

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Potenciál fotokatalytického rozkladu amoniaku

Rostislav Daňhel

Bakalářská práce

2018

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Rostislav Daňhel**
Osobní číslo: **C17288**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Potenciál fotokatalytického rozkladu amoniaku**
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 fotokatalytického rozkladu amoniaku. V rámci bakalářské práce se zaměřte především na zhodnocení aktivity fotokatalyzátorů publikovaných v dané reakci za posledních 5 let. Dále uveďte význam fotokatalytického rozkladu amoniaku, vymezte experimentální podmínky prezentované v odborné literatuře a zhodnoťte fotokatalyzátory s vysokým potenciálem v dané reakci. V rámci experimentální práce připravte a charakterizujte La-TiO₂ fotokatalyzátory s různým obsahem La.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

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

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 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 vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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

Rostislav Daňhel

Rád bych zde poděkoval vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Liboru Čapkovi, Ph.D., Ing. Heleně Drobné, Ph.D. a Ing. Ladě Dubnové za jejich cenné rady a čas, který mi věnovali při řešení dané problematiky.

Anotace

Bakalářská práce se zabývá problematikou fotokatalyzátorů La-TiO₂. V rámci experimentální práce je řešena příprava těchto materiálů s obsahem lanthanu od 0,2 hm.% do 2e hm.% a jejich charakterizace s ohledem na strukturní vlastnosti (XRD a Ramanova spektroskopie), optické vlastnosti (DR UV/VIS spektroskopie) a chemické složení (XRF spektroskopie). V rámci literární rešerše je pozornost zaměřena na fotokatalytický rozklad amoniaku, zejména pak na rozbor studovaných fotokatalyzátorů a reakční podmínky.

Klíčová slova

La-TiO₂ fotokatalyzátory, fotokatalytický rozklad amoniaku, Rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, DR UV/VIS spektroskopie

Title

Evaluation of the photocatalytic decomposition of ammonia

Anotation

This bachelor thesis is interested in problematics of La-TiO₂ photocatalyst. The experimental part is focused on preparation of these materials with 0,2 – 2 wt.% content of lanthanum and characterization of these photocatalysts with respect to structure properties (XRD, Raman spectroscopy), optical properties (DR UV/VIS spectroscopy) and chemical composition (XRF spectroscopy). In the theoretical part, attention is focused on the photocatalytic decomposition of ammonia, especially the analysis of studied photocatalysts and the reaction conditions.

Key words

La-TiO₂ photocatalysts, photocatalytic decomposition of ammonia, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, DR UV/VIS spectroscopy

Obsah

Úvod.....	13
1. Teoretická část.....	14
1.1. Princip fotokatalýzy.....	14
1.2. Oxid titaničitý.....	15
1.3. Lanthan.....	16
1.4. Lanthanem dopovaný TiO ₂	17
1.4.1. Využití.....	17
1.4.2. Příprava.....	18
1.4.3. Impregnace.....	18
1.5. Význam rozkladné reakce amoniaku.....	19
1.6. Fotokatalytické metody odstranění NH ₃	20
2. Metody přípravy a charakterizace fotokatalyzátorů.....	25
2.1. Rentgenová difrakční analýza – XRD.....	25
2.2. Ramanova spektroskopie.....	26
2.3. UV/VIS spektroskopie.....	28
2.4. Rentgenová fluorescenční analýza – XRF.....	29
3. Experimentální část.....	31
3.1. Příprava vzorků pomocí impregnační metody.....	31
3.2. Charakterizace fotokatalyzátorů.....	33
3.2.1. Rentgenová difrakční analýza – XRD.....	33
3.2.2. Ramanova spektroskopie.....	34
3.2.3. DR UV/VIS spektroskopie.....	34
3.2.4. Rentgenová fluorescenční analýza – XRF.....	35
4. Výsledky a diskuze.....	37

4.1.	Rentgenová difrakční analýza – XRD.....	37
4.2.	Ramanova spektroskopie.....	39
4.3.	DR UV/VIS spektroskopie.....	41
4.4.	Zhodnocení vlastností připravených La-TiO ₂ fotokatalyzátorů.....	43
5.	Závěr.....	45
6.	Použitá literatura.....	47

Seznam Obrázků

Obr. 1 – Princip fotokatalýzy.....	15
Obr. 2 – Anatasová, rutilová a brookitová modifikace oxidu titaničitého ^[4]	16
Obr. 3 – Ramanův rozptyl.....	27
Obr. 4 – Difraktometr MiniFlex600 (Rigaku, Japonsko).....	33
Obr. 5 – Přístroj Nicolet DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, USA).....	34
Obr. 6 – Spektrometr GBC Cintra 303 (GBC Scientific Equipment, Austrálie).....	35
Obr. 7 – Spektrometr Spektroskop MAKC-GV, Spectron NPO Ltd., Rusko.....	36
Obr. 8 – Difraktogramy vzorků La-TiO ₂ (0,2 hm.% - 2,0 hm.%) a čistého TiO ₂ (P25).....	38
Obr. 9 – Ramanova spektra La-TiO ₂ fotokatalyzátoru a čistého TiO ₂	40
Obr. 10 – Přiblížení pásu s maximem při 147 cm ⁻¹ odpovídající anatasové fázi.....	41
Obr. 11 – Závislost Kubelka-Munk na energii - A a závislost (KM-E) ^{1/2} na energii – B.....	42

Seznam tabulek

Tabulka 1 – Srovnání publikované účinnosti fotokatalyzátorů při fotokatalytickém rozkladu amoniaku.....	21
Tabulka 2 – Teoretická množství La a TiO ₂ a jejich hmotnostní zlomky.....	32
Tabulka 3 – Skutečně navážená množství La(NO ₃) ₃ a TiO ₂ a skutečné hmotnostní zlomky....	32
Tabulka 4 – Velikost krystalitu, mřížkové parametry a zastoupení anatasové fáze ve vzorcích fotokatalyzátoru La-TiO ₂ (0,2 hm.% - 2,0 hm.%).....	39
Tabulka 5 – Odečtená šíře energie zakázaného pásu u La-TiO ₂ a čistého TiO ₂ materiálu.....	43

Seznam zkratek a symbolů

a, b, c	mřížkové parametry (Å)
Å	Angström $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
d	meziroviná vzdálenost
D	velikost krystalitu (Å)
DR	difuzní reflektance
eV	elektronvolt $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
FID	plamenově-ionizační detektor
$F(R_\infty)$	Kubelka-Munk funkce
h	Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
<i>hkl</i>	označení Millerových indexů
m	řád difrakce
n	elektronový přechod přes zakázaný
NIR	blízká infračervená oblast
R	reflektance (-)
RIR	referenční intenzitní poměry
TCD	tepelně-vodivostní detektor
UV	oblast ultrafialového záření
VIS	oblast viditelného záření
w	hmotnostní zlomek (-)
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
v	frekvence záření (s^{-1})
θ	úhel dopadajících rentgenových paprsků

Úvod

Bakalářská práce pojednává o přípravě a charakterizaci lanthanem dopovaného oxidu titaničitého (La-TiO₂). Teoretická část je zaměřena z části na vysvětlení principu fotokatalýzy a popis oxidu titaničitého, lanthanu a lanthanem dopovaného oxidu titaničitého, jejich vlastnosti a využití v praxi. Tato část rovněž obsahuje rešerši o katalytickém chování a podmínkách průběhu chemické reakce modifikovaných materiálů na bázi TiO₂ ve fotokatalytickém rozkladu amoniaku.

V rámci teoretické části jsou rovněž popsány hlavní principy technik využitých v rámci bakalářské práce k charakterizaci mnou připravených vzorků La-TiO₂. Rentgenová difrakční analýza a Ramanova spektroskopie byly využity za účelem určení struktury La-TiO₂ materiálů. Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo stanoveno zastoupení jednotlivých fází TiO₂, velikost krystalitu a mřížkových parametrů. Ramanova spektroskopie byla využita k popisu takzvaného červeného či modrého posunu, a tím k informaci o možných kyslíkových defektech způsobených dopováním TiO₂ lanthanem. Dále byla využita difusně reflexní spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti, která podává informace o šířce energie zakázaného pásu. Tato energie je studována zejména za účelem jejího posunutí k nižším hodnotám, a tím použití fotokatalyzátorů ve viditelné oblasti spektra.

Experimentální část popisuje přípravu La-TiO₂ fotokatalyzátorů s 0,2 až 2,0 hmotnostním obsahem lanthanu a experimentální techniky použité k jejich charakterizaci (Rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, Difusně reflexní spektroskopie a Rentgenová fluorescenční analýza).

Výstupem této práce je zjištění případného vlivu lanthanu na strukturu modifikovaného oxidu titaničitého a jeho elektronové a optické vlastnosti.

1. Teoretická část

1.1. Princip fotokatalýzy

Fotokatalýza je efekt, při němž je polovodičový fotokatalyzátor vystaven světelnému záření o energii stejné nebo větší než je šířka energie zakázaného pásu daného materiálu, která umožňuje excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu.^[1]

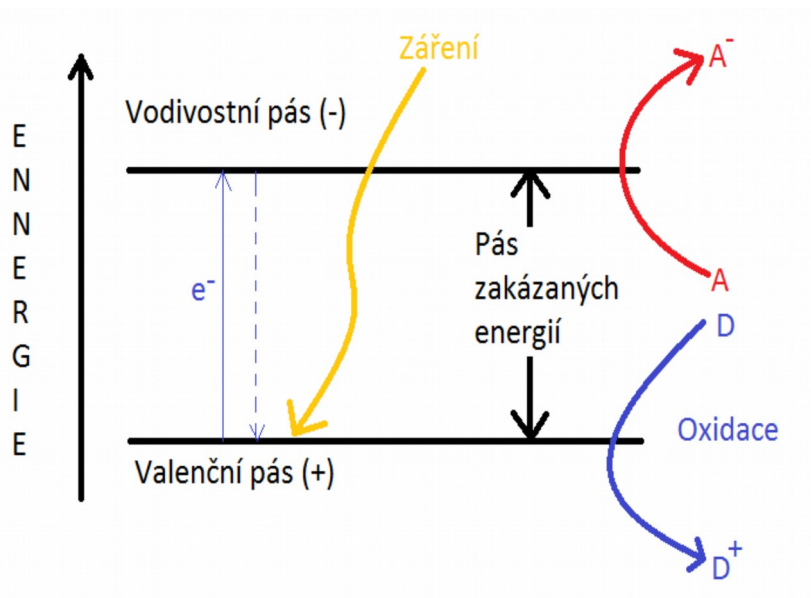
V pevných látkách jsou energetické hladiny elektronů seskupeny do energetických pásů (pásky zakázaných a povolených energií). Nejvyšší zaplněný energetický pás je nazýván valenčním pásem (Valence Band) a nejnižší neobsazený vodivostním pásem (Conduction Band). Energetický rozdíl mezi těmito pásky udává takzvaný pás zakázaných energií (Energy Gap). Právě šířka zakázaného pásu je jednou z velmi důležitých charakteristik a určuje povahu pevné látky. Je-li uvedený pás širší než 5 eV hovoříme o izolátoru. Obvykle jsou jako polovodiče označovány látky s pásem zakázaných energií nižším než 5 eV.^[1]

Nejčastěji používanými fotokatalyzátory jsou polovodiče s vhodnou kombinací požadovaných vlastností, jako jsou absorpce světelného záření, přenos náboje, životnost excitovaných stavů a elektronová struktura.^[2] Z různých elementárních polovodičů a jiných látek s polovodičovými vlastnostmi se pro fotokatalýzu nejvíce využívá oxid titaničitý (TiO_2).^[1]

Nejpoužívanější oblastí záření pro fotokatalýzu je UV záření v rozmezí vlnových délek 200 – 400 nm, které je podrobně dělené na UV – C (200 – 280 nm), UV – B (280 – 315 nm) a UV – A (315 – 400 nm).^[2] Zdrojem takového záření mohou být kromě Slunce např. rtuťové výbojky nízkotlaké a vysokotlaké, xenonové vysokotlaké výbojky nebo sodíkové výbojky.^[2]

Ozáříme-li fotokatalyzátor světlem, jehož kvanta mají energii vyšší než je šířka zakázaného pásu, dojde k excitaci elektronu do vodivostního pásu (Obr. 1). V pásmu valenčním tak vznikne elektronová díra. Elektron a díra mohou rekombinovat na povrchu nebo v objemu částice během několika nanosekund za současného uvolnění tepelné energie. Pokud je vhodný akceptor nebo donor absorbován na povrchu částice nebo se nalézá v její těsné blízkosti, dojde k redoxní reakci, kdy elektronové díry neboli vakance ve valenčním pásmu působí jako oxidanty, jelikož jsou nositeli kladného náboje a elektrony, nesoucí záporný náboj, ve vodivostním pásmu působí jako reduktanty. Na povrchu polovodiče tedy současně probíhají dvě reakce, ve kterých se účastní látky zde adsorbované. Redukce bude probíhat v případě, bude-li

energie na spodním okraji valenčního pásu větší než redukční potenciál redukováných částic. Oxidace proběhne pouze tehdy, když bude horní okraj valenčního pásu níže než energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic.^[1]



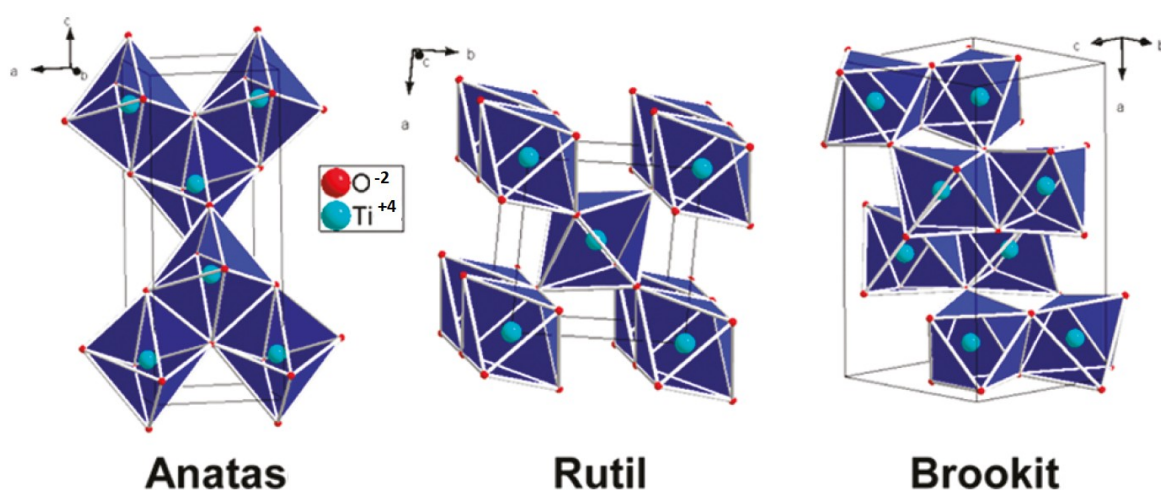
Obr. 1 – Princip fotokatalýzy

1.2. Oxid titaničitý

Průmyslově vyráběný oxid titaničitý označovaný jako titanová běloba má široké použití jako pigment do nátěrových hmot^[2], barvivo^[2]. Je rozpustný v roztocích silných kyselin za vzniku solí titaničitých i silných zásad za vzniku titaničitanů. TiO_2 nachází využití v elektronice, medicíně a zejména anatasová fáze se zvažuje pro různé aplikace, jako jsou lithiové baterie či minerální filtry.^[3]

V přírodě se vyskytuje ve třech konformacích. Jako čtverečný minerál Rutil (Obr. 2)^[4], a to žluté, červené až černé barvy, který se nachází jako akcesorický minerál v magmatických a metamorfovaných horninách. Dále existuje čtverečný Anatas (Obr. 2)^[4] žluté až modré barvy, který má krystaly více protažené než je tomu u Rutilu. Anatas vzniká jako druhotný minerál v magmatických a silně metamorfovaných horninách. Třetí konformací je Brookit (Obr. 2)^[4], který je žlutohnědý, červený až černý kosočtverečný akcesorický minerál nalézáný v žilách alpského typu, v hydrotermálních žilách metamorfózních zón a v

magmatických a silně metamorfovaných horninách. Častým případem je TiO_2 se smíšenými fázemi, které mohou mít pozitivní vliv na fotokatalytickou aktivitu. Například u směsi anatasu a rutilu může být většina světla absorbována rutilovou modifikací, která způsobuje jeho excitaci a dále přenos elektronů z rutilu na anatas. Těmito mechanismy anatas zachytí elektrony produkované v rutilu a lze tím stabilizovat oddělení náboje, což zabraňuje rychlé rekombinaci, která je nežádoucí. Existuje několik faktorů, které ovlivňují fotokatalytickou aktivitu TiO_2 . Při fotokatalytické degradaci organických molekul je první požadavek, aby se molekuly dostaly do styku s povrchem TiO_2 . Jakmile se molekuly dostanou do styku s povrchem TiO_2 , samotné vlastnosti TiO_2 hrají významnou roli v degračním procesu. Důležitá je zejména fázová struktura, velikost krystalitu, specifického povrchu, krystalových defektech a separací náboje, kde všechny tyto vlastnosti pak odrážejí fotokatalytickou aktivitu.^[3]



Obr. 2 – Anatasová, rutilová a brookitová modifikace oxidu titaničitého^[4]

1.3. Lanthan

Lanthan (La) je měkký, bílý kov s malou elektronegativitou. Je to přechodný kovový prvek patřící do skupiny Lanthanoidů. Vyskytuje se ve třech alotropických modifikacích hexagonální α -La, kubický β -La a γ -La. Lanthan je supravodičem I. typu.^[5]

Lanthan je velmi reaktivní prvek, který na vzduchu reaguje s plynným kyslíkem za

vzniku stabilního oxidu lanthanitého. V mocenství tzn. La^{3+} se tento prvek vyskytuje ve všech sloučeninách. Lanthan ve formě oxidu se používá jako přísada do speciálních druhů skel pro úpravu jejich optických vlastností.^[5] La se používá jako legující přísada při výrobě slitin (např. molybdenu).^[5] Dále se ve formě různých sloučenin používá jako součást akumulátoru, katalyzátor krakovacích reakcí, součást léčiv či analytické činidlo.^[5]

1.4. Lanthanem dopovaný TiO_2

La-TiO_2 je bílý prášek vzniklý vnesením lanthanu buď do krystalické mřížky TiO_2 , kde atomy lanthanu deformují tvar mřížky nebo na povrch oxidu titaničitého. La mění vlastnosti látky jako například šíře energie zakázaného pásu, a tím zvyšuje fotokatalytickou účinnost.^[6] Dopování TiO_2 lanthanem je také zajímavé svou speciální konfigurací 4f orbitalů.^[6] La-TiO_2 fotokatalyzátor zatím není používán komerčně, avšak vylepšuje vlastnosti čistého TiO_2 materiálu, zejména rychlou rekombinaci páru elektron-díra.^[7] Rovněž je prokázáno značné zvýšení účinnosti oproti samotnému TiO_2 na základě snížení velikosti částic či zvýšení teplotní stability fotokatalyzátoru, a tím stabilizace anatasové formy oxidu titaničitého.^[8]

1.4.1. Využití

La-TiO_2 fotokatalyzátory jsou hojně používané při rozkladných reakcích organických látek, které probíhají za generování páru elektron-díra. Časté využití nacházejí dané materiály v oblasti rozkladu toxických a ekologicky znečišťujících látek jako např. organofosfátových pesticidů, které jsou mezi největšími znečišťovateli kvůli jejich rozšířenému používání a toxicitě.^[9] Studováno je i použití La-TiO_2 fotokatalyzátoru při rozkladu toxických farmaceutik, které se díky své vysoké stabilitě hromadí v ekosystému.^[10] V poslední době narůstá využití methanolu, který je hojně využíván jak v chemickém průmyslu, tak i jako alternativní palivo. Fotokatalyzátor La-TiO_2 umožňuje jeho rozklad ve vodném roztoku za současné produkce vodíku s využitím obnovitelné energie, což rovněž snižuje dopad na životní prostředí.^[11]

1.4.2. Příprava

Jedním z nejčastějších metod přípravy La-TiO₂ je sol-gel metoda využívaná k výrobě anorganických prášků a povlaků, která je ekonomická a jednoduchá.^[12] Metoda je založena na přípravě koloidní suspenze (solu), který je převeden na viskózní gel a následně na pevný materiál. Při sol-gel metodě se výchozí sloučeniny nazývané prekurzory skládají z kovu obklopeného anorganickými (chlorid titaničitý TiCl₄) nebo organickými ligandy (tetra-n-butylortitanát C₁₆H₃₆O₄Ti nebo isopropoxid titaničitý). Připravené soly po zgelovatění musí být tepelně upraveny.^[13] Mezi výhody sol-gel metody patří hlavně nízká reakční teplota, těkavost prekurzorů (alkoxidy), která umožňuje získat výchozí látky o vysoké čistotě, dobrá rozpustnost výchozích látek a mírné reakční podmínky. Nevýhodou tohoto procesu je vysoká cena a citlivost některých prekurzorů vůči vodě a kyslíku.^[12]

Sol-gel metoda se dělí dle použitého rozpouštědla na vodnou a nevodnou sol-gel metodu. Vodná sol-gel metoda se používá k tvorbě hrubších materiálů, zatímco bezvodá sol-gel je vhodnější při tvorbě nanomateriálů.^[14]

Další užívanou metodou je hydrotermální syntéza, v níž se výchozí suroviny smísí s kyselinou sírovou a směs se při stálém míchání zahřeje na určitou teplotu. Směs se dále neutralizuje a nechá zchladnout na okolní teplotu. Poté se čistí filtrací a tepelně upravuje.^[15]

1.4.3. Impregnace

V rámci bakalářské práce byla k přípravě La-TiO₂ fotokatalyzátorů využita impregnace. Impregnací se rozumí zaplnění mikropórů či volných prostor mezi atomy impregnovaného materiálu atomy jiné látky. Pro impregnaci se nejčastěji využívá jako zdroj TiO₂ komerčně dostupné TiO₂ (Deggusa, Evonik) a jako prekurzor lanthanu La(NO₃)₃.6H₂O.^[10] V důsledku zaplňování pórů dochází k deformaci mřížky impregnovaného materiálu a ke změně jeho vlastností. V průběhu impregnace je příslušný prekurzor homogenně distribuován na povrchu pevného nosiče a následnou teplotní operací – kalcinací se rozloží na aktivní složky, které se ukotví na povrchu nosiče a na zbytek, který se vypaří.^[16]

Impregnace se dělí na dvě metody dle použitého prostředí: na suchou a mokrou.^[16]

Pokud je kapalina obsahující soli kovu přidávána k pevnému poréznímu nosiči pomalu a v malém množství, je kapalina absorbována v pórech pevného nosiče a ten vypadá jako suchý. Pevný materiál je tedy v kontaktu s takovým množstvím kapaliny, který odpovídá objemu pórů nosiče. Suchý způsob je vhodný pro materiály s úzkou distribucí pórů katalyzátoru, protože impregnace probíhá od velkých pórů k malým. Pomocí tohoto způsobu impregnace lze nanést na nosič menší množství kovu, než je tomu v případě mokré impregnace.^[16]

Při mokré impregnaci je použit nadbytek roztoku soli příslušného kovu. Zde je třeba za stálého míchání odpařit nadbytek rozpouštědla, jako je voda nebo ethanol. Po odpaření přebytečné kapaliny je v pevné fázi přítomen pouze nosič s homogenně distribuovaným prekurzorem soli. V případě mokré impregnace je maximální množství kovu dáno pouze kapacitou povrchu nosiče.^[16]

Těmito způsoby získaný materiál je vždy tepelně upraven, nejčastěji tzv. kalcinací. V rámci kalcinace dochází k tepelnému rozkladu prekurzoru aktivní částice. Zatímco aktivní složka interaguje s nosičem, zbylá část se rozkládá na plynné látky. V rámci bakalářské práce byl použit $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jakožto prekurzor, přičemž při kalcinaci došlo ke vzniku plynného NO_2 .^[16]

1.5. Význam rozkladné reakce amoniaku

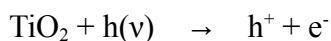
Amoniak je běžná znečišťující sloučenina vyskytující se ve vodě, kde způsobuje jejich eutrofizaci a růst řas. Má negativní vliv jak na kvalitu vody, tak následně i na lidské zdraví. Do vody se amoniak dostává hlavně vymýváním z půdy, kde se využívá jako hnojivo. Dalšími zdroji znečištění mohou být továrny na plasty, trhaviny či papírny. Koncentrace NH_3 v podpovrchových vodách se pohybuje cca kolem 0,2 mg/l, zatímco v povrchových je to 1,5 mg/l.^[2]

Za účelem odstraňování amoniaku z vod bylo vyvinuto mnoho různých metod jako biologické čištění^[17], break-point halogenování^[18] či iontová výměna.^[19] Z těchto metod je doposud nejúčinnější biologické čištění, avšak všechny tyto metody vyžadují velkoobjemové přístroje náročné na manipulaci. Navíc v souvislosti s biologickým čištěním je problém v koexistenci různých bakteriologických druhů.^[17]

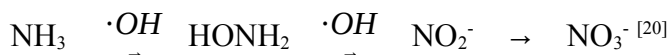
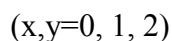
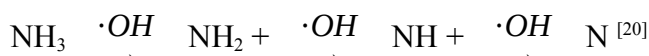
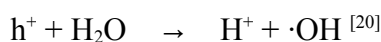
1.6. Fotokatalytické metody odstranění NH₃

Fotokatalytická reakce amoniaku je vhodnou alternativou snížení obsahu amoniaku ve vodě oproti konvenčním technologiím. Tato reakce je studována jako oxidace amoniaku na N₂, NO₂⁻ a NO₃⁻ [20] nebo jako rozkladná reakce na neškodné plyny dusík a vodík [20], při kterých se využívá TiO₂ dopovaný různými prvky.

Fotokatalytická oxidace za použití oxidu titaničitého je aktivována ultrafialovým (UV) zářením



Při fotokatalytických reakcích hrají hlavní roli generované díry (h⁺) a elektrony (e⁻). Dále hydroxylový iont produkovaný rozkladem vody usnadňuje oxidaci amoniaku na N₂, NO₂⁻ nebo NO₃⁻. [20]



V literatuře byla popsána vysoká efektivita např. pro fotokatalyzátoty Pt/TiO₂.ZrO₂ [21], Ce-TiO₂ [22], Pt-TiO₂ [23], Pt/Cr-TiO₂ [23] a Pt/Fe-TiO₂ [23]. Materiály na bázi TiO₂ dopované jednotlivými kovy byly připraveny sol-gel nebo impregnační metodou. Tyto fotokatalyzátory byly studovány za různých reakčních podmínek rozkladu amoniaku jako je doba reakce, koncentrace amoniaku v roztoku či koncentrace katalyzátoru v suspenzi (Tabulka 1).

Tabulka 1 – Srovnání publikované účinnosti fotokatalyzátorů při fotokatalytickém rozkladu amoniaku

Typ reaktoru	Fotokatalyzátor	Obsah přidané látky (hm.%)	Výtěžek H ₂
Vsádkový reaktor (I)	TiO ₂ -ZrO ₂	-	665 μmol/g-kat
	Pt/TiO ₂ -ZrO ₂	2,7 ^[21]	1241 μmol/g-kat
Vsádkový reaktor (I)	TiO ₂	-	820 μmol/g-kat
	Ce-TiO ₂	0,6 ^[22]	810 μmol/g-kat
		1,2 ^[22]	1060 μmol/g-kat
		1,4 ^[22]	1010 μmol/g-kat
Křemenný vsádkový reaktor (I)	Pt/TiO ₂	0,5 ^[23]	18 μmol/g-kat
	Pt/Cr-TiO ₂	0,5; 1 ^[23]	14 μmol/g-kat
	Pt/Fe-TiO ₂	0,5; 1 ^[23]	27 μmol/g-kat

Mezi fotokatalyzátory, pro které byla publikována vysoká konverze amoniaku v rámci fotokatalytického rozkladu amoniaku, patří Pt/TiO₂-ZrO₂^[21], Ce-TiO₂^[22], Pt/Fe-TiO₂, Pt/Cr-TiO₂, Pt/TiO₂.^[23]

Následující kapitola uvádí stěžejní body přípravy těchto fotokatalyzátorů včetně klíčových reakčních podmínek a srovnání dosažených výsledků.

Pt/TiO₂-ZrO₂ fotokatalyzátor byl připraven pomocí sol-gel metody v reverzním micelárním prostředí Tritinu-114 v cyklohexanonu s následnou impregnací a kalcinací. Jako zdroj titanu byl použit Ti{OCH(CH₃)₂}₄ (Sigma Aldrich) a zdrojem zirkonu 70% roztok C₁₂H₂₈O₄Zr (Sigma Aldrich) rozpuštěný v propanolu v molárním poměru Ti/Zr =1. Daný roztok byl smíchán s cyklohexanem, Tritonem X-114 a vodou v poměru Zr:Ti:cyklohexan:Triton X-114:voda – 0,5:0,5:11:1:1. Vzniklá směs byla ponechána v Petriho misce po dobu 48 hodin za laboratorních podmínek. Následně byla kalcinována při 400 °C po

dobu 4 hodin a poté zahřívána až na teplotu 450 °C krokem 1 °C/min, při které byla ponechána po dobu 20 minut. Vzniklá látka byla granulována na velikost částic < 0,160 mm.^[21] Poté následovala impregnace Pt částic, kde byl prekurzorem pro Pt použit 8 hm.% H₂PtCl₆. Příslušná látka byla rozpuštěna v 7,5 ml destilované vody a přidána ke směsi TiO₂-ZrO₂ za vzniku 2,7 hm.% Pt/TiO₂-ZrO₂, kdy byla směs pomalu zahuštěna odpařováním při 40 °C po dobu 30 minut, dále ponechána za laboratorních podmínek jednu hodinu a následně další hodinu sušena při 105°C. Nakonec byl fotokatalyzátor kalcinován při 450 °C a zgranulován na velikost částic <0,160 mm.^[21]

Při experimentu bylo použito 100 mg fotokatalyzátoru, jenž bylo rozpuštěno v 0,1 l vodné suspenze obsahující 82,3 g amoniaku. Reaktor se směsí byl přečištěn proudem argonu a následně ozařován rtuťovou lampou (8 W; λ=254 nm) za stálého míchání po dobu 8 hodin. K detekci vznikajícího H₂ byl použit plynový chromatograf (Young Lin 6100) vybaven FID (plamenově-ionizačním detektorem) a TCD (tepelně-vodivostním detektorem). Výsledný fotokatalyzátor Pt/TiO₂-ZrO₂ po 8 hodinách reakce dosáhl výtěžku 1241 μmol H₂/g_{kat}.^[21]

Sol-gel metodou byl rovněž připraven i Ce-TiO₂ (TiO₂ s 0,6 – 1,4 hm.% Ce). Pro syntézu TiO₂ dopovaného cerem byl použit Ti(OCH(CH₃)₂)₄ a Ce(NO₃)₃·6H₂O s čistotou 97 %. Molární poměr složek cyklohexan:Triton X-114:Ti(OCH(CH₃)₂)₄:Ce(NO₃)₃·6H₂O byl 11:1:1:1. Stejný poměr složek byl použit i pro syntézu Ce-TiO₂ o obsahu 0,6; 1,2; 1,4 hm.% Ce. Požadované množství Ce(NO₃)₃·6H₂O bylo vždy rozpuštěno v 3,5 ml ethanolu. Připravené zhomogenizované transparentní soly byly ponechány v Petriho misce po dobu 48 h při teplotě a tlaku okolí. Po zgelovatění solů byly materiály vystaveny po dobu 4 hodin teplotě 350 °C, následně se katalyzátory zahřívaly 3 °C/min až na teplotu 500 °C, při které byly ponechány dvě hodiny. Výsledkem byl fotokatalyzátor ve formě prášku zgranulován na velikost zrna <0,160 mm.^[22]

Fotokatalytický rozklad amoniaku za přítomnosti Ce-TiO₂ byl proveden s definovaným osvětlením katalyzátoru UV zářením 8W rtuťovou výbojkou o vlnové délce 254 nm, která byla umístěna v trubičce z křemenného skla. Reakce probíhala za atmosférického tlaku a laboratorní teploty ve vsádkovém reaktoru a zdrojem amoniaku byl jeho vodný roztok (0,883 g/l). Fotokatalytická reakce probíhala po dobu 10 hodin. Suspenzí roztoku s fotokatalyzátorem (100 ml roztoku na 0,1 g katalyzátoru) probublával Ar k odstranění O₂ a N₂, a tím zavedení inertní atmosféry v reaktoru. Vzhledem k probublávání argonu klesla koncentrace NH₃ na 0,8274 g/l. Koncentrace amoniaku byla měřena UV/VIS spektrometrem při 405 nm.^[9] Fotokatalytický rozklad amoniaku na Ce-TiO₂ probíhal nejlépe na katalyzátoru

Ce-TiO₂ o obsahu Ce 1,2 hm.%, kdy se uvolnilo celkem 107,7 mmol H₂ po 10 hodinách ozařování.^[22]

Pt, Pt/Fe, Pt/Cr a Fe na bázi TiO₂ byly připraveny impregnační metodou s následnou kalcinací, které byly testovány ve vsádkovém reaktoru.^[10] Připraven byl fotokatalyzátor ze směsi vodných roztoků kovů TiO₂ (Degussa P25), Cr₂O₃ (Nacalai Tesque), Fe₂O₃ (Nacalai Tesque). Voda ze vzniklého roztoku byla odpařena na vodní lázni při 100 °C a následně byla směs byla kalcinována za teploty 1000 °C po dobu 10 h. Fe-TiO₂ byl připraven impregnační metodou za použití vodného roztoku [Fe(NO₃)₃].9 H₂O s oxidem titaničitým, který byl předem kalcinován při 1000 °C a následně přidán do roztoku. Z roztoku byla po rozpuštění TiO₂ rovněž odpařena voda a vzorek byl sušen a kalcinován horkým vzduchem při 450 °C. Oba tyto vzorky obsahovaly 1 hm. % kovů.^[23] Platina (0,5 hm.%) byla na oba vzorky depozitována za ozáření suspenzí 500W Xe lampou po dobu dvou hodin v přítomnosti CH₃OH, H₂O a H₂PtCl₆ s konečnou úpravou pomocí filtrace a sušení.^[23]

Fotokatalytická reakce v přítomnosti Pt-TiO₂, Pt/Fe-TiO₂ a Pt/Cr-TiO₂ proběhla ve vsádkovém reaktoru z křemenného skla. 40 mg fotokatalyzátoru bylo smícháno s 5 ml roztoku amoniaku o koncentraci 0,59 mol/l. Reaktor byl propláchnut inertním plynem - Ar. Reakce probíhala za laboratorní teploty v přítomnosti 500W Xe lampy svítící skrz barevný filtr (Hoya UV-25) po dobu 8 h. Nejvyšší výtěžek z platinových katalyzátorů měl Pt/Fe-TiO₂, kdy rozkladem NH₃ na vodík a dusík bylo detekováno 27 μmol/g-kat. H₂ oproti samotnému Pt/TiO₂, kterým měl výtěžek 18 μmol/g-kat. H₂.^[23]

Z uvedených fotokatalyzátorů se prokázal nejúčinnější Pt/ZrO₂-TiO₂ s obsahem Pt 2,7 hm.% (1241 μmol/g-kat)^[21], který měl oproti stejně připravenému čistému materiálu dvakrát vyšší výtěžek vodíku (665 μmol/g-kat)^[21]. Při dopování čistého TiO₂ cerem byl neaktivnější materiál s obsahem ceru 1,2 hm. % (1060 μmol/g-kat)^[22], který ovšem vykazoval stále nižší výtěžek vodíku než zmíněný Pt/ZrO₂-TiO₂^[21]. Navíc při srovnání těchto dvou experimentů, fotokatalytická reakce u Ce-TiO₂ probíhala delší dobu (10 hodin)^[22] než u ostatních zkoumaných materiálů (8 hodin)^[21, 23]. Z tohoto lze usuzovat, že při dodržení stejné doby reakce u všech typů materiálů by Ce-TiO₂ materiál mohl vykazovat výrazně nižší aktivitu než Pt/ZrO₂-TiO₂. Nejnižší aktivitu vykazovaly fotokatalyzátory Pt, Pt/Fe, Pt/Cr a Fe-TiO₂, jejichž výtěžek vodíku se pohyboval pouze v rozsahu 14-27 μmol/g-kat^[23], což by mohlo být vysvětleno využitím lampy s nižší energií, kterou bohužel daní autoři v publikaci neuvádí. Nižší hodnoty výtěžků vodíku u těchto materiálů mohou být částečně způsobeny i menší koncentrací amoniaku v roztoku (0,59 mol/l)^[23]. Na druhou stranu využívají vyšší

koncentrace katalyzátoru v suspenzi (8 g/l) ^[23], což by naopak mělo vést k vyšším hodnotám výtěžku.

Z daného srovnání je viditelné, že pro zhodnocení účinnosti fotokatalyzátorů ve fotokatalytické reakci nelze porovnávat pouze výsledné výtěžky jednotlivých typů materiálů v dané reakci, avšak je třeba se zaměřit na veškeré podmínky a průběh fotokatalytické reakce.

2. Metody přípravy a charakterizace fotokatalyzátorů

2.1. Rentgenová difrakční analýza – XRD

Rentgenová difrakční analýza (XRD) se používá k základnímu určení struktury a vlastností tuhých látek pomocí interakce záření se stanovovanou látkou bez vzájemné výměny energie při difrakci záření na krystalové struktuře. Metodou XRD lze zjistit o jakou strukturu materiálu se jedná, zda je krystalická či amorfní. Užívá se také určení poměru polymorfních modifikací jedné látky.^[24]

Pro krystal je charakteristická trojrozměrná struktura – krystalická mřížka, která je popsána mřížkovými body, tzv. uzly. Mřížku lze proložit nekonečným množstvím krystalografických rovin, a tak se lze dívat na difrakci rentgenového záření jako na odraz od soustavy těchto rovin. Ekvidistantní soustava rovin mřížky se označuje pomocí Millerových indexů – hkl . Hodnoty těchto indexů se získají tak, že se vyberou roviny nejbližší počátku. Rovina tedy vytyčí na osách x, y, z úseky, jejichž velikost se vyjadřuje ve zlomcích (a, b, c). Dostaneme tak úseky $a/h, b/k, c/l$. Reciproké hodnoty těchto úseků udávají hodnoty h, k, l . Vzdálenosti mezi těmito rovinami se nazývají mezirovinou vzdáleností $d_{h,k,l}$.^[25]

Metoda využívá rentgenového záření, které interaguje s krystalem analyzovaného materiálu a následkem periodičnosti krystalové mřížky dochází k rozptylu záření a následné difrakci, tu lze následně popsat pomocí Braggovy rovnice. Svazek rovnoběžných paprsků záření dopadá na síť rovin (hkl) pod určitým úhlem – θ . Braggova rovnice má tvar:^[26]

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

a říká, že dráhový rozdíl paprsků záření je roven násobku vlnové délky λ , přičemž m je celé číslo, které vyjadřuje řád difrakce, d – vzdálenost mezi rovinami, θ – úhel dopadu rentgenového záření. Je-li splněna podmínka daná Braggovou rovnicí záření je detekovatelné.^[24]

Braggovu rovnici lze upravit pro konkrétní vzdálenosti rovin d_{hkl} a tak zahrnout řád difrakce do indexů hkl . Rovnice tedy bude vypadat:^[26]

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda$$

Pro práškové vzorky se nejčastěji využívá prášková difrakční analýza.

Monochromatické záření dopadá na materiál a difraktují všechny mřížky najednou bez ohledu na jejich orientaci. Jelikož je jich nekonečné množství, lze najít soubor rovin (hkl), který splňuje podmínku danou Braggovou rovnicí. Debye-Schreerova metoda je jednou z nejvýznamnějších metod používaná k získání difrakčních dat polykrystalických materiálů. Metoda využívá k detekci záření film, jenž je nanesen na obvodu válcové komory, v jejímž středu je umístěn vzorek ve skleněné tenkostěnné kapiláře, která se většinou otáčí kolem své osy. Je tak zvýšena možnost ozářit více krystalů a tím zvýšit počet těch, které splňují podmínku difrakce. Záření prochází přes kolimátor jako rovnoběžný svazek paprsků a dopadá na vzorek, ten difraktuje paprsky do všech směrů, které vytvoří kuželovitou plochu s vrcholovým úhlem 4θ . Záření, které projde, je zachyceno lapačem a vznikají difrakční stopy kruhového tvaru na asymetrickém filmu. U této metody však dochází k systematickému posunu difrakčních úhlů kvůli absorpci záření vzorkem. Největší posun je patrný u malých difrakčních úhlů, ale toto lze korigovat odpovídajícími funkcemi.^[24]

2.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektrometrie je metodou vibrační molekulové spektroskopie. Je to účinná metoda pro určování složení, struktury a vlastností látek. Identifikační možnosti této metody jsou srovnatelné s infračervenou spektrometrií. Ramanova (Obr. 2) a infračervená spektra jsou komplementární, jelikož u infračervené spektroskopie je oblast nízkých vlnočtů zašuměná a naopak Ramanovu spektroskopii lze reálně měřit do 3500 cm^{-1} . Podmínka Ramanovy spektroskopie je nutnost změny polarizovatelnosti molekuly (symetrické vibrace) a u infračervené spektroskopie je nutná změna dipólmomentu (anti-symetrické vibrace).^[27]

Principem metody je měření rozptýleného záření vznikajícího interakcí monochromatického záření v oblasti viditelné až blízké IČ s molekulami vzorku, kdy dochází ke změně jejich vibračních a rotačních stavů.^[28]

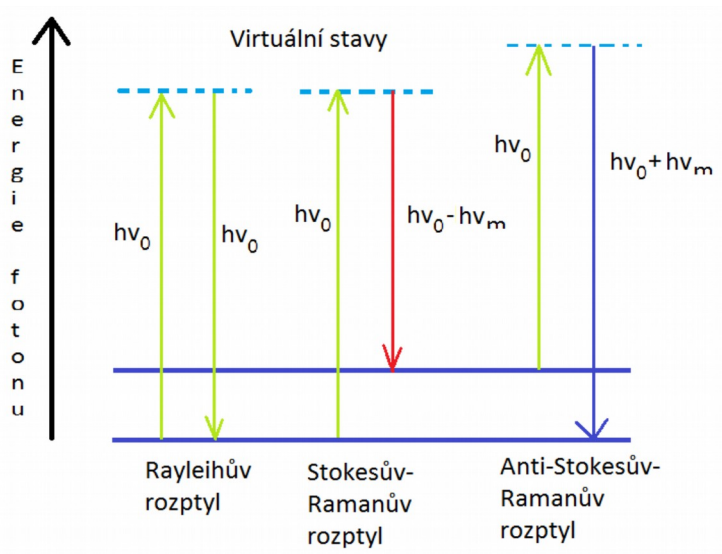
Záření, které dopadá na vzorek, tímto vzorkem částečně prochází, z části je absorbováno a z části rozptylováno. Zhruba 10^{-5} intenzity záření dopadajícího na vzorek je rozptylováno a dále zhruba 1 % z tohoto rozptýleného záření má jinou frekvenci než záření ze zdroje.^[29]

Rozptýlené záření o frekvenci shodné s frekvencí zdroje se nazývá Rayleighův rozptyl

(Obr. 2) a rozptýlené záření o frekvenci rozdílné se nazývá Ramanův rozptyl nebo také kombinovaný rozptyl. Pro spektroskopii je důležité, že frekvence tohoto Ramanova záření je dána součtem frekvence budícího záření ze zdroje a frekvence vibrací v molekulách vzorku a že podmínkou vzniku Ramanova záření je, aby se při vibraci vazby ve studované molekule měnila její polarizovatelnost.^[29]

Polarizovatelnost molekuly je schopnost deformace elektronového obalu, a tudíž posouvání náboje molekuly, čímž dochází k vytvoření indukovaného dipólu – dipól momentu. K polarizaci molekuly je zapotřebí vnějšího elektrického zdroje. Tuto schopnost mají spíše nepolární molekuly, protože polární molekuly se dají pouze málo polarizovat. Na základě toho se v Ramanově spektru projevují intenzivnějšími pásy zejména vibrace vazeb nepolárních, jejichž polarizovatelnost se při vibraci mění výrazně.^[30]

Ramanova spektroskopie je založena na neelastickém rozptylu záření, jehož energie neodpovídá žádnému z excitovaných stavů, zpravidla je vyšší nežli energie vibračních přechodů a nižší než energie přechodů elektronových. Při interakci tohoto záření s molekulou dojde k absorpci primárního fotonu a téměř okamžitě zářivé reemisi sekundárního fotonu (rozptýleného záření). Z krátkodobě existujícího virtuálního přechodového stavu se molekula vrací buď zpět do vibračního základního stavu (Rayleighův rozptyl - Obr. 2) nebo do jiného vibračního stavu, který je energeticky blízký původnímu základnímu stavu. Molekula tedy v průběhu Ramanova rozptylu může přecházet pouze mezi svými vibračními stavy. Ve spektru emitovaného záření potom sledujeme dvě série linií, na energetické stupnici symetricky rozložené okolo intenzivní čáry Rayleighova rozptylu. Tyto linie nazýváme Stokesovy a anti-Stokesovy (Obr. 2). V praxi se využívá téměř výhradně Stokesových linií.^[29]



Obr. 3 – Ramanův rozptyl

Anti-Stokesova větev se využívá v případech, kdy na vzorek působící záření vyvolává také fluorescenci vzorku, která Stokesovu oblast překryje.^[30]

Stokesova i anti-Stokesova linie jsou vzdáleny stejně od Rayleighovi linie ačkoli jejich intenzita je různá. Obě sice nesou identickou informaci o frekvenci, ale intenzita anti-Stokesovi linie je několikrát slabší než je tomu u Stokesovi linie, která se zaznamenává.^[30]

Obecně se k buzení Ramanových spekter používá jako světelný zdroj laser. Laserový paprsek vyvolá v prostředí se vzorkem rozptýlené Ramanovo záření, které se po odfiltrování Rayleighova rozptylu (elastický rozptyl) analyzuje pomocí monochromátorů nebo konkávní mřížky. Následně je toto záření detekováno pomocí fotoelektrického násobiče, CCD (Charge Coupled Device) panelu s následným převedením na elektrický signál, který se zpracovává a vyhodnocuje pomocí softwaru. Ramanova spektra jsou spektra rozptýleného záření měřena obvykle v oblasti $15\ 000$ až $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ($700 - 400\ \text{nm}$).^[27]

2.3. UV/VIS spektroskopie

UV/VIS spektroskopie využívá absorpci procházejícího elektromagnetického záření a následnou excitaci valenčních elektronů ze základního stavu do energicky vyššího stavu.

Absorpce ve viditelné oblasti probíhá v rozsahu vlnových délek $400 - 800\ \text{nm}$ ^[31] a v ultrafialové oblasti v rozsahu $200 - 400\ \text{nm}$ ^[31]. Pevné vzorky lze měřit s pomocí speciálních spektrometrů pro UV/VIS NIR oblast, kde se navíc pohybujeme v rozsahu vlnových délek $800 - 3000\ \text{nm}$.^[31]

Existují dvě metody pro měření UV/VIS. Tou starší je kolorimetrie, která spočívá ve vizuálním porovnání intenzity zbarvení vzorku a standartu. Porovnáváme buď roztok vzorku se sadou různě koncentrovaných roztoků při stejné tloušťce absorpční vrstvy, anebo při měnící se tloušťce absorbující vrstvy, dokud nedosáhne shodné absorbance.^[32]

Druhou metodou je fotometrie, která spočívá v objektivním měření prošlého zářivého toku. K měření se používají buď jednodušší fotometry (k vymezení intervalu vlnových délek používají barevných filtrů) nebo spektrofotometry, které obsahují monochromátor. Přístroje mohou být jedno- nebo dvoupaprskové.^[32]

U pevných práškových vzorků je však měřena difuzní reflektance, kdy světlo ze zdroje

je mnohonásobně rozptýleno vzorkem. Světlo je rozptylováno všemi směry, a proto jsou spektrometry určené pro měření reflektance nejčastěji vybaveny integrační koulí. Integrační koule je komora kulovitého tvaru, která je uvnitř potažena reflexním materiálem, který by měl veškeré dopadající záření odrazit a po mnohonásobném odrazu jej směřovat na detektor. [7] Tato metoda je závislá na velikosti zrna a distribuci částic. Difúzně reflexní spektra jsou vyjádřena v lineárních jednotkách Kubelka – Munk. [33]

Kubelka – Munk se využívá k výpočtu a zjištění šíře energie zakázaného pásu z dat poskytnutými DR UV/VIS spektroskopií. Difúzně reflexní spektrum se převede na pseudo-

absorbční spektra pomocí Kubelka – Munk funkce:
$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad [34]$$

kde K je absorbční koeficient a S je koeficient rozptylu. U většiny materiálů je S relativně neměnné, tudíž ho lze považovat za konstantu. Je tedy možné brát funkci F (R) jako pseudo-absorbční. [34]

DR-UV/VIS se užívá ve fotokatalýze k určení šíře zakázaného pásu fotokatalyzátoru, kde se využívá přepočítání závislosti Kubelka-Munk dle Tauc pomocí funkce $[F(R) \cdot hv]^n$, která se poté vynášá v závislosti na energii záření (hv), kde n značí přechod elektronu přes zakázaný pás. Pro hodnotu $n=1/2$ odpovídá nepřímý elektronový přechod a $n=2$ pro přímý elektronový přechod. Tento přepočítání je následně vyneseno v závislosti na energii záření a šíře energie zakázaného pásu je stanovena pomocí extrapolace lineární části spektra. [35]

Mezi výhody DR UV/VIS spektroskopie patří rychlá příprava vzorku pro analýzu zahrnující pouze mletí vzorku nebo přímé měření pevných vzorků, široká škála forem vzorků od práškových, pevných až po měření vzorků adjustovaných na brusném papíře z karbidu křemíku nebo přímé měření skvrn získaných tenkovrstvou chromatografií. [33]

2.4. Rentgenová fluorescenční analýza – XRF

XRF je metoda, která umožňuje rychlou analýzu materiálů za účelem stanovení jejich složení. Záření vysílané zdrojem rentgenového nebo radioaktivního záření prochází příslušnou řadou filtrů, jenž upravují podmínky pro stanovení různých prvků, následně prochází kolimátory a interaguje s příslušným stanovovaným materiálem. Danou interakcí dochází k excitaci elektronu do vyšší energetické hladiny a následně k sestupu zpět do nižší,

což je doprovázeno emitováním sekundárního rentgenového záření. Detekcí tohoto záření se stanoví počet prvků přítomných v materiálu a intenzita spektrálních linií je přímo úměrná koncentraci konkrétního prvku v materiálu.^[36]

XRF je metoda nedestruktivní a lze ji použít ke stanovení látek v jakémkoli skupenství a koncentrací od jednotek ppm až po desítky procent, avšak je použitelná jen pro stanovení prvků s atomovým číslem deset a výše, je tedy problém s analýzou lehčích prvků. Její využití je univerzální např. ke stanovování keramických materiálů, biologických materiálů, slitin.^[36]

3. Experimentální část

3.1. Příprava vzorků pomocí impregnační metody

Vzorky fotokatalyzátorů La-TiO₂ s obsahem La 0,2 – 2 hm. % byly připraveny metodou mokré impregnace La na TiO₂. Prekurzorem pro lanthan byl použit La₃(NO₃).6H₂O o čistotě 99,9 % (Sigma Aldrich) a nosičem byl využit komerční TiO₂ (P25) o čistotě 99,5 % (Sigma Aldrich). Na základě teoretických výpočtů (Tabulka 2) bylo naváženo potřebné množství dusičnanu a oxidu (Tabulka 3), které byly rozpuštěny v 50 ml redestilované vody a umístěny na magnetické míchadlo s ohřevnou plochou a na vodní lázni zahřívány na 70 °C za konstantního míchání 200 ot/min. Teplota byla regulována tepelným čidlem napojeným na ohříváč.

Zahřívání roztoků a impregnace probíhaly 6 hodin. Během prvních třech hodin bylo zamezeno odpařování vody hodinovým sklíčkem, poté bylo sklíčko sundáno a roztok se volným odpařením H₂O zahustil. Po dostatečném zahuštění roztoku na bílou pastu byly vzorky ponechány v sušárně přes noc při 100 °C. Vzorky byly umístěny do kalcinační pece a kalcinovány s postupným zahříváním 5 °C/min až na 450 °C. Teplotě 450 °C byly vystaveny po dobu 4 hodin. Vzorky byly kalcinovány za účelem odstranění volné i chemicky vázané H₂O a zbytků prekurzoru. Nakonec byly všechny vzorky zgranulovány na jemnost zrna pod 0,16 mm.

Tabulka 2 – Teoretická množství La a TiO₂ a jejich hmotnostní zlomky

Vzorek	Obsah TiO ₂ (P25) teor.	Teor. Množství La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	w
0,2 hm. % La-TiO ₂	5 g	31,17 mg	0,002
0,5 hm. % La-TiO ₂	5 g	77,93 mg	0,005
0,8 hm. % La-TiO ₂	5 g	124,69 mg	0,008
1,0 hm. % La-TiO ₂	5 g	155,86 mg	0,010
1,5 hm. % La-TiO ₂	5 g	233,79 mg	0,015
2,0 hm. % La-TiO ₂	5 g	311,72 mg	0,020

Tabulka 3 – Skutečně navážená množství La(NO₃)₃ a TiO₂ a skutečné hmotnostní zlomky

Vzorek	Obsah TiO ₂ (P25) skut.	Reálná navážka La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	w
0,2 hm. % La-TiO ₂	5,0200 g	30,70 mg	0,001948
0,5 hm. % La-TiO ₂	5,0327 g	77,40 mg	0,004909
0,8 hm. % La-TiO ₂	5,0760 g	123,40 mg	0,007550
1,0 hm. % La-TiO ₂	5,0139 g	155,60 mg	0,009857
1,5 hm. % La-TiO ₂	5,0053 g	233,60 mg	0,014941
2,0 hm. % La-TiO ₂	5,0511 g	331,00 mg	0,0207899

3.2. Charakterizace fotokatalyzátorů

3.2.1. Rentgenová difrakční analýza – XRD

Rentgenová difrakční analýza byla měřena na difraktometru MiniFlex600 (Doubravice - technologický pavilon FCHT) s využitím databází PDF 2 (Rigaku, Japonsko) (Obr. 4). Vzorky La-TiO₂ fotokatalyzátorů byly nanесeny na vybroušené sklíčko o hloubce 1 mm a umístěny do přístroje. Skenování probíhalo rychlostí 10 deg/min o velikosti kroku 0,02° v rozmezí úhlů 2θ 10 - 80°. V přístroji byla jako zdroj rentgenového záření využita trubice CuKα o napětí 40 kV a proudu 15 mA. Záření procházelo štěrbinou o šířce 10 nm a dopadalo po průchodu vzorkem na detektor D/teX Ultra a bylo vyhodnocováno pomocí počítačového softwaru MiniFlex a PDXL (Rigaku, Japonsko) s databází spekter ICDD-PDF-2 pro složení fází fotokatalyzátoru. Analýza byla zaměřena hlavně na zjištění struktury fotokatalyzátoru, mřížkových parametrů a velikosti krystalitu a případného zastoupení jednotlivých fází. Zastoupení jednotlivých fází oxidu titaničitého ve vzorcích bylo zjišťováno pomocí metody RIR - referenčních intenzitních poměrů obsaženém v rámci jednoho z příslušných softwarů.



Obr. 4 – Difraktometr MiniFlex600 (Rigaku, Japonsko)

3.2.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra vzorků fotokatalyzátorů byla změřena přístrojem Nicolet DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, USA) (Obr.5). Byla proměřena řada La-TiO₂ vzorků fotokatalyzátoru pomocí excitačního laseru La:YAG o vlnové délce 532 nm. Síla laseru byla nastavena s maximem při 1mW, apertura byla otevřena na 25 či 50 μm. Spektra fotokatalyzátů byla měřena v rozsahu vlnočtu 55-350 cm⁻¹ a byla průměrována z 200 skenů. Získaná spektra byla zpracována pomocí softwaru Omnic a následně vyhodnocena v programu Origin 2016.

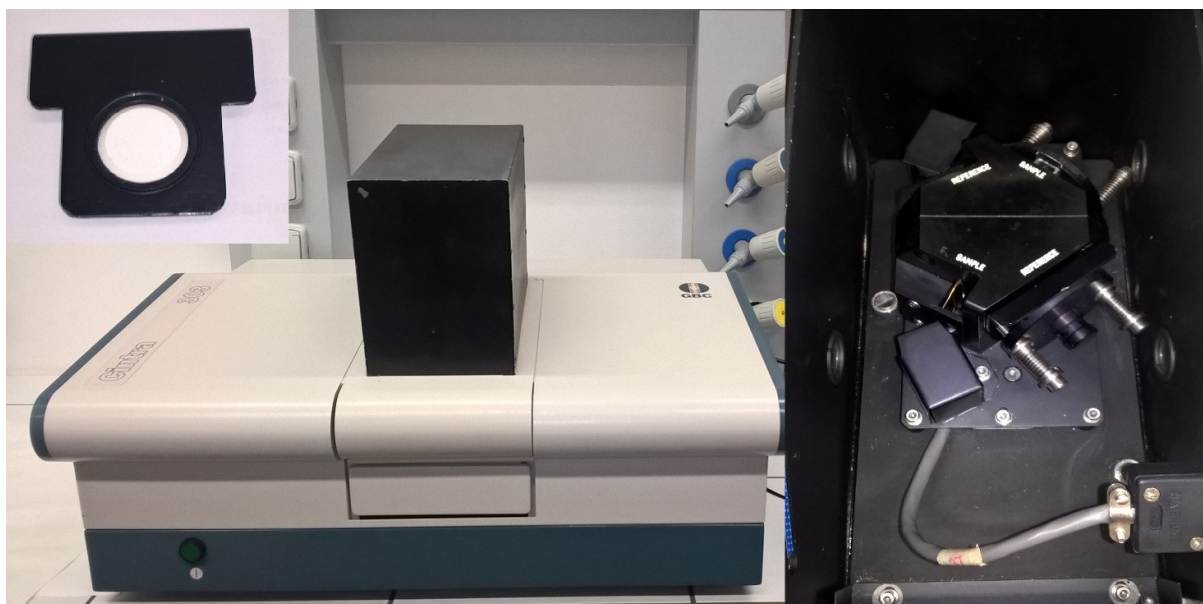


Obr. 5 – Přístroj Nicolet DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, USA)

3.2.3. DR UV/VIS spektroskopie

Charakterizace DR UV/VIS spekter proběhla na přístroji GBC Cintra 303 (GBC Scientific Equipment, Austrálie) (Obr. 6) vybaveným integrační koulí. Vzorky byly měřeny proti standardu, kterým byl spectralon jako absolutně reflexní materiál. Rychlost skenování byla nastavena na 100 nm/min, skenovací krok byl 1 nm, šířka štěrbinu monochromátoru byla 2 nm. Reflektance byla měřena v rozsahu vlnových délek v intervalu 100 – 900 nm. Zdrojem záření byla deuteriová a xenonová lampa.

Práškový vzorek byl vložen do čisté kyvety z křemenného skla s optickou dráhou 0,5 cm. Kyveta byla předem vysušena v sušárně, aby nedošlo k navlhnutí vzorku. Změřená závislost reflektance vzorků na vlnové délce byla dále zpracována v programu Origin 2016.



Obr. 6 – Spektrometr GBC Cintra 303 (GBC Scientific Equipment, Austrálie)

3.2.4. Rentgenová fluorescenční analýza – XRF

Rentgenová fluorescenční analýza byla měřena na vlnově disperzním rentgen-fluorescenčním spektrometru (Spektroskop MAKC-GV, Spectron NPO Ltd., Rusko) s vrchním vakuem (Obr. 7). Spektrometr je vybaven rentgenovou trubicí Pd a má pět difrakčních krystalů v Johanssonově uspořádání a uzavřený plynový proporcionální detektor vyplněný Xe. Analytická čára $\text{La } L\alpha$ (2666 nm) byla měřena pevnou dvoubodovou korekcí pozadí (2640 a 2690 nm). Doba integrace pro analytickou čáru byla 30 s a 15 s pro pozadí. RTG trubice byla nastavena na napětí 40 kV a proud 0,5 mA. Dané La-TiO₂ materiály byly měřeny za účelem kalibrace, která byla využita pro stanovení obsahu lanthanu v lanthanem dopovaných materiálech, na které je zaměřen dlouhodobý výzkum na Katedře fyzikální chemie.^[37]



Obr. 7 – Spektrometr Spektroskop MAKC-GV, Spectron NPO Ltd., Rusko

4. Výsledky a diskuze

V rámci této práce byly připraveny La-TiO₂ fotokatalyzátory pomocí impregnační metody přípravy za účelem vylepšení strukturních, elektronových a optických vlastností daných materiálů, a tím případného zvýšení fotokatalytických schopností oxidu titaničitého. K odhalení změn zmíněných vlastností vlivem přidavku lanthanu, které hrají důležitou roli ve fotokatalytickém chování příslušných materiálů, byly La-TiO₂ fotokatalyzátory charakterizovány následujícími technikami.

4.1. Rentgenová difrakční analýza – XRD

Rentgenová difrakční analýza byla zaměřena na určení struktury, mřížkových parametrů a velikosti krystalitů a obsahu jednotlivých fází TiO₂ ve fotokatalyzátorech La-TiO₂.

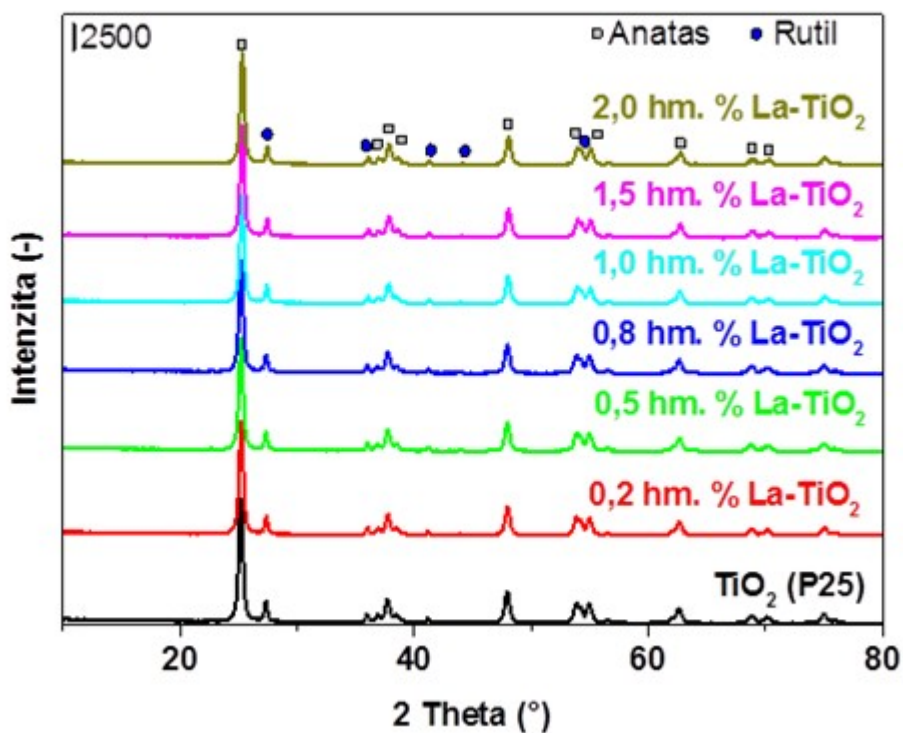
Difraktogramy La-TiO₂ (0,2 hm.% - 2,0 hm%) a čistého TiO₂ (P25) jsou viditelné na obrázku 8. Z těchto difraktogramů je patrné, že příslušné TiO₂ fotokatalyzátory obsahují dvě modifikace oxidu titaničitého, a to Anatas a Rutil. Třetí modifikací oxidu titaničitého je Brookit, který z difraktogramů není patrný. Anatasová modifikace oxidu titaničitého byla detekována na základě difrakčních linií při $2\theta \approx 25,3^\circ; 37,1^\circ; 37,8^\circ; 38,6^\circ; 48,2^\circ; 53,9^\circ; 55,1^\circ; 62,8^\circ; 68,9^\circ; 70,3^\circ$ (PDF-2, 00-064-0863), které jsou charakteristické pro odrazy s rovinami (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (118), (116), (220) (Obr. 8).^[38]

Rutilová modifikace oxidu titaničitého byla detekována na základě difrakčních linií při $2\theta \approx 27,5^\circ; 36,1^\circ; 41,2^\circ; 54,3^\circ$ (PDF-2, 01-089-0552), ty korespondují s odrazy rovin (110), (101), (111), (211) (Obr. 8).^[39] V daných materiálech by se mohl vzhledem k dopování TiO₂ lanthanem vyskytovat i oxid lanthanitý, který ovšem není na difraktogramech patrný, z čehož lze usuzovat, že oxid lanthanitý se zde může nacházet v amorfní fázi, kterou nelze příslušnou metodou detekovat, anebo může být daná modifikace pod mezí detekce daného přístroje.

S přidáním lanthanu do TiO₂ ve vzorcích fotokatalyzátoru La-TiO₂ nedochází ke změnám mřížkových parametrů (Tabulka 4). Konstantní hodnoty mřížkových parametrů u čistého TiO₂ a u La-TiO₂ materiálů mohou být neměnné z důvodů velikostí iontových

poloměrů La^{3+} a Ti^{4+} . La^{3+} částice má mnohem větší iontový poloměr ($1,15 \text{ \AA}$)^[40], než-li Ti^{4+} částice ($0,68 \text{ \AA}$)^[40], La^{3+} ionty v tomto případě nejsou zabudované do struktury TiO_2 a neovlivňují tak jeho krystalickou mřížku.

V tabulce 4 jsou rovněž uvedeny velikosti krystalitu a hmotnostní obsah převažující TiO_2 fáze. Velikosti krystalitu se pohybují v rozmezí od 207 do 234 \AA , a to nezávisle na obsahu lanthanu ve vzorcích La-TiO_2 . Obsah fází byl stanoven pomocí metody referenčních intenzitních poměrů (RIR), převažující složkou je anatasová fáze, která tvoří konstantní část, a to 85,2 – 85,8 %.



Obr. 8 – Difraktogramy vzorků La-TiO_2 (0,2 hm.% - 2,0 hm.%) a čistého TiO_2 (P25)

Tabulka 4 – Velikost krystalitu, mřížkové parametry a zastoupení anatasové fáze ve vzorcích fotokatalyzátoru La-TiO₂ (0,2 hm.% - 2,0 hm.%)

Vzorek	D (Å)	Mřížkové parametry			Zastoupení anatasové fáze (%)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
TiO ₂ (P25)	207	3,80	3,80	9,53	85,2
0,2 hm. % La-TiO ₂	208	3,79	3,79	9,52	85,6
0,5 hm. % La-TiO ₂	234	3,79	3,79	9,52	85,7
0,8 hm. % La-TiO ₂	214	3,79	3,79	9,52	85,6
1,0 hm. % La-TiO ₂	234	3,79	3,79	9,51	85,8
1,5 hm. % La-TiO ₂	209	3,79	3,79	9,50	85,4
2,0 hm. % La-TiO ₂	229	3,79	3,79	9,50	85,6

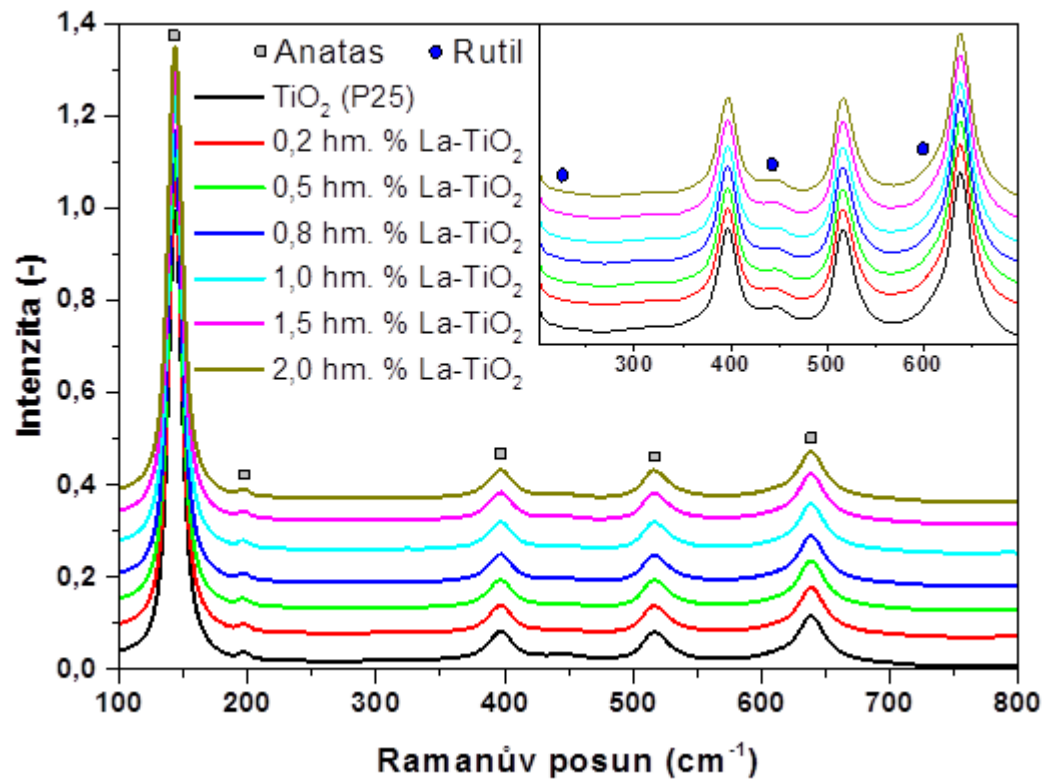
4.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla použita ke zjištění struktury vzorků La-TiO₂ a odhalení případného modrého posunu, který odpovídá posunu k vyšším vlnočtům, nebo červeného posunu, který odpovídá posunu k nižším vlnočtům.

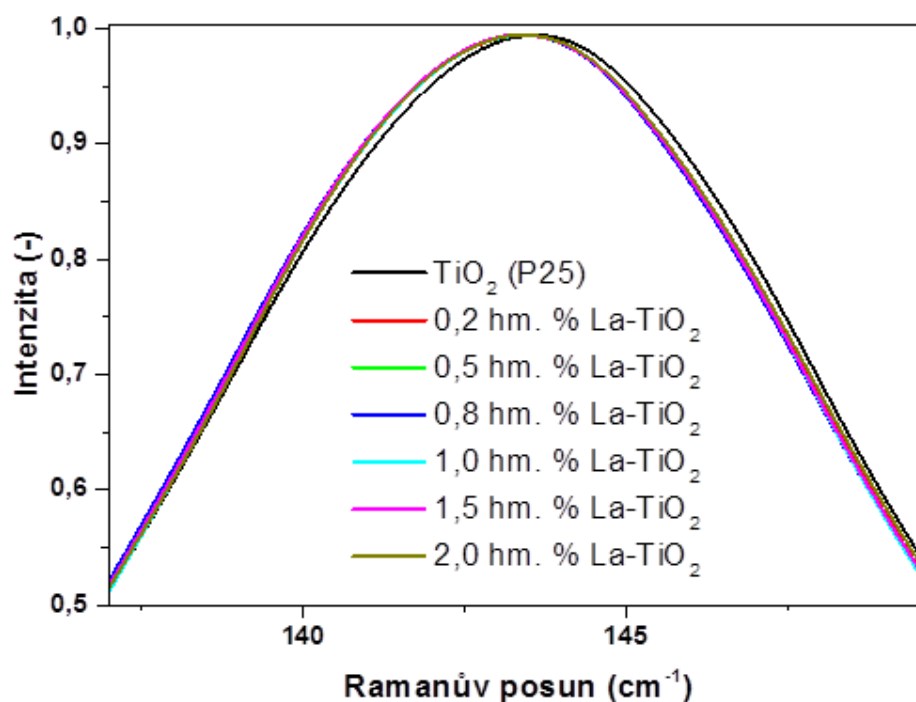
Z Ramanových spekter čistého TiO₂ a La-TiO₂ materiálu (Obr. 9) je znatelná přítomnosti anatasové a rutilové struktury, což koresponduje s výsledky z rentgenové difrakční analýzy. Z daných spekter jsou viditelná charakteristická maxima pásů při 147, 198, 398, 515 a 640 cm⁻¹, které dokazují přítomnost anatasové fáze^[41], a pásy s maximem při 235, 448 a 612 cm⁻¹, jež odpovídají rutilové modifikaci oxidu titaničitého (Obr. 9).^[41]

Na obrázku 10 je přiblížen nejintenzivnější pás příslušející anatasové fázi, a to pás s maximem při 147 cm⁻¹. Z daného přiblížení je u vzorku La-TiO₂ oproti čistému TiO₂ patrný mírný červený posun k nižším vlnočtům, a to nezávisle na obsahu lanthanu ve vzorcích. Tento posun je zapříčiněn změnou ve vibraci Ti-O vazby, jež je způsobena kyslíkovými

vakancemi.^[42] Modrý posun, který souvisí se změnou velikosti částic ^[43] se v daných materiálech nevyskytuje, což lze očekávat i na základě zjištění obdobných velikostí krystalitu z rentgenové difrakční analýzy.



Obr. 9 – Ramanova spektra La-TiO₂ fotokatalyzátoru a čistého TiO₂



Obr. 10 – Přiblížení pásu s maximem při 147 cm⁻¹ odpovídající anatasové fázi

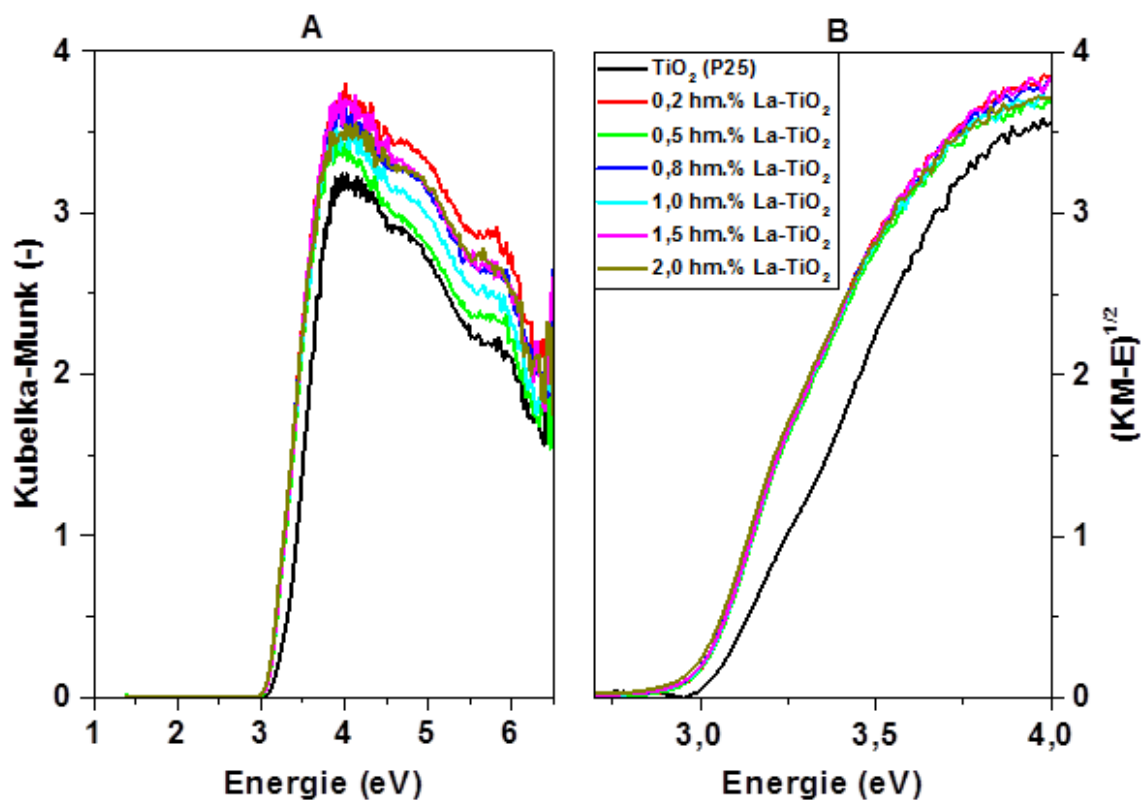
4.3. DR UV/VIS spektroskopie

DR UV/VIS spektra La-TiO₂ materiálu a čistého TiO₂ (Obr. 11) byla měřena zejména za účelem zjištění šíře energie zakázaného pásu jednotlivých vzorků.

Z obrázku 11A, který ukazuje závislost reflektance na vlnové délce, jsou v rozmezí energií 3,5 – 6 eV viditelné charakteristické pásy odpovídající oktaedrické a tetraedrické koordinaci TiO₂.^[44] Daná spektra byla následně přepočítána dle Taucze (Kapitola 2.3) pro polovodič s nepřímým elektronovým přechodem a vynesena oproti energii záření (Obr. 11B). Z této závislosti byla graficky odečtena šíře energie zakázaného pásu pomocí extrapolace lineární části spektra vzorků (Tabulka 5).

Z tabulky 5 vyplývá, že hodnota šíře energie zakázaného pásu se s přidávkou La do oxidu titaničitého prokazatelně snižuje, a to z hodnoty 3,1 eV na hodnotu 2,9 eV. Šíře energie zakázaného pásu však nezávisí s množstvím La ve vzorku fotokatalyzátoru, jelikož zůstává pro všechny vzorky La-TiO₂ konstantní. Přídavek lanthanu tedy snižuje šíři energie

zakázaného pásu, ovšem při nízké koncentraci La dojde pouze k obsazení defektů v mřížce TiO_2 , protože ionty La^{3+} mají větší poloměr ($1,15 \text{ \AA}$)^[40], než ionty Ti^{4+} ($0,68 \text{ \AA}$)^[40], a proto nemohou vstoupit do struktury TiO_2 . Skutečnost, že La^{3+} ionty nemohou vstoupit do mřížky TiO_2 má za následek, že dopování La nemění hodnotu šířky energie zakázaného pásu.



Obr. 11 – Závislost Kubelka-Munk na energii - A a závislost $(\text{KM-E})^{1/2}$ na energii – B

Tabulka 5 – Odečtená šíře energie zakázaného pásu u La-TiO₂ a čistého TiO₂ materiálu

Vzorek	Šíře energie zakázaného pásu pro nepřímý povolený elektronový přechod (eV)
TiO ₂ (P25)	3,1
0,2 hm. % La/TiO ₂	2,9
0,5 hm. % La/TiO ₂	2,9
0,8 hm. % La/TiO ₂	2,9
1,0 hm. % La/TiO ₂	2,9
1,5 hm. % La/TiO ₂	2,9
2,0 hm. % La/TiO ₂	2,9

4.4. Zhodnocení vlastností připravených La-TiO₂ fotokatalyzátorů

Lanthanem dopované TiO₂ fotokatalyzátory obsahují anatasovou i rutilovou fázi. Dopování La nevedlo ke změně strukturních vlastností La-TiO₂ fotokatalyzátorů, a to zejména z toho důvodu, že průměr La³⁺ iontů je vyšší než Ti⁴⁺ iontů ve struktuře TiO₂. Z čehož plyne, že La³⁺ ionty nemohou vstoupit do struktury TiO₂, na což poukazují neměnné mřížkové parametry oxidu titaničitého. Avšak z tohoto důvodu se lze domnívat, že La zaplní pouze deformace a nerovnosti v mřížce TiO₂, čímž má vliv na změnu optických vlastností materiálů, jelikož přídavek La snižuje šíři energie zakázaného pásu oproti čistému oxidu titaničitému, ale množství lanthanu nemá již další vliv na šíři energie zakázaného pásu. Změna šíře energie zakázaného pásu může být často přisuzována i změně obsahu jednotlivých fází oxidu titaničitého (anatas, rutil, brookit) nebo změně velikosti krystalitu, ovšem v tomto případě se obsah jednotlivých fází i velikost krystalitu se zvyšujícím se množstvím La nemění a zůstává přibližně konstantní, tudíž lze tuto změnu přičíst pouze přítomnosti lanthanu.

Lanthan spolu s dalšími kovy vzácných zemin (Nd, Ce)^[7] se využívá rovněž kvůli

změně elektronových vlastností daných materiálů, kterými je množství kyslíkových defektů a zpomalení rychlosti rekombinace elektronů a děr, které je u fotokatalyzátorů žádoucí. V daných La-TiO₂ materiálech byl na základě Ramanovy spektroskopie odhalen vliv lanthanu na množství kyslíkových defektů, ovšem závislý pouze na přítomnosti lanthanu ve vzorku, nikoliv na jeho obsahu.

Pro detailnější popis vlivu dopování La na tyto klíčové vlastnosti La-TiO₂ fotokatalyzátorů by bylo přínosné se dále zaměřit na stanovení povrchové koncentrace La v La-TiO₂ fotokatalyzátorech a množství kyslíkových defektů (XPS nebo EDX-SEM) a rovněž na rychlost rekombinace páru elektron-díra (fotoluminiscence nebo fotoproudá spektroskopie). Doplnění získaných informací v rámci bakalářské práce těmito technikami, které odhalující další vlastnosti důležité pro fotokatalytické chování, by spolu s výsledky z fotokalytické reakce mohlo vést ke komplexnímu porozumění dané problematice.

5. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala významem a problematikou fotokatalytického rozkladu amoniaku, kde byly zhodnoceny zejména modifikované fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého. V souvislosti s tím byly připraveny vlastní fotokatalyzátory na bázi TiO_2 dopované lanthanem s využitím komerčního TiO_2 (P25).

První část byla zaměřena na literární rešerši týkající se zejména principu fotokatalýzy, popisu a použitím nejčastěji využívaného fotokatalyzátoru, jímž je oxid titaničitý. V souvislosti s oxidem titaničitým bylo řešeno zejména modifikování daného materiálu pomocí lanthanu, které může vést ke zlepšení fotokatalytických vlastností. Dále byly studovány a porovnány vybrané přípravy modifikovaných TiO_2 materiálů, podmínky reakce a aktivita těchto fotokatalyzátorů při fotokatalytickém rozkladu amoniaku. V poslední části rešerše byly popsány základní principy a využití metod použitých k charakterizaci fotokatalyzátorů v rámci experimentální části, a to rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, difuzně reflexní spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti a rentgen-fluorescenční analýza.

V rámci experimentální části byly pomocí impregnační metody připraveny fotokatalyzátory La- TiO_2 (0,2 – 2,0 hm%) a pomocí charakterizačních technik byl stanoven vliv přítomnosti lanthanu na strukturní, elektronové a optické vlastnosti katalyzátoru. Využitím rentgenové difrakční analýzy bylo na základě stanovení obdobných velikostí krystalitu fotokatalyzátorů (207 - 234 Å), mřížkových parametrů a konstantního zastoupení dominantní anatasové fáze TiO_2 (85,2 - 85,8 hm.%) odhaleno, že lanthan nebyl zabudován do mřížky oxidu titaničitého a jeho přítomnost nemá vliv na strukturní vlastnosti TiO_2 . Avšak Ramanova spektroskopie poukázala na změnu elektronových vlastností, a to na tzv. červený posun vlivem přítomnosti lanthanu ve fotokatalyzátoru, který souvisí s množstvím kyslíkových vakancí, které jsou přínosné pro fotokatalytickou aktivitu. Spolu s tím byla na základě DR UV/VIS spektroskopie odhalena změna v optických vlastnostech fotokatalyzátoru, kdy přidávkem lanthanu klesla šíře energie zakázaného pásu z hodnoty 3,1 eV na 2,9 eV, což je žádoucí z hlediska využitelnosti daných materiálů ve fotokatalytické reakci ve viditelné oblasti spektra. Změna elektronových a optických vlastností odrážela přidávek lanthanu ve fotokatalyzátoru, avšak nikoli jeho obsah.

Modifikací TiO₂ pomocí lanthanu tak byla odhalena změna v elektronových a optických vlastnostech La-TiO₂ materiálu, které jsou jedny z klíčových vlastností fotokatalyzátorů. Nad rámec této bakalářské práce by v budoucnu bylo zajímavé a žádoucí získané vlastnosti doplnit i dalšími, které jsou důležité pro fotokatalytické chování (např. povrchovou koncentraci lanthanu či rychlost rekombinace elektronů a děr) spolu s aktivitou v příslušné fotokatalytické reakci, a tím získat informace vedoucí k celkovému porozumění této obsáhlé problematiky.

6. Použitá literatura

- [1] YASMINA, Mokhbi, a kol. Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. *Energy Procedia*, 2014, 50: 559-566.
- [2] KLIKORKA J. a kol.: Obecná a anorganická chemie, SNTL Praha, 1985.
- [3] NIKKANEN, Juha-Pekka. Synthesis of TiO₂ by Various Methods. Tampere University of Technology. Publication, 2016, 1431.
- [4] DAMBOURNET, Damien; BELHAROUAK, Ilias; AMINE, Khalil. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties. *Chemistry of materials*, 2009, 22.3: 1173-1179.
- [5] Lanthan, chemický prvek La, popis a vlastnosti. Periodická soustava prvků [online]. Copyright © 2009 [cit. 23.06.2018]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/57.html>
- [6] ZHANG, Xiaotong, a kol. Characterization and activity of visible light-driven TiO₂ photocatalysts co-doped with nitrogen and lanthanum. *Transition Metal Chemistry*, 2011, 36.2: 217-222.
- [7] XU, An-Wu; GAO, Yuan; LIU, Han-Qin. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 2002, 207.2: 151-157.
- [8] WANG, Q.; XU, S.; SHEN, F., Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts co-doped with iron (III) and lanthanum for the degradation of organic pollutants. *Applied Surface Science*, 2011, 257.17: 7671-7677.
- [9] DAI, K., a kol. Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension. *Environmental science & technology*, 2009, 43.5: 1540-1545.
- [10] ARMAKOVIC, S. J., a kol. Efficiency of La-doped TiO₂ calcined at different temperatures in photocatalytic degradation of β-blockers. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017.
- [11] KOČÍ, K., a kol. Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 1-8.
- [12] Sol-gel metody | Blog a web o chemii, elektronice a programování. *Blog a web o chemii*,

elektronice a programování [online]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/sol-gel-metody/>

[13] SHARMA, A.; KARN, R. K.; PANDIYAN, S. K. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by sol-gel method and their characterization. *J Basic and Appl Eng Res*, 2014, 1: 1-5.

[14] RAO, B. G.; MUKHERJEE, D.; REDDY, B. M. Novel approaches for preparation of nanoparticles. In: *Nanostructures for Novel Therapy*. 2017. p. 1-36.

[15] MATĚJOVÁ, L., a kol. TiO₂ and nitrogen doped TiO₂ prepared by different methods; on the (micro) structure and photocatalytic activity in CO₂ REDUCTION AND N₂O decomposition. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18.1: 688-698.

[16] ČAPEK L., *Heterogenní katalýza*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015, CZ.1.07/2.2.00/28.0269

[17] MALHAUTIER, L., a kol. Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture. *Chemosphere*, 2003, 50.1: 145-153.

[18] YANG, M.; UESUGI, K.; MYOGA, H., Ammonia removal in bubble column by ozonation in the presence of bromide. *Water Research*, 1999, 33.8: 1911-1917.

[19] JORGENSEN, T. C.; WEATHERLEY, L. R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Research*, 2003, 37.8: 1723-1728.

[20] SHAVISI, Y., a kol. Application of TiO₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20.1: 278-283.

[21] ŠIHOR, Marcel, a kol. Photocatalytic Hydrogen Formation from Ammonia in an Aqueous Solution Over Pt-Enriched TiO₂-ZrO₂ Photocatalyst. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2015, 15.9: 6833-6839.

[22] RELI, Martin, a kol. Novel cerium doped titania catalysts for photocatalytic decomposition of ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 178: 108-116.

[23] OBATA, Kazutaka, a kol. Photocatalytic decomposition of NH₃ over TiO₂ catalysts doped with Fe. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 160: 200-203.

[24] ŠULCOVÁ P., BENEŠ L., *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vol. 1. 2002, Pardubice: Univerzita Pardubice. 262.

[25] NĚMCOVÁ, I.; ČERMÁKOVÁ, L.; RYCHLOVSKÝ, P. *Spektrometrické analytické*

metody I. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 166 s. ISBN 80-246-0776-X.

[26] THEIVASANTHI, T.; ALAGAR, M., Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles XRD Analyses: An Insight. arXiv preprint arXiv:1307.1091, 2013.

[27] Ramanova spektroskopie – Enpedie. [online]. Dostupné z: http://enpedie.cz/wiki/Ramanova_spektroskopie

[28] KLOUDA, P., Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2, 2003.

[29] ROLEČKOVÁ, A., *Ramanova a povrchem zesílená Ramanova spektroskopie při excitaci 532 nm měřena na dvou odlišných sestavách*. Olomouc 2013. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální chemie. 2013

[30] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis, 6th edition. Thomson Brooks, 2007, 895-899. ISBN 13:978-0-495-01201-7

[31] SPECTRONIC, Thermo. Basic UV-Vis theory, concepts and applications. Thermo Spectronic, 2012, 1-28.

[32] MICHALČÁKOVÁ, I., *Spektroskopické metody charakterizace materiálů (UV/VIS, FTIR)*. Zlín 2008. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. 2013

[33] Home - Reflektanční techniky [online]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/IR/Difref.html>

[34] DOLGONOS, A.; MASON, T. O.; POEPELMEIER, Kenneth R. Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. Journal of solid state chemistry, 2016, 240: 43-48.

[35] YOONG, L. S.; CHONG, Fai Kait; DUTTA, Binay K. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Energy*, 2009, 34.10: 1652-1661.

[36] VINKLEROVÁ, Š, Porovnání způsobu přípravy oxidických vzorků tavením pro analýzu metodou rentgenové fluorescenční analýzy. Chemické listy, 2009. 103: p. 740-743.

[37] KOČÍ, K., a kol. Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 1-8.

[38] UMAR, K., a kol. Mo, Mn and La doped TiO₂: synthesis, characterization and

photocatalytic activity for the decolourization of three different chromophoric dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 578: 431-438.

[39] REYES-CORONADO, D. a kol. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 2008, 19.14: 145605.

[40] XU, An-Wu; GAO, Y.; LIU, Han-Qin. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 2002, 207.2: 151-157.

[41] BALACHANDRAN, U. G. E. N.; EROR, N. G. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, 42.3: 276-282.

[42] DAI, L., a kol. Growth and optical characterization of Ga₂O₃ nanobelts and nanosheets. *Journal of applied physics*, 2002, 92.2: 1062-1064.

[43] KELLY, S.; POLLAK, F. H.; TOMKIEWICZ, M.. Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO₂ aerogels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101.14: 2730-2734.

[44] BUDHI, S., a kol. Investigation of Room Temperature Synthesis of Titanium Dioxide Nanoclusters Dispersed on Cubic MCM-48 Mesoporous Materials. *Catalysts*, 2015, 5.3: 1603-1621.