradaci fenolu byl stanoven obsah Fe na 0,005 hm. % a teplota kalcinace přibližně na 600 °C [62]. Velmi podstatnou aplikací Fe-TiO₂ ve sféře životního prostředí je fotodegradace parakvátu, který je známý jako vysoce toxický herbicid. S. Kruanetr a R. Wanchanthuek [63] uvedli, že nejvyšší aktivity (asi 60 %) při fotodegradaci parakvátu dosahuje Fe-TiO₂ s 1% obsahem Fe [63].

Fe-TiO₂ fotokatalyzátory nacházejí využití i v oblasti vodíkové energie. Vodík je ideální palivo s potenciálem výrazně snížit naši závislost na ropných zdrojích. Množství vodíku vyprodukovaného pomocí obnovitelných zdrojů energie, především elektrolýzou vody je pouze okolo 5 % a zbylých 95 % vodíku pochází převážně z fosilních paliv. J. K. Reddy a kol. [38] studovali jednoduchý a výhodný proces výroby vodíku fotokatalytickým štěpení vody především za využití heterogenních fotokatalyzátorů a slunečního záření [38]. Jako fotokatalyzátor použili Fe-TiO₂, který se při produkci vodíku projevil jako vysoce aktivní.

Hydrofobní a protiplísňové vlastnosti Fe-TiO₂ na různých textiliích byly zkoumány I. Dumitrescu a kol. [64]. Fe-TiO₂ byl na textilie nanášen ve formě povlaku technikou označovanou jako „padding“. Všechny testované druhy textilií ošetřené Fe-TiO₂ získaly hydrofobní vlastnosti. Protiplísňová aktivita byla testována na 2 patogenních kmenech, *Candida albicans* a *Epidermophyton floccosum*. Každý ze vzorků vykazoval likvidaci *Candida* a. přes 90 %. Míra odstranění *Epidermophyton* f. se pohybovala v rozmezí 46,87 % až 99,18 % v závislosti na druhu testované textilie [64].

1.4.2. Příprava fotokatalyzátorů Fe-TiO₂

Fotokatalyzátory Fe-TiO₂ byly připraveny třemi technikami, jejichž vliv na aktivitu a vlastnosti připravených materiálu je charakterizován v následujících kapitolách. Pro přípravu Fe-TiO₂ byla využita impregnační metoda a sol-gel metoda s následnou kalcinací nebo extrakcí.

- Impregnační metoda

Princip nanesení aktivní fáze na povrch pevného nosiče impregnační technikou je popsán v kapitole 1.2.5.

- Sol-gel metoda s následnou kalcinací

Příprava finálního gelu, který je následně kalcinován na požadovanou teplotu je popsána v kapitole 1.2.1.

- Sol-gel metoda s následnou extrakcí

Příprava finálního gelu je popsána v kapitole 1.2.1. Připravené finální gely byly na závěr zpracovány super/subkritickou fluidní extrakcí. Při fluidní extrakci lze jako extrakční činidlo použít CO₂ (SFE), subkritickou H₂O (SubWE) nebo subkritický CH₃OH (PFE). SFE extrakce je prováděna pomocí extraktoru, kde jsou vzorky purifikovány při daném tlaku a teplotě superkritickým CO₂. Při extrakci SubWE a PFE se využívá běžného HPLC čerpadla s chromatografickou pecí. Při SubWE byly vzorky nejdříve purifikovány subkritickou H₂O v jedné extrakční nádobě a následně jsou purifikovány v druhé extrakční nádobě. PFE je realizována stejně jako SubWE s tím rozdílem, že je extrakční činidlo nahrazeno subkritickým CH₃OH.

Ze získaných výsledků bylo potvrzeno, že má extrakce SubWE značný vliv na krystalinitu syntetizovaného fotokatalyzátoru. Extrakční technikou SubWE však nezískáme čistý TiO₂, a proto byla testována alternativní kombinovaná technika extrakce SubWE/PFE. Fotokatalyzátor syntetizovaný kombinovanou extrakční technikou SubWE/PFE vykazuje vysokou čistotu krystalické fáze TiO₂ ve srovnání s ostatními extrakčními technikami má výrazně nižší mikroporozitu [65].

1.4.3. Klíčové vlastnosti Fe-TiO₂

Klíčovou vlastností Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů je tvorba párů elektron-díra, které představují aktivní centra fotokatalytických reakcí. Z pohledu vysoké efektivity fotokatalyzátorů je klíčové získání nejen vysokého počtu párů elektron-díra, ale rovněž i jejich dlouhá životnost. V případě, že dojde k rychlé rekombinaci elektronů a děr, tato centra chemickou reakcí urychlit nemohou. Z pohledu tvorby párů elektron-díra a jejich rekombinace na povrchu fotokatalyzátoru je pak

významná velikost částic fotokatalyzátorů. Z tohoto důvodu je v řadě případů pozornost zaměřena na nanomateriály, kde je vzdálenost generování páru elektron-díra z krystalu na povrch významně kratší [66].

Působení dopingu Fe je stále kontroverzním tématem. Někteří autoři uvádějí, že je Fe^{3+} promotorem zvyšující rychlost rekombinace a tím snižuje fotokatalytickou aktivitu, zatímco jiní tvrdí, že ionty Fe^{3+} rekombinaci zpomalují a mají pozitivní účinky na posun absorpční hrany do oblasti viditelného světla, čímž fotokatalytickou aktivitu zvyšují. Efekt dopingu Fe na fotokatalytickou účinnost závisí na tom, zda kovový iont slouží jako přenašeč náboje nebo jako rekombinační centrum [67]. Kromě toho má na efekt dopingu vliv množství Fe, jeho umístění v krystalové struktuře TiO_2 a zda se nachází v objemu nebo pouze na povrchu rovněž také stav, ve kterém se nachází [36].

1.4.4. Typy Fe částic přítomné v Fe-TiO₂ fotokatalyzátorech

Doping přechodnými kovy je jednou z možností, jak rozšířit spektrální odezvu TiO_2 do oblasti viditelného světla. V případě Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů byla popsána přítomnost řady odlišných Fe částic.

Vzhledem ke skutečnosti, že iontový poloměr Fe^{3+} iontů (0,64 Å) je velmi podobný iontovému poloměru Ti^{4+} (0,60 Å) [24], pak Fe^{3+} mohou být zabudovány do krystalové struktury TiO_2 [30, 36, 68].

Krom Fe^{3+} iontů začleněných do struktury TiO_2 se v Fe-TiO₂ fotokatalyzátorech mohou rovněž nacházet Fe_2O_3 částice, a to od těch jemně dispergovaných na povrchu TiO_2 až po krystalickou, separovanou fázi Fe_2O_3 .

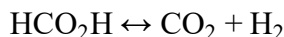
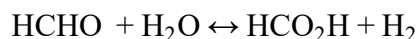
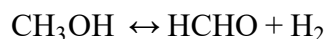
Vedle Fe-částic jsou z pohledu fotokatalýzy významné rovněž O^{2-} a O^\cdot defekty [69]. Tvorba defektů může být mimo jiné spojena se zabudováním Fe^{3+} iontů namísto Ti^{4+} ve struktuře TiO_2 , což z důvodu zachování elektroneutality vede k tvorbě volného kyslíku [24].

1.5. Fotokatalytické reakce v přítomnosti methanolu

Měření fotokatalytické aktivity polovodičových materiálů je obecně prováděno ve vsádkových nebo průtokových reaktorech, kde dochází k rozkladu modelové organické látky za přístupu slunečního nebo UV záření [70, 71]. Fotokatalytická aktivita je pak testována v roztoku ve vsádkovém reaktoru za stálého míchání nebo v průtokovém reaktoru na fotokatalyzátoru naneseném v imobilizované vrstvě na nosiči.

Jako modelová látka může být použita kterákoliv organická sloučenina. Zejména se využívají barviva, například azobarviva, která jsou lehce spektrometricky stanovitelná. Mezi další běžně využívané organické modelové látky patří jednodušší organické látky, například 4-chlorfenol, methanol, kyselina octová nebo kyselina šťavelová, jejichž koncentrace je stanovována kapalinovou chromatografií [71].

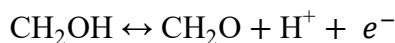
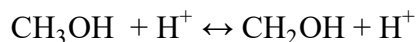
V rámci diplomové práce je řešen fotokatalytický rozklad methanolu. Methanol je v chemickém průmyslu významná surovina s budoucností v oblasti výroby vodíkové energie šetrné k životnímu prostředí. Výroba vodíkové energie byla nedávno rozšířena o fotodekompozici methanolu za vzniku vodíku, který může sloužit jako šetrné palivo pro dopravní prostředky [72, 73]. Aktivity dosud známých fotokatalyzátorů jsou nízké a vyžadují ozáření světlem v UV oblasti spektra, a to je důvodem vývoje nových fotokatalyzátorů vykazující při výrobě vodíku vysokou aktivitu při ozáření viditelným světlem [72]. Fotokatalytický rozklad methanolu za vzniku vodíku probíhá dle reakce [72]:



Souhrnná reakce:



Vedle rozkladu methanolu je v literatuře rovněž věnována pozornost fotokatalytické oxidaci methanolu za vzniku formaldehydu a kyseliny mravenčí, probíhající dle reakce [74]:



2. Experimentální část

2.1. Přehled použitých chemikálií a tlakových lahví

V Tabulce 1 je seznam chemikálií, které byly využity pro syntézu fotokatalyzátorů, jejichž příprava je popsána v kapitole 2.2. V Tabulce 2 jsou uvedeny plyny, které byly využity při teplotně programované redukci, realizaci fotokatalytických experimentů a při analýze reakční směsi po chemické reakci.

Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Chemický vzorec	Čistota	Výrobce	Molekulová hmotnost, g.mol ⁻¹
Degussa, P25	TiO ₂	≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich	79,87
Dusičnan železitý nonahydrát	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	p.a.	Penta	403,95
Izopropoxid titaničitý	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	99,999 %	Sigma-Aldrich	284,22
Dusičnan železitý nonahydrát	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	99,9 %	Sigma-Aldrich	403,95
Triton X-114	C ₂₉ H ₅₂ O _{8,5}	Laboratorní čistota	Sigma-Aldrich	536,0
Ethanol absolutní	C ₂ H ₆ O	Obsah vody <0,2 %	Penta	46,07
Cyklohexan	C ₆ H ₁₂	≥ 99,9 %	Sigma-Aldrich	84,16
Methanol	CH ₃ OH	≥ 99,9 %	Sigma-Aldrich	32,04
Deionizovaná voda	de-H ₂ O	-	IET, VŠB	18,015

Tabulka 2: Přehled použitých plynů

Tlaková lahev	Chemický vzorec	Čistota	Výrobce	Použití
Helium	He	5,0	Linde Gas/ SIAD	TPR, Fotokatalytický experiment
5 % helium v argonu	5 % He/Ar	-	Linde Gas	TPR
Helium	He	6,0	SIAD	GC

2.2. Příprava fotokatalyzátorů Fe-TiO₂

2.2.1. Impregnační metoda

Koncentrační řada (0,2–5,0 hm. % Fe) Fe-TiO₂/I/X materiálů, kde X je teoretický obsah Fe v hm. %, byla připravena za použití impregnační metody. Nosič TiO₂ (Degussa, P25), na který byl impregnován prekurzor Fe ve formě Fe(NO₃)₃.9H₂O byl zakoupen od společnosti Sigma-Aldrich. Hodnota specifického povrchu TiO₂ byla 52 m².g⁻¹.

Nejdříve bylo naváženo příslušné množství Fe(NO₃)₃.9H₂O a 5 g TiO₂. Navážka TiO₂ a Fe(NO₃)₃.9H₂O byla kvantitativně převedena do kádinky, do které bylo přidáno 50 ml redistilované vody a vloženo magnetické míchadlo. Kádinka byla připevněna do vodní lázně, zahřívána na konstantních 70 °C a míchána rychlostí 220 RPM po dobu 2,5 hodin přikryta hodinovým skličkem. Po 2,5 hodinách bylo hodinové sklíčko odstraněno z důvodu postupného odpaření rozpouštědla, čehož bylo dosaženo přibližně po 2 hodinách. Vzorky v kádince byly vloženy do sušárny a při 90 °C sušeny přes noc. Následující den byly vzorky vloženy do pece, kde byly 4 hodiny žihány na vzduchu při teplotě 450 °C, přičemž této teploty bylo dosaženo rychlostí ohřevu 5 °C za minutu. Výsledné vzorky byly granulovány na velikost zrna menší než 0,16 mm. V Tabulce 3 je shrnuto označení Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou.

Tabulka 3: Shrnutí označení Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou

Označení vzorku v textu a grafech	Teoretický obsah Fe, hm. %	Vnitřní označení v rámci Upa
Fe-TiO ₂ /I/0,2	0,2	FP013
Fe-TiO ₂ /I/0,5	0,5	FP014
Fe-TiO ₂ /I/0,8	0,8	FP015
Fe-TiO ₂ /I/1,0	1,0	FP016
Fe-TiO ₂ /I/1,5	1,5	FP017
Fe-TiO ₂ /I/2,0	2,0	FP018
Fe-TiO ₂ /I/3,5	3,5	FP019
Fe-TiO ₂ /I/5,0	5,0	FP020

2.2.2. Technika sol-gel kalcinace

Fotokatalyzátory Fe-TiO₂/K/X, kde X je teoretický obsah Fe (hm. %), byly syntetizovány sol-gel metodou s následnou kalcinací. Tyto materiály byly připraveny kolegy z Institutu environmentálních technologií, VŠB-TU Ostrava, jakožto spolupracujícím pracovištěm. Uvedený postup přípravy byl zvolen dle postupu publikovaného pro syntézu Nd-TiO₂ fotokatalyzátorů [75].

Jako prekurzory kovů byly použity Ti[OCH(CH₃)₂]₄ a Fe(NO₃)₃.9H₂O. V prvním kroku bylo odpovídající množství Fe(NO₃)₃.9H₂O za stálého míchání rozpuštěno v ethanolu. Dále byl smíchán cyklohexan s Tritonem X-114 a destilovanou vodou. Oba připravené roztoky byly smíchány a po dobu 20 minut míchány při laboratorní teplotě. V posledním kroku byl do směsi roztoků přidán Ti[OCH(CH₃)₂]₄. Molární poměr cyclohexanu: Triton X-114: H₂O: Ti[OCH(CH₃)₂]₄ byl udržován v poměru 11: 1: 1: 1, měněn byl pouze poměr Fe: Ti. Připravené homogenní soly byly převedeny do Petriho misek a ponechány 48 hodin na vzduchu při okolním tlaku a teplotě. Vzniklé tuhé nažloutlé průhledné gely byly po dobu 4 hodin rychlostí ohřevu 5 °C.min⁻¹ kalcinovány na teplotu 450 °C. Všechny připravené vzorky byly na závěr granulovány na velikost částic menší než 0,16 mm. Tímto postupem byla připravena koncentrační řada s teoretickým obsahem Fe 0,2; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5 hm. %. V Tabulce 4 je shrnuto označení Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací.

Tabulka 4: Shrnutí označení Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací

Označení vzorku v textu a grafech	Teoretický obsah Fe, hm. %
Fe-TiO ₂ /K/0,2	0,2
Fe-TiO ₂ /K/0,5	0,5
Fe-TiO ₂ /K/0,8	0,8
Fe-TiO ₂ /K/1,0	1,0
Fe-TiO ₂ /K/1,5	1,5

2.2.3. Technika sol-gel extrakce

Fotokatalyzátory Fe-TiO₂/E/X, kde X je teoretický obsah Fe v hm. %, byly syntetizovány sol-gel metodou s následnou extrakcí. Tyto materiály byly připraveny kolegy z Institutu

environmentálních technologií, VŠB-TU Ostrava, jakožto spolupracujícím pracovištěm. Uvedený postup přípravy byl zvolen dle postupu publikovaného pro syntézu Nd-TiO₂ fotokatalyzátorů [76].

Postup přípravy tuhých nažloutlých gelů sol-gel metodou byl popsán v předešlé kapitole. Výsledné gely byly rozmělněny na frakce o velikosti přibližně 2 x 2 mm a zpracovány extrakcí subkritickými tekutinami. Jako extrakční činidlo byla použita voda a methanol. Extrakce byla uskutečněna pomocí gradientové HPLC pumpy, chromatografické pece pracující v teplotním rozmezí 25-400 °C, kapilárního chlazení a regulačního tlakového ventilu. Gely byly umístěny v 24 ml vysokoteplotních nerezových celách a zpracovány při tahu 10 MPa a teplotě 225 °C za použití rozpouštědel v pořadí 1,5 l deionizované vody, 0,25 l methanolu a 0,1 l deionizované vody. Rychlost toku rozpouštědel byla udržována na hodnotě 3,8-4,2 ml.min⁻¹. Finální katalyzátory byly granulovány na frakci velikosti částic menší než 0,16 mm. V Tabulce 5 je seznam označení Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou.

Tabulka 5: Shrnutí označení Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí

Označení vzorku v textu a grafech	Teoretický obsah Fe, hm. %
Fe-TiO ₂ /E/0,2	0,2
Fe-TiO ₂ /E/0,5	0,5
Fe-TiO ₂ /E/0,8	0,8
Fe-TiO ₂ /E/1,0	1,0
Fe-TiO ₂ /E/1,5	1,5

2.3. Charakterizace fotokatalyzátorů Fe-TiO₂

U připravených Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů s různým obsahem Fe byly v rámci diplomové práce charakterizovány

- strukturní vlastnosti (XRD a Ramanova spektroskopie),
- optické vlastnosti (DR UV-vis spektroskopie),
- elektronové vlastnosti (fotoproud),
- částice v Fe-TiO₂ materiálech (TPR a DR UV-vis spektroskopie).

2.3.1. Rentgenová difrakční analýza

Krystalická struktura Fe-TiO₂ materiálů byla charakterizována pomocí difraktometru MiniFlex 600 vybaveného vertikálním goniometrem, detektorem z křemíkového pásu D/tex Ultra a databází PDF 2 pro vyhodnocení naměřených dat (Rigaku, Japonsko). Zdrojem rentgenového záření byla rentgenová lampa s Cu anodou s urychlovacím napětím 40 kV, proudem 15 mA a vlnovou délkou 1,39217 Å.

Měřený vzorek byl v tenké vrstvě nanesen na skleněnou podložku s jamkou, která byla následně umístěna do difraktometru. Data byla získána kontinuálním snímáním v rozsahu 10°–80° 2 θ , rychlostí skenování 10°.min⁻¹ s krokem 0,02° a šířkou štěrbinu 10 mm. Z šířky difrakčního píku byla vypočítána velikost krystalitů. Pro určení velikosti krystalitů software Miniflex využívá Williamson-Hall metodu. Pro výpočet bylo použito lineární závislosti $\beta \cos\theta$ vs. $C \sin\theta$.

2.3.2. Difusně reflexní spektroskopie

DR UV-vis spektra Fe-TiO₂ materiálů byla změřena pomocí GBS CINTRA 303 spektrofotometru (GBC Scientific Equipment, Austrálie) opatřeným integrační koulí pokrytou vrstvičkou Spektralonu sloužící jako referenční materiál.

Měření bylo uskutečněno v křemenných kyvetách o tloušťce 5 mm. Spektra byla snímána v rozsahu vlnových délek 200-900 nm (1,37 eV- 6,2 eV) rychlostí 100 nm.min⁻¹ se skenovacím krokem 1 nm a šířkou štěrbinu monochromátoru 2 nm. Získaná data byla přepočtena na hodnoty funkce Kubelka-Munk (viz. kapitola 1.3.3.) a zpracována pomocí programu OriginPro 2016 (OriginLab Corp., USA).

2.3.3. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů byla naměřena prostřednictvím spektroskopu Nicolet DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, USA), který je vybaven Nd:YAG excitačním laserem o vlnové délce 532 nm.

Vzorky byly proměřeny ve skleněných kyvetách. Spektra byla snímána s 1 s expozicí laseru s načtením 200x a zaznamenána v rozmezí vlnočtů 55-3500 cm⁻¹. Během měření byla upravována síla laseru v rozsahu 1 až 10 mW a velikost štěrbinu na 25 nebo 50 μ m. Naměřená spektra byla nejdříve upravena pomocí softwaru Omnic a následně zpracována pomocí programu OriginPro 2016 (OriginLab Corp., USA).

2.3.4. Teplotně programovaná redukce

Teplotně programovaná redukce vodíku H₂-TPR byla změřena na přístroji AutoChem II 2920 (Micromeritics) s tepelně-vodivostním detektorem (TCD) připojenému k hmotnostnímu spektrometru (Omnistar GSD320) s kvadrupólovým analyzátozem.

Experiment byl proveden za použití křemenného trubkového reaktoru, do kterého bylo naváženo 100 mg vzorku Fe-TiO₂. Reaktor se studovaným katalyzátorem byl připevněn v odporové elektrické peci. Program teplotně programované redukce vodíku byl zahájen předúpravou vzorku z laboratorní teploty na teplotu 450 °C rychlostí 10 °C.min⁻¹ v průtoku He (25 ml.min⁻¹). Teplota předúpravy byla zvolena na základě teploty kalcinace vzorků (450 °C). Po 45 minutách byl přepnut nosný plyn, ve kterém probíhala úprava vzorku z He na O₂, přičemž teplotní úprava vzorku pokračovala v průtoku O₂ (25 ml.min⁻¹) při teplotě 450 °C dalších 60 minut. Po této době byl reaktor ochlazen na 150 °C. Z důvodu propláchnutí aparatury a desorpce kyslíku ze vzorku byl nosný plyn opět přepnut z O₂ na He. Teplota vzorku v reaktoru byla následně v průtoku He (25 ml.min⁻¹) snížena na 30 °C. Při této teplotě bylo He nahrazeno 5 % směsí H₂ v Ar (25 ml.min⁻¹). Následně byla teplota vzorku umístěného v reaktoru zvyšována lineární rychlostí 10 °C.min⁻¹ až na teplotu 900 °C. Redukční profily jednotlivých katalyzátorů v závislosti na teplotě byla vytvořena pomocí intenzity signálu z TCD detektoru v závislosti na teplotě.

2.3.5. Fotoproudá spektroskopie

Charakterizace fotoelektrických vlastností Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů byla provedena prostřednictvím fotoelektrického spektrometru (Instytut Fotonowy, Polsko) se zdrojem světla Xe 150 W, monochromátorem 200 nm-24000 nm s programovatelnou clonou s časovým rozlišením 0,1 s a s krokovým motorem s pulzujícím nebo kontinuálním proudem.

Příprava vzorku pro charakterizaci byla provedena následujícím způsobem. Z malého množství vzorku fotokatalyzátoru a destilované vody byla v achátové misce vytvořena homogenní směs. Směs byla na vodivou část fólie (ITO@PET) nanášena v takovém množství, aby zakryla okýnko elektrochemické měrné cely. Vzorek na fólii byl vysušen pomocí horkovzdušné pistole. Fólie byla umístěna do okénka cely, vzorkem dovnitř a vše bylo utěsněno těsníci kroužky a přítlačnou destičkou s matkami. Cella byla naplněna 0,1 M KNO₃ elektrolytem, tak aby byla hladina elektrolytu nad okénkem cely. Po umístění Pt elektrody a referenční AgCl elektrody do otvorů na víku cely byla cela uzavřena. Takto připravená cela byla upevněna na držák v podobě čtyř tyčí a elektrody i folie byly připojeny k přístroji. Z důvodu odstranění O₂ byl před zahájením měření k cele připojen Ar, kterým byl elektrolyt

KNO₃ po dobu 15 minut probubláván. Po 15 minutách bylo spuštěno měření a Ar ponechán připojený k cele. Fotoproudá spektra Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů byla měřena v rozsahu vlnových délek 250-500 nm s krokem 10 nm při potenciálu v rozsahu 200-1000 mV s krokem 100 mV. Naměřená data byla zpracována pomocí programu OriginPro 2016 (OriginLab Corp., USA).

2.3.6. Adsorpce dusíku

Specifický povrch katalyzátoru byl stanoven proměřením adsorpčních izoterem dusíku při 77 K (N₂-BET). Měření bylo provedeno kolegy z Institutu environmentálních technologií, VŠB-TU Ostrava, jakožto spolupracujícím pracovištěm na automatizované objemové aparatuře 3Flex (Micromeritics Instruments, USA).

2.4. Fotokatalytický rozklad methanolu

Fotokatalytický rozklad methanolu byl realizován v dávkovacím reaktoru z nerezové oceli s oknem z křemenného skla na víku reaktoru. Jako zdroj záření byla použita UVA 8 W Hg lampa s maximální vlnovou délkou 365 nm, která byla umístěna nad oknem ve víku reaktoru.

Do reaktoru byla kvantitativně převedena navážka 0,1 g vzorku fotokatalyzátoru a 100 ml 50 % roztoku CH₃OH. Stálým mícháním rychlostí 350 RPM bylo zabráněno sedimentaci fotokatalyzátoru. Pro odstranění vzduchu z reaktoru byla suspenze 45 min proplachována konstantním proudem He (50 ml.min⁻¹) při tlaku přibližně 120 kPa. Po utěsnění reaktoru a ustálení tlaku v reaktoru přibližně na hodnotě 150 kPa byl odebrán první vzorek, odpovídající počátečnímu složení reakční směsi před chemickou reakcí (čas 0 hodin). Po odebrání vzorku v čase 0 hodin byla rozsvícena UVA lampa a v definovaných časových intervalech 0-4 hodin byly během experimentu odebrány další vzorky. Odběr vzorků byl vždy realizován plynovou injekční stříkačkou (10ml) přes septum. Odebrané vzorky byly okamžitě analyzovány pomocí plynového chromatografu Tracera GC-2010 Plus A s BID-2010 Plus (Shimadzu, Japonsko).

Po ukončení experimentu byl z reaktoru přes filtr (zamezení přítomnosti pevného fotokatalyzátoru) odebrán vzorek kapaliny, z kterého byl připraven 2 % roztok. Následující den byl z 2 % roztoku vzorku kapaliny připraven roztok pro měření na UV-vis spektrometru Specord 250 Plus (Analytik Jena, Německo). 1 ml 2 % roztoku vzorku kapaliny byl smíchán s 5,5 ml destilované vody a 6 ml nitroprusidového činidla SNP, které bylo před použitím přefiltrováno. Referenční roztok pro měření byl připraven stejným způsobem, kromě 1 ml 2 % roztoku vzorku kapaliny, který byl nahrazen 1 ml destilované vody. Po 15 minutách reagování byly připravené roztoky proměřeny v křemenných kyvetách o tloušťce 5 mm. Z hodnot absorbance při vlnové délce 481 nm byla vypočítána konverze CH₃OH.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Rentgenová difrakční analýza připravených fotokatalyzátorů Fe-TiO₂

Obrázky 7 až 9 ukazují rentgenové difraktogramy Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů s různým obsahem Fe (hm. %) připravených třemi odlišnými metodami. Obrázek 7 zobrazuje difraktogramy Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou, Obrázek 8 zobrazuje difraktogramy Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací a Obrázek 9 ukazuje difraktogramy Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí. Jelikož XRD technika umožňuje analýzu pouze krystalické formy, odpovídají difrakční linie případné tvorbě krystalické fáze TiO₂ nebo krystalické fáze Fe-oxidů. Přiřazení difrakčních linií bylo provedeno podle databáze práškových difrakčních záznamů ICDD PDF-2 Release 2016 RDB.

Všechny připravené materiály (Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/K, Fe-TiO₂/E) vykazují difrakční linie při $2\theta \approx 25,2^\circ, 36,6^\circ, 37,8^\circ, 38,4^\circ, 47,9^\circ, 53,8^\circ, 54,7^\circ, 62,5^\circ, 68,7^\circ, 70,3^\circ, 74,9^\circ$ a $75,8^\circ$ odpovídající anatasové fázi TiO₂ (00-064-0863). Difrakční linie při $2\theta \approx 36,6^\circ, 38,4^\circ$ v difraktogramech Fe-TiO₂/K materiálů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací se s rostoucím obsahem Fe (hm. %) rozšiřují (Obrázek 8). V difraktogramech Fe-TiO₂/E materiálů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí nejsou tyto difrakční linie spolu s difrakčními liniemi při $2\theta \approx 75,8^\circ$ rovněž příslušící anatasové fázi zřetelné (Obrázek 9). Dále difraktogramy Fe-TiO₂/I materiálů připravených metodou impregnace obsahují difrakční linie při $2\theta \approx 27,3^\circ, 35,9^\circ, 41,1^\circ, 43,8^\circ, 56,5^\circ, 63,9^\circ$ odpovídající rutilové fázi TiO₂ (01-077-0443, 01-077-0444, 00-021-1276, 01-076-1940, 01-077-0442). Difrakční linie při $2\theta \approx 35,5^\circ$ patrné v materiálech Fe-TiO₂/I/3,5, /5,0 s 3,5 hm. % a 5,0 hm. % Fe odpovídají krystalickému hematitu α -Fe₂O₃ (Obrázek 7) (01-084-0307, 01-084-0311). V difraktogramech Fe-TiO₂/E/0,8, /1,0 a /1,5 materiálů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí s obsahem od 0,8 hm. %, 1,0 hm. % a 1,5 hm. % Fe jsou patrné difrakční linie při $2\theta \approx 30,6^\circ$ odpovídající brookitové fázi TiO₂ (01-072-0100, 01-076-1935, 01-076-1936).

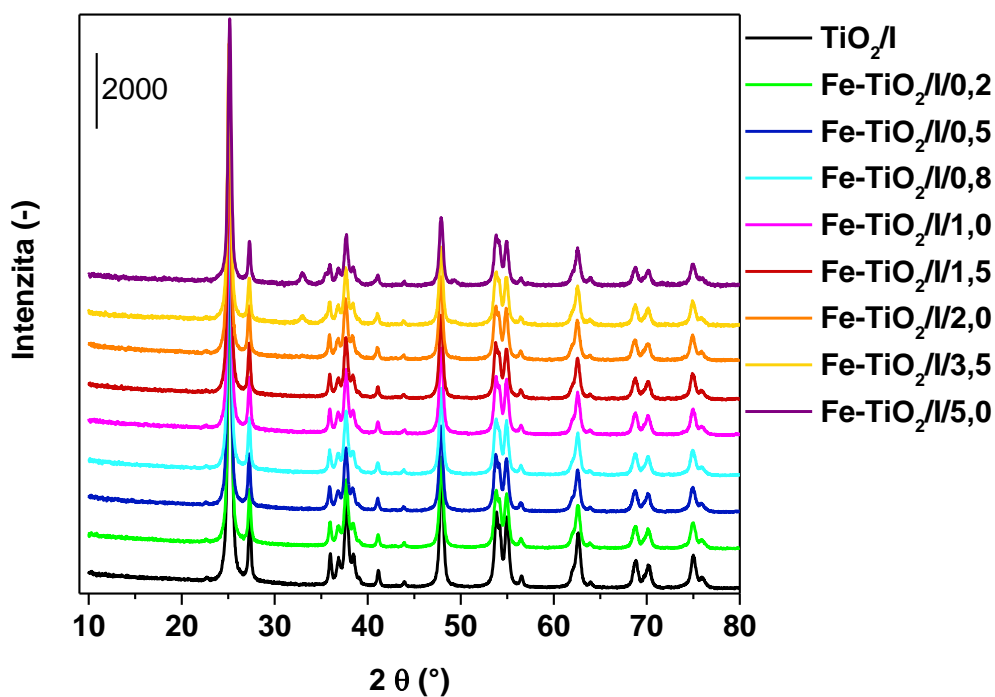
Tabulky 6 (Fe-TiO₂/I), 8 (Fe-TiO₂/K) a 10 (Fe-TiO₂/E) uvádějí zastoupení jednotlivých krystalických fází TiO₂ (anatas, brookit a rutilu TiO₂), které bylo vypočítáno softwarem PDXL. Z uvedených informací je patrné, že zatímco Fe-TiO₂/K fotokatalyzátory připravené sol-gel metodou s následnou kalcinací jsou tvořeny čistou anatasovou fází (Tabulka 8, Obrázek 8), Fe-TiO₂/I fotokatalyzátory připravené impregnační metodou jsou tvořeny anatasovou fází s malým

podílem rutilu (Tabulka 6, Obrázek 7). Podíl anatasu a rutilu je až do obsahu 2,0 hm. % Fe konstantní, a to 85 % anatasu a 15 % rutilu. Při vyšším obsahu dochází k tvorbě krystalického hematitu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a s tím je spojen poklesem obsahu anatasové a rutilové fáze. V případě Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí jde o systém anatasové a brookitové fáze, přičemž poměr jednotlivých fází závisí na obsahu Fe v materiálu. Zatímco při nízkém obsahu Fe, tj. do 0,5 hm. % Fe se jedná o čistě anatasovou fázi, při vyšším obsahu Fe (nad 0,8 hm. % Fe) se jedná o směs anatasové a brookitové fáze, nicméně bez zjevného trendu (Tabulka 10, Obrázek 9).

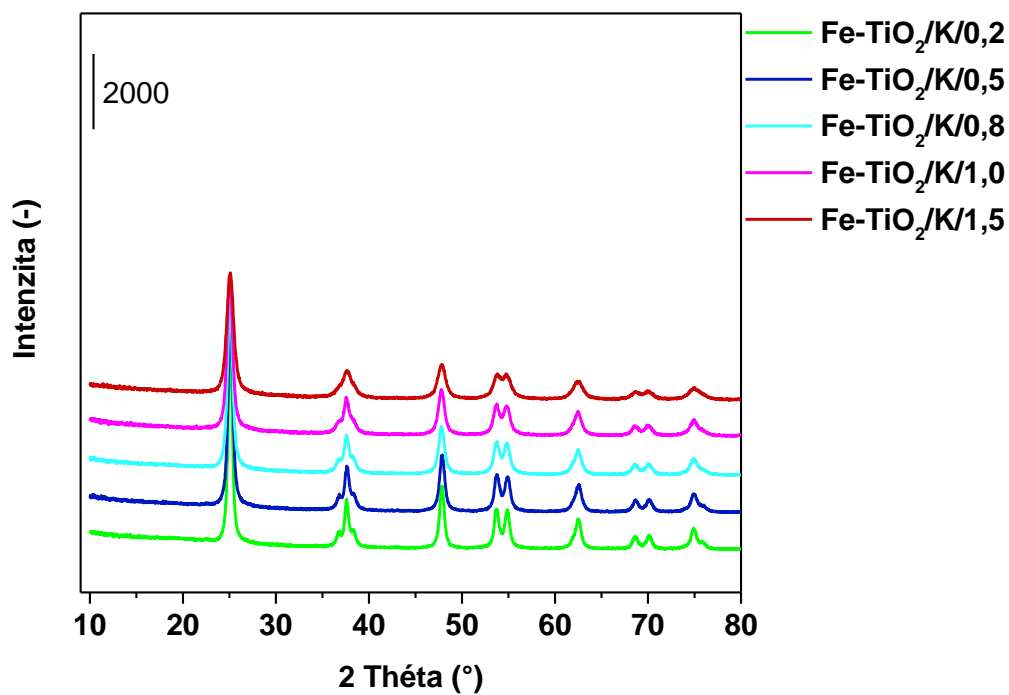
Mřížkové parametry (a , b , c) a střední velikost krystalitu TiO₂ D byly vypočítány softwarem PDXL. Mřížkové parametry a střední rozměr krystalitu D jsou uvedeny v Tabulkách 7 (Fe-TiO₂/I), 9 (Fe-TiO₂/K) a 11 (Fe-TiO₂/E). V případě Fe-TiO₂/I materiálů připravených metodou impregnace je patrná nejvyšší hodnota velikosti krystalitu, která je až do obsahu 2,0 hm. % Fe konstantní, a to ca 210 Å. Nad 2,0 hm. % je pozorována tvorba krystalického hematitu a souběžně je pozorován nárůst hodnoty velikosti krystalitu. Pro Fe-TiO₂/K a Fe-TiO₂/E materiály připravené sol-gel metodou s následnou kalcinací a extrakcí pak s rostoucím obsahem Fe (hm. %) hodnota střední velikosti krystalitu D klesá. Tento pokles je mnohem výraznější v případě Fe-TiO₂/K materiálů, kde dochází k poklesu hodnoty velikosti krystalitu ze 165 Å (Fe-TiO₂/K/0,2) na 72 Å (Fe-TiO₂/K/1,5). V případě Fe-TiO₂/E materiálů dochází k poklesu hodnoty velikosti krystalitu z 80 Å (Fe-TiO₂/E/0,2) na 64 Å (Fe-TiO₂/E/1,5). Z toho plyne, že zatímco do obsahu 1,0 % hm. % Fe vykazují Fe-TiO₂/E materiály nižší hodnoty velikosti krystalitu, nad 1,0 hm. % mají oba materiály přibližně stejnou hodnotu velikosti krystalitu. Pokles hodnoty velikosti krystalitu byl v celé řadě prací [30] vysvětlen v důsledku zabudování Fe³⁺ iontů do struktury TiO₂ (průměr Fe³⁺ iontů 0,645 Å a průměr Ti⁴⁺ iontů 0,605 Å) [77]. Zabudování Fe³⁺ iontů do struktury TiO₂ by se souběžně mělo projevit na změně mřížkových parametrů, nejlépe zvýšením mřížkového parametru a (Tabulka 7,9 a 11). Zatímco pro strukturu H₂Ti₃O₇ byly publikovány hodnoty mřížkových parametrů $a = 8,99825$ Å, $b = 3,76428$ Å, $c = 9,54533$ Å, pro strukturu FeHTi₆O₁₄ pak $a = 9,02291$ Å, $b = 3,77882$ Å, $c = 9,22244$ Å [78]. Na základě předložených informací se lze domnívat, že k zabudování Fe³⁺ iontů do struktury TiO₂ došlo významným způsobem zejména v případě Fe-TiO₂/K a Fe-TiO₂/E materiálů.

Ačkoli do 1,5 hm. % Fe nebyla ani u jednoho typu přípravy prokázána tvorba krystalické formy Fe-oxidů, přítomnost Fe-oxidů nelze zcela vyloučit, neboť se může jednat o amorfni formu, případně o množství pod detekční limit XRD. Tvorba krystalického $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byla

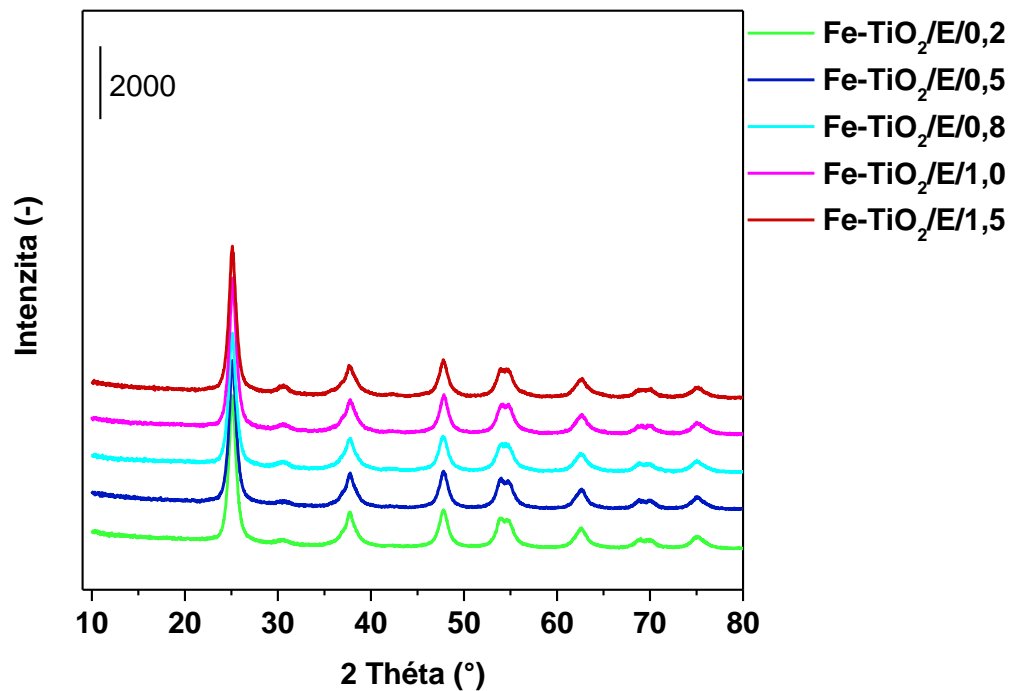
pozorována až ve fotokatalyzátorech s vysokým obsahem Fe, tj. v případě Fe-TiO₂/I materiálů s obsahem Fe 3,5 a 5,0 hm. % Fe (Tabulka 6).



Obrázek 7: XRD difraktogramy Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou



Obrázek 8: XRD difraktogramy Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací



Obrázek 9: XRD difraktogramy Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí

Tabulka 6: Výsledky fázové analýzy Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou

Vzorek	% obsah anatasové fáze TiO ₂	% obsah rutilové fáze TiO ₂	% obsah krystalického α-Fe ₂ O ₃
TiO ₂ /I	85,2	14,81	-
Fe-TiO ₂ /I/0,2	84,6	15,37	-
Fe-TiO ₂ /I/0,5	84,9	15,08	-
Fe-TiO ₂ /I/0,8	85,1	14,90	-
Fe-TiO ₂ /I/1,0	85,3	14,72	-
Fe-TiO ₂ /I/1,5	85,0	14,99	-
Fe-TiO ₂ /I/2,0	85,4	14,63	-
Fe-TiO ₂ /I/3,5	78,8	12,60	8,6
Fe-TiO ₂ /I/5,0	81,3	13,39	5,3

Tabulka 7: Mřížkové parametry Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou

Anatasová fáze TiO ₂				
Vzorek	a, Å	b, Å	c, Å	D, Å
TiO ₂ /I	3,795429	3,797909	9,527549	207
Fe-TiO ₂ /I/0,2	3,797909	3,797909	9,531405	205
Fe-TiO ₂ /I/0,5	3,800025	3,800025	9,532550	210
Fe-TiO ₂ /I/0,8	3,800916	3,800916	9,535512	229
Fe-TiO ₂ /I/1,0	3,800420	3,800420	9,536782	215
Fe-TiO ₂ /I/1,5	3,799956	3,799956	9,535111	216
Fe-TiO ₂ /I/2,0	3,802873	3,802873	9,539682	209
Fe-TiO ₂ /I/3,5	3,800150	3,800150	9,531534	226
Fe-TiO ₂ /I/5,0	3,799947	3,799947	9,534429	256
Rutilová fáze TiO ₂				
Vzorek	a, Å	b, Å	c, Å	D, Å
TiO ₂ /I	4,608594	4,608594	2,966673	-
Fe-TiO ₂ /I/0,2	4,612133	4,612133	2,966104	-
Fe-TiO ₂ /I/0,5	4,613167	4,613167	2,971555	-
Fe-TiO ₂ /I/0,8	4,613116	4,613116	2,972573	-
Fe-TiO ₂ /I/1,0	4,610636	4,610636	2,969149	-
Fe-TiO ₂ /I/1,5	4,614776	4,614776	2,970147	-
Fe-TiO ₂ /I/2,0	4,617234	4,617234	2,971696	-
Fe-TiO ₂ /I/3,5	4,617225	4,617225	2,969550	-
Fe-TiO ₂ /I/5,0	4,611552	4,611552	2,967788	-
Krystalický hematit α-Fe ₂ O ₃				
Vzorek	a, Å	b, Å	c, Å	D, Å
Fe-TiO ₂ /I/3,5	5,030093	5,030093	13,767309	-
Fe-TiO ₂ /I/5,0	5,041784	5,041784	13,733599	-

Tabulka 8: Výsledky fázové analýza Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací

Vzorek	% obsah anatasové fáze TiO ₂
Fe-TiO ₂ /K/0,2	100
Fe-TiO ₂ /K/0,5	100
Fe-TiO ₂ /K/0,8	100
Fe-TiO ₂ /K/1,0	100
Fe-TiO ₂ /K/1,5	100

Tabulka 9: Mřížkové parametry Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací

Anatasová fáze TiO ₂				
Vzorek	a, Å	b, Å	c, Å	D, Å
Fe-TiO ₂ /K/0,2	3,804521	3,804521	9,548676	165
Fe-TiO ₂ /K/0,5	3,801100	3,801100	9,537991	135
Fe-TiO ₂ /K/0,8	3,806078	3,806078	9,534464	108
Fe-TiO ₂ /K/1,0	3,808426	3,808426	9,540117	81
Fe-TiO ₂ /K/1,5	3,809145	3,809145	9,540488	72

Tabulka 10: Výsledky fázové analýza Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí

Vzorek	% obsah anatasové fáze TiO ₂	% obsah brookitové fáze TiO ₂
Fe-TiO ₂ /E/0,2	100	-
Fe-TiO ₂ /E/0,5	100	-
Fe-TiO ₂ /E/0,8	90	10
Fe-TiO ₂ /E/1,0	97	3,1
Fe-TiO ₂ /E/1,5	95	5,4

Tabulka 11: Mřížkové parametry Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí

Anatasová fáze TiO ₂				
Vzorek	a, Å	b, Å	c, Å	D, Å
Fe-TiO ₂ /E/0,2	3,809167	3,809167	9,459670	80
Fe-TiO ₂ /E/0,5	3,810223	3,810223	9,492310	71
Fe-TiO ₂ /E/0,8	3,812025	3,812025	9,501984	54
Fe-TiO ₂ /E/1,0	3,803072	3,803072	9,535486	84
Fe-TiO ₂ /E/1,5	3,814061	3,814061	9,459234	64
Brookitová fáze TiO ₂				
Vzorek	a, Å	b, Å	c, Å	D, Å
Fe-TiO ₂ /E/0,8	9,450489	5,482551	5,216121	-
Fe-TiO ₂ /E/1,0	9,298587	5,432308	5,306945	-
Fe-TiO ₂ /E/1,5	9,334740	5,435204	5,310072	-

3.2. DR UV-vis spektrometrická analýza připravených fotokatalyzátorů Fe-TiO₂

DR UV-vis spektra byla měřena především s ohledem na optické vlastnosti Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů (energie zakázaného pásu).

Obrázky 11 až 13 ukazují DR UV-vis spektra Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů s různým obsahem Fe (hm. %) připravených třemi odlišnými metodami. Obrázek 11 zobrazuje DR UV-vis spektra Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou, Obrázek 12 zobrazuje DR UV-vis spektra Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací a Obrázek 13 ukazuje DR UV-vis spektra Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí.

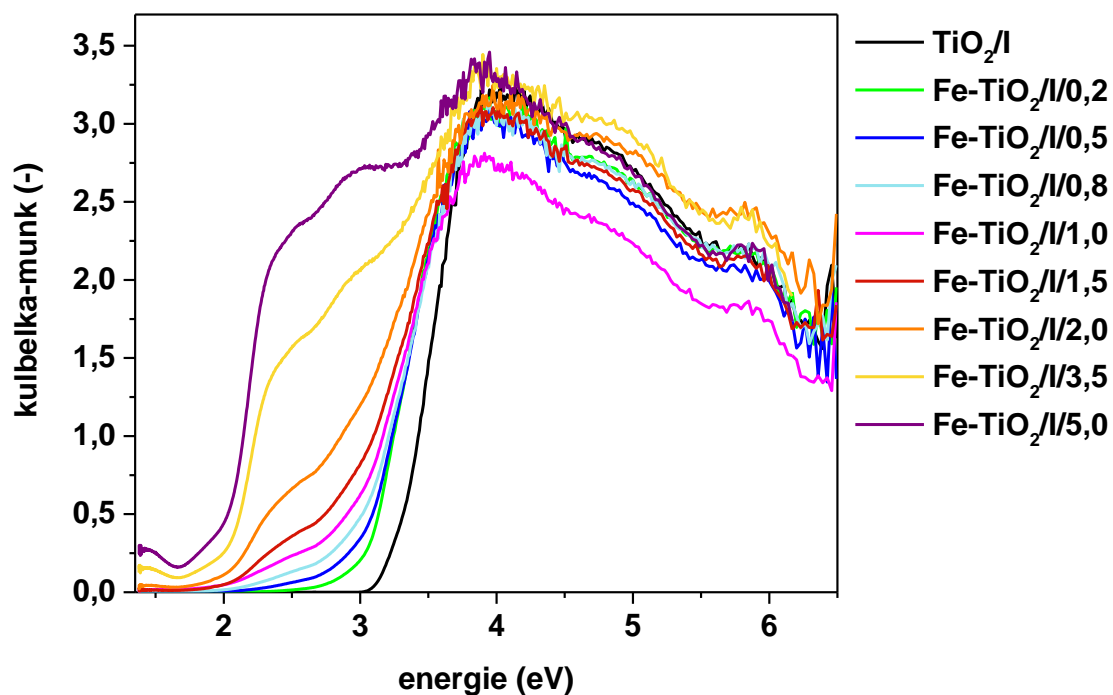
Z DR UV-vis spekter lze určit dvě stěžejní informace, a to přítomnost Fe-oxidů a hodnotu energie zakázaného pásu E_g . Oblast spektra v rozmezí od 2,2 eV do 2,9 eV je charakteristická pro d-d elektronové přechody Fe-oxidů. Interpretace přítomnosti Fe-oxidů byla provedena na základě disertační práce Ing. Lucie Smolákové (katedra fyzikální chemie, Univerzita Pardubice) [79]. V oblasti od 2,9 eV do 3,6 eV je patrný dramatický pokles intenzity spektra typický pro TiO₂, přičemž z poklesu spektra lze zjistit hodnotu energie zakázaného pásu E_g .

V oblasti spektra od 3,6 eV do 6 eV jsou patrné pásy odpovídající jak přítomnosti TiO₂, tak přítomnosti Fe³⁺ iontů. Nicméně překryv těchto pásů znemožňuje jejich relevantní vyhodnocení.

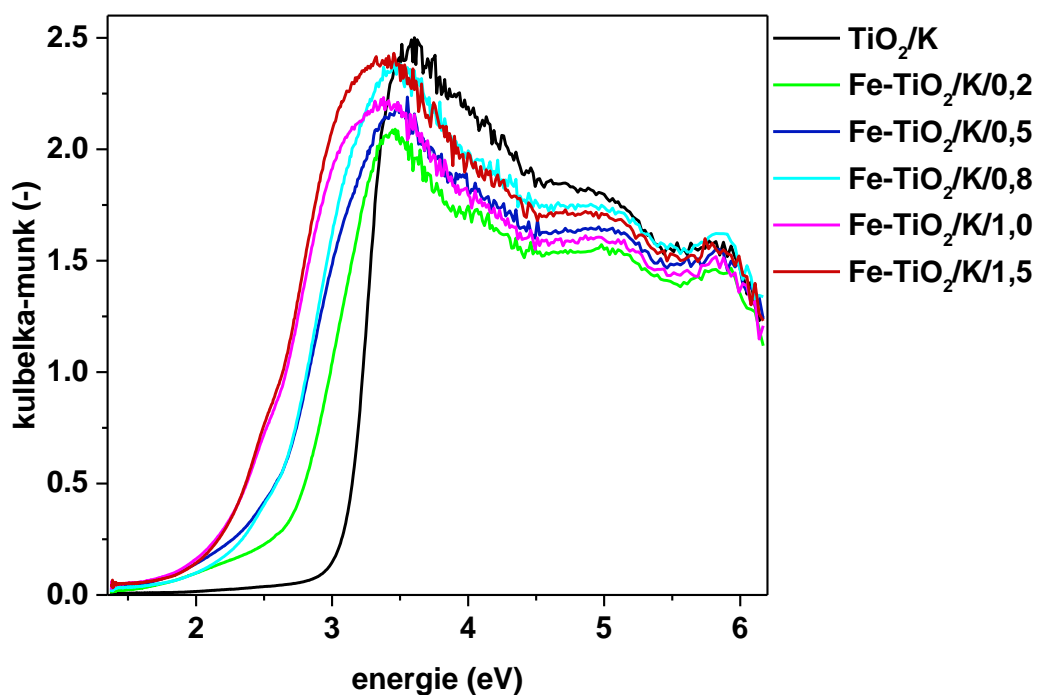
Ve spektrech všech Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/K a Fe-TiO₂/E materiálů je patrný pás s maximem na 2,6 eV. Intenzita tohoto pásu roste s rostoucím obsahem Fe. DR UV-vis spektra Fe-TiO₂/I materiálů připravených impregnační metodou dále obsahovala pásy s maximem na 2,9 eV, a to od Fe-TiO₂/I/3,5 materiálů s obsahem Fe 3,5 hm. %. Pro identifikaci, o jaký typ Fe-oxidu se jedná, by bylo potřeba stanovit EPT hranu odpovídající d-d elektronovým přechodům, nicméně vzhledem k nízkým rozdílům v hodnotě EPT hrany pro jednotlivé typy Fe-oxidů [80] a v důsledku toho, že stanovení EPT hrany Fe-oxidů je ovlivněno přítomností TiO₂, nebyla provedena detailní analýza typu přítomného Fe-oxidu, nicméně lze předpokládat, že oba pásy odpovídají různým formám hematitu [80].

Skutečnost, že se Fe-oxid tvoří v jednotlivých materiálech, připravených odlišným způsobem, od jiné koncentrace Fe je dobře patrná z Obrázku 14 a 15, jenž porovnává DR UV-vis spektra Fe-TiO₂ materiálů se stejným obsahem Fe, a to 0,5 a 1,5 hm. %. U Fe-TiO₂/I materiálů připravených impregnační metodou a Fe-TiO₂/K materiálů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací jsou EPT hrany pro přítomnost Fe-oxidů patrné od 1,0 hm. % obsahu Fe (Obrázek 15). U Fe-TiO₂/E materiálů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí se Fe-oxidy objevují již při 0,5 hm. % Fe, což je patrné z Obrázku 14. Na druhou stranu je však třeba poznamenat, že mnohem citlivější pro detekci přítomnosti Fe-oxidů je např. voltametrie [80], případně H₂-TPR (viz kapitola 3.1).

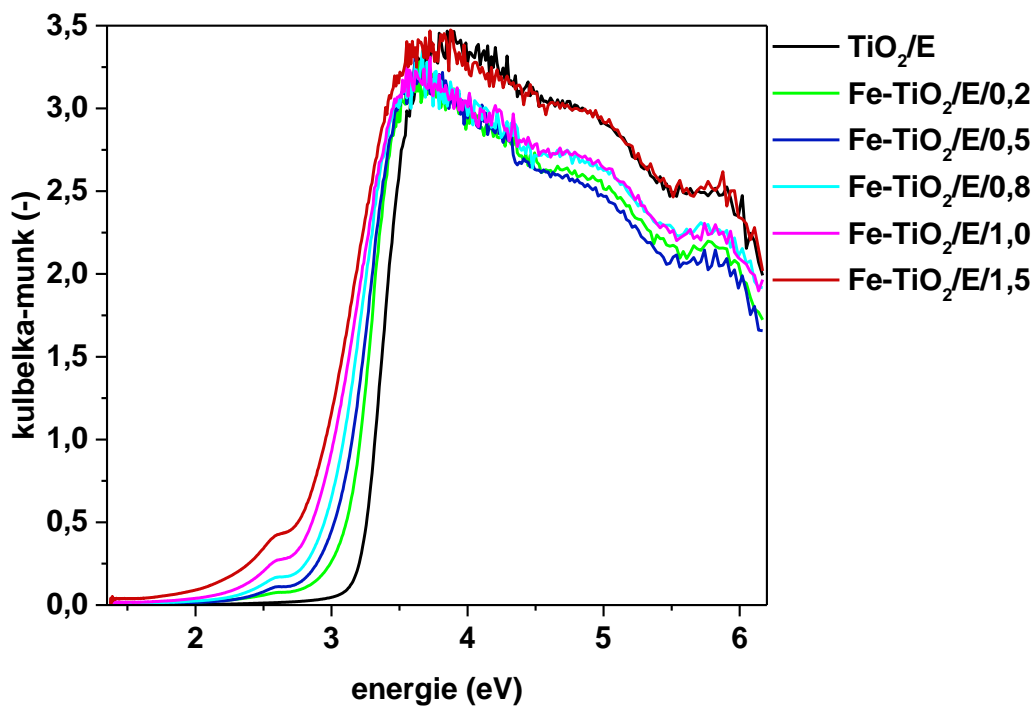
Hodnoty energií zakázaného pásu E_g všech materiálů (Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/E, Fe-TiO₂/K) byly získány vynesemím závislosti $(\alpha hv)^n$ na energii záření (eV), kde α je absorpční koeficient (lze předpokládat, že je roven hodnotě Kubelka-Munk funkce $F(R_\infty)$ funkce), h je Planckova konstanta a n značí specifický elektronový přechod z valenčního do vodivostního pásu, $n = 1/2$ pro nepřímý elektronový přechod a $n = 2$ pro přímý elektronový přechod. Jak TiO₂, tak Fe-TiO₂ vykazují nepřímý elektronový přechod [81]. Hodnoty energie zakázaného pásu E_g jsou shrnuty v Tabulce 12, přičemž odečet je patrný z Obrázků 16 až 18. Na dvě desetinná místa jsou hodnoty E_g uvedeny pouze z důvodu rozlišení jednotlivých posunů. Pro všechny typy materiálů se s rostoucím hm. % obsahem Fe hodnota energie zakázaného pásu E_g snižuje. Tato skutečnost může být vysvětlena přechodem elektronů mezi Fe³⁺ d-elektrony a valenčním nebo vodivostním pásem TiO₂ [82-84], což je spojeno s přítomností Fe³⁺ iontů ve struktuře TiO₂ [85].



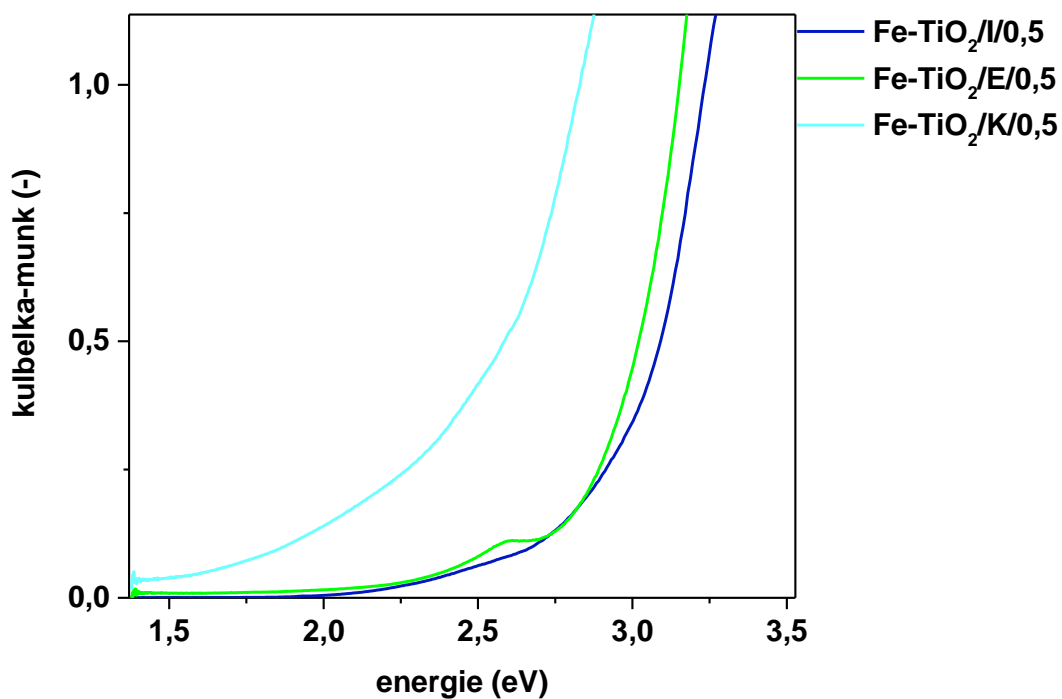
Obrázek 10: DR UV-vis spektra Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou



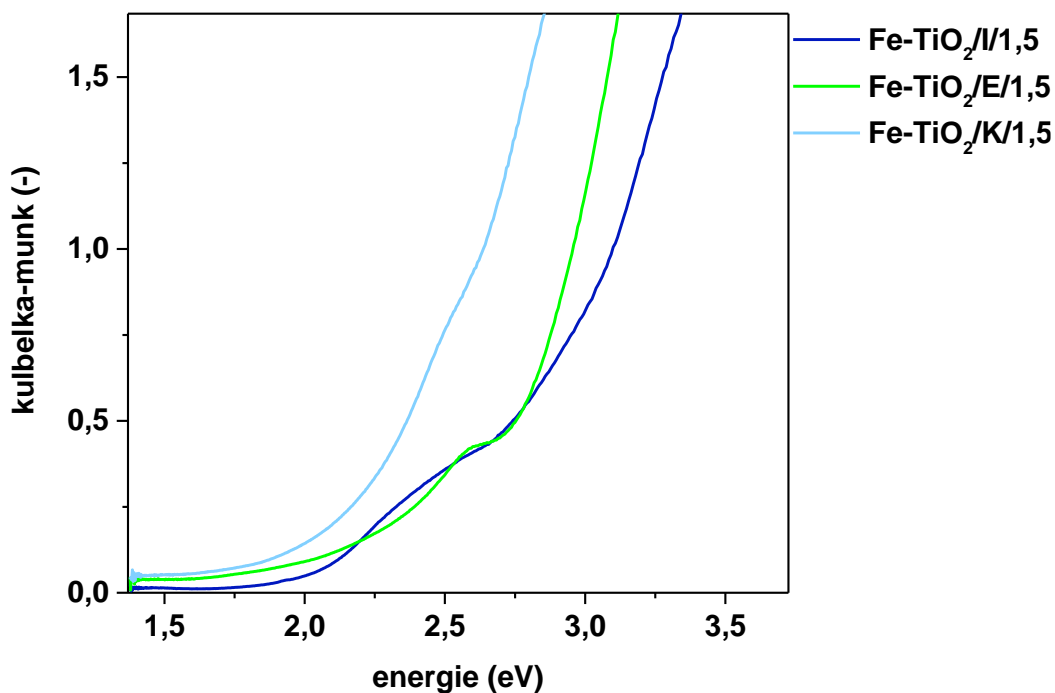
Obrázek 11: DR UV-vis spektra Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací



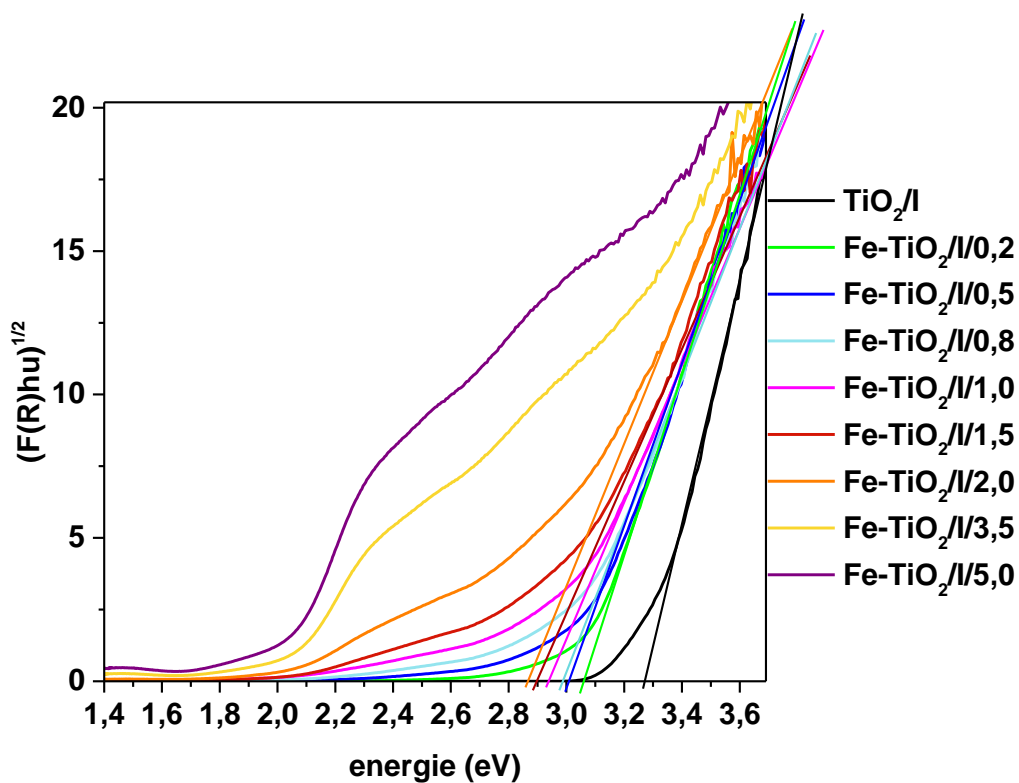
Obrázek 12: DR UV-vis spektra Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí



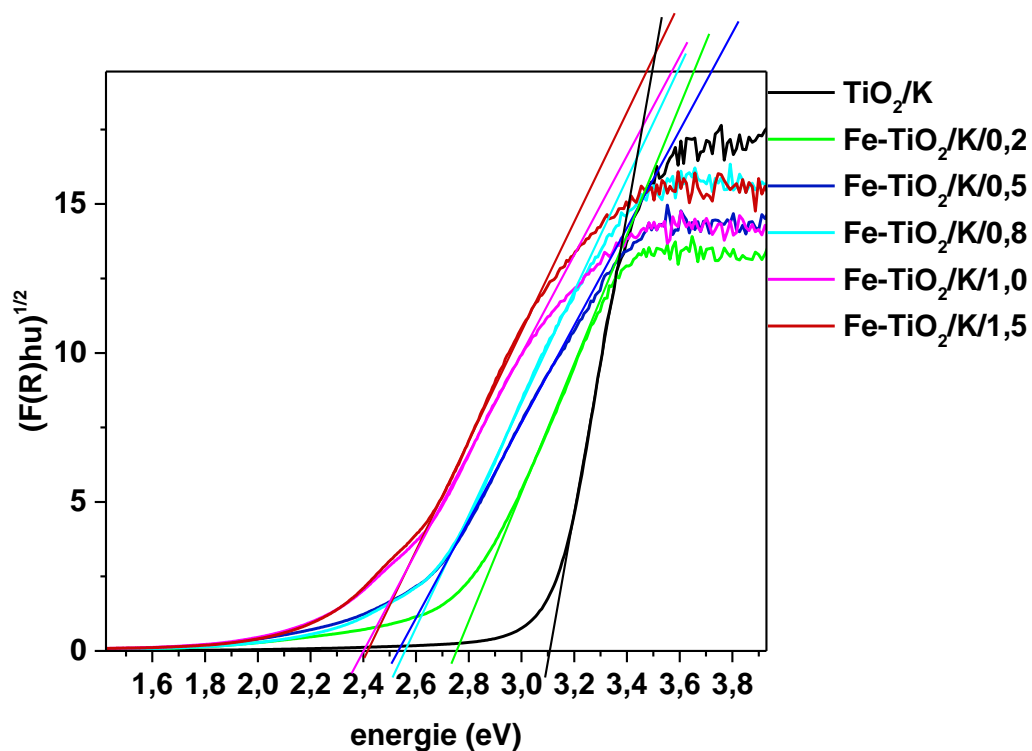
Obrázek 13: Porovnání DR UV-vis spekter Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů 0,5 hm. % obsahem Fe z hlediska přípravy z hlediska přípravy



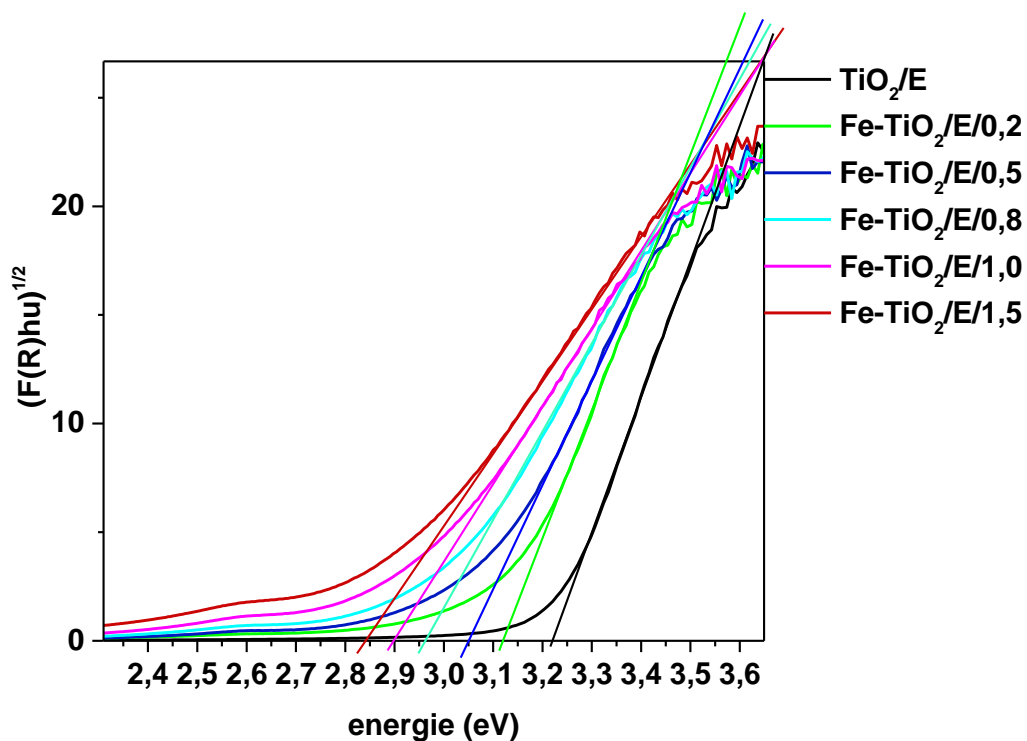
Obrázek 14: Porovnání DR UV-vis spekter Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů 1,5 hm. % obsahem Fe z hlediska přípravy z hlediska přípravy



Obrázek 15: Způsob odečtu hodnoty energie zakázaného pásu E_g pro Fe-TiO₂/I fotokatalyzátory připravené impregnační metodou



Obrázek 16: Způsob odečtu hodnoty energie zakázaného pásu E_g pro Fe-TiO₂/K fotokatalyzátory připravené sol-gel metodou s následnou kalcinací



Obrázek 17: Způsob odečtu hodnoty energie zakázaného pásu E_g pro Fe-TiO₂/E fotokatalyzátory připravené sol-gel metodou s následnou extrakcí

Tabulka 12: Hodnoty energií zakázaného pásu E_g pro všechny připravené Fe-TiO₂ fotokatalyzátory

Obsah Fe, hm. %	Fe-TiO ₂ /I	Fe-TiO ₂ /K	Fe-TiO ₂ /E
0,0	3,27	3,10	3,20
0,2	3,01	2,75	3,12
0,5	3,05	2,57	3,05
0,8	2,88	2,53	2,96
1,0	2,82	2,40	2,90
1,5	2,79	2,41	2,84
2,0	2,70	-	-
3,5	n.d. ^a	-	-
5,0	n.d. ^a	-	-

^a Hodnotu E_g nebylo možné přesně stanovit z důvodu přítomnosti Fe-oxidů

3.3. Teplotně programovaná redukce vodíkem

Vedle DR UV-vis spektrometrie byla pro určení distribuce kovových částic katalyzátoru využita také teplotně programovaná redukce vodíkem (H₂-TPR). TPR v kombinaci DR UV-vis spektrometrií umožňuje získání informací o přítomnosti Fe-oxidů a vymezení podmínek přípravy Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů neobsahující Fe-oxidy. Obecně lze konstatovat, že čím složitější TPR profil daného vzorku je, tím se dá očekávat přítomnost více forem Fe-částic. Současně platí, že se zvyšující se teplotou redukce Fe-částic roste síla vazby Fe-částic na matici.

Obrázky ukazují H₂-TPR profily Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů s různým obsahem Fe (hm. %) připravených třemi odlišnými metodami. Obrázek 19 zobrazuje H₂-TPR profily Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou, Obrázek 20 zobrazuje H₂-TPR profily Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací a Obrázek 21 ukazuje H₂-TPR profily Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí.

Redukční teploty Fe-oxidů pro interpretaci H₂-TPR profilů byly získány z literatury [86, 87]. Přímé srovnání redukčních teplot Fe-oxidů však není možné. Redukční teplota je závislá na zvolených experimentálních podmínkách jako je hmotnost vzorku, složení a průtok redukční směsi a také na rychlosti zvyšování teploty vzorku. Vliv experimentálních podmínek na TPR profily popsal např. Zielinski a kol. [87]. Na základě termodynamické analýzy procesu redukce

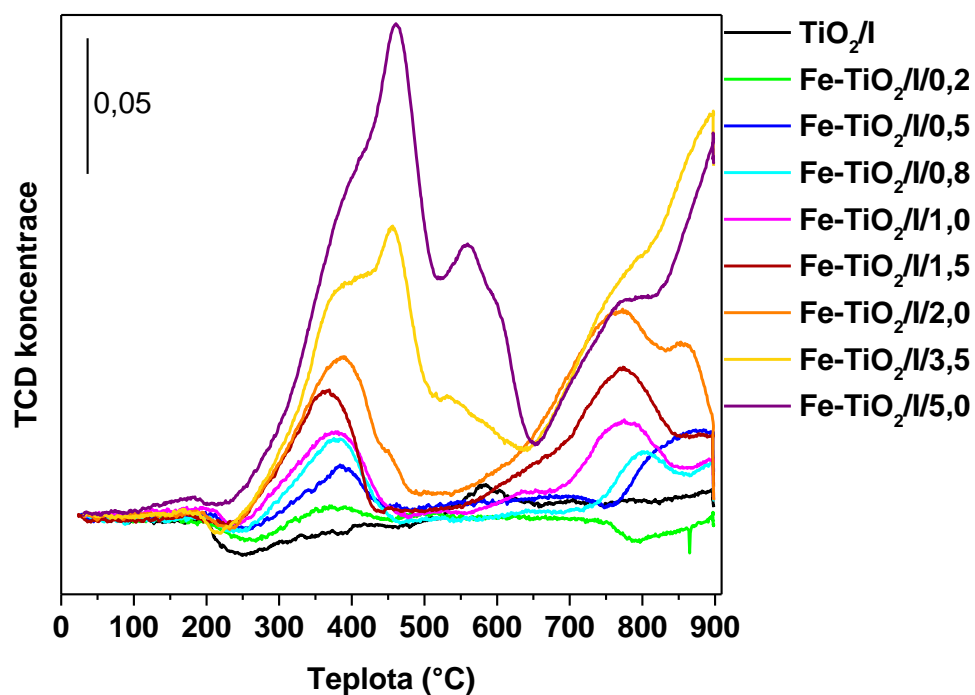
Fe-oxidů lze předpokládat průběh redukce ve třech krocích, tj. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ nebo ve dvou krocích, tj. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ [87].

V H_2 -TPR profilech všech materiálů (Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/K, Fe-TiO₂/E) lze odlišit dvě oblasti, a to do teploty 650 °C, kde lze předpokládat redukci Fe_2O_3 na Fe_3O_4 , případně redukce ve dvou krocích na FeO a teplotu nad 650 °C, kde lze předpokládat tvorbu kovového Fe, a to jednak v rámci dvou/tříkrokové redukce Fe_2O_3 , jednak v rámci redukce Fe^{3+} iontů zabudovaných do struktury TiO₂.

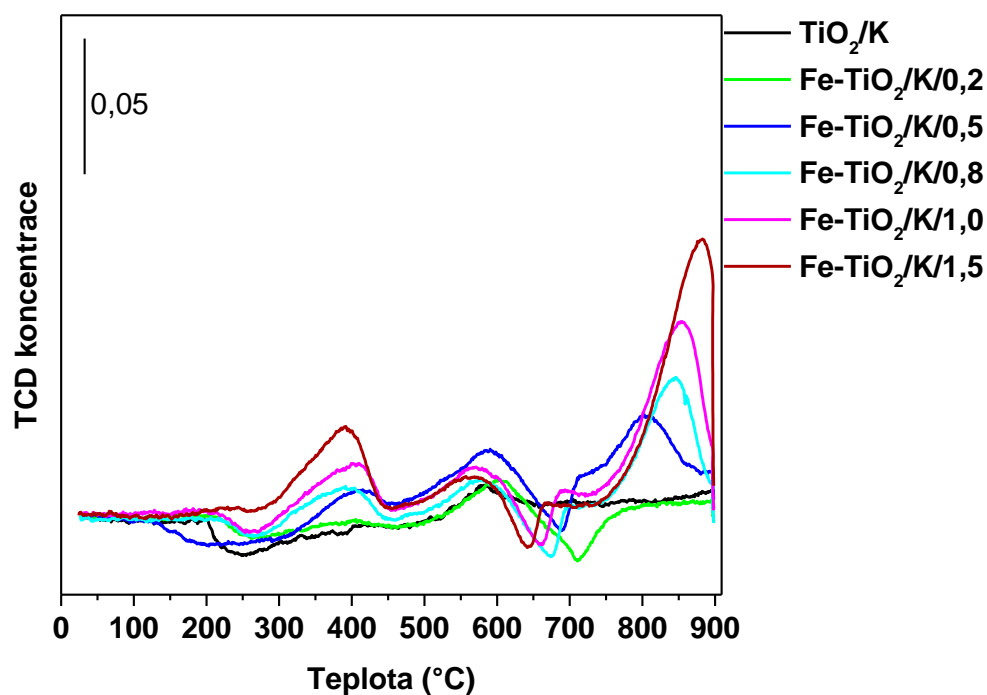
Obrázek 19 ukazuje H_2 -TPR profily Fe-TiO₂/I materiálů. Redukční pík s maximem při teplotě 370-400 °C odpovídá prvnímu kroku redukce Fe_2O_3 na Fe_3O_4 . S rostoucím obsahem Fe roste intenzita redukčního píku a je patrný posun k vyšší teplotě redukce. H_2 -TPR profily Fe-TiO₂/I/0,2, /0,5, /0,8, /1 a /1,5 materiálů připravených impregnační metodou s obsahem Fe od 0,2 do 1,5 hm. % dále vykazovaly málo intenzivní a široké redukční píky do teploty 600 °C, které mohou naznačovat částečnou redukci Fe_3O_4 na FeO. H_2 -TPR profily Fe-TiO₂/I/2,0, /3,5 /5,0 materiálů pak vykazovaly intenzivní redukční píky s teplotou maxima na 455 °C a 560 °C (Fe-TiO₂/I/5,0), které mohou být přiřazeny redukci jednak Fe_2O_3 na Fe_3O_4 , jednak Fe_3O_4 na FeO. V tomto případě jde o materiály obsahující krystalický Fe_2O_3 detekovatelný XRD a poloha redukčního píku pak může být ovlivněna přítomností separované krystalické fáze Fe_2O_3 . Redukční píky při vysoké teplotě 770 a 855 °C pak lze přiřadit tvorbě kovového Fe. Identifikace jednotlivých píků není možná. Rovněž v H_2 -TPR profilech Fe-TiO₂/K materiálů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací (Obrázek 20) a Fe-TiO₂/E materiálů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí (Obrázek 21) je patrná přítomnost redukčního píku s maximem při 370 °C, avšak intenzita tohoto redukčního píku je nižší než v případě TPR profilů Fe-TiO₂/I materiálů připravených impregnační metodou se stejným obsahem Fe (Obrázek 22 a 23), u kterých je množství přítomných Fe-oxidů mnohem vyšší. Z uvedených obrázků je zřejmé, že Fe-TiO₂ fotokatalyzátory s obsahem Fe 0,5 hm. % Fe obsahují velmi malé množství Fe-oxidů, přičemž nejvyšší množství je patrné v Fe-TiO₂/I. Tato skutečnost potvrzuje výsledek XRD a UV-vis analýzy. Tvorba kovového Fe je pak patrná v TPR profilech Fe-TiO₂/K materiálů nad teplotou 800 °C a u Fe-TiO₂/E materiálů nad teplotou 700 °C. S rostoucím obsahem Fe (hm. %) roste intenzita všech píků a všechna maxima se posouvají k vyšším teplotám.

Z diskutovaných TPR profilů je zřetelné, že Fe-TiO₂/I materiály připravené impregnační metodou obsahují Fe-oxidy ve vyšším množství než Fe-TiO₂/K materiály připravené sol-gel metodou s následnou kalcinací a Fe-TiO₂/E materiály připravené sol-gel metodou s následnou extrakcí. Dále je možné pro Fe-TiO₂/K materiály pozorovat vyšší množství H_2 pro redukci Fe^{3+}

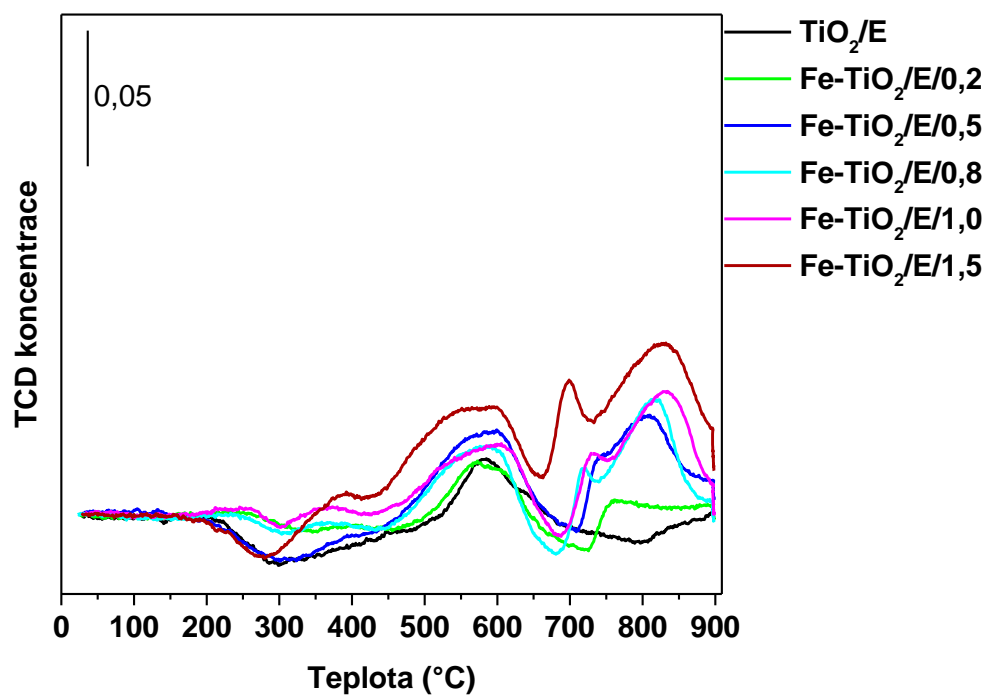
iontů ve srovnání s Fe-TiO₂/I a Fe-TiO₂/E materiály, z čeho vyplývá že jsou Fe³⁺ ionty v Fe-TiO₂/K materiálech zabudovány do krystalové struktury TiO₂ nejvíce a nejpevněji vázány.



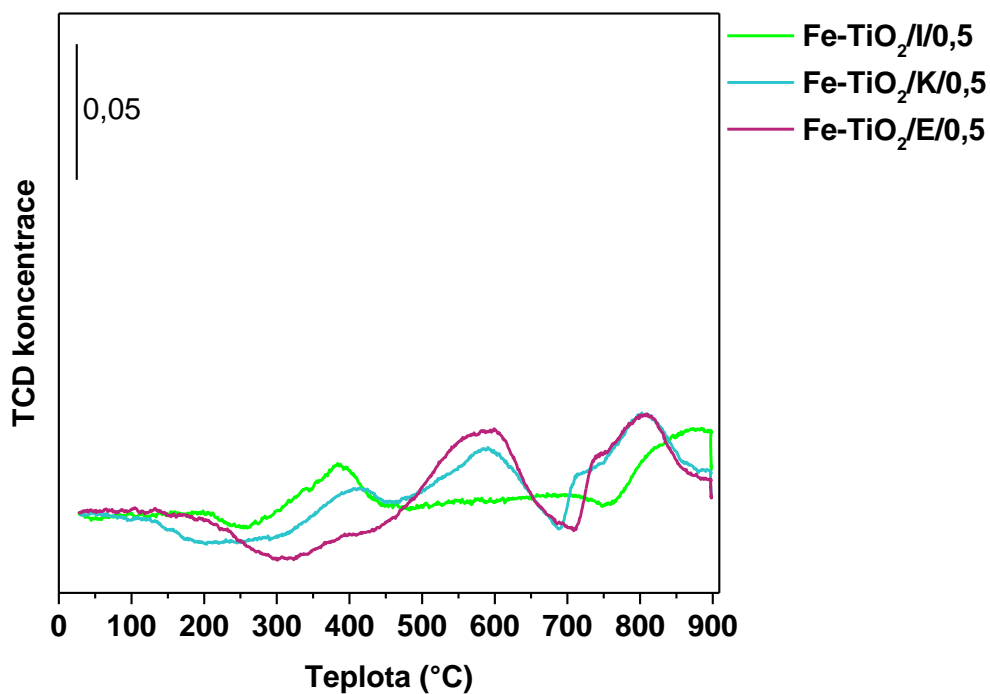
Obrázek 18: H₂-TPR profily Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou



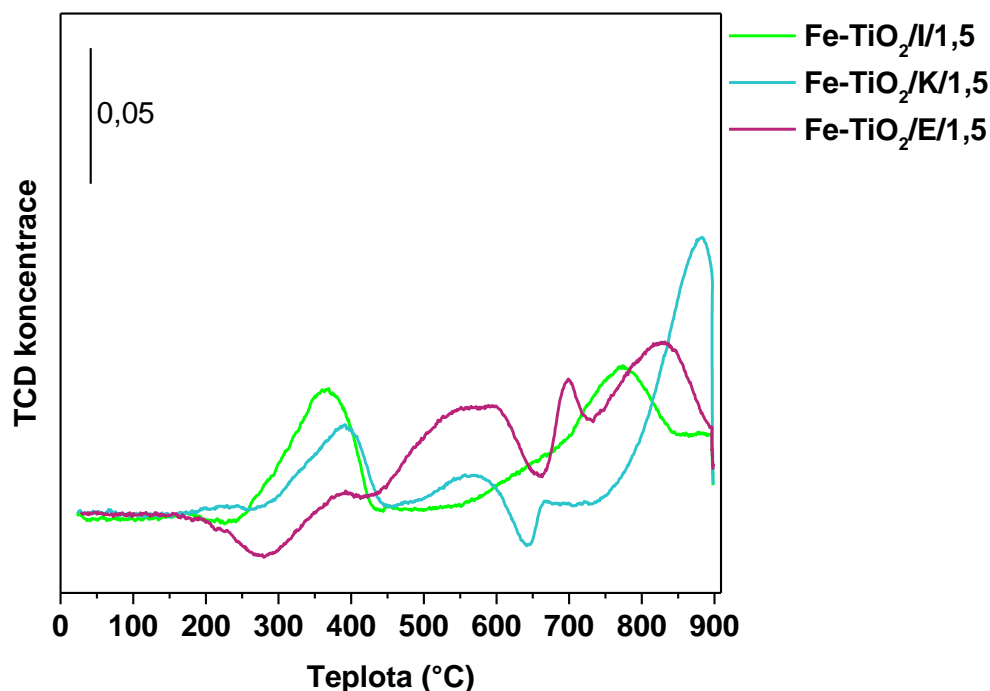
Obrázek 19: H₂-TPR profily Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací



Obrázek 20: H₂-TPR profily Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí



Obrázek 21: Porovnání Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů s 0,5 hm. % obsahem Fe z hlediska přípravy



Obrázek 22: Porovnání Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů s 1,5 hm. % obsahem Fe z hlediska přípravy

3.4. Ramanova spektroskopie

Pomocí Ramanovy spektroskopie byly analyzovány strukturální defekty vznikající v důsledku začlenění iontu Fe do krystalické struktury TiO₂.

Obrázky 24, 26 a 28 ukazují Ramanova spektra Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů s různým obsahem Fe (hm. %) připravených třemi odlišnými metodami. Obrázek 24 zobrazuje Ramanova spektra Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou, Obrázek 26 zobrazuje Ramanova spektra Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací a Obrázek 28 ukazuje Ramanova spektra Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí.

Interpretace jednotlivých Ramanových pásů byla provedena na základě literatury [30, 88, 89]. Ramanova spektra všech připravených materiálů (Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/K, Fe-TiO₂/E) obsahovala pásy s maximem na 144, 197, 399, 515, 640 cm⁻¹, které byly přiřazeny anatasové fázi TiO₂. Málo intenzivní pás s maximem na 245 cm⁻¹ je patrný ve spektrech materiálů Fe-TiO₂/E s obsahem Fe nad 1,5 hm. %. Tento pás je možné přiřadit přítomnosti brookitové fáze TiO₂ (Obrázek 28). Brookitová fáze se projevuje charakteristickými pásy s maximem na 125, 152, 194, 246, 324, 412, 492, 545 a 640 cm⁻¹ [89]. Pásy s maximem na 143, 235, 445, 612 a 815 cm⁻¹ charakteristické pro přítomnost rutilové fáze TiO₂ [88, 90] nebyly pozorovány

v žádném spektru Fe-TiO₂. Ramanova spektra materiálů Fe-TiO₂/I/5,0 obsahovala také pásy na 222, 291, 815 cm⁻¹ charakteristické pro α-Fe₂O₃ (Obrázek 24).

Výsledek Ramanových spekter Fe-TiO₂/I materiálů připravených impregnační metodou se s XRD analýzou shoduje v otázce přítomnosti anatasové fáze, nicméně přítomnost rutilové fáze nebyla pozorována, což může být vysvětleno nízkým obsahem této fáze (15 % dle XRD, Tabulka 6). Obdobná situace je patrná v případě Fe₂O₃, kde přítomnost krystalického Fe₂O₃ byla prokázána v Fe-TiO₂/I/3,5, /5,0 materiálech s obsahem Fe nad 3,5 a 5,0 hm. %, avšak Raman pásy charakteristické pro Fe₂O₃ byly pozorovány pouze ve spektru Fe-TiO₂/I/5,0. Interpretace Ramanových spekter Fe-TiO₂/K materiálů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací a Fe-TiO₂/E materiálů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí zcela potvrzuje výsledek XRD analýzy. U Fe-TiO₂/K materiálů je rovněž zřejmá přítomnost pouze anatasové struktury TiO₂ a u Fe-TiO₂/E materiálů je zřejmý dominantní podíl anatasové fáze, s nízkým podílem brookitové fáze TiO₂ pro Fe-TiO₂/E materiály s vyšším obsahem Fe.

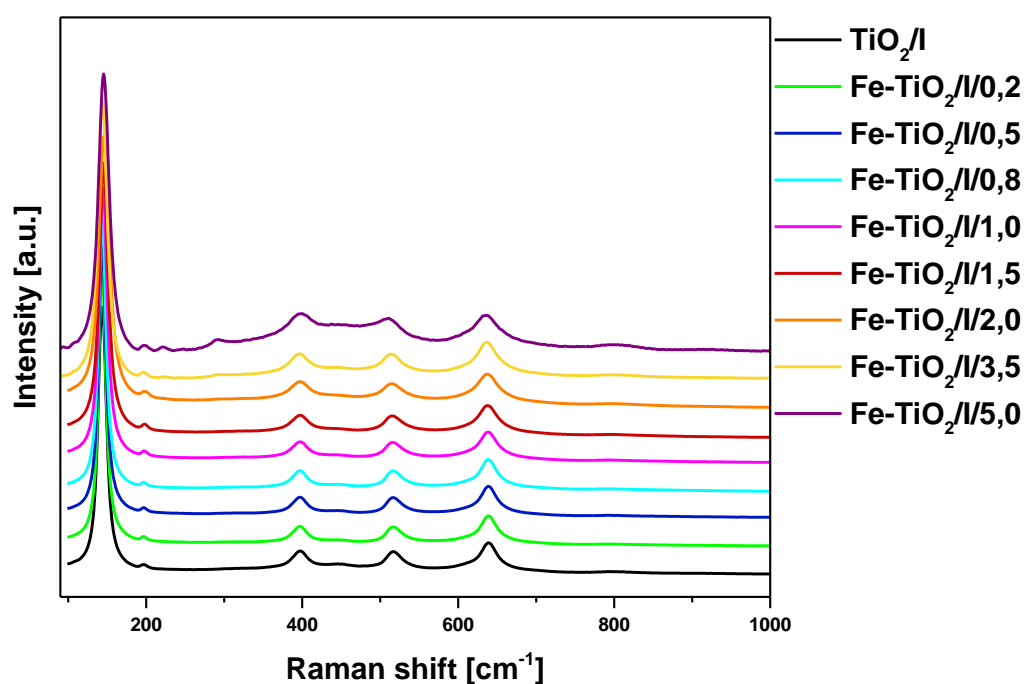
Obrázky 25, 27 a 29 ukazují změnu intenzity a posun maxima píků na 144 cm⁻¹ pro všechny připravené materiály (Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/K, Fe-TiO₂/E). Posun maxima píku je dán součtem efektů jako je změna velikosti krystalitu či nárůst defektů způsobených zabudováním Fe³⁺ iontů do krystalové struktury TiO₂, a podle toho, který efekt převažuje je ovlivňována skutečná poloha maxima píku. Zatímco posun Raman pásu TiO₂ k nižším vlnočtům (tzv. red shift) je v literatuře spojován se snižující se hodnotou velikosti krystalitu [91], posun Raman pásu k vyšším hodnotám vlnočtu (tzv. blue shift) je spojován s tvorbou kyslíkatých defektů [91].

Na Obrázku 25 je vidět, že se poloha maxima pásu při 144 cm⁻¹ Fe-TiO₂/I materiálů připravených impregnační metodou se až do obsahu Fe 0,8 hm. % nemění. Skutečnost, že za nízkého obsahu Fe nedochází ke změně polohy maxima pásu, může být spojena s tím, že u těchto materiálů nedochází ke změně velikosti krystalitu (Tabulka 7). Ačkoli lze předpokládat, že dochází k mírnému zabudování Fe³⁺ iontů do struktury TiO₂, z absence posunu k vyšším vlnočtům lze předpokládat, že dochází jen k nepatrnému zvýšení kyslíkatých defektů. Pro Fe-TiO₂/I/1,0, /1,5, /2,0, /3,5, /5,0 materiály s obsahem Fe 1,0, 1,5, 2,0, 3,5 a 5,0 hm. % je zřejmý posun maxima pásu doprava (blue shift). U těchto materiálů lze předpokládat, že posun maxima pásu je spojen spíše s tvorbou významného množství Fe-oxidů, jak je patrné z UV-vis a TPR technik, než rostoucím obsahem kyslíkatých defektů.

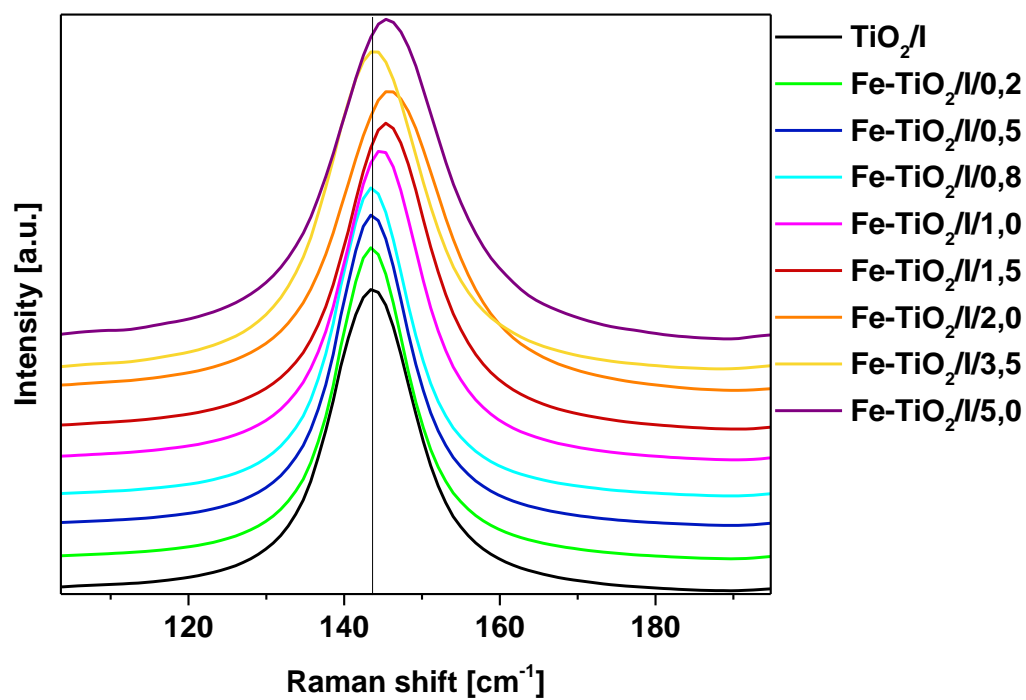
Obrázek 27 ukazuje pokles intenzity pásu na 144 cm⁻¹ s rostoucím hm. % obsahem Fe pro Fe-TiO₂/K materiály. Při 0,2 hm. % (Fe-TiO₂/K/0,2) a 0,5 hm. % (Fe-TiO₂/K/0,5) obsahu Fe je maximum pásu ve srovnání se spektrem čistého TiO₂ posunut doleva (red shift). Tato skutečnost souvisí s dramatickým poklesem hodnoty velikosti krystalitu (Tabulka 9).

S rostoucím obsahem Fe, a to od 1,0 hm. % Fe pak dochází k posunu maxima pásu k vyšším vlnočtům (blue shift). Maximum pásu se posouvá k vyšším vlnočtům v důsledku předpokládaného rostoucího množství kyslíkatých defektů. Z uvedeného plyne, že obsah kyslíkatých defektů roste v Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorech v celém rozsahu obsahu Fe, jak plyne z XRD, ale pouze při vyšším obsahu Fe tento převládá posun k vyšším vlnočtům spojený s rostoucím obsahem defektů, nad posunem k nižším vlnočtům spojený s klesající hodnotou velikosti krystalitu.

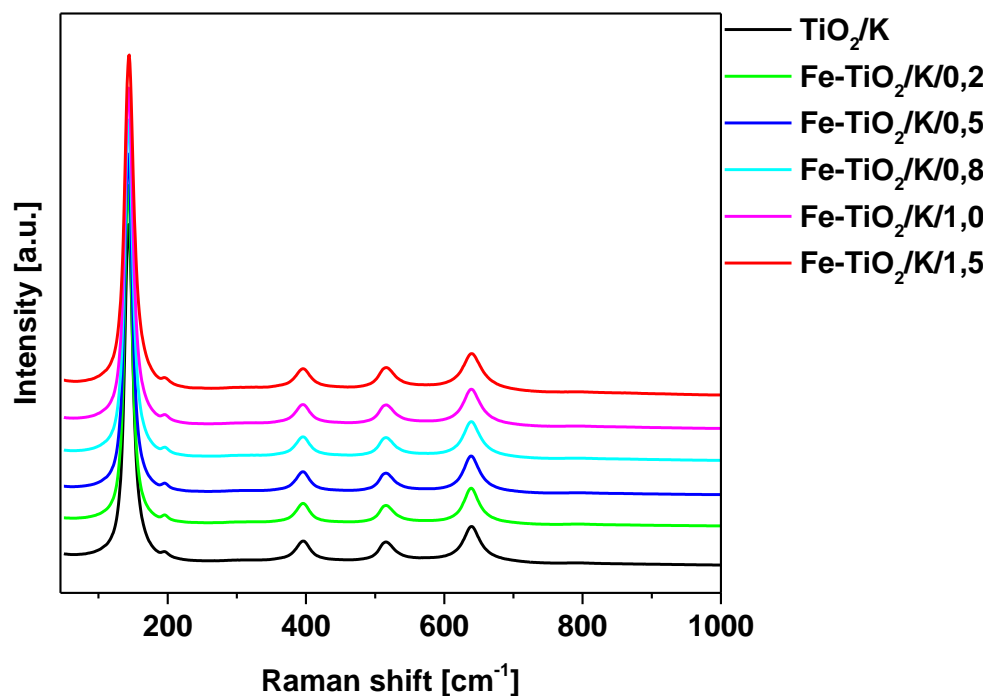
V Ramanových spektrech Fe-TiO₂/E materiálů se poloha maxima všech pásu posouvá s rostoucím obsahem Fe doprava (Obrázek 29). Tato skutečnost je spojena s tím, že pokles hodnoty velikosti krystalitu je u těchto materiálů nižší než v případě Fe-TiO₂/K materiálů. Z toho plyne, že již od nízkého obsahu Fe převládá posun maxima pásu k vyšším vlnočtům (blue shift) související s rostoucím obsahem kyslíkatých defektů, který souvisí s rostoucím množstvím Fe³⁺ iontů zabudovaných do struktury TiO₂.



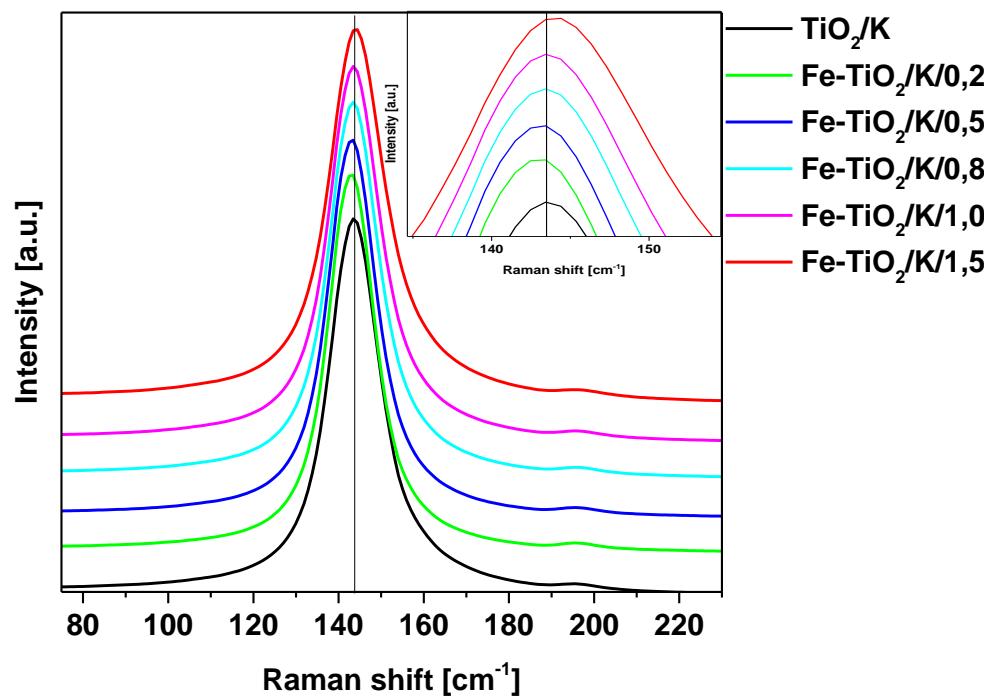
Obrázek 23: Normalizovaná Ramanova spektra Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou



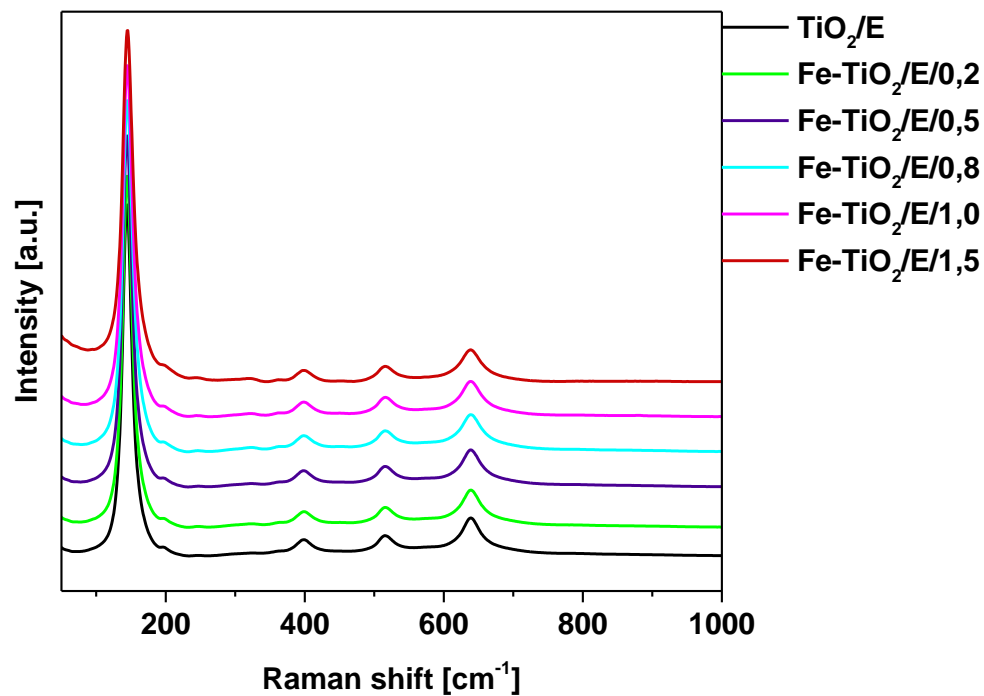
Obrázek 24: Posun maxima pásu při 144 cm⁻¹ Fe-TiO₂/I materiálů připravených impregnační metodou



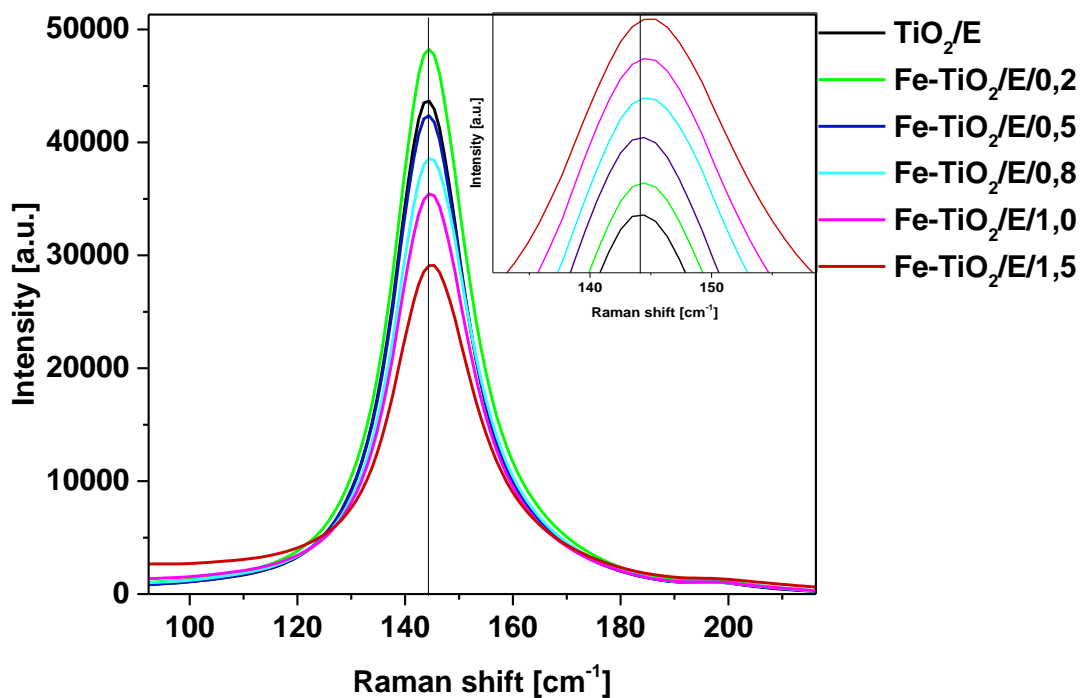
Obrázek 25: Normalizovaná Ramanova spektra Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací



Obrázek 26: Posun maxima pásu při 144 cm⁻¹ Fe-TiO₂/K materiálů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací



Obrázek 27: Normalizovaná Ramanova spektra Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí



Obrázek 28: Posun maxima pásu při 144 cm^{-1} Fe-TiO₂/E materiálů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí

3.5. Přítomnost Fe-částic v jednotlivých materiálech

Danými technikami (XRD, TPR, DR UV-vis a Ramanova spektrometrie) bylo zjištěno zastoupení jednotlivých krystalových modifikací TiO₂ spolu s přítomností Fe-oxidů v jednotlivých Fe-TiO₂ materiálech připravených třemi různými metodami. Dále byla diskutována tvorba Fe³⁺ iontů zabudovaných do struktury TiO₂.

Pomocí XRD techniky a Ramanovy spektroskopie bylo určeno zastoupení jednotlivých krystalových modifikací TiO₂ ve všech připravených Fe-TiO₂ materiálech (Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/K, Fe-TiO₂/E). Všechny Fe-TiO₂/I materiály připravené metodou impregnace jsou tvořeny převážně anatasovou fází TiO₂ s nízkým podílem rutilové fáze TiO₂ (Obrázek 7, Obrázek 24, Tabulka 6). Veškeré Fe-TiO₂/K materiály připravené sol-gel metodou s následnou kalcinací jsou tvořeny čistou anatasovou fází TiO₂ (Obrázek 8, Obrázek 26, Tabulka 8). Fe-TiO₂/E materiály připravené sol-gel metodou s následnou extrakcí do 0,5 hm. % obsahu Fe tvoří čistá anatasová fáze TiO₂. Fe-TiO₂/E materiály od 0,8 hm. % obsahu Fe tvoří anatasová společně s brookitovou fází TiO₂ (Obrázek 9, Obrázek 28 a Tabulka 10). Výsledky XRD a Ramanovy spektroskopie se navzájem potvrzují.

Přítomnost různých forem Fe-oxidů ve všech připravených Fe-TiO₂ materiálech (Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/K, Fe-TiO₂/E) byla stanovena prostřednictvím XRD, TPR, UV-vis spektroskopie. Pro Fe-TiO₂/I materiály připravené metodou impregnace byla prostřednictvím XRD přítomnost krystalického hematitu α -Fe₂O₃ stanovena pro Fe-TiO₂/I/3,5 a /5,0 materiály s obsahem Fe 3,5 a 5,0 hm. % (Obrázek 7). Takto vysoký obsah Fe byl však zvolen především s ohledem na přípravu referenčního materiálu obsahující přebytek Fe-oxidických částic tak, aby došlo ke snadnější interpretaci jednotlivých technik a tím i přesnější identifikaci přítomnosti Fe-oxidických částic u Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů s nižším obsahem Fe. Z UV-vis a TPR je zřejmé, že Fe-TiO₂ fotokatalyzátory s obsahem Fe do 0,5 hm. % obsahují velmi malé množství Fe-oxidických částic, přičemž Fe-TiO₂/I fotokatalyzátory obsahují ve srovnání s Fe-TiO₂/K a Fe-TiO₂/E fotokatalyzátory vyšší množství Fe-oxidických částic. Nad 0,5 hm. % Fe již došlo ve všech případech k tvorbě jemně dispergovaných Fe₂O₃ částic anebo amorfních Fe₂O₃ částic, v obou případech nedetekovatelných pomocí XRD.

U Fe-TiO₂/K materiálů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací (Tabulka 9) a Fe-TiO₂/E materiálů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí (Tabulka 11) jsou Fe³⁺ ionty zabudovány do krystalové struktury TiO₂ v mnohem větší míře než u Fe-TiO₂/I materiálů připravených metodou impregnace (Tabulka 7). Tato skutečnost je spojena s tvorbou kyslíkatých defektů, jejichž množství roste s rostoucím obsahem Fe. Fe-TiO₂/I materiály připravené metodou impregnace obsahují nejnižší relativní množství Fe³⁺ iontů zabudovaných do struktury TiO₂, to znamená že u těchto materiálů jde především o přítomnost Fe-oxidických částic dispergovaných na povrchu materiálu.

3.6. Fotoproud Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů

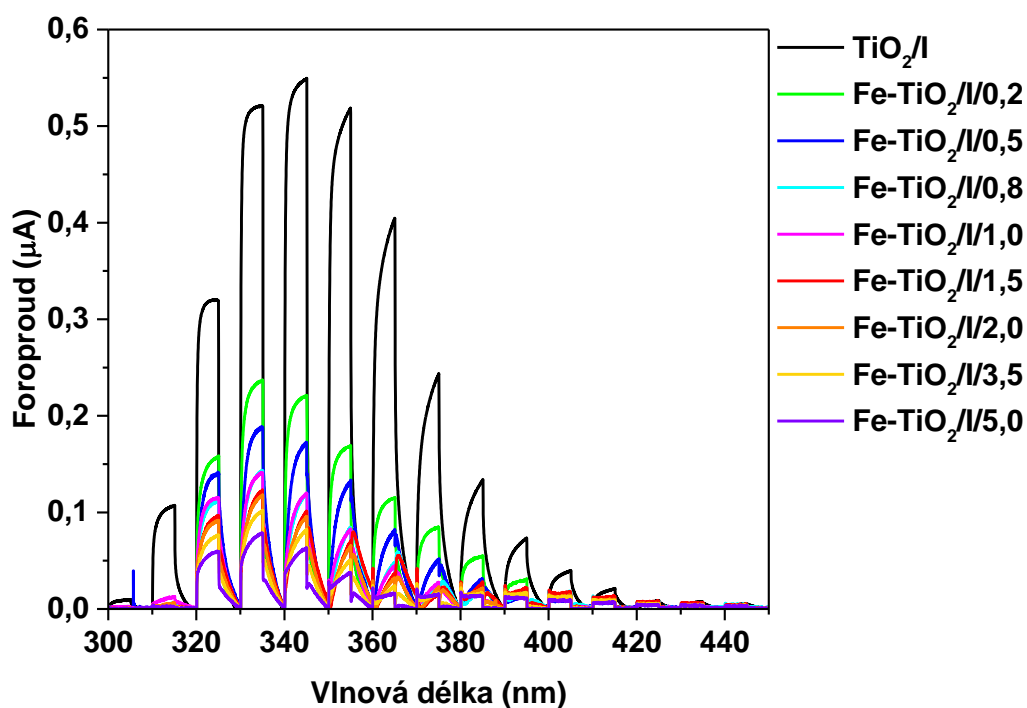
Obrázek 29, Obrázek 31, aObrázek 33 ukazuje hodnotu fotoproudu v závislosti na vlnové délce pro Fe-TiO₂ fotokatalyzátory s různým obsahem Fe (hm. %) připravených třemi odlišnými metodami, a to Fe-TiO₂/I (Obrázek 29), Fe-TiO₂/K (Obrázek 31) a Fe-TiO₂/E (Obrázek 33). Na uvedený graf je potřeba pohlížet tak, že při osvitu vzorku zářením o určité energii (lampa Xe 150 W) nejdříve dojde k prudkému zvýšení hodnoty fotoproudu a následně, při vypnutí lampy, dojde k poklesu hodnoty fotoproudu, což bylo měřeno při hodnotě vlnové délky 250 nm a následně pak s krokem 10 nm. V rozmezí mezi dvěma osvity proto uvedené profily vykazují nikoli závislost fotoproudu na vlnové délce, ale na čase.

Pro všechny typy příprav je zřejmé, že hodnota fotoproudu klesá s rostoucím obsahem Fe ve fotokatalyzátoru. Stěžejní pak je informace z profilu odezvy fotoproudu po osvitu fotokatalyzátoru při 360 nm, což je hodnota odpovídající měření fotokatalytické aktivity.

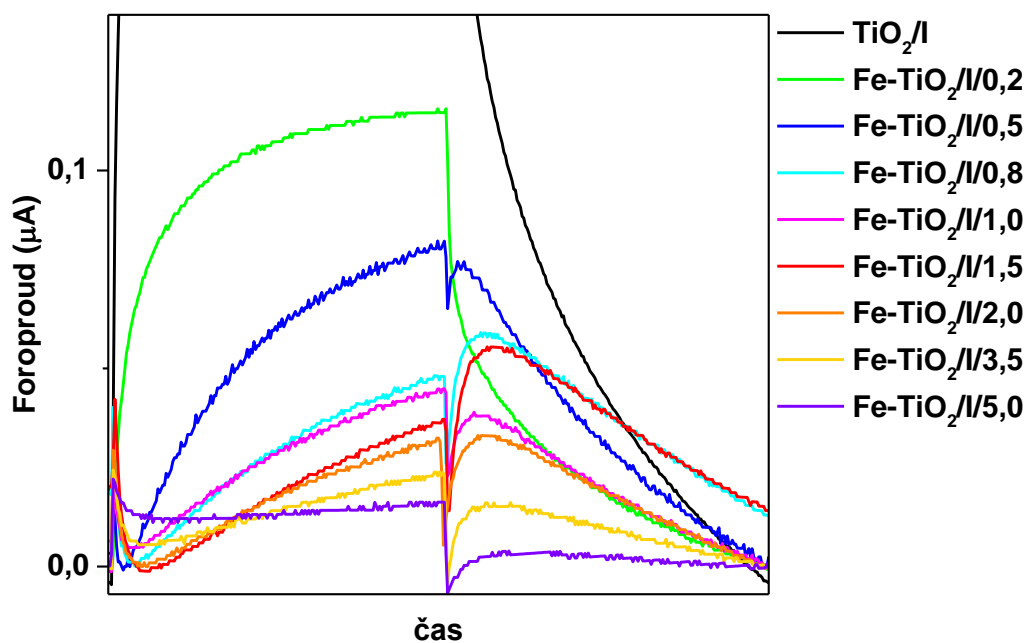
Bohužel se tak ani u jednoho typu přípravy nepodařilo zvýšit hodnotu fotoproudu ve srovnání s čistým TiO_2 . Z toho plyne, že ačkoli příprava Fe-TiO_2 fotokatalyzátorů vedla k poklesu hodnoty energie zakázaného pásu (Tabulka 12), současně došlo k poklesu odezvy generovaného fotoproudu ve srovnání s TiO_2 .

Skutečnost, že studované Fe-TiO_2 vykazují nižší hodnotu fotoproudu je v rozporu s literaturou, kde řada autorů pozorovala maximum hodnoty fotoproudu v závislosti na obsahu Fe, a to pro 0,1 hm. % Fe [92], 0,2 hm. % Fe [93] a 0,7 hm. % Fe [94]. Vzhledem k tomu, že pokles hodnoty fotoproudu se dá očekávat mimo jiné v okamžiku tvorby Fe-oxidických aglomerátů, které zamezují transportu generovaného páru elektron-díra na povrch fotokatalyzátoru [94], pak se lze domnívat, že ačkoli především v případě $\text{Fe-TiO}_2/\text{E}$ a $\text{Fe-TiO}_2/\text{K}$ fotokatalyzátorů s nízkým obsahem Fe došlo k zabudování významného množství Fe^{3+} iontů do struktury TiO_2 , v důsledku přítomnosti, i když malého množství Fe-oxidických částic detekovatelných pomocí TPR, patrně došlo k tvorbě částic snižujících míru transportu páru elektron-díra k vnějšímu povrchu.

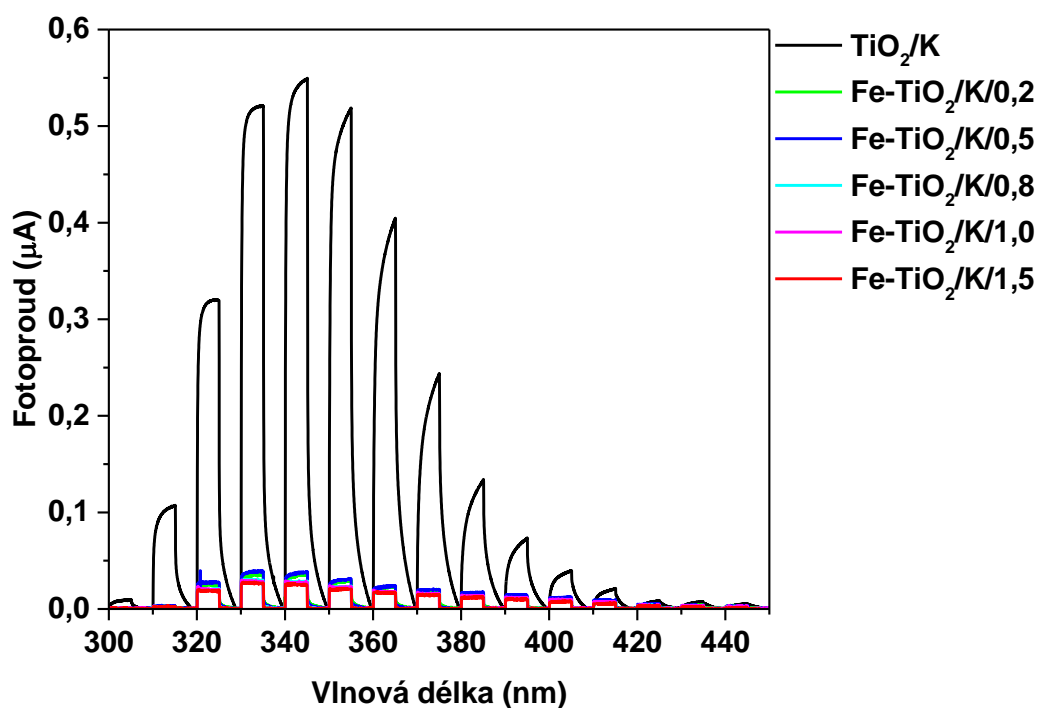
Zajímavá je rovněž závislost doznívání, neboli poklesu fotoproudu, po vypnutí lampy. Obecně je možné konstatovat, že zatímco pozvolný pokles hodnoty fotoproudu ukazuje na pomalou rekombinaci páru elektron-díra, prudký, až okamžitý pokles hodnoty fotoproudu ukazuje na velmi rychlou rekombinaci páru elektron-díra. Z uvedeného je zřejmé, že fotokatalyzátory s nižším obsahem Fe, tj. $\text{Fe-TiO}_2/\text{E}/0,2$ a $/0,5$ materiály (Obrázek 34) a $\text{Fe-TiO}_2/\text{K}/0,2$ a $/0,5$ (Obrázek 32) s obsahem 0,2 a 0,5 hm. % Fe, vykazují nižší rychlost rekombinace ve srovnání s ostatními $\text{Fe-TiO}_2/\text{E}$ a $\text{Fe-TiO}_2/\text{K}$ fotokatalyzátory s vyšším obsahem Fe. Tato skutečnost je v souladu s tím, že přebytek dopovaného kovu (více než optimální množství) vede k tvorbě významných rekombinačních center [38]. Na první pohled se zdá, že v případě $\text{Fe-TiO}_2/\text{I}$ fotokatalyzátorů (Obrázek 30) je pozorován pozvolný pokles hodnoty fotoproudu, nicméně na rozdíl od $\text{Fe-TiO}_2/\text{E}$ a $\text{Fe-TiO}_2/\text{K}$ fotokatalyzátorů je u poklesu fotoproudu u $\text{Fe-TiO}_2/\text{I}$ fotokatalyzátorů pozorována ostrá změna závislosti fotoproudu na čase, což by mohlo nasvědčovat na vliv Fe-oxidických částic.



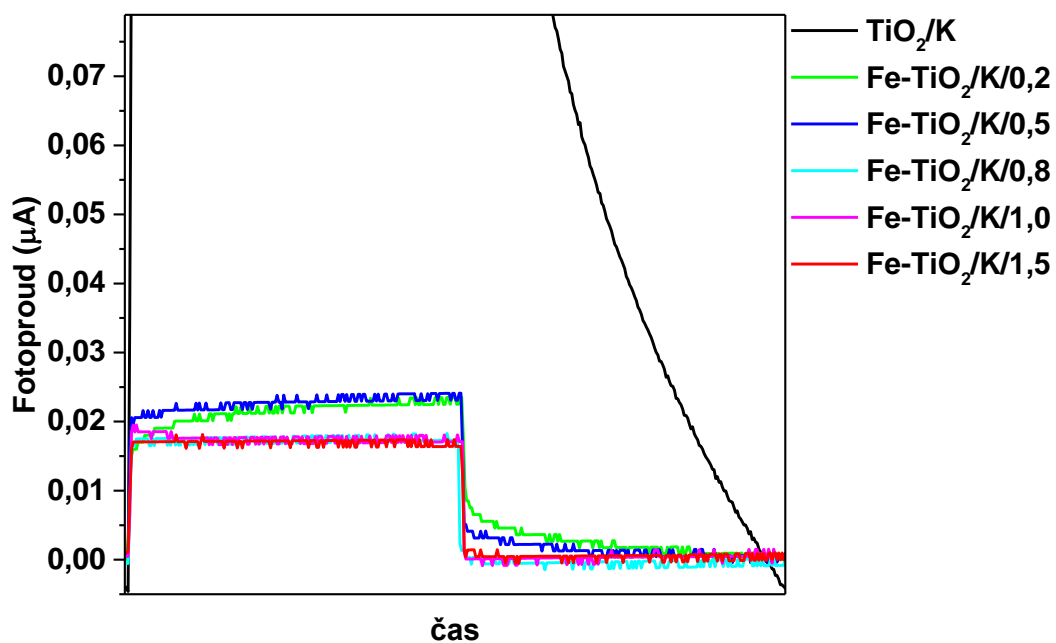
Obrázek 29: Závislost fotoproudu (μA) na vlnové délce (nm) pro Fe-TiO₂/I fotokatalyzátory připravené metodou impregnace



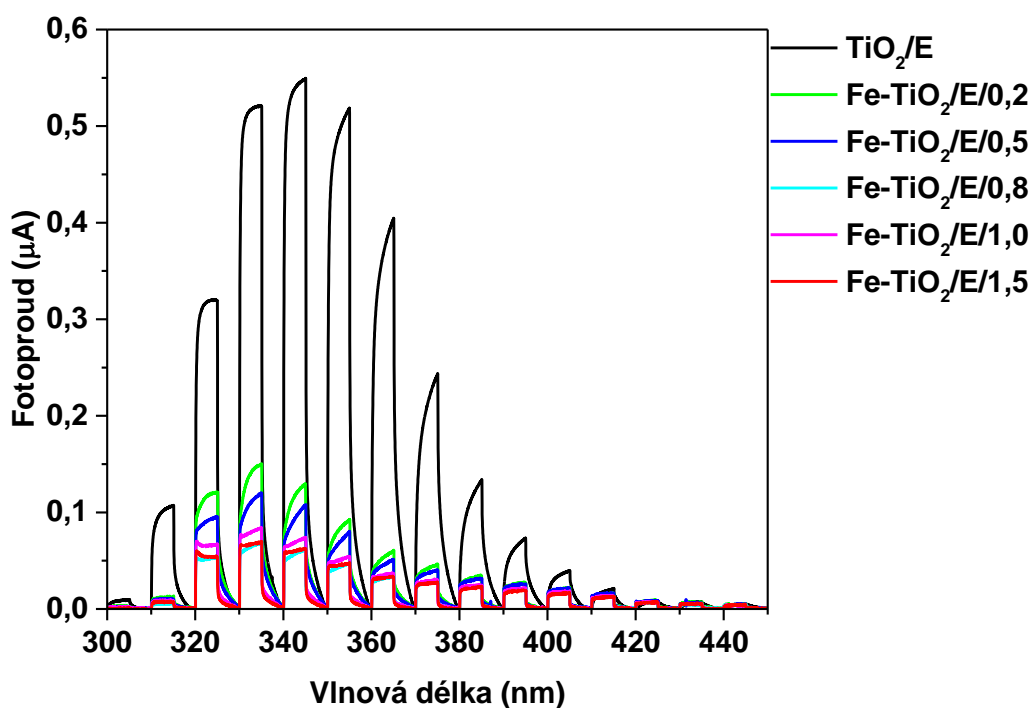
Obrázek 30: Pokles fotoproudu Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů připravených metodou impregnace pro 360 nm



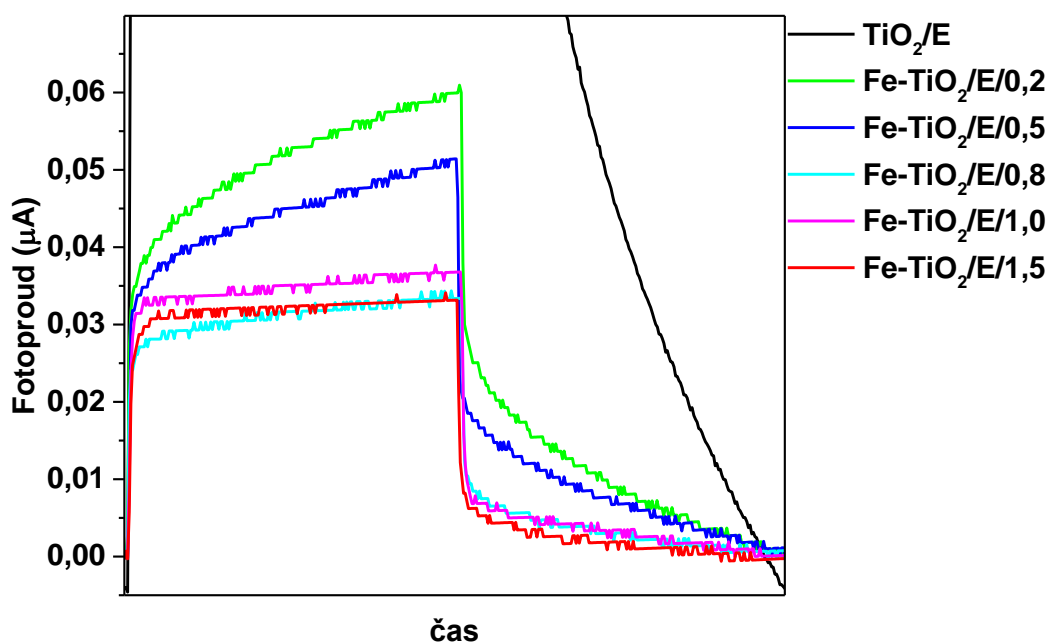
Obrázek 31: Závislost fotonproudu (µA) na vlnové délce (nm) pro Fe-TiO₂/K fotokatalyzátory připravené sol-gel metodou s následnou kalcinací



Obrázek 32: Pokles fotonproudu Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací pro 360 nm



Obrázek 33: Závislost fotoproudu (µA) na vlnové délce (nm) pro Fe-TiO₂/E fotokatalyzátory připravené sol-gel metodou s následnou extrakcí



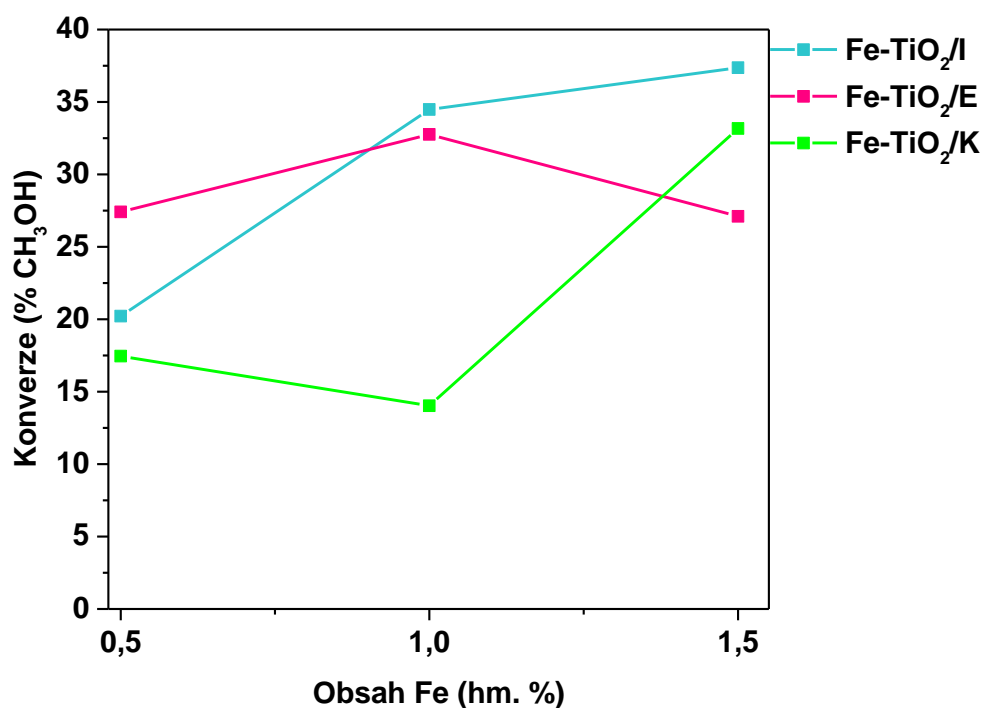
Obrázek 34: Pokles fotoproudu Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí pro 360 nm

3.7. Fotokatalytický rozklad methanolu

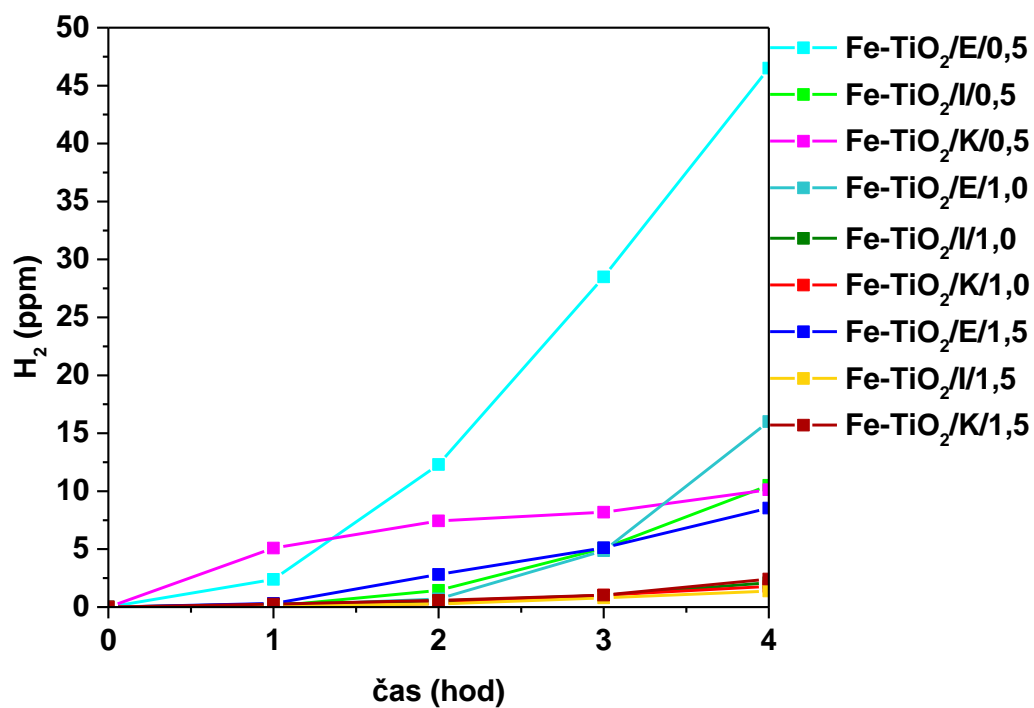
Všechny připravené Fe-TiO₂ materiály (Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/K, Fe-TiO₂/E) vykazují po 4 h chemické reakci hodnotu konverze metanolu v rozsahu 14-38 % (Obrázek 35). Konverze methanolu je v případě jednotlivých typů Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů vyšší než v případě příslušného čistého TiO₂ (neměřeno v rámci diplomové práce).

Na základě předpokladu fotokatalytického rozkladu methanolu na H₂ a CO₂ [72] bylo analyzováno složení plynné reakční směsi pomocí GC. Obrázek 36 zobrazuje množství vodíku vytvořeného během fotokatalytické reakce v přítomnosti čistého TiO₂, Fe-TiO₂/I/0,5, /1,0 a /1,5 fotokatalyzátorů připravených impregnační metodou, Fe-TiO₂/K/0,5, /1,0 a /1,5 fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací a Fe-TiO₂/E/0,5, /1,0 a /1,5 fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou extrakcí. Nejvyšší produkci vodíku vykazuje Fe-TiO₂/E/0,5 fotokatalyzátor připravený sol-gel metodou s následnou extrakcí s 0,5 hm. % obsahem Fe. U všech materiálů (Fe-TiO₂/I, Fe-TiO₂/K, Fe-TiO₂/E) klesá množství vodíku s rostoucím obsahem Fe (hm. %). Z pohledu tvorby vodíku je však množství získaného vodíku pro Fe-TiO₂ fotokatalyzátory řádově nižší než v případě čistého TiO₂ fotokatalyzátoru [95].

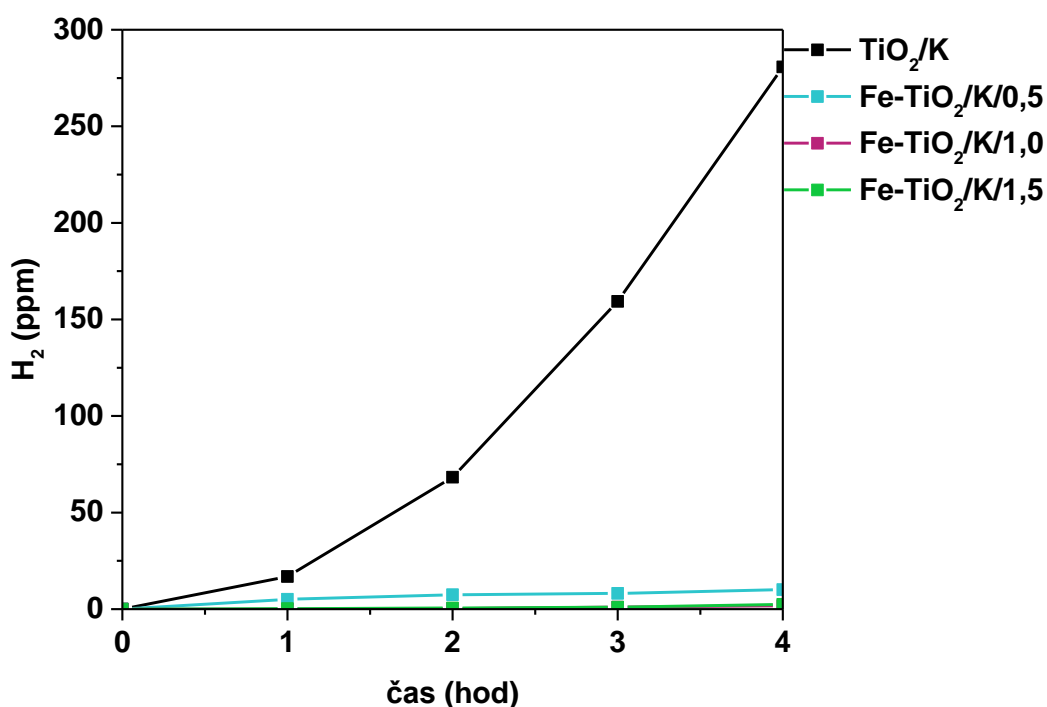
Obrázek 37 ukazuje porovnání produkce vodíku Fe-TiO₂/K/0,5, /1,0 a /1,5 fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací s čistým TiO₂. Fe-TiO₂/K fotokatalyzátory ve srovnání s čistým TiO₂ vykazují při rozkladu methanolu nižší produkci H₂. Pravděpodobné vysvětlení nižší produkce H₂ pozorované pro všechny Fe-TiO₂ fotokatalyzátory ve srovnání s čistých TiO₂ je uvedeno v následujícím kapitole.



Obrázek 35: Závislost konverze CH₃OH (%) na obsahu Fe (hm. %) v Fe-TiO₂ fotokatalyzátorech připravených třemi různými metodami



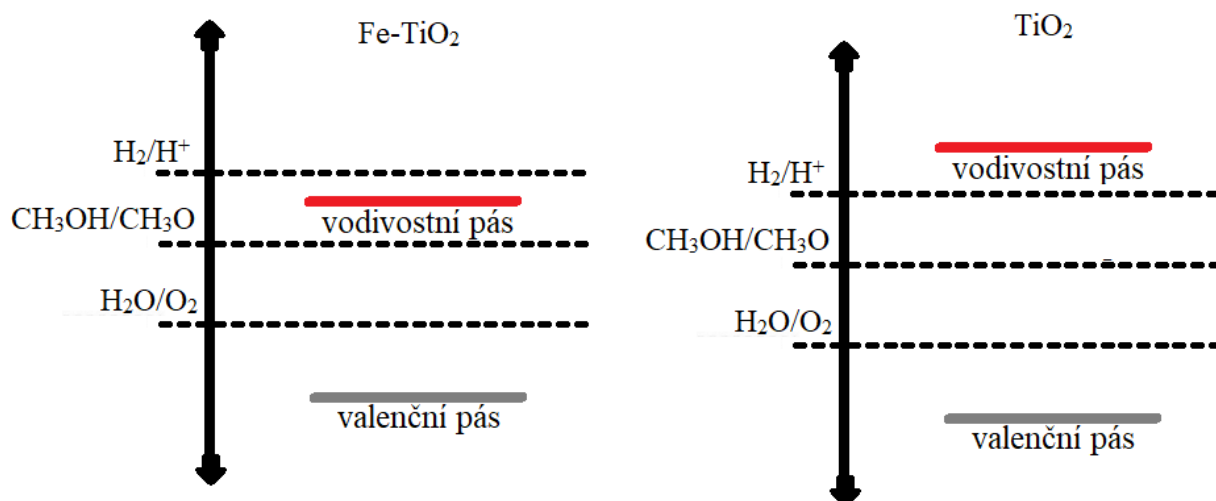
Obrázek 36: Generované množství vodíku při fotokatalytickém rozkladu methanolu v přítomnosti Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů s obsahem Fe 0,5, 1,0 a 1,5 hm. %



Obrázek 37: Porovnání produkce vodíku při rozkladu methanolu pomocí Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů připravených sol-gel metodou s následnou kalcinací (obsah Fe 0,5, 1,0 a 1,5 hm. %) s čistým TiO₂

3.8. Vliv přípravy na fotokatalytickou aktivitu studovaných materiálů

Nižší množství vzniklého vodíku pozorované pro Fe-TiO₂ fotokatalyzátory ve srovnání s čistých TiO₂ lze vysvětlit na základě energetického diagramu (Obrázek 38). Z důvodu absence tvorby vodíku lze předpokládat, že v případě studovaných Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů došlo k posunu vodivostního pásu Fe-TiO₂ pod hodnotu odpovídající redukci H⁺ iontů na H₂. Skutečnost, že vodivostní pás Fe₂O₃ je ve srovnání s redukcí H⁺ iontů na H₂ pozitivnější publikoval Grätzel [96]. Tato skutečnost by znamenala, že studované Fe-TiO₂ fotokatalyzátory nejsou schopny realizovat fotokatalytický rozklad methanolu na vodík, což je v souladu s absencí vzniku plynných látek v průběhu fotokatalytické reakce. Z konverze methanolu je patrné, že v průběhu fotokatalytické reakce došlo k oxidaci methanolu, pravděpodobně na formaldehyd a kyselinu mravenčí [97, 98], což je rovněž v souladu s předpokládanou pozicí vodivostního pásu Fe-TiO₂, redukce H⁺ iontů na H₂ a oxidace methanolu na formaldehyd (Obrázek 38) [97].



Obrázek 38: Schéma energetického pásu Fe₂O₃ v kontaktu s vodným roztoku [97]

Dalším vysvětlení by mohlo vycházet z práce Reddy a kol. [38], kteří publikovali, že v případě, že jsou Fe³⁺ ionty dopovány hluboko do struktury TiO₂ pak toto vede k tvorbě rekombinačních center, a to z důvodu komplikovanějšího přenosu elektronů na rozhraní. Na druhou stranu je třeba poznamenat, že zejména v případě Fe-TiO₂/E a Fe-TiO₂/K fotokatalyzátorů byl pozorován významný pokles velikosti krystalitu TiO₂ po zabudování Fe³⁺ iontů do struktury TiO₂, a tudíž lze předpokládat, že absence vzniku vodíku je spojena spíše se změnou pozice vodivostního pásu.

Skutečnost, že Fe-TiO₂ fotokatalyzátory studované v rámci této diplomové práce vykazovaly významně nižší množství vznikajícího vodíku ve srovnání s TiO₂ (kapitola 3.5.) je v rozporu s původním předpokladem a je rovněž v rozporu s publikovanými výsledky. Fe-TiO₂ fotokatalyzátor s obsahem Fe 0,5 hm. % byl úspěšně využit ve fotokatalytickém rozkladu vody [38]. Vyšší fotokatalytická aktivita Fe-TiO₂ ve srovnání s TiO₂ pak byla publikována v řadě dalších případů, např. fotokatalytická redukce NO_x [36], fotodegradace fenolu [99]. Další úspěšné aplikace Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů jsou popsány v kapitole 1.4.1.

Obdobné fotokatalytické chování oxidace methanolu na formaldehyd je známé pro řadu katalyzátorů jako je například Au/TiO₂ fotokatalyzátor [74], Pd/TiO₂ fotokatalyzátor [100], PtRu/WO₃-C fotokatalyzátor [101] nebo α-MoO₃ fotokatalyzátor [102].

4. Závěr

V rámci této diplomové práce byly studovány Fe-TiO₂ fotokatalyzátory připravené metodou impregnace (Fe-TiO₂/I), metodou sol-gel s následnou kalcinací (Fe-TiO₂/K) a metodou sol-gel s následnou extrakcí (Fe-TiO₂/E).

Hlavním cílem diplomové práce bylo vymezení podmínek jako je optimální obsah Fe a typ přípravy Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů, kdy dochází k úspěšnému zabudování Fe³⁺ iontů do krystalické struktury TiO₂, avšak bez tvorby Fe-oxidů, které mohou působit jako rekombinační centrum a významně tak snižovat fotokatalytickou aktivitu. Vlastnosti připravených Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů a vliv přípravy na tvorbu Fe-částic obsažených v Fe-TiO₂ fotokatalyzátorech byly charakterizovány pomocí XRD techniky, Ramanovy a DR UV-vis spektroskopie, TPR a fotoproudé spektroskopie. Bylo zjištěno, že Fe³⁺ ionty jsou zabudovány do krystalické struktury TiO₂ ve větší míře u Fe-TiO₂/K a Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů, než je tomu tak u Fe-TiO₂/I fotokatalyzátorů. Na druhou stranu nejvyšší relativní množství Fe-oxidických částic bylo stanoveno pro Fe-TiO₂/I fotokatalyzátory, přičemž u těchto materiálů docházelo k tvorbě Fe-oxidických částic při nižším obsahu Fe, než v případě Fe-TiO₂/K a Fe-TiO₂/E fotokatalyzátorů. Z pohledu přípravy materiálů s dominantním zastoupením iontů zabudovaných do krystalické struktury TiO₂ je optimální metoda sol-gel s následnou kalcinací s obsahem Fe <0,5 hm. %.

Vliv přípravy na aktivitu Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů byl studován na fotokatalytickém rozkladu methanolu. Po 4 h chemické reakci byly získány hodnoty konverze methanolu v rozsahu 14-38 %. V průběhu fotokatalytické reakce v přítomnosti vodného roztoku methanolu a Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů byla pozorována oxidace methanolu, přičemž množství vzniklého vodíku bylo zanedbatelné. Nízká produkce H₂ může být vysvětlena tím že, Fe dopingem TiO₂ fotokatalyzátorů došlo k posunu vodivostního pásu Fe-TiO₂ pod hodnotu odpovídající redukci H⁺ iontů na H₂.

Získané informace o vlivu přípravy Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů na typ Fe-částic, místo, kde se ve struktuře TiO₂ nacházejí a zda dochází k tvorbě Fe-oxidických částic lze využít pro studium další fotokatalytických reakcí.

Seznam použité literatury

1. Rakshit, A., *Photocatalysis: principles and applications*, ed. C.A. Suresh. 2016: CRC Press.
2. Castellote, M. and N. Bengtsson, *Principles of TiO₂ Photocatalysis*. 2011, RILEM.
3. Kotlík, B. and L. Škrabalová, *Využití fotokatalytického jevu TiO₂*. 2015.
4. Kvapil, J., *Vlastnosti a uplatnění fotokatalyzátorů na bázi Fe-TiO₂*. 2017.
5. Šihor, M., *Fotokatalytický rozklad oxidu dusného*, in *Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*. 2017, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
6. Ola, O. and M.M. 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**: p. 16-42.
7. Jirkovský, J., *Výzkum a praktické využití heterogenní fotokatalýzy*. 2017, Vesmír.
8. Project, G.-P. *Fourth generation photocatalysts: nano-engineered composites for water decontamination in low-cost paintable photoreactors*. 2013-2015; Available from: <http://www.4g-photocat.eu/>.
9. Das, S., et al., *Disinfection of the Water Borne Pathogens Escherichia coli and Staphylococcus aureus by Solar Photocatalysis Using Sonochemically Synthesized Reusable Ag@ZnO Core-Shell Nanoparticles*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017. **14**(7): p. 16.
10. Das, S., et al., *Disinfection of Multidrug Resistant Escherichia coli by Solar-Photocatalysis using Fe-doped ZnO Nanoparticles*. *Scientific Reports*, 2017. **7**: p. 14.
11. Al-Sabahi, J., et al., *Efficient visible light photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in aqueous solutions using supported zinc oxide nanorods*. *Plos One*, 2017. **12**(12): p. 16.
12. Mao, L.L. and H. Cong, *Atom-Transfer Radical Addition to Unactivated Alkenes by using Heterogeneous Visible-Light Photocatalysis*. *Chemsuschem*, 2017. **10**(22): p. 4461-4464.
13. Jimenez-Relinque, E., I. Llorente, and M. Castellote, *TiO₂ cement-based materials: Understanding optical properties and electronic band structure of complex matrices*. *Catalysis Today*, 2017. **287**: p. 203-209.
14. Ramirez, A.M., *Application of TiO₂ Photocatalysis to Cementitious Materials for Self-Cleaning Purposes*, N. De Belie, Editor. 2011, RILEM State-of-the-Art Reports 5.

15. Li, R., et al., *Antimicrobial Double-Layer Coating Prepared from Pure or Doped-Titanium Dioxide and Binders*. *Coatings*, 2018. **8**(1): p. 11.
16. Pinho, L., M. Rojas, and M.J. Mosquera, *Ag-SiO₂-TiO₂ nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials*. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2015. **178**: p. 144-154.
17. Chen, W.F., P. Koshy, and C.C. Sorrell, *Effects of film topology and contamination as a function of thickness on the photo-induced hydrophilicity of transparent TiO₂ thin films deposited on glass substrates by spin coating*. *Journal of Materials Science*, 2016. **51**(5): p. 2465-2480.
18. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. *Nature*, 1972. **238**(5358): p. 37-+.
19. Dell'Orto, E.C., et al., *Growth and properties of nanostructured titanium dioxide deposited by supersonic plasma jet deposition*. *Applied Surface Science*, 2017. **425**: p. 407-415.
20. Stassi, S., et al., *Evolution of nanomechanical properties and crystallinity of individual titanium dioxide nanotube resonators*. *Nanotechnology*, 2018. **29**(8): p. 8.
21. Vequizo, J.J.M., et al., *Oxygen induced enhancement of NIR emission in brookite TiO₂ powders: comparison with rutile and anatase TiO₂ powders*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018. **20**(5): p. 3241-3248.
22. Di Paola, A., M. Bellardita, and L. Palmisano, *Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst*. *Catalysts*, 2013. **3**(1): p. 36-73.
23. Mathis, J.E., et al., *Increased photocatalytic activity of TiO₂ mesoporous microspheres from codoping with transition metals and nitrogen*. *Ceramics International*, 2016. **42**(2): p. 3556-3562.
24. Prajapati, B., et al., *Investigation of the physical properties of Fe:TiO₂-diluted magnetic semiconductor nanoparticles*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017. **5**(17): p. 4257-4267.
25. Feng, H.J., M.H. Zhang, and L.Y.E. Yu, *Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO₂*. *Applied Catalysis a-General*, 2012. **413**: p. 238-244.
26. Iliev, V., D. Tomova, and L. Bilyarska, *Promoting the oxidative removal rate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on gold-doped WO₃/TiO₂/reduced graphene oxide photocatalysts under UV light irradiation*. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2018. **351**: p. 69-77.

27. Kamil, A.M., et al., *Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Carbon Nanotube/Titanium Dioxide Nanocomposites*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2018. **43**(1): p. 199-210.
28. Cargnello, M., et al., *Engineering titania nanostructure to tune and improve its photocatalytic activity*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016. **113**(15): p. 3966-3971.
29. Čapek, L., *Heterogenní katalýza*. Vol. 1. 2015: Univerzita Pardubice. 268.
30. Arellano, U., et al., *Oxidative removal of dibenzothiophene in a biphasic system using sol-gel Fe-TiO₂ catalysts and H₂O₂ promoted with acetic acid*. Fuel, 2014. **126**: p. 16-25.
31. Liu, Y.D., et al., *Degradation of phenol in industrial wastewater over the F-Fe/TiO₂ photocatalysts under visible light illumination*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016. **24**(12): p. 1712-1718.
32. Ates, M., et al., *Reduced graphene oxide/Titanium oxide nanocomposite synthesis via microwave-assisted method and supercapacitor behaviors*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **728**: p. 541-551.
33. Alosfur, F.K.M., et al., *One-step formation of TiO₂ hollow spheres via a facile microwave-assisted process for photocatalytic activity*. Nanotechnology, 2018. **29**(14): p. 9.
34. Falk, G.S., et al., *Microwave-assisted synthesis of TiO₂ nanoparticles: photocatalytic activity of powders and thin films*. Journal of Nanoparticle Research, 2018. **20**(2): p. 10.
35. Morales, J., et al., *Synthesis and Characterization of Nanostructured TiO₂ Anatase-phase Powders obtained by the Homogeneous Precipitation Method*. 2013 10th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (Cce), 2013: p. 391-394.
36. Ma, J.Z., H. He, and F.D. Liu, *Effect of Fe on the photocatalytic removal of NO_x over visible light responsive Fe/TiO₂ catalysts*. Applied Catalysis B-Environmental, 2015. **179**: p. 21-28.
37. Gareso, P.L., et al. *Influence of Annealing on Fe-Doped TiO₂ Powders Using Co-precipitation Technique*. in *6th International Conference on Theoretical and Applied Physics (ICTAP)*. 2016. Hasanuddin Univ, Makassar, INDONESIA: Amer Inst Physics.
38. Reddy, J.K., et al., *Fe/TiO₂: A Visible Light Active Photocatalyst for the Continuous Production of Hydrogen from Water Splitting Under Solar Irradiation*. Catalysis Letters, 2014. **144**(2): p. 340-346.

39. de Moraes, N.P., et al., *A novel synthesis route of titanium dioxide with $(\text{NH}_4)_{(0.3)}\text{TiO}_{1.1}\text{F}_{2.1}$ as by-product*. *Ceramics International*, 2017. **43**(16): p. 13677-13682.
40. Wang, W.W., et al., *Self-assembly of $(\text{NH}_4)_{(0.3)}\text{TiO}_{1.1}\text{F}_{2.1}$ crystal by dinitrogen fixation as a precursor of N-doped TiO_2 nanosheets*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016. **18**(6): p. 13.
41. Říha, J.a.k., *Možnosti využití nedestruktivních analýz na bázi RTG záření v archeologii*. 2013, Creative Commons 3.0.
42. Kim, S.H., C.M. Lee, and K. Kafle, *Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013. **30**(12): p. 2127-2141.
43. Venkateswarlu, K., A.C. Bose, and N. Rameshbabu, *X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis*. *Physica B-Condensed Matter*, 2010. **405**(20): p. 4256-4261.
44. Williamson, G.K. and W.H. Hall, *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*. *Acta Metallurgica*, 1953. **1**(1): p. 22-31.
45. Weckhuysen, B.M. and R.A. Schoonheydt, *Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts*. *Catalysis Today*, 1999. **49**(4): p. 441-451.
46. Escobedo Morales, A., *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*, E. Sánchez Mora, Editor. 2007, *Revista Mexicana de Física*. p. 18-22
47. Karge, H.G., *Characterization I. Molecular Sieves – Science and Technology 4*, ed. J. Weitkamp. 2004: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
48. Závětová, M., *Absorpční hrana polovodičů*. 1963, *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. p. 131-144.
49. Lopez, R. and R. Gomez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012. **61**(1): p. 1-7.
50. Klouda, P., *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. ed. 2003: Ostrava: Pavel Klouda.
51. Matějka, P., *Ramanova a infračervená spektrometrie vzorků v pevné fázi*, M. Dendisová, Editor. 2010, *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*. p. 44.

52. Hurst, N.W., et al., *TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1982. **24**(2): p. 233-309.
53. Klimovič, M. *TPR/TPO analýzy na denox katalyzátorech*. 2015. **1**.
54. Monti, D.A.M. and A. Baiker, *Temperature-programmed reduction - parametric sensitivity and estimation of kinetic-parameters*. Journal of Catalysis, 1983. **83**(2): p. 323-335.
55. Vaněk, L., *Potenciál katalyzátorů na bázi přechodných kovů v oxidativní dehydrogenaci ethanu*, in *Technická fyzikální a analytická chemie - fyzikální chemie*. 2008, Univerzita Pardubice.
56. Di Quarto, F., et al., *Review-Photocurrent Spectroscopy in Corrosion and Passivity Studies: A Critical Assessment of the Use of Band Gap Value to Estimate the Oxide Film Composition*. Journal of the Electrochemical Society, 2017. **164**(12): p. C671-C681.
57. Edelmannová, M., *Podklady ke zkoušce z předmětu Fotokatalytické procesy*. 2016, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
58. Jílková, L., *Stanovení měrného povrchu vybraných adsorbentů metodou BET a metodou DFT*, V. Vrbová, Editor. 2015, PALIVA 4. p. 30 - 35.
59. Pechoušek, J., *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu*. 2010, Katedra experimentální fyziky: Univerzita Palackého v Olomouci.
60. Pinkas, J., *Stanovení měrného povrchu metodou BET*, Z. Moravec, Editor., Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta: MU Brno
61. Yadav, G.D. and R.V. Sharma, *Synthesis, characterization and applications of highly active and robust sulfated Fe-TiO₂ catalyst (ICT-3) with superior redox and acidic properties*. Journal of Catalysis, 2014. **311**: p. 121-128.
62. Lin, S.H., et al., *Fabrication of solar light induced Fe-TiO₂ immobilized on glass-fiber and application for phenol photocatalytic degradation*. Materials Research Bulletin, 2013. **48**(11): p. 4570-4575.
63. Kruanetr, S. and R. Wanchanthuek, *Studies on preparation and characterization of Fe/TiO₂ catalyst in photocatalysis applications*. Materials Research Express, 2017. **4**(7): p. 15.
64. Dumitrescu, I., et al., *The photocatalytic effects of textile materials treated with TiO₂ and Fe/TiO₂*. Industria Textila, 2015. **66**(5): p. 297-305.
65. Matejova, L., et al., *Super/subcritical fluid extractions for preparation of the crystalline titania*. Journal of Supercritical Fluids, 2010. **52**(2): p. 215-221.

66. Alqurashi, G.K., A. Al-Shehri, and K. Narasimharao, *Effect of TiO₂ morphology on the benzyl alcohol oxidation activity of Fe₂O₃-TiO₂ nanomaterials*. Rsc Advances, 2016. **6**(75): p. 71076-71091.
67. Choi, J., H. Park, and M.R. Hoffmann, *Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO₂*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(2): p. 783-792.
68. Wang, C.Y., et al., *A comparative study of nanometer sized Fe(III)-doped TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(9): p. 2322-2329.
69. Dupin, J.C., et al., *Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. **2**(6): p. 1319-1324.
70. Grasser, J.A. and D.S. Muggli, *A high-throughput reaction system to measure the gas-phase photocatalytic oxidation activity of TiO₂ nanotubes*. Review of Scientific Instruments, 2009. **80**(7): p. 10.
71. Janota, P., *Studium fotokatalytické aktivity kompozitních materiálů na bázi oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého*, in *Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí*. 2014, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. p. 75.
72. Choi, H.J. and M. Kang, *Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(16): p. 3841-3848.
73. Kočí, K.e.a. *Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials*. 2017. DOI: 10.1007/s11356-017-0460-x.
74. Shi, D., J.F. Liu, and S.F. Ji, *Preparation of Au/TiO₂ Catalyst and the Performance of Liquid Methanol Catalytic Oxidation to Formic Acid (vol 56, pg 11028, 2017)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(50): p. 14931-14931.
75. Matejova, L., et al., *Reverse micelles directed synthesis of TiO₂-CeO₂ mixed oxides and investigation of their crystal structure and morphology*. Journal of Solid State Chemistry, 2013. **198**: p. 485-495.
76. Matejova, L., et al., *TiO₂ powders synthesized by pressurized fluid extraction and supercritical drying: Effect of water and methanol on structural properties and purity*. Materials Research Bulletin, 2012. **47**(11): p. 3573-3579.
77. Shannon, R.D., *Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(SEP1): p. 751-767.

78. Xu, X.G., et al., *Modification of electronic, optical, and magnetic properties of titanate nanotubes by metal intercalation*. Physical Review B, 2007. **75**(3): p. 12.
79. Smoláková, L., *Analýza aktivních center v oxidativní dehydrogenaci ethanu na katalyzátorech na bázi Fe a Ni*, in *Fyzikální chemie*. 2013, Univerzita Pardubice: Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická.
80. Smolaková, L., et al., *Speciation of Fe in Fe-modified zeolite catalysts*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010. **647**(1): p. 8-19.
81. Xu, X.G., et al., *Electronic, optical, and magnetic properties of Fe-intercalated $H_2Ti_3O_7$ nanotubes: First-principles calculations and experiments*. Physical Review B, 2006. **73**(16): p. 5.
82. Nagaveni, K., M.S. Hegde, and G. Madras, *Structure and photocatalytic activity of $Ti_{1-x}M_xO_2$ (+/-delta) (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) synthesized by solution combustion method*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(52): p. 20204-20212.
83. Litter, M.I. and J.A. Navio, *Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 1996. **98**(3): p. 171-181.
84. George, S., et al., *Role of Fe Doping in Tuning the Band Gap of TiO_2 for the Photo-Oxidation-Induced Cytotoxicity Paradigm*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(29): p. 11270-11278.
85. Yalcin, Y., M. Kilic, and Z. Cinar, *Fe^{+3} -doped TiO_2 : A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity*. Applied Catalysis B-Environmental, 2010. **99**(3-4): p. 469-477.
86. Lin, H.Y., Y.W. Chen, and C.P. Li, *The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen*. Thermochemica Acta, 2003. **400**(1-2): p. 61-67.
87. Zielinski, J., et al., *Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen*. Applied Catalysis a-General, 2010. **381**(1-2): p. 191-196.
88. Wang, Y.J., et al., *Correlation investigation on the visible-light-driven photocatalytic activity and coordination structure of rutile Sn-Fe- TiO_2 nanocrystallites for methylene blue degradation*. Catalysis Today, 2015. **258**: p. 112-119.
89. Iliev, M.N., V.G. Hadjiev, and A.P. Litvinchuk, *Raman and infrared spectra of brookite (TiO_2): Experiment and theory*. Vibrational Spectroscopy, 2013. **64**: p. 148-152.
90. Frank, O., et al., *Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16,17,18)*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(42): p. 14567-14572.

91. Bhalerao, G.M., et al., *Optical redshift in the Raman scattering spectra of Fe-doped multiwalled carbon nanotubes: Experiment and theory*. Physical Review B, 2012. **86**(12): p. 6.
92. Fan, D.W., et al., *An ultrasensitive label-free immunosensor based on CdS sensitized Fe-TiO₂ with high visible-light photoelectrochemical activity*. Biosensors & Bioelectronics, 2015. **74**: p. 843-848.
93. Singh, A.P., et al., *Iron doped nanostructured TiO₂ for photoelectrochemical generation of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(20): p. 5363-5368.
94. Realpe, Á., *Synthesis of Fe-TiO₂ Nanoparticles for Photoelectrochemical Generation of Hydrogen*, D.P. Núñez, Editor. 2016, International Journal of ChemTech Research. p. 453-464.
95. Kočí, K.e.a. *Nd/TiO₂ Anatase-Brookite Photocatalysts for Photocatalytic Decomposition of Methanol*. 2018. **6**, DOI: 10.3389/fchem.2018.00044.
96. Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
97. Ohta, T., H. Masegi, and K. Noda, *Photocatalytic decomposition of gaseous methanol over anodized iron oxide nanotube arrays in high vacuum*. Materials Research Bulletin, 2018. **99**: p. 367-376.
98. Li, N., et al., *Catalytic Mechanisms of Methanol Oxidation to Methyl Formate on Vanadia-Titania and Vanadia-Titania-Sulfate Catalysts*. Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(51): p. 29290-29301.
99. Liu, Z.Q., et al., *Room temperature stable CO_x-free H₂ production from methanol with magnesium oxide nanophotocatalysts*. Science Advances, 2016. **2**(9): p. 8.
100. Chen, J., et al., *Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): Photocatalytic activity and pH influence*. Water Research, 1999. **33**(3): p. 661-668.
101. Liu, W.F., et al., *Preparation of PtRu/WO₃-C by intermittent microwave method with enhanced catalytic activity of methanol oxidation*. Journal of Applied Electrochemistry, 2016. **46**(8): p. 887-893.
102. Phuc, N.H.H., et al., *Synthesis of alpha-MoO₃ Thin Sheets and Their Catalytic Behavior for Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde*. Catalysis Letters, 2016. **146**(2): p. 391-397.