

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Studijní program: Chemie
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Bakalářská práce

Lenka Volfová

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC FOTOKATALYTICKY AKTIVNÍHO TiO₂

Ústav anorganické chemie AV ČR



Vedoucí bakalářské práce:
RNDr. Daniel Nižňanský, Dr.

Konzultant:
Ing. Jan Šubrt, CSc.

Praha, 2015

Prohlášení:

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

V Praze, 5. 5. 2015

Poděkování:

Ráda bych tímto poděkovala konzultantovi této bakalářské práce, Ing. Janu Šubrtovi, CSc. a vedoucímu práce RNDr. Danielovi Nižňanskému, Dr. za odborné vedení a odborné rady při psaní. Dále mé poděkování patří kolektivu zaměstnanců ÚACH AV ČR v Řeži.

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá přípravou nanočástic fotokatalyticky aktivního TiO_2 , jejich charakterizací a studiem jejich fotokatalytických vlastností. Hydrolyzou vodných roztoků TiOSO_4 byl připraven koloidní roztok, který byl lyofilizován a výsledný produkt byl žhán při teplotách 500 °C, 650 °C, 800 °C a 950 °C. Mikrostruktura, morfologie a další vlastnosti výsledných produktů byly analyzovány pomocí několika fyzikálních a chemických metod: RTG, EPR, SEM, HRTEM a BET. Dále byly provedeny analýzy IČ, UV/VIS a DTA. Fotokatalytická aktivita byla zjištěna měřením kinetiky rozkladu 4-chlorfenolu a methylenové modři ve vodném roztoku pod UV světlem. Měření fotokatalytické aktivity vzorků bylo srovnáno se standardem Degussa P25. Bylo zjištěno, že účinnost vzorků byla vyšší než standard.

Klíčová slova:

hydrolyza, oxid titaničitý, mikrostruktura, fotokatalytická aktivita, fotokatalytická degradace

ABSTRACT

The present work concerns the preparation of photocatalytically active TiO₂ nanoparticles, their characterization and study of their photocatalytic properties. The colloidal solution was obtained by hydrolysis of aqueous solutions of TiOSO₄. The samples were lyophilized and the product was annealed at 500 °C, 650 °C, 800 °C and 950 °C. The microstructure, morphology and other characteristics of the products were analysed by several physical and chemical methods: X-ray, EPR, SEM, HRTEM and BET. The measurements of IR, UV/VIS and DTA spectra have also been carried out. Photocatalytic activities were investigated by measurement of kinetics of degradation of 4-chlorophenol or methylene blue aqueous solutions under UV light. Measurement of photocatalytic activity of the samples was compared with the standard Degussa P25. It was found that the efficiency of the samples was higher than the standard.

Keywords:

hydrolysis, titania nanoparticles, microstructure, photocatalytic activity, photocatalytic degradation

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	8
1. ÚVOD	10
2. TEORETICKÝ PŘEHLED	12
2.1 Polovodivé vlastnosti	12
2.2 Nanomateriál	13
2.3 Fotokatalýza.....	13
2.4 Oxid titaničitý	14
2.4.1 Modifikace oxidu titaničitého	15
2.4.2 Příprava oxidu titaničitého hydrolytickými reakcemi	16
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
3.1 Metody přípravy látek	17
3.1.1 Metoda přípravy vzorků	17
3.1.2 Příprava TiO ₂ s různým poměrem fází anatas-rutil.....	18
3.2 Metody použité pro charakterizaci vzorků	18
3.2.1 Prášková rentgenová difraktoetrie	18
3.2.2 Elektronová mikroskopie	20
3.2.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie	20
3.2.2.2 Vysoko rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie.....	21
3.2.3 Infračervená spektroskopie	21
3.2.4 Ramanova spektroskopie	22
3.2.5 UV-VIS spektroskopie.....	22
3.2.6 Termogravimetrická analýza a diferenční termická analýza.....	22
3.2.7 Měření specifického měrného povrchu.....	23
3.2.8 Kinetika fotochemických reakcí	23
3.2.9 Elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie	24
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	25
4.1 Prášková rentgenová difraktoetrie	25

4.2	Elektronová mikroskopie.....	28
4.2.1	Skenovací elektronová mikroskopie.....	28
4.2.2	Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením.....	34
4.3	Infračervená spektroskopie	38
4.4	Ramanova spektroskopie.....	40
4.5	UV-VIS spektroskopie	41
4.6	Diferenciální termická analýza	42
4.7	Měření specifického měrného povrchu.....	44
4.8	Kinetika fotochemických reakcí.....	44
4.8.1	Degradace methylenové modři	45
4.8.2	Degradace 4-chlorfenolu	46
4.9	Elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie	48
5.	ZÁVĚR.....	51
6.	LITERATURA	53
7.	PŘÍLOHY	59
A.	Publikace I	59
B.	Publikace II.....	59

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

RTG	Prášková rentgenová difraktometrie
EPR	Elektronová paramagnetická spektroskopie
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
HRTEM	Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie
BET	Měření specifického měrného povrchu
IČ	Infračervená spektroskopie
UV-VIS	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
DTA	Diferenciální termická analýza
HPLC	Vysokoučinná kapalinová chromatografie
UV	ultrafialová oblast světla
VIS	viditelná oblast světla
NIR	blízká infračervená oblast
MB	methylenová modř
4-CP	4-chlorfenol
DMPO	5,5-dimetyl-1-pyrolín
P25	Degussa P25 – standardní vzorek
TIG	označení vzorku
LYO	lyofilizovaný vzorek
pH	vodíkový exponent
°C	stupně Celsia, jednotka teploty
K	Kelvin, jednotka teploty
E	energie
E_C	energie vodivostního pásu
E_V	energie valenčního pásu
eV	elektronvolt = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J, jednotka energie
M	metr, jednotka délky
m^2	metr čtvereční, jednotka plochy
Λ	vlnová délka
a, b, c	parametry krystalové mřížky

Å	Angström, jednotka vzdálenosti
a_N, a_H^β, g	spinové parametry
G	gram, jednotka hmotnosti
L	litr, jednotka objemu
Torr	Torr = 133,32 Pa, jednotka tlaku
Bar	Bar = 10^5 Pa, jednotka tlaku
Min	minuta, jednotka času
S	sekunda, jednotka času
θ	difrakční úhel
°	stupně
W	Watt, jednotka výkonu
A	ampér, jednotka proudu
V	volt, jednotka napětí
T	Tesla, jednotka magnetické indukce
cm^{-1}	reciproký centimetr, jednotka vlnové délky
Mol	mol, jednotka látkového množství
M	hmotnost
Z	elektronový náboj

1. ÚVOD

Tato práce má za úkol popsat přípravu a charakterizaci nanočástic fotokatalyticky aktivního oxidu titaničitého TiO_2 , který je důležitý pro aplikace v životním prostředí a stavební chemii. V těchto aplikacích slouží k čištění vody a vzduchu, také jako součást fasádních barev.

Oxid titaničitý TiO_2 je chemická sloučenina kyslíku a titanu. V přírodě se vyskytuje ve čtyřech alotropických modifikacích, a to rutil, anatas, brookit a $\text{TiO}_2(\text{B})$. Čistý oxid titaničitý se v přírodě nevyskytuje. Většinou bývá kontaminován ionty jiných kovů, například železa. Přírodní minerály oxidu titaničitého jsou průmyslově těženy jako zdroj titanu. Uměle připravený oxid titaničitý označovaný jako titanová běloba má široké použití.

Polovodičové fotokatalyzátory hrají velmi důležitou úlohu při čištění vzduchu a v čistírnách odpadních vod. Zlepšení účinků fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého TiO_2 je nezbytné k využití fotokatalýzy v průmyslových aplikacích. Vývoj modifikovaných typů oxidu titaničitého TiO_2 vede ke zlepšení nejenom fotoaktivity, ale také ke zdokonalení vlastností důležitých pro technologické aplikace [1-6].

Bylo prokázáno, že poměr $\text{Ti}:\text{O}$ (peroxy) není běžně 1:1, a to i u čerstvě připravených komplexů. V pevném stavu je obvykle 1:0,65 a to je maximální hodnota ve žlutém koloidním roztoku peroxidu titaničitého [7-8]. Polymerizace zmíněného komplexu při vyšších koncentracích Ti^{4+} a vyšší hodnotě pH ve vodném prostředí může vést k tvorbě stabilních žlutých solí. Bylo pozorováno, že stárnutím roztoku roste hodnota pH, jeho barva se mění z oranžové do žluté a poté s odstupem času dochází k tvorbě transparentního gelu. Takovýto žlutý koloid byl použit například pro přípravu oxidu titaničitého TiO_2 vrstvy v různých substrátech [9], jakož i soli s jednotně uniformovaným tvarem anatasových nanočástic [10-13].

Lyofilizace je metoda schopná odstranit vodní složku pomocí sublimace při nízké teplotě. V člancích [14-15] byla studována reakce peroxidu se suspenzí důkladně vymytých sraženin získaných neutralizací vodného roztoku síranu titanylu s vodným roztokem amoniaku. Tato reakce vede ke vzniku průhledného žlutého roztoku. Tímto způsobem se připraví koloidní roztok, který je dvoufázový a obsahuje mimo vodní fázi také kyselinu hydrogenperoxo-polytitanititě [14]. V pracích [14-15] bylo pozorováno,

že lyofilizace koloidního roztoku poskytuje pěnové materiály skládající se z tenké vrstvy peroxy komplexu kyseliny polytitanické obsahující malý, ale nezanedbatelný podíl chemicky vázaného amoniaku. Tato pěna žíhaná při teplotě nad 200 °C ztrácí vodu a amoniak, přebytek kyslíku způsobuje napěnění vznikajícího amorfního oxidu. Při teplotách nad 280 °C amorfní materiál krystalizuje na anatas, který se transformuje na rutil při teplotách nad 850 °C. Bylo pozorováno, že žíhaný materiál je vysoce fotoaktivní, pravděpodobně v důsledku anizotropního tvaru anatasových aglomerátů a jejich dokonalé krystalinity [14-15].

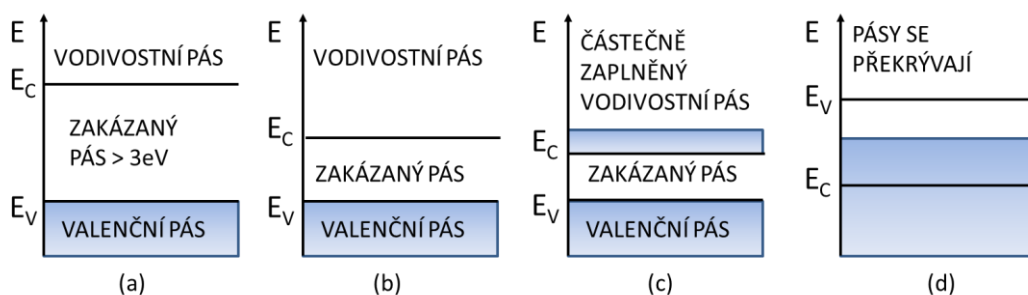
2. TEORETICKÝ PŘEHLED

Od roku 1972, kdy Futjishima a Honda [16] objevili fotokatalytické štěpení vody pomocí TiO_2 elektrody, začal přitahovat oxid titaničitý velkou pozornost. V posledních desetiletích se aplikace nanočástic TiO_2 zúžila na využití v životním prostředí, zejména na sanace fasád, čištění vody a vzduchu. TiO_2 je účinný fotokatalyzátor, jehož vlastnosti závisí na velikosti a tvaru nanočástic [6, 17-24]. Fotokatalyzátory založené na oxidu titaničitém jsou intenzivně studované materiály pro svoji vysokou účinnost fotokatalýzy, vysokou fotostabilitu, nízké náklady na přípravu a netoxicitu. Byl zkoumán vliv chemických a fyzikálních vlastností oxidu titaničitého, jako jsou krystalové fáze, velikosti částic, krystalinita a velikost povrchu na jeho fotoaktivitu [6, 18-25], nicméně výtěžky z těchto měření jsou stále nízké pro zavedení do průmyslové výroby.

Titanová pěna je považována za formu nanostrukturního TiO_2 a má velký potenciál pro průmyslové aplikace. Tento materiál se vyznačuje nízkou hustotou, vysokou porozitou, a vysokou sorpční schopností, což má za následek vysokou fotokatalytickou aktivitu [26]. Titanové pěny spojují vysokou fotokatalytickou aktivitu a sorpční schopnost pro různé organické materiály a také jsou využitelné pro čisticí procesy v oblasti životního prostředí.

2.1 Polovodivé vlastnosti

Pevné látky dělíme podle pásového modelu na základě velikosti jejich zakázaného pásu. Schéma pásového modelu pevných látek je zobrazené na Obr. 2.1. Zakázaný pás není obsazen žádným elektronem. Látka vede proud, pokud vodivostní pás obsahuje elektrony. U vodičů se valenční a vodivostní pás buď překrývá, nebo není jeden z nich plně obsazen. S klesající teplotou měrný odpor kovů klesá (vodivost roste), naopak měrný odpor (vodivost) polovodičů roste (klesá). Při nízkých teplotách blížících se 0 K některé kovy přecházejí do supravodivého stavu, zatímco polovodiče (i s příměsí) se chovají jako izolanty (valenční pás je plně obsazen).



Obr. 2.1 Pásový model: a) izolantu b) polovodiče c) monovalentního kovu d) bivalentního kovu.

Elektrická vodivost polovodiče závisí na vnějších nebo vnitřních podmínkách, se změnou těchto podmínek ji lze snadno ovlivnit. Polovodiče jsou látky, které mají měrný odpor mnohem větší než kovové vodiče, ale menší než izolanty. Obvykle mají při teplotě absolutní nuly zcela zaplněný valenční pás. Šířka zakázaného pásu se pohybuje v rozsahu 1 – 5 eV. Elektronům ve valenčním pásu je tedy možno dodat energii (světlem nebo elektrickým polem) a elektron se může dostat do vodivostního pásu a vést proud.

2.2 Nanomateriál

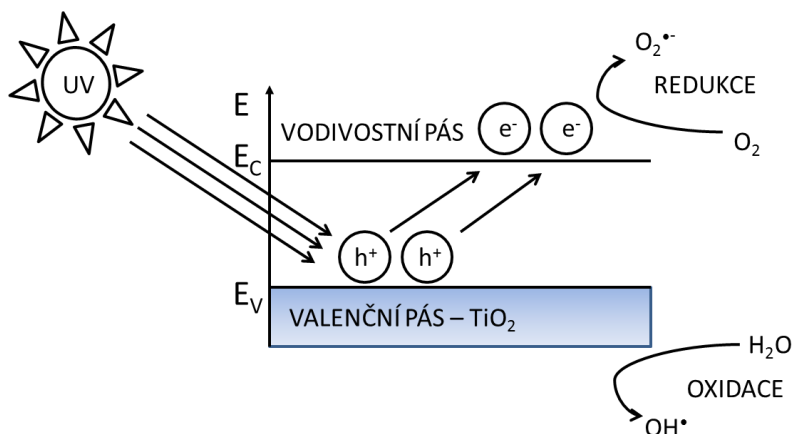
Navzdory rostoucímu používání zpracovaných nanomateriálů ve spotřebitelských výrobcích a inovačních technologických aplikacích, neexistuje v současné době široce uznávaná definice termínu “nanomateriál”, která by sloužila jako základ pro jednoznačné používání termínu „nanomateriál“.

Pro měřítko nano se používají rozměry: spodní hranice 1 nm a horní hranice 100 nm nebo vyšší v jednom rozměru. Tento rozsah velikostí zahrnuje široký okruh nanomateriálů, které se v současné době používají.

2.3 Fotokatalýza

Fotokatalýza je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti světelného záření a fotokatalyzátoru. Principiálně vychází z fotolýzy, přirozeného rozkladu některých látek působením světla, urychlené přítomností fotokatalyzátoru. Je-li materiál s fotokatalytickými vlastnostmi vystaven světelnému záření vhodné vlnové délky, aktivuje se jeho povrch a spustí se charakteristická reakce. Primárně vzniklý volný pár elektron – díra a hydroxylové radikály sekundárně vznikající kontaktem excitované

molekuly fotokatalyzátoru a vodní páry rozkládají přítomné organické a anorganické látky (Obr. 2.2). Konkrétní průmyslové aplikace principu fotokatalýzy se mohou lišit především druhem katalyzátoru. Nejčastěji je používán nanokrystalický oxid titaničitý, který je aktivován ultrafialovým zářením.



Obr. 2.2 Světlem indukované procesy na povrchu fotokatalyzátoru.

Fotokatalytická oxidace organických sloučenin ve vodném roztoku, obsahující suspenzi TiO_2 , je poměrně nová metoda čištění vod. Lze říci, že fotokatalytická oxidace představuje perspektivní aplikace v čištění jak pitné, tak i odpadní vody. Pro oxid titaničitý s ohledem na šířku zakázaného pásu platí, že fotoaktivní je pouze část spektra ve viditelné a blízké UV oblasti s $\lambda < 400 \text{ nm}$. Mnoho organických látek se oxiduje tímto způsobem na CO_2 a H_2O .

2.4 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý tvoří více krystalových modifikací. V přírodě se běžně nachází rutil, anatas a brookit [27]. Čistou formu žádné z ostatních modifikací se dosud nepodařilo připravit, kromě jednoklonného $\text{TiO}_2(\text{B})$. Uměle připravený oxid titaničitý má široké použití zejména jako titanová běloba.

Pro vysvětlení fotokatalytických vlastností TiO_2 existují dvě hypotézy. První hypotéza objasňuje souvislost mezi rozdílnými krystalovými strukturami TiO_2 (anatas, rutil, brookit) a fotokatalytickým chováním těchto struktur při degradaci organických látek. Druhá hypotéza poukazuje na souvislost mezi mikrostrukturními parametry TiO_2 , jakými jsou rozměr a tvar částic, velikost a distribuce pórů, specifický povrch a fotoaktivita. Ideální fotokatalyzátor je popsán jako produkt, který má vysokou

krystalinitu, vhodnou velikost částic v rozsahu 60 – 100 nm a strukturu povrchu bez poruch v krystalové mřížce a bez výskytu amorfních domén.

Rutil

Rutil [27] nejběžněji nacházíme skoro čistý v bílých pískách, většinou je doprovázen zirkonem a dalšími prvky. V různých minerálech tvoří rutil nádherné různorodé tvary i barvy. Ze všech modifikací má rutil nejširší technické využití.

Anatas

Anatas [27] je termodynamicky nestabilní, v přírodě se vyskytuje poměrně málo oproti rutilu. Krystaly anatasu vznikající zejména druhotnou přeměnou titanových hornin, mají běžně velikost do 1 mm, výjimečně můžou dorůst i větších rozměrů.

Brookit

Brookitové krystaly se v přírodě nachází obvykle v přeměněných, většinou kontaminovaných horninách, často vytváří pseudofomy s různým vzhledem a podobou krystalů.

TiO₂(B)

TiO₂(B) byl nejdříve připraven synteticky reakcí titaničitanu draselného s kyselinou chlorovodíkovou na hydrát a jeho následnou kalcinací [28] Takto připravený materiál však nebyl čistý. Teprve v devadesátých letech minulého století byla dokázána jeho přítomnost v přírodě [29]. Čistý jednoklonný TiO₂(B) poprvé syntetizovali teprve v tomto století [30].

Ostatní krystalové formy TiO₂

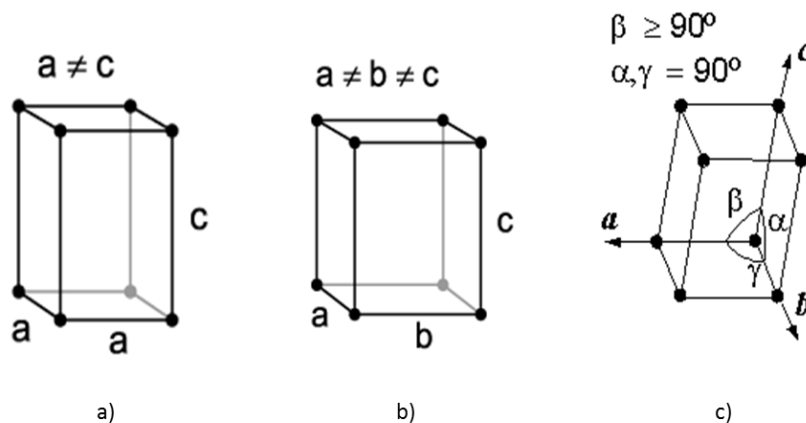
Praktické uplatnění nemá žádná z dalších forem oxidu titaničitého, které se nevyskytují v přírodě. Syntézy těchto forem jsou velice komplikované a pro přípravu vyžadují použití velmi vysokých tlaků [31]. Jediné dvě formy TiO₂, TiO₂(H) se strukturou hollanditu a TiO₂(R) se strukturou ramsdellitu, byly zatím připraveny při atmosférickém tlaku [32-33].

2.4.1 Modifikace oxidu titaničitého

Titan je poměrně dosti zastoupen v zemské kůře (0,6 %). Atomy titanu mají elektronovou konfiguraci valenční sféry 4s²3d² a mohou nabývat oxidačních stavů +IV, +III, +II, 0, -I a -II.

Anatas a rutil krystalizuje ve čtverečné (tetragonální) krystalografické soustavě, (viz. Obr. 2.3a). Charakteristické parametry krystalové mřížky pro rutil jsou $a = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$ a pro anatas $a = 3,7845 \text{ \AA}$, $c = 9,5143 \text{ \AA}$. Brookit krystalizuje v kosočtverečné

(rombické) krystalografické soustavě s parametry krystalové mřížky $a = 5,456 \text{ \AA}$, $b = 9,182 \text{ \AA}$, $c = 5,143 \text{ \AA}$ (viz. Obr. 2.3b). $\text{TiO}_2(\text{B})$ krystalizuje v jednoklonné (monoklinické) krystalografické soustavě (viz. Obr. 2.3c).



Obr. 2.3 Krystalografické struktury, ve kterých krystalizuje oxid titaničitý: a) čtverečná; b) kosočtverečná; c) jednoklonná.

2.4.2 Příprava oxidu titaničitého hydrolytickými reakcemi

Velmi nadějným způsobem pro dosažení vysoce kvalitní nanokrystalické anatasové modifikace TiO_2 je hydrolyza vodných roztoků solí Ti^{4+} s hydroxidem amonným [34]. Tímto způsobem vznikají pórovité, hydratované sraženiny TiO_2 s velkým specifickým měrným povrchem. V literatuře zatím nebyly popsány techniky založené na lyofilizaci vedoucí ke vzniku titanové pěny.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

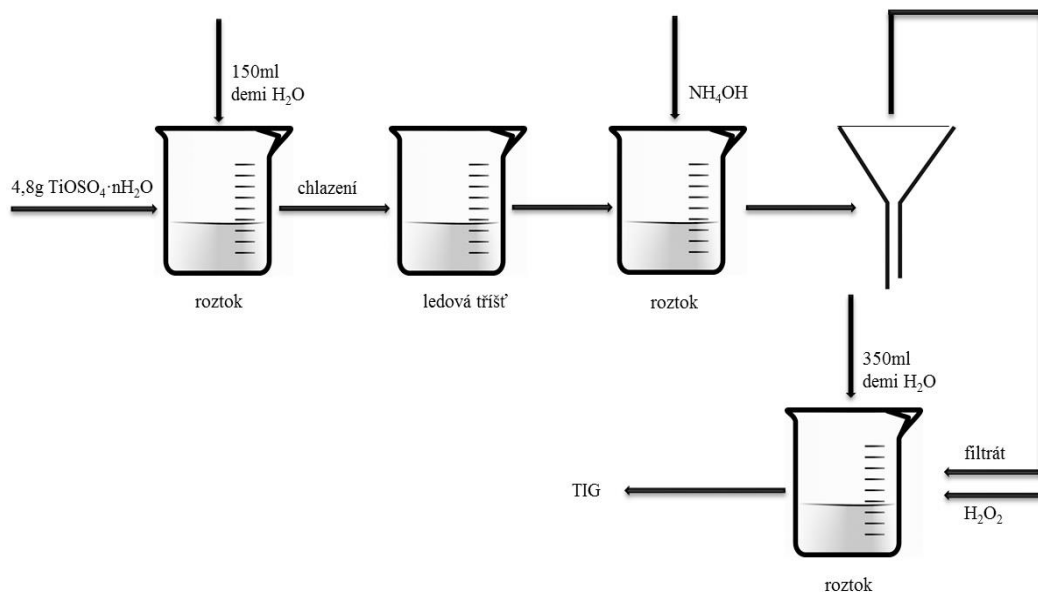
3.1 Metody přípravy látek

Experimentální postupy pro přípravu fotokatalyticky aktivního TiO_2 záleží na tom, jakých vlastností chceme dosáhnout a pro jaké aplikace bude finální produkt použit. Jinak se připravují dopované fotokatalyzátory na bázi TiO_2 , odlišný způsob přípravy je používán pro přípravu funkcionalizovaných titaničitých nanotrubiček. Vybrané postupy přípravy jsou podrobně popsány v publikacích [35-44].

Níže je podrobně popsán princip hydrolyzy síranu titanylu s vodným roztokem amoniaku a následující reakce s peroxidem vodíku za vzniku roztoku peroxo-komplexních sloučenin titanu.

3.1.1 Metoda přípravy vzorků

Navážka 4,8 g hydrátu síranu titanylu ($\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) byla převedena do 150 ml demineralizované vody a mícháním při teplotě 35 °C úplně rozpuštěna. Tento roztok byl chlazen přibližně 1,5 hodiny až do vzniku ledové tříště. Vzorek byl vysrážen přikapáváním hydroxidu amonného, do doby, než hodnota pH nedosáhla 8 při průměrné teplotě roztoku 0 °C. Dále byl vzorek 30 minut míchán z důvodu ustálení pH. Po úspěšném ustálení pH kontrolovaného pH-metrem, sraženina zrála při laboratorních podmínkách jednu hodinu. Po vyzrání byla vzniklá sraženina přefiltrována. Takto vzniklý filtrační produkt byl smíchán s 400 ml demineralizované vody a poté znovu filtrován. Po dvojitém propláchnutí sraženiny byl filtrační produkt rozmíchán v 350 ml demineralizované vody. Vzniklému roztoku byla snížena hodnota pH na hodnotu 2,5 použitím 30 ml peroxidu vodíku o hmotnostní koncentraci 30 % (viz Obr. 3.1). Roztok byl nakapán do kapalného dusíku. Následně proběhl proces lyofilizace. Připravený vzorek byl přesunut do lyofilizátoru, kde byl během dvou dnů lyofilizován při tlaku v rozmezí 5 – 10 mTorr a teplotě – 64 °C. Takto vznikl výchozí vzorek TIG LYO.



Obr. 3.1 Schéma postupu přípravy vzorku.

3.1.2 Příprava TiO₂ s různým poměrem fází anatas-rutil

Vzorky s různým poměrem anatas-rutil TiO₂ byly získány žiháním původního vzorku TIG LYO, který byl získán jako produkt hydrolyzy síranu titanylu vodným roztokem amoniaku a následující lyofilizací. Kalcinace probíhala v laboratorní peci HT Ceramic s rychlostí ohřevu 10 °C·min⁻¹. Byly připraveny vzorky při teplotách 500, 650, 800 a 950 °C, které jsou označeny jako TIG 500, TIG 650, TIG 800 a TIG 950 v závislosti na teplotě přípravy.

3.2 Metody použité pro charakterizaci vzorků

Pro charakterizaci připravených vzorků se používají následující chemické a fyzikální metody: prášková rentgenová difraktometrie, skenovací elektronová mikroskopie, vysoko rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie, infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie, UV – VIS spektroskopie, termogravimetrická analýza a diferenční termická analýza, měření specifického měrného povrchu, fotochemický rozklad a elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie.

3.2.1 Prášková rentgenová difraktometrie

Rentgenová strukturní analýza je metoda zabývající se studiem interakce krystalických vzorků s rentgenovým zářením. Když prochází monochromatické rentgenové záření

látkou, dochází k difrakci paprsků. Směr a intenzita difraktujících paprsků závisí na vnitřní struktuře vzorku. Pro amorfni vzorky je ale situace jiná, atomy jsou rozmístěny nepravidelně a příspěvky k celkové intenzitě difraktovaného záření se často vzájemně vruší. Na rozdíl od amorfniho vzorku působí vzorek s periodickou strukturou jako difrakční mřížka. Příspěvky k celkové intenzitě difraktovaného záření vzájemně interferují a v určitých směrech, specifických pro konkrétní krystalovou strukturu, se sčítají, jinak se vruší. Umožňuje tak určit absolutní strukturu molekul, tj. polohy atomů, vazebné délky a úhly v krystalové mřížce.

V případě, že vzorek není k dispozici ve formě monokrystalu, tak lze provádět analýzu prášku. Vzorek se mele na jemno a místo směru se analyzuje pouze závislost intenzity difraktovaného záření na úhlu mezi primárním a difraktovaným paprskem. Z práškového záznamu nelze většinou přímo určit strukturu, ale lze ověřit, jestli záznam odpovídá modelu nebo jiné dříve určené struktuře.

Rentgenové práškové difraktogramy byly měřeny na přístroji Siemens D 5005 Bruker AXS, SRN s grafitovým sekundárním monochromátorem a scintilačním detektorem. Bylo použito záření $\text{Cu}_{K\alpha}$ s nastavením elektrického napětí na 40 kV, proudu 45 mA a vlnové délky $\lambda = 0,154$ nm. Pro měření byl použit úhlový krok $0,02^\circ$ s dobou načítání 2,4 s na krok v úhlovém rozsahu $10 - 100^\circ 2\theta$.

Kvalitativní fázová analýza

Naměřené difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí programu Diffraction Plus Eva, Bruker AXS, Německo. Identifikace složek je prováděna s využitím databáze práškových difrakčních záznamů Powder Diffraction Files PDF-2. Pro správné vyhodnocení je nutné znát prvkové složení vzorku.

Kvantitativní fázová analýza

Zastoupení jednotlivých složek ve směsích včetně amorfniho podílu je stanovováno metodou vnitřního standardu. Kvantifikace je prováděna pomocí Rietveldovy metody s využitím výpočetních programů pro kvantitativní fázovou analýzu (Topas, HighScorePlus, BGMN, FullProf). Bezstandardové stanovení je rovněž možné, je však méně přesné a nelze jím stanovit amorfni podíl.

Kvantitativní fázová analýza byla prováděna pomocí programu Diffraction Plus TOPAS 4.1. Program využívá fitování teoretického difraktogramu odvozeného ze strukturních modelů na experimentální naměřená data. Strukturní modely jednotlivých fází byly

získány z databáze anorganických krystalových struktur – Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe, Německo, 2003.

3.2.2 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metoda umožňující studium mikrostruktury zkoumaných objektů. Mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou dále urychlovány k anodě. Svazek je fokusován vhodně upraveným elektromagnetickým polem, aby bylo dosaženo požadovaného zvětšení. Elektronový svazek vytváří obraz interakcemi s pozorovaným preparátem. Podle fyzikálního principu tvorby obrazu dělíme elektronovou mikroskopii na dva základní druhy, transmisní elektronovou mikroskopii a skenovací elektronovou mikroskopii.

3.2.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Elektronový mikroskop pracuje na stejném principu jako světelný, ale fotony jsou nahrazeny elektrony a skleněné čočky elektromagnetickými čočkami. Elektromagnetická čočka je v podstatě cívka, která vytváří vhodně tvarované magnetické pole. Jedním ze základních parametrů všech mikroskopů je jejich mezní rozlišovací schopnost. Protože mezní rozlišovací schopnost je úměrná vlnové délce použitého záření a elektrony mají podstatně kratší vlnovou délku (viz vlnové vlastnosti elektronu [45]) než má viditelné světlo, má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost. Může dosáhnout mnohem vyššího efektivního zvětšení než světelný mikroskop (až jeden milion krát).

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) slouží k zobrazení povrchu vzorku nejčastěji pomocí sekundárních elektronů a/nebo zpětně odražených elektronů. Urychlovací napětí elektronů je nejčastěji 0,1 – 30 kV. Lze se setkat i s názvy řádkovací nebo skenovací elektronový mikroskop. Slovo "rastrovací" v názvu je odvozeno z toho, že elektronový svazek se pohybuje po vzorku řádek po řádku v jakémsi neviditelném rastru a výsledný obraz se vytváří postupným skenováním. Jednoduchá příprava vzorků a snadná interpretace obrazu činí SEM velmi populárním a rozšířeným. První SEM zkonstruoval V. K. Zworykin a kolektiv již v roce 1942.

Snímky ze SEM-u byly získány pomocí mikroskopu Philips XL30 CP, vybaveného dispersním detektorem charakteristického RTG záření, který umožňuje detekci prvků

těžších než beryllium a stanovení jejich zastoupení v jednotlivých místech vzorku. Pro zobrazení byly použity detektory SE detekující sekundární elektrony. Jednotlivé obrázky byly snímány při napětí 10 – 30 kV a zvětšení 1 000 – 50 000x. Vzorky byly před zkoumáním rozetřeny v achátové misce a nalepeny na uhlíkový držák ve formě tenké rovnoměrné vrstvy. Vzorky nebyly většinou pokovovány jednak proto, že jsou dostatečně vodivé, ale i proto, aby bylo možné získat co nejlepší informace o původní textuře TiO₂.

3.2.2.2 Vysoko rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) se používá k detailní charakterizaci vzorků, zejména k určení velikosti krystalografických zrn (srovnání s XRD), jejich uspořádání a tvaru.

Detailní analýza fáze včetně zobrazování a elektronová difrakce byla provedena na vysoko rozlišovacím transmisním elektronovém mikroskopu (HRTEM) JEOL JEM 3010 vybaveného EDS detektorem Oxford Instruments INCA Energy pracujícím při 300 kV (LaB₆, katody, bod řešení 1.7°). Transmisní elektronové mikrofotografie jsou zaznamenány na kameře Gatan Charge-Coupled Device s grafickým rozlišením 1024 × 1024 pixelů pomocí softwaru Digital Micrograph software package. Práškový vzorek byl dispergován v etanolu a suspenze se zpracovává ultrazvukem po dobu dvou minut. Kapka velmi zředěné suspenze byla následně umístěna na uhlíkové síťce potažené mědí a ponechána k vysušení při teplotě okolí.

3.2.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie patří do skupiny nedestruktivních metod, kdy zkoumaný vzorek není analýzou poškozen, přestože poskytuje informaci o svém složení. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb, s molekulovou geometrií a hmotnostmi jader, tedy s molekulovou strukturou. Tyto skutečnosti předurčují infračervenou spektroskopii jako vynikající experimentální techniku, která vedle kvantitativní a kvalitativní analýzy hraje důležitou roli při výzkumu molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul, vlivu prostředí na studované molekuly a mnoho jiných oblastí. Přestože infračervená spektroskopie je využívána při analýze makroskopických vzorků, její podstatou je interakce mikročástic tvořících tento

makroskopický vzorek s infračerveným zářením. Pro korektní teoretický rozbor infračervené spektroskopie je nutné použít kvantově-mechanický přístup.

Spektra byla pořízena na FTIR spektrometru Thermo Nicolet Nexus 670 v transmisním režimu ve střední infračervené oblasti. Vzorky o navážce cca 1 mg byly rozetřeny s vyžíhaným bromidem draselným a lisovány ve formě tablet.

3.2.4 Ramanova spektroskopie

Ramanův jev používá rozptyl laserového paprsku, který interaguje s elektrony. Tento jev vzniká při interakci mezi fotony dopadajícího světla s vibračními a rotačními stavy atomů nebo molekul (optických fononech), kdy rozptýlené záření má jinou vlnovou délku (resp. energii fotonů) než dopadající záření.

Ramanova spektroskopie je doplňkovou metodou k infračervené spektroskopii. Je skoro pravidlem, že pásy intenzivní v Ramanových spektrech jsou v infračervených spektrech slabé a naopak.

Ramanova spektra byla pořízena na disperzním spektrometru Raman Nicolet Omega XR (vlnová délka excitace 473 nm, výkon 10 mW). Ramanova spektra anatasu a rutilu se srovnávala s databází Nicodom spectra library.

3.2.5 UV-VIS spektroskopie

UV-VIS spektroskopie je klasická metoda patřící mezi spektroskopické metody založené na absorpci elektromagnetického záření. V chemii se používá zejména při měření absorpce intenzity světla při průchodu roztokem podle Lambertova-Beerova zákona, což při známém koeficientu absorpce měřené látky umožňuje stanovit její koncentraci v roztoku. Je obzvláště vhodná pro stanovení koncentrací organických i anorganických barviv a makromolekul.

Měření difrakční reflexe proběhlo na spektrofotometru PerkinElmer's LAMBDA 19 UV/VIS/NIR vybaveného integrační koulí v korektním reflexním uspořádání. Prášky se měřili ve skleněných milimetrových kyvetách.

3.2.6 Termogravimetrická analýza a diferenční termická analýza

Pro analýzu produktů uvolňovaných během ohřevu vzorků v dynamické atmosféře byl použit přístroj na simultánní termickou analýzu Netzsch STA 409 doplněný kvadrupólovým spektrometrem QMS 403/4 Balzers pro analýzu produktů

uvolňovaných během ohřevu vzorku v dynamické atmosféře. Přístroj umožňuje provádět termogravimetrická měření v dynamické i statické atmosféře v teplotním rozmezí 20 – 1300 °C. Vzorky o hmotnosti cca 10 mg byly navažovány do kelímků z oxidu hlinitého o objemu cca 0,28 ml. Referenčním vzorkem byl použit α -oxid hlinitý Merck o stejné hmotnosti, jako měl vzorek. Výsledný vzorek byl zahříván v teplotním rozsahu 20 – 1120 °C, s rychlostí ohřevu 10 °C·min⁻¹, měření probíhalo v atmosféře argonu (99.995 %) o průtoku 75 ml·min⁻¹.

3.2.7 Měření specifického měrného povrchu

Měrný povrch je celkový povrch částic vztažený na jednotku hmotnosti – gram. Tvar a rozměr částic určují hodnotu měrného povrchu a měrné povrchové energie. Se zmenšováním velikosti částic a růstem členitosti jejich povrchu roste i měrný povrch. Výpočet specifického povrchu z velikosti distribuce částic je založený na předpokladu, že všechny částice jsou kulového tvaru. Skutečný tvar a povrchová „drsnot“ se nezohledňuje. Tento postup vedl k rozvoji procesů, které neurčují přímo povrchovou plochu, ale měří vlastnosti, které se vztahují k ploše povrchu.

Stanovení měrného povrchu prášků se uskutečňuje několika metodami, z kterých nejpřesnější výsledky poskytuje adsorpční metoda a měření propustnosti plynů. Pokud jde o citlivost, přesnost a aplikační rozsah měření povrchu, upřednostňuje se adsorpční metoda (BET proces – podle autorů Brunauer, Emmett a Teller [46]). Je založená na adsorpci plynů na povrchu práškových částic. Základem této metody je snaha pokrýt povrch práškového vzorku mono-molekulární vrstvou molekul plynu.

Pro měření specifického měrného povrchu byl použit přístroj NOVA 4200 Quantachrome. Metoda je založena na měření BET adsorpční-desorpční izotermy plynného dusíku při teplotě varu kapalného dusíku. Hodnota plochy povrchu byla vyhodnocena pomocí softwaru dodaného s přístrojem.

3.2.8 Kinetika fotochemických reakcí

Kinetika fotochemických reakcí závisí na mnoha faktorech, z nichž nejdůležitější je kombinace absorpčního spektra látky s intenzitou UV záření vhodné vlnové délky. Ve vodních ekosystémech má zásadní vliv hloubka a složení vody. Vysoká koncentrace organických látek obecně (pigmenty, suspendované částice) vede díky absorpci a rozptylu UV záření k významnému poklesu či zpomalení fotodegradčních reakcí.

Znalost fotodegradačních reakcí a jejich kinetiky je nezbytná zejména z důvodu správného odběru a zpracování vzorků.

Metody produkující materiály pro vysoko-aktivní fotokatalýzu, které lze provozovat v průmyslovém fotoreaktoru s nízkoenergetickou spotřebou a jsou šetrné k životnímu prostředí, jsou vyhledávaným tématem výzkumu [19]. Je dobře známo, že stanovení fotokatalytické aktivity je velmi komplikovaný úkol pro svou složitou povahu zjištění rychlostní konstanty fotokatalytické degradace škodlivých látek. Při jakémkoliv ozařování se tvoří $\bullet\text{OH}$ radikály, které se vždy účastní fotokatalytických reakcí a jejich tvorba se dá zaznamenat pomocí elektronové paramagnetické rezonanční spektroskopie [47-48]. Podobně stanovení fotokatalytické aktivity používá měření kinetiky rozkladu modelových chemikálií v závislosti na podmínkách měření. Proto je použití standardních metod pro testování fotoaktivity zásadní pro reálné stanovení výkonu částečné fotokatalýzy [49-50].

3.2.9 Elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie

Elektronová paramagnetická rezonanční (EPR) spektroskopie měří absorpci elektromagnetického záření způsobeného spinovou rezonancí nespárovaných elektronů v silném magnetickém poli.

Vznik hydroxylových radikálů při ozařování vodných suspenzí [48] byl pozorovaný metodou spinového záchytu s použitím 5,5-dimetyl-1-pyrolin N-oxidu (DMPO). V ploché křemenné kyvetě, WG 808-Q Wilmad-LabGlass USA, byly připraveny suspenze s DMPO ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Vzorky ve formě připravených suspenzí byly ozařované při teplotě 295 K přímo v EPR rezonátoru a EPR spektra byla naměřena spektrometrem Bruker E-540. Jako zdroj záření byla použita xenonová lampa o výkonu 300 W a na odfiltrování vlnových délek pod 300 nm byl použit skleněný filtr Pyrex s tloušťkou 1 mm. Před měřením se vzorek o hmotnosti 10 mg smísil s destilovanou vodou o objemu 10 ml a následně se homogenizoval v ultrazvukové vaně.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem této práce je sledování kinetiky fotokatalytického rozkladu 4-chlorfenolu a methylenové modři v přítomnosti suspenze vybraných vzorků TiO_2 . Fyzikálně-chemické vlastnosti fotokatalyticky aktivního TiO_2 získaného hydrolyzou vodných roztoků síranu titanylu pomocí hydroxidu amonného a reakcí odfiltrované a promyté sraženiny s peroxidem vodíku umožňují získat informace o struktuře povrchu a mikrostrukturních parametrech TiO_2 .

4.1 Prášková rentgenová difraktometrie

Práškové rentgenové difrakční záznamy polykrystalického anatasu (vzorky TIG 500, TIG 650, TIG 800) a směsi anatas-rutil (vzorek TIG 950) jsou znázorněny na obrázcích Obr. 4.1, Obr. 4.2, Obr. 4.3 a Obr. 4.4. Tyto vzorky vznikly jako produkty vysrážené z matečného roztoku obsahujícího síran titanylu a hydroxid amonný, další lyofilizací a tepelným zpracováním vzniklé sraženiny při teplotách 500 °C, 650 °C, 800 °C a 950 °C.

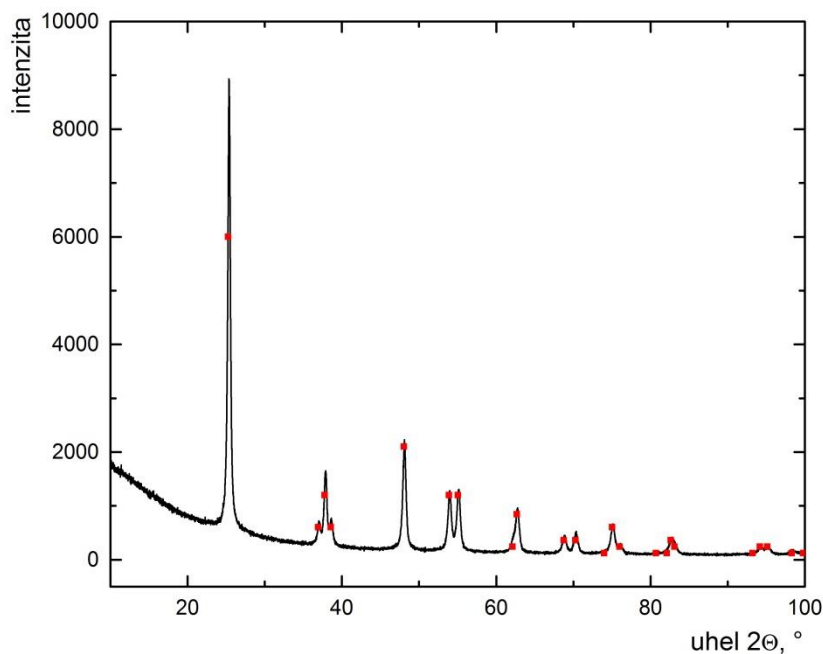
Z obrázků Obr. 4.1, Obr. 4.2, Obr. 4.3 vyplývá, že poloha všech červeně označených difrakčních linií a distribuce intenzit odpovídají ICDD PDF kartě 21-1272 tj. anatasové struktury TiO_2 s tetragonální krystalovou soustavou, prostorovou grupou $I4/amd$, mřížkovou konstantou $a = 3,7852 \text{ \AA}$ a $c = 9,5139 \text{ \AA}$ (JCPDS PDF-2 release 2001, ICDD Newtown Square PA, USA). Prášky připravené při teplotách 500 °C, 650 °C a 800 °C byly polykrystalické a neobsahují ostatní krystalové modifikace (rutil a brookit). Průměrná velikost krystalitů ve vzorcích byla vypočítaná ze šířky difrakčního maxima s použitím klasické Scherrerovy rovnice pro šířku profilu v poloviční výšce maxima [51]. Toto zhodnocení prokázalo, že velikost individuálních anatasových částic je v rozmezí 30 – 60 nm (za předpokladu, že rozšíření difrakčního signálu je v důsledku rozměru krystalitů).

Zvýšením teploty žihání na 950 °C obsah rutilové fáze vzrostl (viz. Obr. 4.4). Poloha červeně označených difrakčních linií a distribuce intenzit odpovídají ICDD PDF kartě 21-1272, tj. anatasové struktury TiO_2 s tetragonální krystalovou soustavou, prostorovou grupou $I4/amd$, mřížkovou konstantou $a = 3,7852 \text{ \AA}$ a $c = 9,5139 \text{ \AA}$ (JCPDS PDF-2 release 2001, ICDD Newtown Square PA, USA). Poloha modře

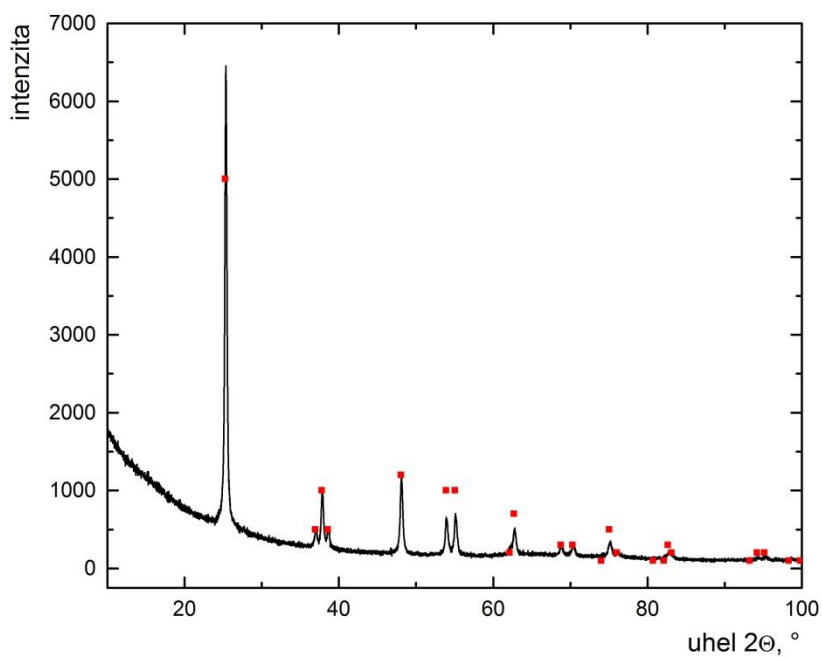
označených difrakčních linií a distribuce intenzit odpovídají ICDD PDF kartě 21-1276, tj. rutilové struktury TiO_2 s tetragonální krystalovou soustavou, prostorovou grupou $I4_2/mnm$, mřížkovou konstantou $a = 4,5892 \text{ \AA}$ a $c = 2,9514 \text{ \AA}$ (JCPDS PDF-2 release 2001, ICDD Newtown Square PA, USA). Obsah rutilu ve vzorku činil 21 hmotnostních % (viz Tab. I). Vlivem zvyšující se teploty žíhání rostly velikosti krystalitů a při teplotě žíhání na $950 \text{ }^\circ\text{C}$ byly identifikovány dvě fáze, rutil a anatas.

Tab. I – Velikosti krystalitů a poměr zastoupení jednotlivých fází

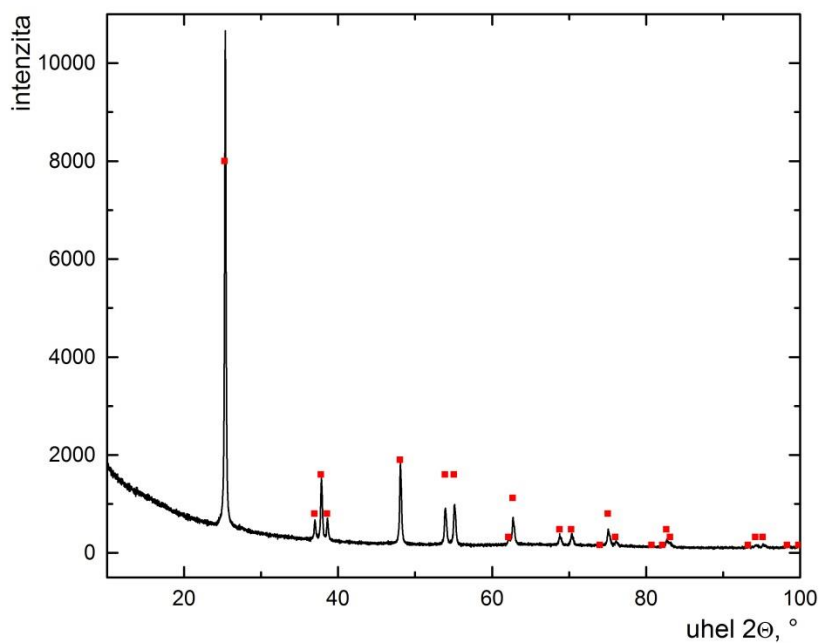
Vzorek	Velikost krystalitů		Poměr	
	Anatas nm	Rutil nm	Anatas %	Rutil %
TIG 500	26	-	100	0
TIG 650	34	-	100	0
TIG 800	57	-	100	0
TIG 950	101	151	79	21



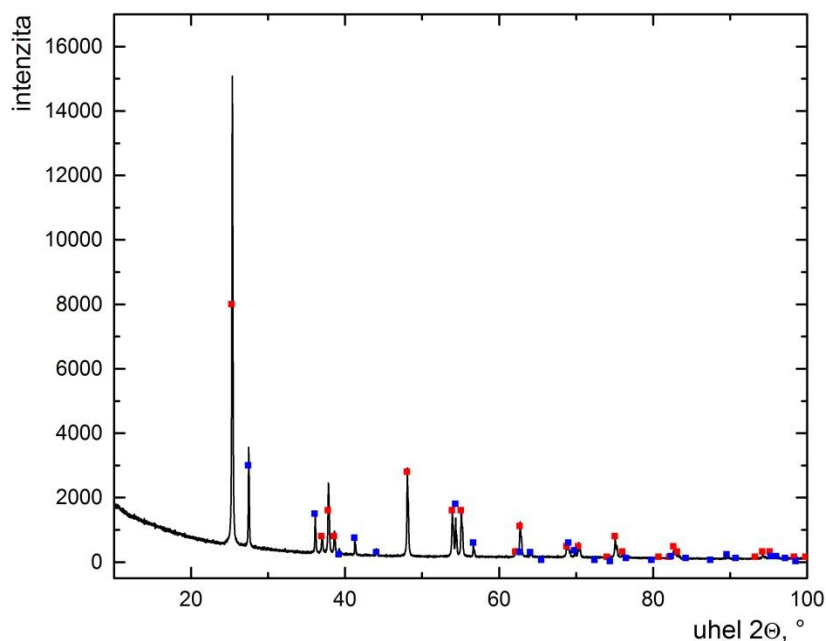
Obr. 4.1 Rentgenový difraktogram vzorku TIG 500, červeně jsou označené difrakční linie fáze TiO_2 – anatasu (intenzity odpovídají ICDD PDF kartě 21-1272).



Obr. 4.2 Rentgenový difraktogram vzorku TIG 650, červeně jsou označené difrakce fáze TiO_2 – anatasu (intenzity odpovídají ICDD PDF kartě 21-1272).



Obr. 4.3 Rentgenový difraktogram vzorku TIG 800, červeně jsou označené difrakce fáze TiO_2 – anatasu (intenzity odpovídají ICDD PDF kartě 21-1272).



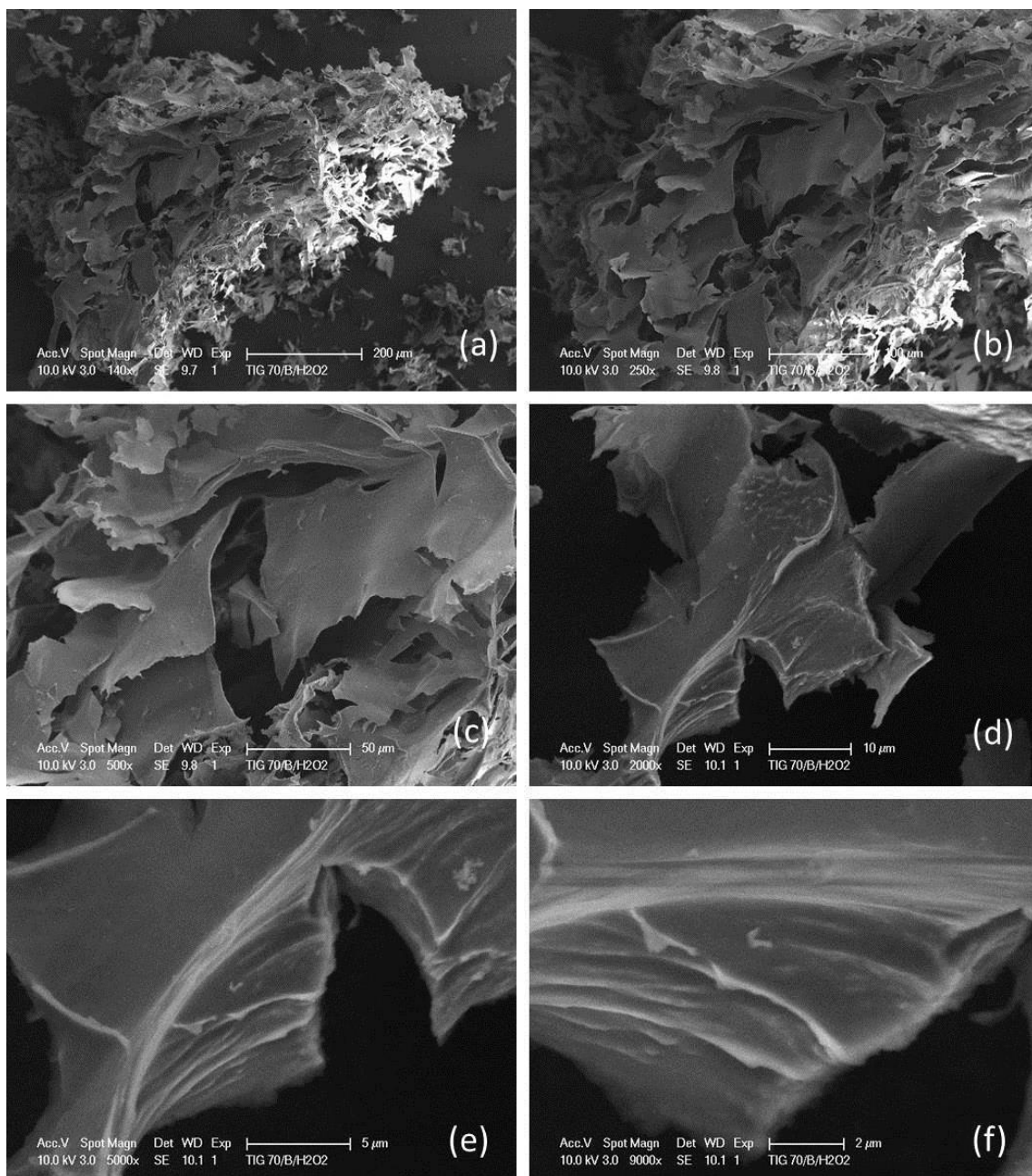
Obr. 4.4 Rentgenový difraktogram vzorku TIG 950, červeně jsou označené difrakční linie fáze TiO_2 – anatasu (intenzity odpovídají ICDD PDF kartě 21-1272), modře jsou označené difrakce fáze TiO_2 – rutilu (intenzity odpovídají ICDD PDF kartě 21-1276).

4.2 Elektronová mikroskopie

Další informace o morfologii a mikrostrukturních parametrech byly získány pomocí elektronové mikroskopie. Pro tento účel byly použity dva typy elektronové mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie a transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením.

4.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie

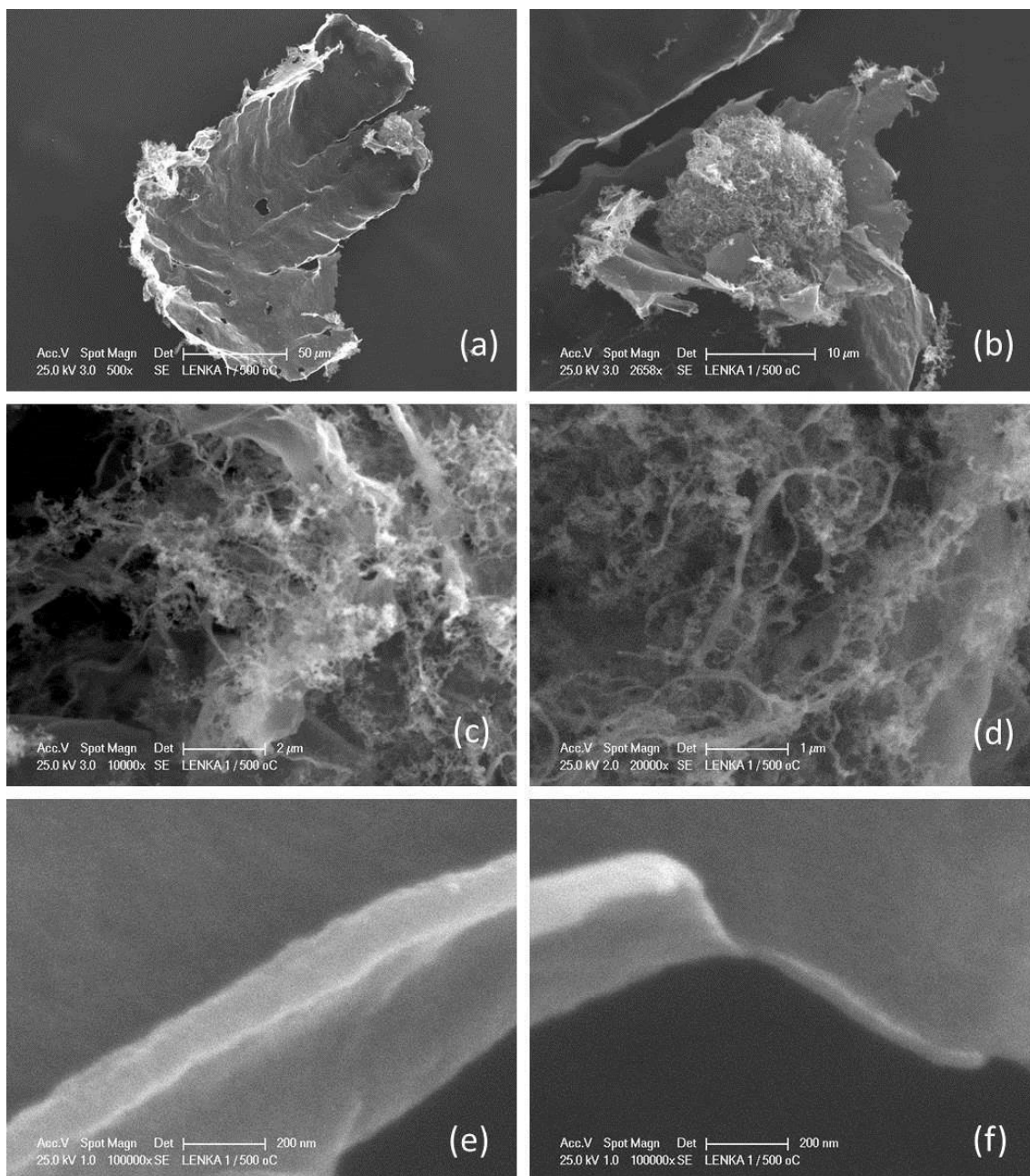
Na Obr. 4.5a jsou viditelné různé velikosti částic, od mikronových až po několik desítek mikronů. Tyto částice tvaru lístečků jsou velmi tenké, jejich tloušťka se pohybuje pod 100 nm. Pozorované lístečky se většinou skládají ze dvou paralelních rovin uspořádaných nanokrytalů TiO_2 , velikost závisí na podmínkách syntézy [14].



Obr. 4.5 Mikrografie SEM vzorku TIG LYO při různém zvětšení.

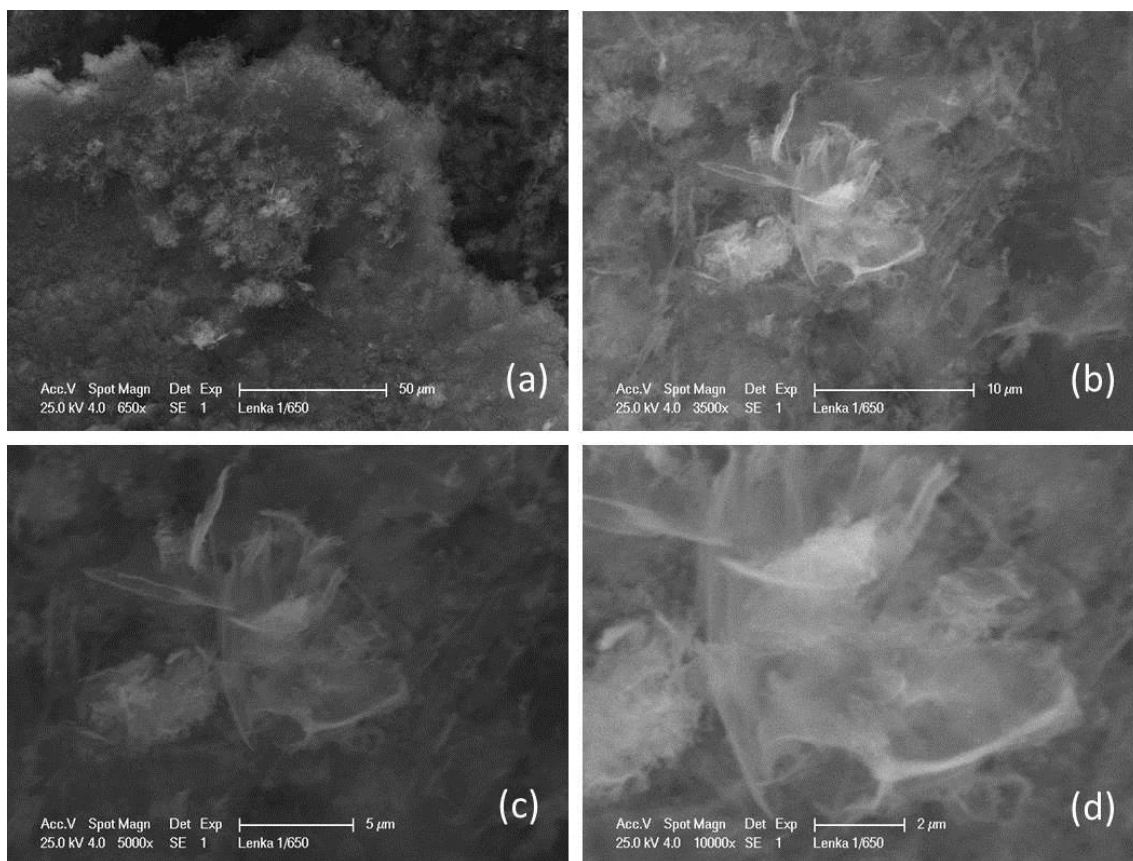
I když takovéto uspořádání anatasových nanokrystalů je dost neobvyklé, tvorba těchto agregátů (Obr. 4.5b) není překvapivá vzhledem ke způsobu jejich přípravy.

Z lístečků původního hydratovaného gelu peroxo-polytitanické kyseliny se zahříváním uvolňuje voda, protože jádra krystalické fáze anatasu jsou vytvářeny na obou plochách lístečků.



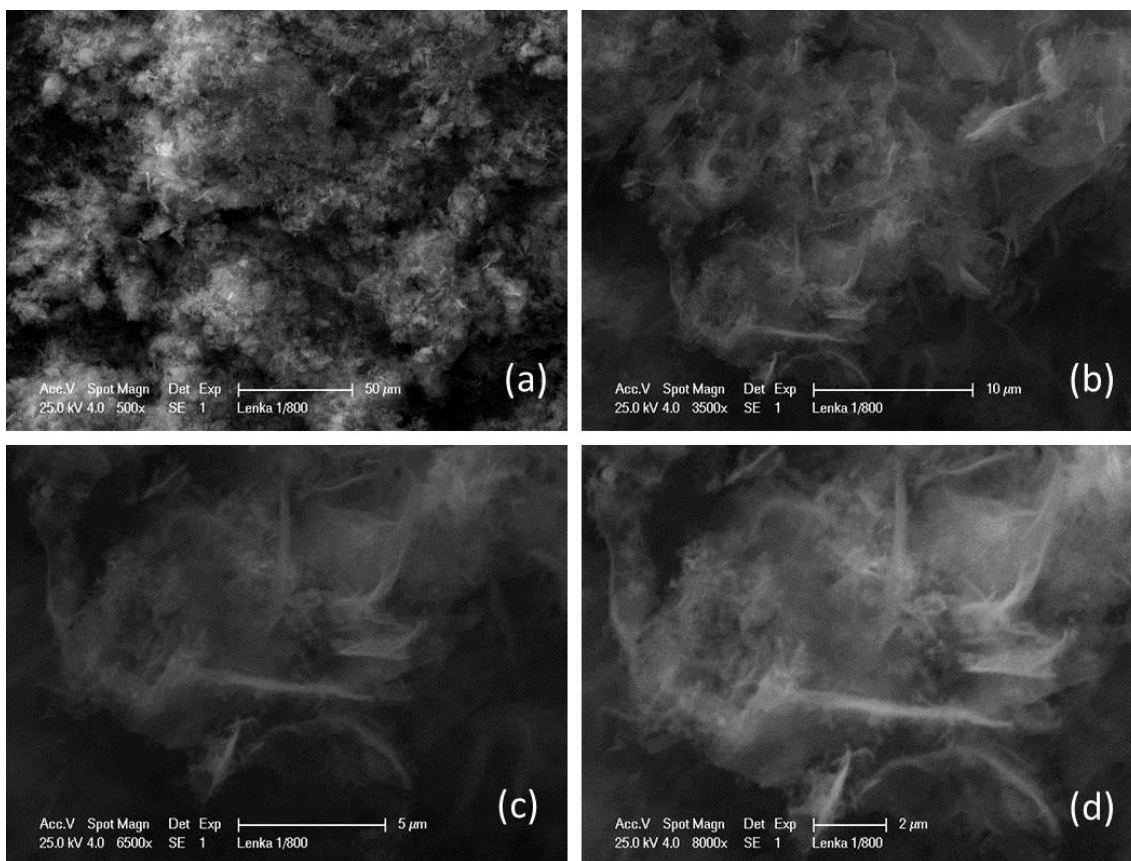
Obr. 4.6 Mikrografie SEM vzorku TIG 500 při různém zvětšení.

Při vyšších teplotách se amorfní materiál přesouvá z vnitřních částí lístečků k anatasovým jádrům na obou površích a zanechávají prázdný prostor mezi rovinami. Hnací silou tohoto procesu je energetická ztráta vyplývající z růstu částic izotermickým převodem látky (tzv. mechanismus Ostwaldova zrání). V důsledku toho se tvoří sendvičová struktura znázorněna na Obr. 4.7.



Obr. 4.7 Mikrografie SEM vzorku TIG 650 při různém zvětšení.

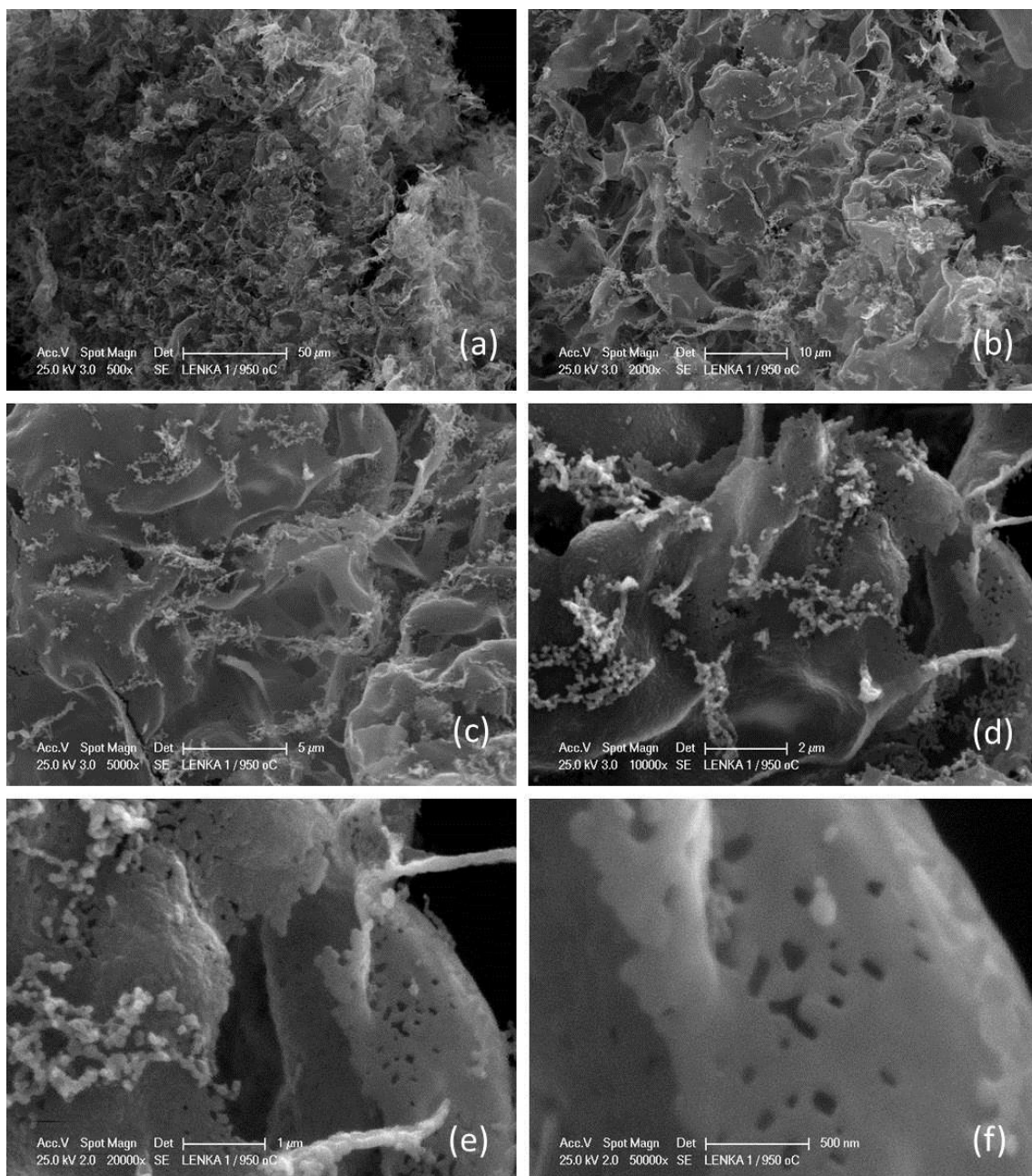
Růst částic anatasových nanokrystalů popisovaných v publikaci [14] byl pozorován mezi teplotou cca 500 °C a teplotou transformace anatasu na rutil, která je v rozmezí 850 – 900 °C. Tento jev rovněž vyplývá z lamelární struktury peroxidové pěny viditelné na Obr. 4.7 a Obr. 4.8, která neumožňuje po vyčerpání zdroje Ti^{4+} iontů již další přepravu materiálu na rostoucích anatasových jádrech a zabraňuje růstu částic ve směru kolmém k rovině lístečku vzhledem k nedostatku materiálu. To znamená, že anatasové nanokrystalové mohou růst pouze splynutím stávajících nanokrystalů.



Obr. 4.8 Mikrografie SEM vzorku TIG 800 při různém zvětšení.

Takovéto chování je možné pozorovat i při růstu anatasových částic za podobných podmínek v objemové struktuře amorfního hydratovaného oxidu titaničitého, které je vyvolané vysrážením síranu titaničitého s amoniakem. V tomto případě byl ale pozorován kontinuální růst anatasových nanokrystalů [52]. V případě lamelárního materiálu se anatasové nanokrystaly neshlukují a nezvětšují se ani při poměrně vysoké teplotě.

Mikrografie SEM vzorku žíhaného při teplotě 950 °C při různých zvětšeních jsou uvedeny na Obr. 4.9. Detailní pórovitou strukturu lístečkové morfologie je možné pozorovat až při zvětšení 20 000 a 50 000x (Obr. 4.9e, f).



Obr. 4.9 Mikrografie SEM vzorku TIG 950 při různém zvětšení.

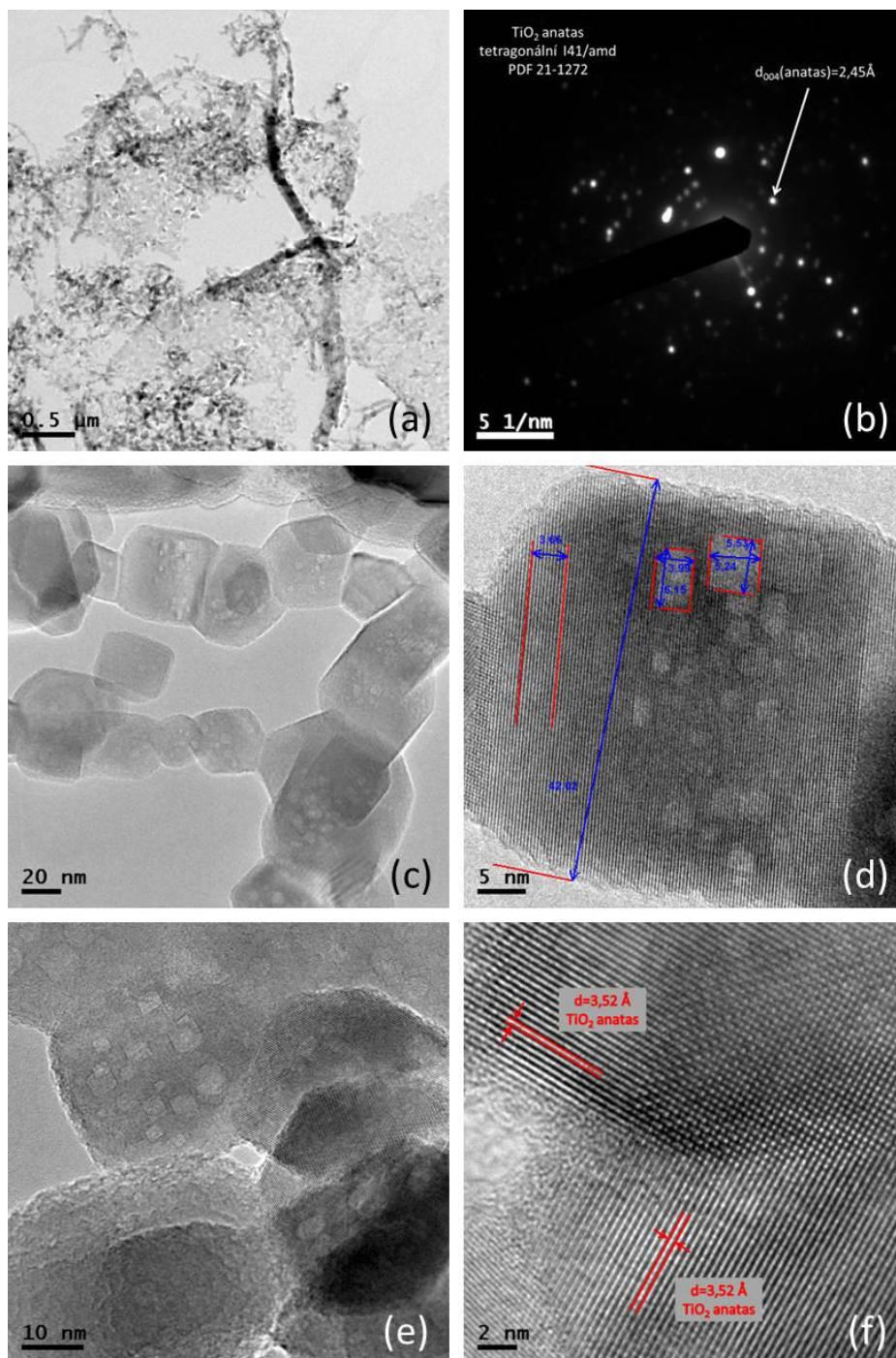
4.2.2 Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením

Závěry ze skenovací elektronové mikroskopie byly potvrzeny také mikrofotografiemi získanými ze studie TEM (Obr. 4.10, Obr. 4.11 a Obr. 4.12).

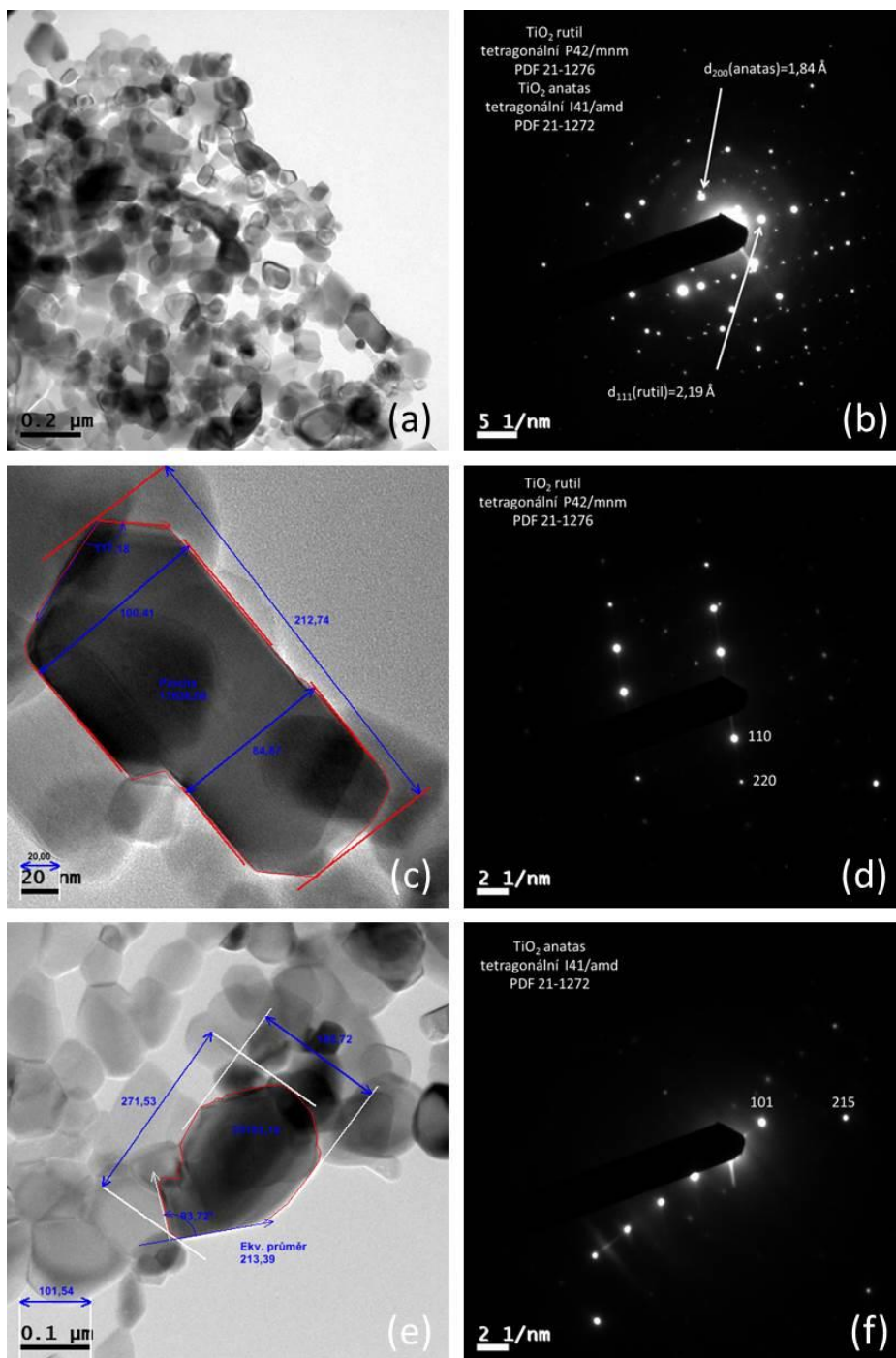
Na mikrofotografiích s nejmenším zvětšením pořízených pro vzorek žíhaný při teplotě 800 °C je možné pozorovat částice lístečkového tvaru s plochou jednotek μm^2 (Obr. 4.10a), jehož difrakce je znázorněna na Obr. 4.10b. Lísteček se skládá z jemných xenomorfních anatasových nanokrystalů o různé velikosti a tvaru (Obr. 4.10c, d). Tyto nanokrystaly jsou dobře krystalické a jejich povrch je téměř bez amorfnní vrstvy. Anatasové krystaly vykazují jasné známky homoepitaxe (Obr. 4.10e). Nanokrystaly mají dobrou krystalinitu a jejich povrch je zcela běžně bez amorfnní vrstvy. Ve formě vrstev je běžné, že krystaly jsou o podobné velikosti jako krystaly vytvořené při žíhání a krystalizaci anatasu z amorfnního hydratovaného oxidu titaničitého [50]. Překryv jednotlivých anatasových částic je zřejmý na Obr. 4.10f. Toto pozorování poukazuje na rozdíl mezi částicemi vytvořenými při podobné teplotě z peroxo-polytitanické kyseliny a z amorfnního hydratovaného oxidu titaničitého připraveného neutralizací vodných roztoků síranu titanylu [50]. Na Obr. 4.10e je zobrazen překryv krystalů anatasu s viditelným negativním leptáním v důsledku přípravy a posléze postupného uvolňování síranu a peroxidu, nebo možné nano-zárodky vzniklé při krystalizaci. Orientace v jednom směru je pravděpodobně zapříčiněna vysokou koncentrací roztoku před lyofilizací.

Na mikrofotografiích s nejmenším zvětšením pořízených pro vzorek žíhaný při teplotě 950 °C je možné pozorovat také částice lístečkového tvaru (Obr. 4.11a) s jejich elektronovou difrakcí (Obr. 4.11b). Rutilová částice s plochou $\sim 17600 \text{ nm}^2$ je zobrazena na Obr. 4.11c a její elektronová difrakce na Obr. 4.11d. Tyto nanokrystaly vykazují dobrou krystalinitu. Anatasová částice o ploše $\sim 35200 \text{ nm}^2$ je zobrazena na Obr. 4.11f se svou elektronovou difrakcí viditelnou na Obr. 4.11e. Překryv jednotlivých anatasových a rutilových částic je pozorovatelný na Obr. 4.11c, e.

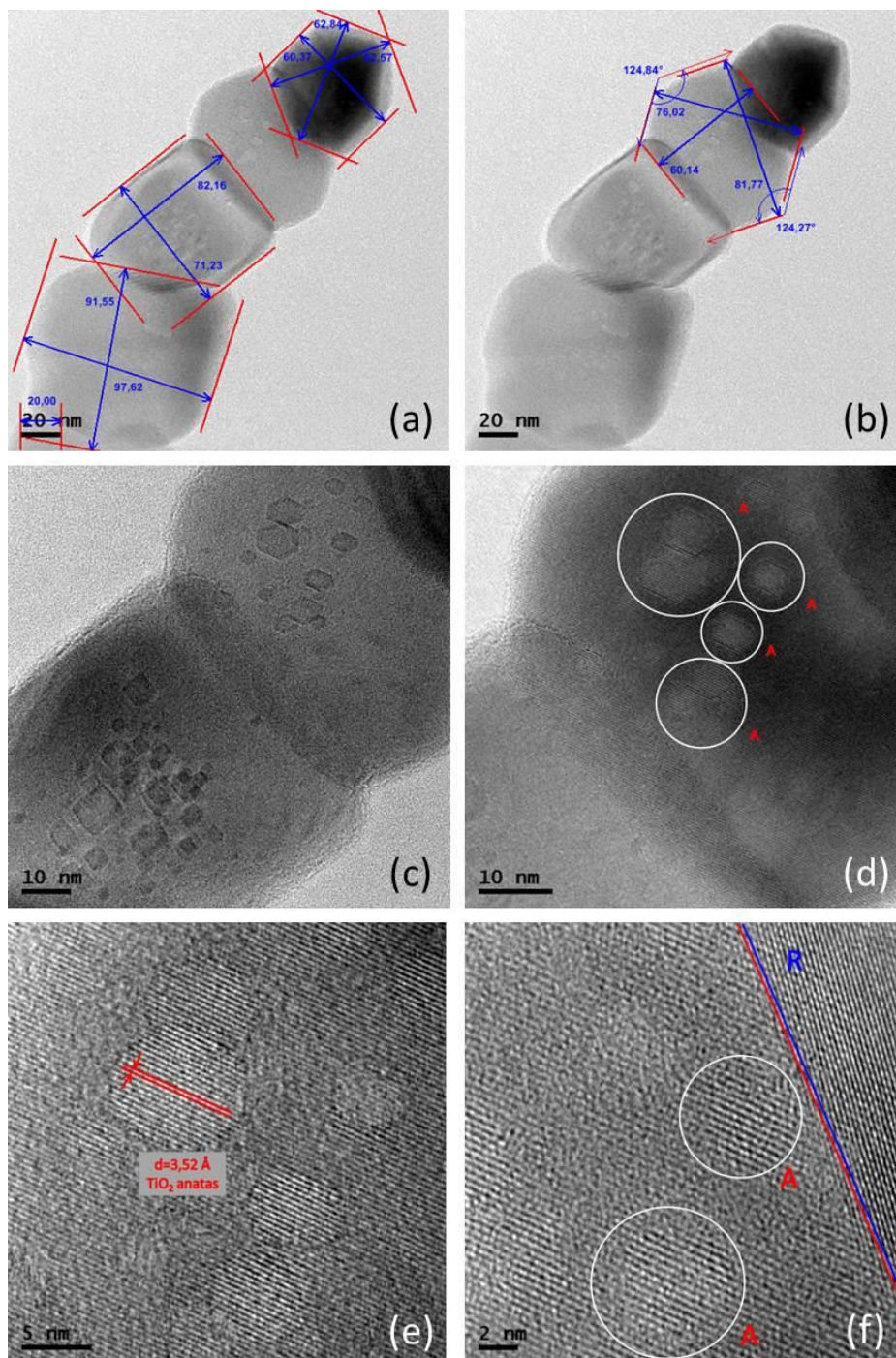
Na mikrofotografiích (Obr. 4.11 a Obr. 4.12) pro vzorek žíhaný při 950 °C je možné pozorovat napojení krystalů za sebou v kombinaci anatas – rutil s plochami částic $\sim 3400 \text{ nm}^2$, $\sim 5900 \text{ nm}^2$ a $\sim 9000 \text{ nm}^2$ (Obr. 4.12a) a plochou částice $\sim 5300 \text{ nm}^2$ zobrazené na Obr. 4.12b. Přiblížením obrázku Obr. 4.11c je možné sledovat rutilovou



Obr. 4.10 TEM vzorku TIG 800 (a) malé zvětšení s lístečkovou morfologií; (b) difrakce anatasu; (c) přiblížení na krystaly anatasu; (d) anatasová částice o průměru 42 nm a plochy negativních leptů 24 nm² a 29 nm²; (e) překryv krystalů anatasu; (f) překryv dvou anatasových částic.



Obr. 4.11 TEM vzorku TIG 950 (a) lísteček složený z nanokrystalů anatasu a rutilu; (b) elektronová difrakce oblasti z obrázku (a); (c) rutilová částice s plochou $\sim 17600 \text{ nm}^2$; (d) elektronová difrakce částice rutilu z obrázku (c); (e) anatasová částice o ploše $\sim 35200 \text{ nm}^2$; (f) elektronová difrakce částice anatasu z obrázku (e).



Obr. 4.12 TEM vzorku TIG 950 (a) napojení krystalů za sebou v kombinaci anatas – rutil, plochy částic jsou $\sim 3400 \text{ nm}^2$, $\sim 5900 \text{ nm}^2$ a $\sim 9000 \text{ nm}^2$; (b) napojení krystalů za sebou v kombinaci anatas – rutil, plocha této částice je $\sim 5300 \text{ nm}^2$; (c) přiblížení obrázku (a) rutilová a anatasová částice s negativním leptáním v důsledku přípravy vzorku, nebo možné nanozárodky vzniklé při krystalizaci; (d) Anatasová částice s leptáním uspořádaná v jednom směru; (e) přiblížení na anatasovou částici; (f) rozhraní mezi anatasovou a rutilovou částicemi.

a anatasovou částici s negativním leptáním v důsledku přípravy vzorku nebo možné nano-zárodky vznikající při krystalizaci vzorku. Anatasová částice s leptáním uspořádaným v jednom směru je zřetelně zobrazena na Obr. 4.12d) a její přiblížení pozorované na Obr. 4.12e. Rozhraní mezi anatasovou a rutilovou částicemi je možné pozorovat na Obr. 4.12f.

4.3 Infračervená spektroskopie

Na Obr. 4.13 jsou porovnána infračervená spektra výchozího vzorku označeného TIG LYO a vzorků, u nichž jsme si ověřovali, zda nedochází k sorpci oxidu uhličitého na povrchu tablety s výchozím vzorkem během sušení (spektra nevykazovaly výrazné změny).

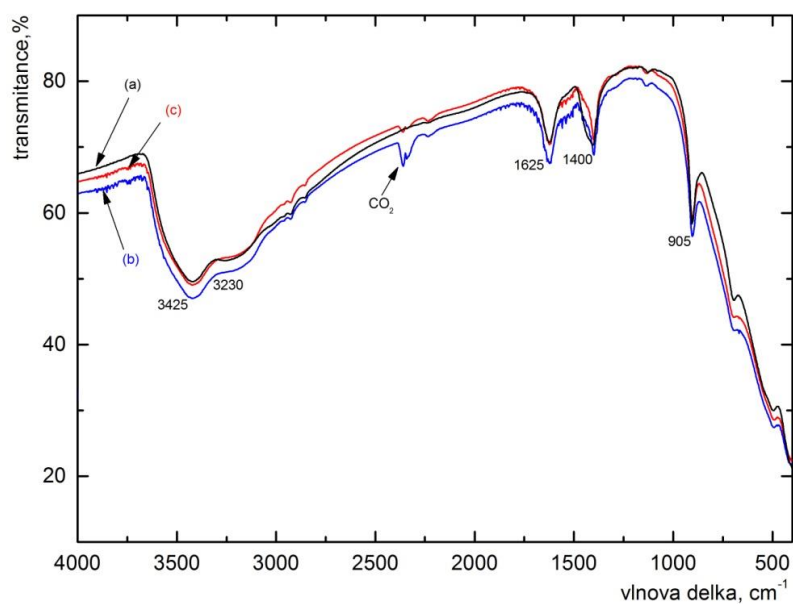
V oblasti nad hodnotou 3000 cm^{-1} se nachází široký absorpční pás s maximy při 3450 cm^{-1} odpovídající valenční vibraci vody fyzikálně adsorbované na povrchu látek. V souladu s tím vzorky vykazují deformační vibraci při 1625 cm^{-1} .

Pás viditelný při cca 3230 cm^{-1} náleží valenční vibraci kationu amonného a pík při cca 1400 cm^{-1} odpovídá deformační vibraci kationu amonného, která je charakteristická pro všechny amonné soli. Přítomnost amonných iontů souvisí s postupem přípravy vzorku a použitých látek. Vodný roztok amoniaku byl použit při srážení roztoku síranu titanylu.

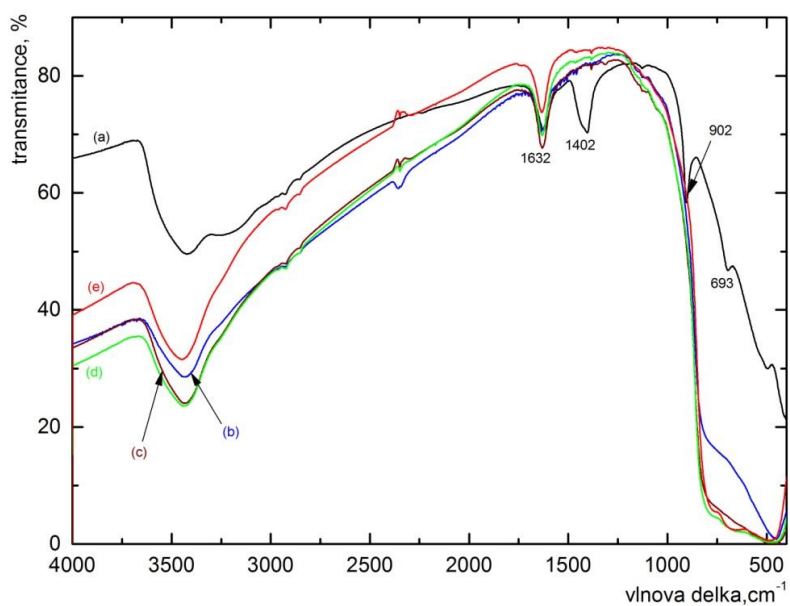
Pás s maximem při 1400 cm^{-1} je pravděpodobně superpozice dvou pásů, protože přítomnost uhličitanu (uvolňování oxidu uhličitého) byla potvrzena hmotnostní spektroskopii během termické analýzy vzorku (Obr. 4.13) vykazuje v této oblasti významná absorpční maxima.

Široký pás nacházející se pod 1000 cm^{-1} náleží vibracím Ti-O v mřížce TiO_2 . Ostrý pás viditelný při 905 cm^{-1} není typický pro TiO_2 systém a může souviset s přítomností titanového komplexu $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2$, kdy valenční vibrace SO_4 se nacházejí při cca 1134 cm^{-1} . Pás při 890 cm^{-1} odpovídá vazbám Ti-O-O [53].

Infračervená spektra vzorků žíhaných při teplotě 500, 650, 800, 950 °C se liší, neboť během ohřevu vzorků se mění jejich složení a ve spektru mizí některé charakteristické píky, např. NH_4^+ , resp. CO_3^{2-} . V oblasti pod 1000 cm^{-1} pozorujeme změny, ke kterým dochází během krystalizace vzorku (Obr. 4.14).



Obr. 4.13 Graf infračerveného spektra vzorku TIG LYO tři dny po sobě: (a) měření první den; (b) spektrum naměřené druhý den a (c) spektrum měřené třetí den.



Obr. 4.14 Srovnání grafů infračervených spekter pro všechny žíhané vzorky srovnané s lyofylovaným vzorkem, jednotlivé spektra jsou označena takto: (a) TIG LYO; (b) TIG 500; (c) TIG 650; (d) TIG 800; (e) TIG 950.

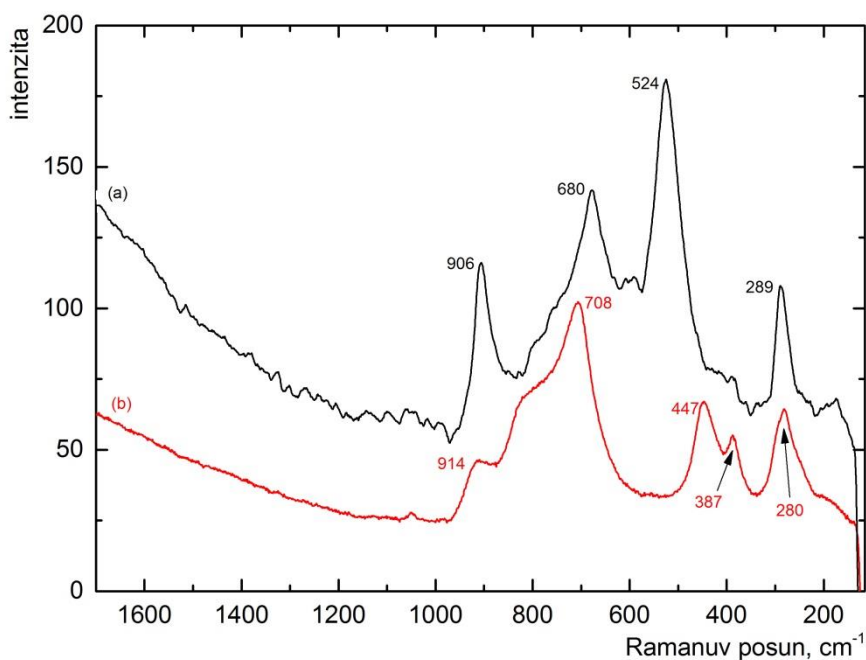
4.4 Ramanova spektroskopie

Typické pásy pro lyofilizovaný vzorek, který je hlavně tvořen peroxy-polytitanicitou kyselinou, leží při 906, 680, 524 a 289 cm^{-1} . Pás ležící při hodnotě 906 a 524 cm^{-1} zmizí při větším výkonu laseru a delší době ozařování v důsledku následného odpaření zbytku vody z vnitřních vrstev a pravděpodobně taky rozkladu peroxidu.

Slabý pás rutilu při hodnotě 447 cm^{-1} vzniká zřejmě krystalizací pod vysokým výkonem laseru (vysoké teplotě).

Ramanovo spektrum, které je podobné našemu nežíhanému vzorku, bylo publikováno dříve v publikacích [52-53] na vzorcích gelu z kovového titanu a peroxidu vodíku.

Zbývající pásy ve spektru jsou beze změny a to poukazuje na to, že kromě vymizení peroxidu ze vzorku a nárůstu rutilového pásu, k dalším změnám nedochází.

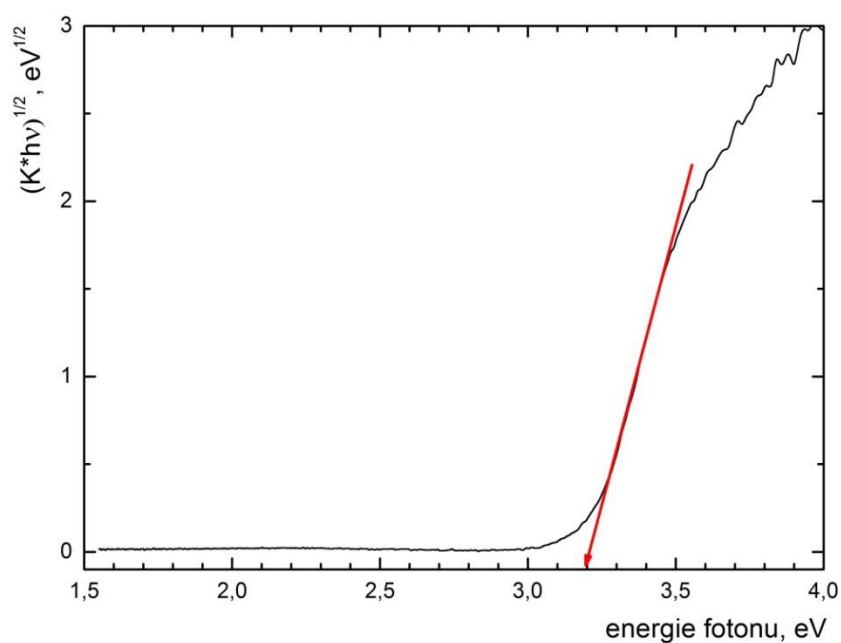


Obr. 4.15 Ramanova spektra lyofilizovaného oxidu titaničitého při (a) 10% výkonu laseru; b) 100% výkonu laseru.

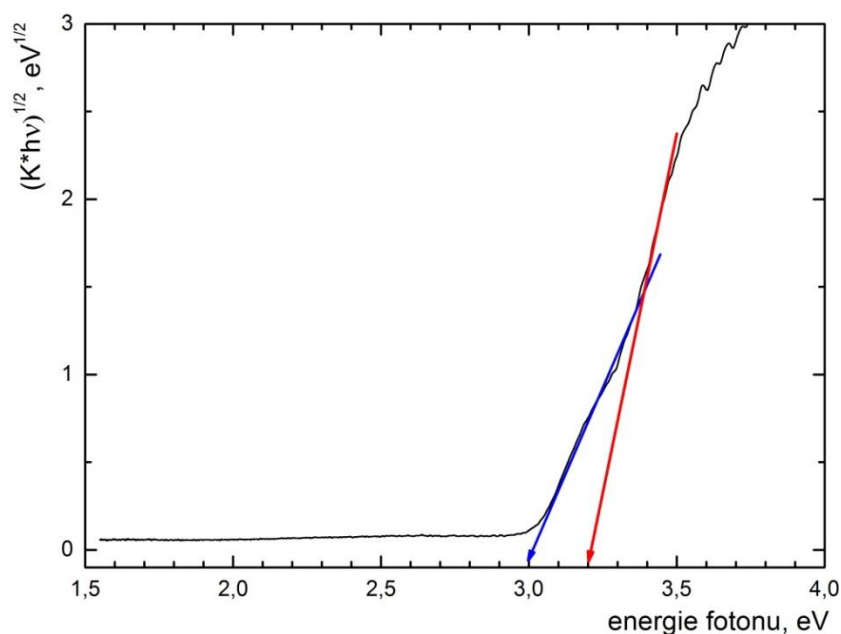
4.5 UV-VIS spektroskopie

Oxid titaničitý, jehož šířka zakázaného pásu je 3 eV pro rutil a 3,2 eV pro anatas je plně excitován v oblasti UV záření o vlnové délce 365 nm. To je velice výhodné pro využití TiO_2 ve fotokatalýze, je-li potřeba volit umělé osvětlení pro excitaci fotokatalytických barev a jiných produktů. TiO_2 filtruje prakticky veškeré záření pod touto vlnovou délkou. To vyplývá z Obr. 4.16 a Obr. 4.17, kde jsou vidět části naměřených spekter s označením zakázaného pásu. Obrázek Obr. 4.16 zobrazuje zakázaný pás anatasu a na Obr. 4.17 je viditelný zakázaný pás směsi rutilu a anatasu.

Vzorky TIG 500 a TIG 650 vykazují stejné složení jako TIG 800, tj. pouze anatasového typu, graf reflektance je totožný s grafem na Obr. 4.16.



Obr. 4.16 Graf zobrazující šířku zakázaného pásu pro anatas pro vzorek TIG 800.



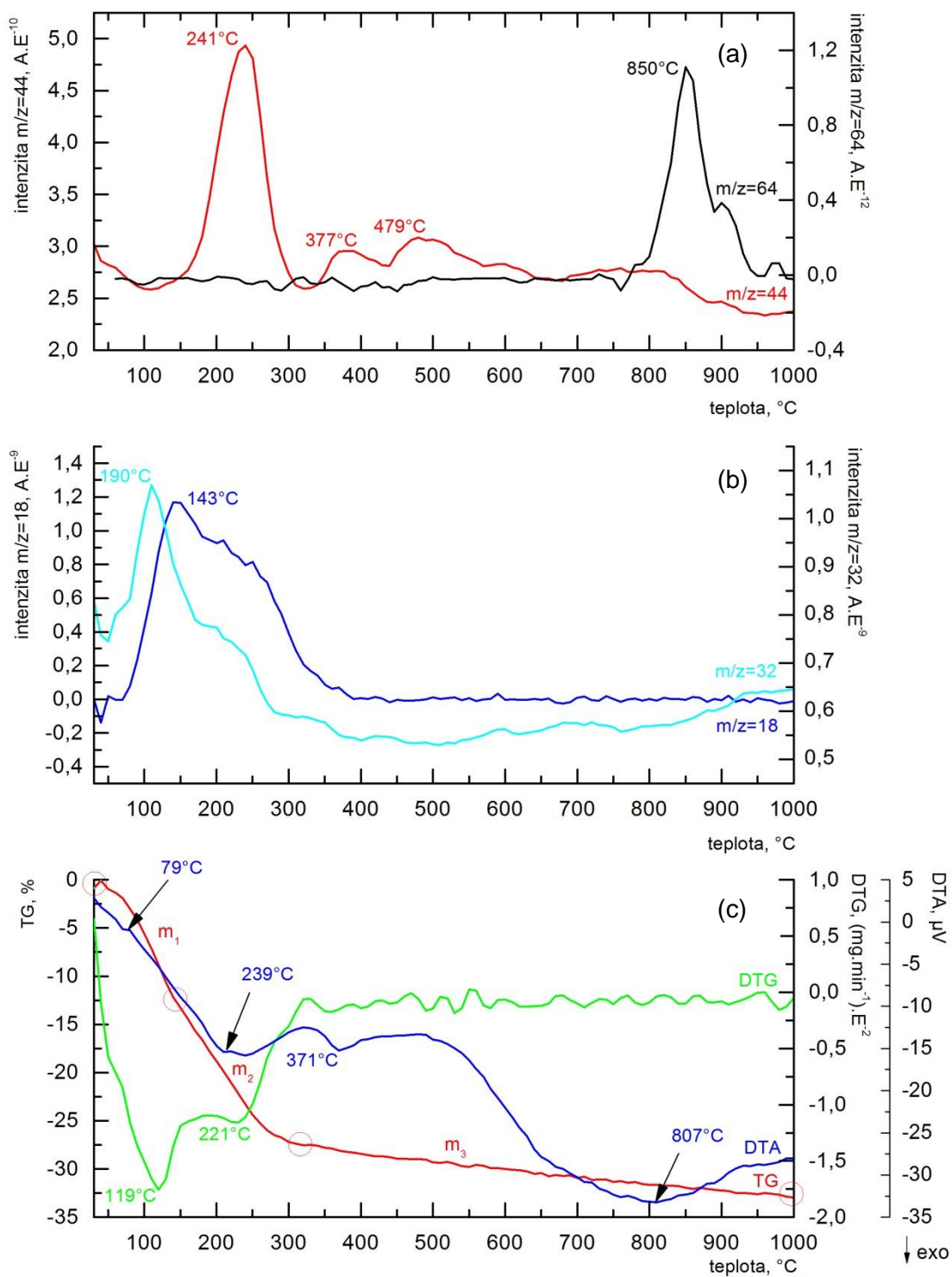
Obr. 4.17 Graf zobrazující šířku zakázaných pásů pro anatas a rutil pro vzorek TIG 950.

4.6 Diferenciální termická analýza

Data termické analýzy provedené na přístroji Netzch Instrument STA 409 (Obr. 4.18) poukazují na to, že v oblasti do 400 °C dochází k postupné ztrátě vody, uvolňování oxidu uhličitého a amoniaku.

Před vlastním experimentem, který probíhá v atmosféře argonu, je nutné evakuovat pec, v níž je umístěn vzorek. Při evakuaci se ze vzorku zároveň odstraní část vody adsorbované na jeho povrchu. Tudíž je celkový obsah vody ve vzorku pře evakuaci pravděpodobně vyšší o cca 20 %.

Přítomnost exotermického maxima při teplotě 371 °C odpovídá počátku krystalizace amorfni fáze na anatas a široké exotermické maximum při teplotě 807 °C náleží rekrystalizaci anatas – rutil. Velmi pravděpodobné je, že původní vzorek obsahoval komplex $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2$. Během ohřevu vzorku dochází k uvolňování amoniaku (maximálně do teploty cca 106 °C) a při vyšších teplotách do 850 °C i k rozkladu síranů, které se projevuje ve formě oxidu siřičitého.



Obr. 4.18 Termický rozklad vzorku TIG LYO.

4.7 Měření specifického měrného povrchu

Další použitou metodou pro určování mikrostrukturních parametrů byla metoda BET, kterou byl charakterizován celkový specifický měrný povrch. BET měření u výchozího anatasu vykazovalo hodnotu specifického měrného povrchu $126 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pro získání parametrů během celkového procesu transformace anatas-rutil a vlivu kalcinace na mikrostrukturu byly měřeny žíhané vzorky TIG 500, TIG 650, TIG 800 a TIG 950. Podle výsledků měření rentgenové difrakce obsahovaly tyto vzorky anatas a rutil v různém poměru. Procesy transformace metastabilního anatasu na stabilní rutil, slinování a aglomerace postupují rychle s růstem teploty žíhání.

Tab. II – Hodnoty specifického měrného povrchu získaného při měření pro různé teploty žíhání

Název vzorku	T °C	BET $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
TIG LYO	Výchozí	126
TIG 500	500	34
TIG 650	650	32
TIG 800	800	26
TIG 950	950	11

Lyofilizovaný vzorek (TIG LYO) žíhaný při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu kalcinace jednu hodinu má specifický měrný povrch $34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Specifický měrný povrch u vzorku žíhaného při teplotě $950 \text{ }^\circ\text{C}$ je pouze $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ke snížení specifického měrného povrchu dochází v důsledku kalcinace a aglomerace částic.

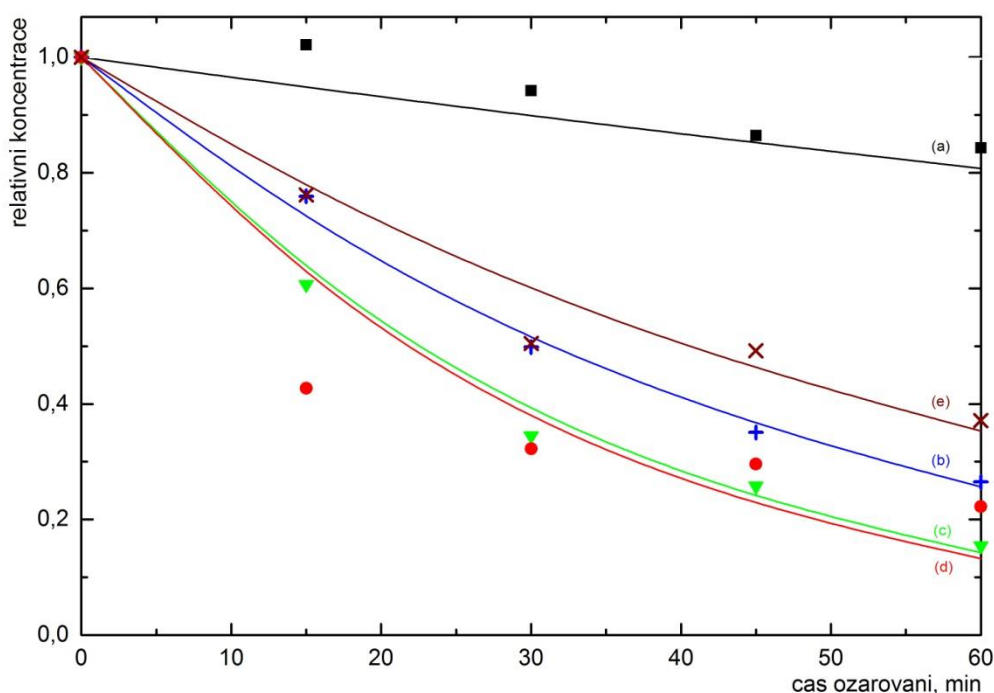
4.8 Kinetika fotochemických reakcí

Pro vyhodnocení aktivity fotokatalyzátoru se používají dvě chemicky různé metody, a to degradace methylenové modři (MB) [51] a rozklad 4-chlorfenolu (4-CP) [56]. Obě metody jsou široce používány pro stanovení aktivity různých fotokatalyzátorů. Pro srovnání se jako standardní fotokatalyzátor používá Degussa P25 [57].

4.8.1 Degradace methylenové modři

Pro první fotokatalytické měření (MB) se používá roztok methylenové modři s počáteční koncentrací $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Toto stanovení se provádělo podle normy ISO 10678:2010 [49,50]. Koncentrace fotokatalyzátoru byla $0,2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Experiment byl prováděn v sadě pěti skleněných kádinek s objemem roztoku 50 ml, umístěných na pěti-polohovém míchadle. Suspenze byly po dobu 1 hodiny ozařovány UV-lampou Black light fluorescent tube Philips TL-D 15 W s maximální vlnovou délkou 365 nm s reflexním hliníkovým krytem. Koncentrace MB je měřena pomocí spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 19 v UV / VIS / NIR v křemenné kyvetě. Vzorky jsou odebírány v pravidelných intervalech během ozařování.

Na Obr. 4.19 je měření fotokatalytické degradace (MB) s fotokatalyzátory pro jednotlivé teploty žíhání. Rychlostní konstanty pro degradaci MB uvedené v Tab. III rostou s rostoucí teplotou žíhání. Po srovnání jednotlivých konstant je patrné, že již při teplotě $650 \text{ }^\circ\text{C}$ je hodnota rychlostní konstanty vyšší než pro standart.



Obr. 4.19 Fotokatalytická degradace methylenové modře s fotokatalyzátory (a) TIG 500; (b) TIG 650; (c) TIG 800; (d) TIG 950 a (e) P25.

Tab. III Rychlostní konstanty pro degradaci methylenové modře

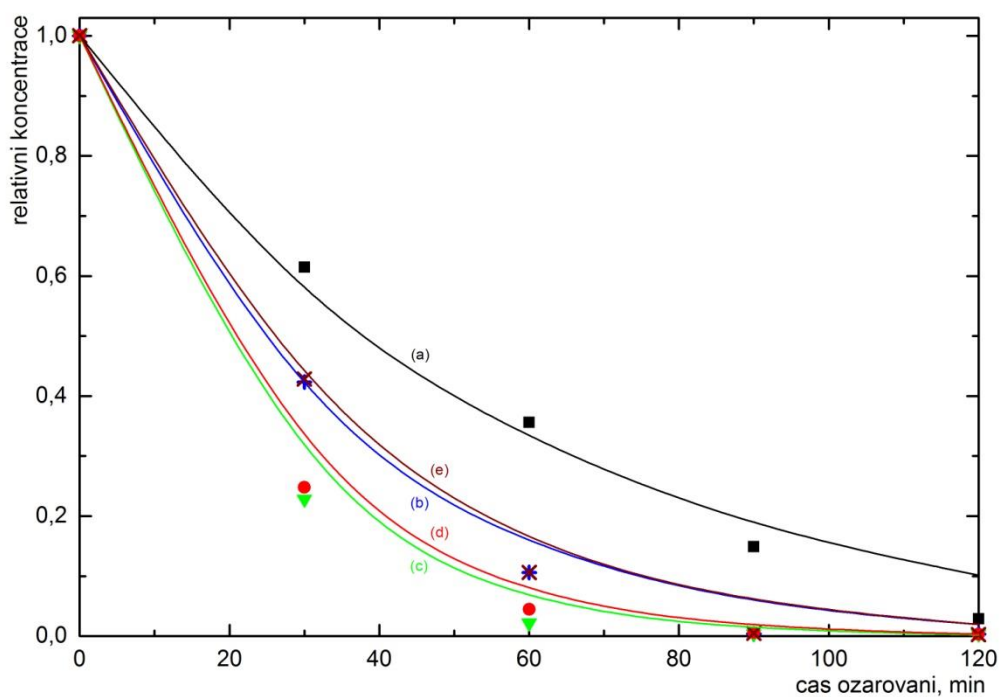
Název vzorku	Rychlostní konstanta (MB) min ⁻¹
TIG 500	0,00236 ± 0,00111
TIG 650	0,02268 ± 0,00114
TIG 800	0,03242 ± 0,00151
TIG 950	0,03367 ± 0,00901
P25	0,01735 ± 0,00204

4.8.2 Degradace 4-chlorfenolu

Druhý typ fotokatalytického měření je degradace roztoku 4-chlorfenolu (4-CP) s počáteční koncentrací $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Koncentrace fotokatalyzátoru byla $0,15 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Experiment využívá sadu čtyř magneticky míchaných vsádkových fotoreaktorů o objemu vsádek 25 ml. Kruhovým termostatem se udržuje teplota na $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Suspenze jsou ozařovány UV lampou Sylvania BLB s maximální vlnovou délkou 365 nm po dobu dvou hodin. Vzorky jsou odebírány v pravidelných intervalech během ozařování.

Koncentrace 4-CP je stanovována vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) použitím systému Shimadzu LC-10AD s čerpadlem a SPD-M10A detektorem s diodovým polem. Mobilní fáze methanol:voda s poměrem 45:55 je nanášena při průtoku $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Byla použita kolona LiChrospher 100RP-18 typu LiChroCART 125-4 od výrobce Merck. Před analýzou HPLC byl fotokatalyzátor odstraněn centrifugací [58].

Na Obr. 4.20 je znázorněno měření fotokatalytické degradace (4-CP) s fotokatalyzátory, které byly žihány při různých teplotách. Rychlostní konstanty pro degradaci (4-CP) uvedené v Tab. IV vykazují jinou závislost v porovnání s měřením degradace (MB). Po srovnání jednotlivých konstant je patrné, že již od teploty žihání $650 \text{ }^\circ\text{C}$ připravených vzorků je hodnota rychlostní konstanty vyšší než námi naměřené rychlostní konstanty pro standart P 25.



Obr. 4.20 Fotokatalytická degradace 4-chlorfenolu s fotokatalyzátory (a) TIG 500; (b) TIG 650; (c) TIG 800; (d) TIG 950 a (e) P25.

Tab. IV Rychlostní konstanty pro degradaci 4-chlorfenolu

Název vzorku	Rychlostní konstanta (4-CP) min^{-1}
TIG 500	$0,01927 \pm 0,00200$
TIG 650	$0,03301 \pm 0,00321$
TIG 800	$0,05106 \pm 0,00235$
TIG 950	$0,04756 \pm 0,00127$
P25	$0,03279 \pm 0,00329$

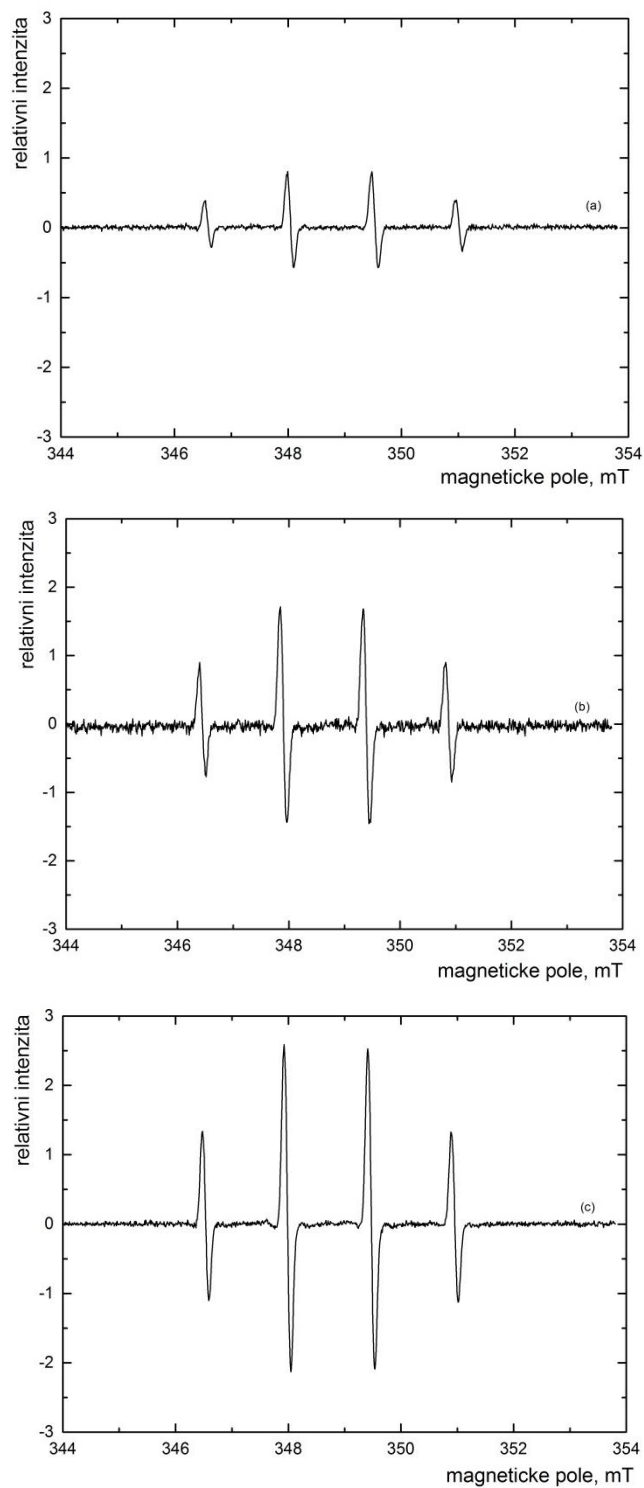
4.9 Elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie

Vznik hydroxylových volných radikálů ($\bullet\text{OH}$) při ozařování byl zkoumán pomocí elektronové paramagnetické rezonanční (EPR) spektroskopie. Tato metoda patří do skupiny magnetických rezonančních metod a její využití je vhodné na systémy, které jsou paramagnetické. Výsledky z EPR spektroskopie poskytují informace o struktuře a fotokatalytických vlastnostech látek.

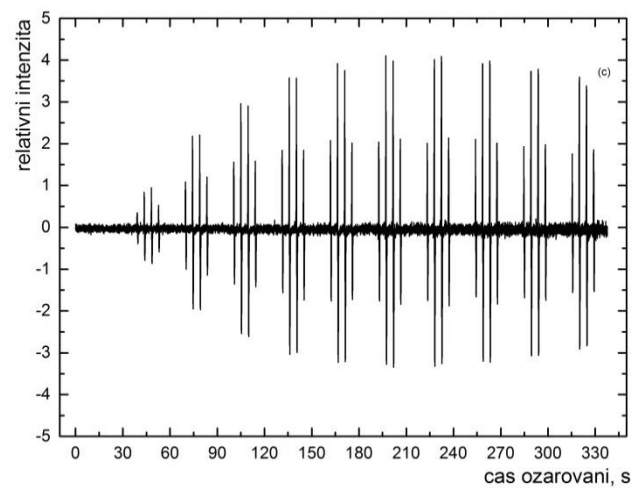
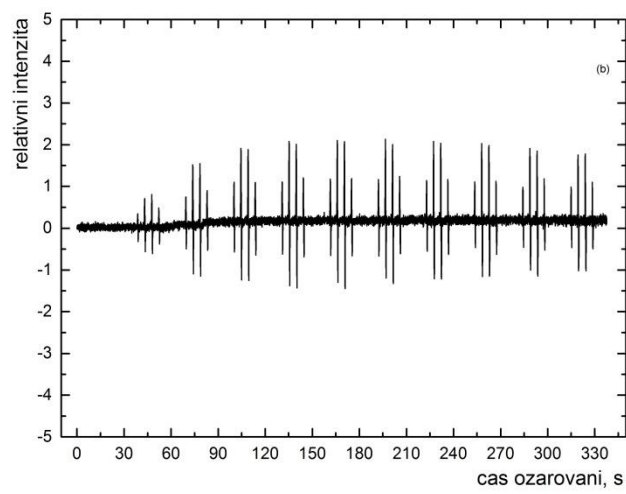
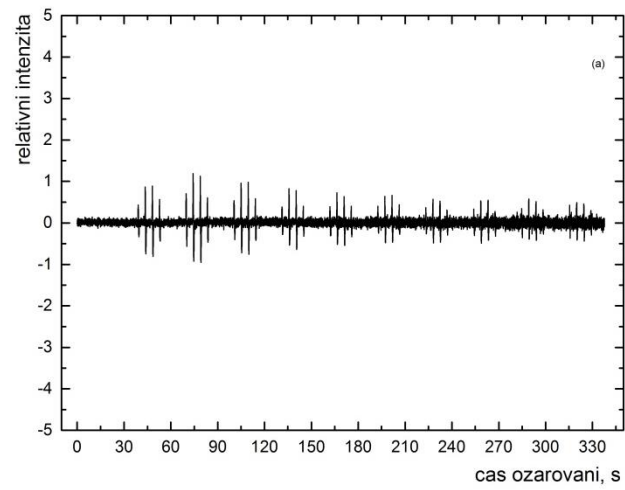
Pro tuto metodu je zbytečné měřit vzorky, u kterých víme, že z fotochemických měření nejsou dostatečně fotoaktivní, proto jsou zobrazeny grafy jen pro vzorky TIG 800 a TIG 950.

Připravené vzorky ve formě vodných suspenzí byly ozařovány po dobu 330 s při teplotě 295 K přímo v EPR rezonátoru. Během ozařování vodných suspenzí s DMPO (spinový lapač) byl ve všech vzorcích detekovaný vznik radikálu $\bullet\text{DMPO-OH}$. Charakteristické čtyř-čárové EPR spektrum radikálu $\bullet\text{DMPO-OH}$ má tyto hlavní spinové parametry: $a_{\text{N}} = 1.495 \text{ mT}$, $a_{\text{H}}^{\beta} = 1.472 \text{ mT}$; $g = 2.0057$ [48]. Na Obr. 4.21 je znázorněné EPR spektrum vzniklého fotogenerovaného radikálu $\bullet\text{DMPO-OH}$ při ozařování vzorků P25, TIG 800 a TIG-950 během 60 s.

Na Obr. 4.22 je viditelný celkový časový vývoj spektra (330 s) s použitím DMPO jako spinového lapače pro jednotlivé vzorky.



Obr. 4.21 Experimentální EPR spektrum fotogenerovaného \bullet DMPO-OH radikálu během ozařování (60 s) vodné suspenze vzorek (a) P25; (b) TIG 800 a (c) TIG-950.



Obr. 4.22 Celkový časový vývoj spektra (330 s) s použitím DMPO jako spinového lapače (a) P 25; (b) TIG 800 a (c) TIG 950.

5. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce popisuje syntézu vzorků TiO_2 splňujících kritéria pro vysokou fotokatalytickou aktivitu. Kinetické chování všech připravených vzorků bylo porovnáváno se standardním produktem Degussa P25 a methylenovou modří. Sledovány byly korelace mezi mikrostrukturními parametry a fotokatalytickou aktivitou TiO_2 . Z toho důvodu byly pro charakterizaci použity různé fyzikální a chemické metody: rentgenová prášková difrakce, skenovací elektronová mikroskopie, vysoko rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie, infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie, UV-VIS spektroskopie, termogravimetrická analýza a diferenční termická analýza, měření specifického měrného povrchu, fotochemický rozklad a elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie.

Prášková rentgenová difraktometrie byla použita pro fázovou identifikaci a měření velikosti částic. Bylo zjištěno, že všechny vzorky kromě vzorku TIG 950 obsahují jen anatasovou fázi a velikost částic roste se zvyšující se teplotou žíhání z 30 na 60 nm.

Elektronová mikroskopie (skenovací a vysoko rozlišovací transmisní) také potvrdila velikosti částic a navíc pomohla ke sledování morfologie částic a mikrostruktury povrchu. Elektronová mikroskopie ukázala, že částice jsou lístečkového tvaru s velikostí od 25 – 150 nm.

Termogravimetrická analýza a diferenční termická analýza posloužily ke studiu změn probíhajících při ohřevu. Výsledky termické analýzy poukazují na to, že dochází ke ztrátě vody v oblasti do 400 °C, uvolňování oxidu uhličitého do 240 °C, uvolnění amoniaku do 106 °C a při vyšších teplotách do 850 °C se rozkládají sírany. Krystalizace amorfni fáze na anatas probíhá při teplotě 371 °C a rekrystalizace anatasu na rutil nastává při teplotě 807 °C.

Infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie a UV-VIS spektroskopie sledovaly vlastnosti transformačního přechodu. Infračervená spektra vzorků žíhaných při teplotě 500, 650, 800, 950 °C se liší, neboť během ohřevu vzorků se mění jejich složení, ve spektrech mizí charakteristické píky NH_4^+ a CO_3^{2-} . Ramanova spektroskopie, také potvrdila ztrátu vody a rozpad peroxidových složek u lyofilizovaného vzorku. UV-VIS spektroskopie byla použita pro určení velikosti

zakázaného pásu pro rutil a anatas. Hodnoty zakázaných pásů se shodují s tabelovanými hodnotami, pro rutil 3,0 eV a pro anatas 3,2 eV.

Dále byla studována degradace 4-chlorfenolu ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$) a degradace methylenové modři ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) při použití nanokrystalického TiO_2 jako katalyzátoru pro zjištění studovaných látek, zejména byl sledován efekt mikrostrukturních charakteristik na fotokatalytické chování syntetizovaných TiO_2 prášků. Pro identifikaci a sledování oxo-radikálů vzniklých během UV ozařování byla použita elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie. Z výsledků analýz těchto měření vyplynulo, že vzorky žíhané při teplotách 500 °C a 650 °C nejsou dostatečně efektivní pro fotokatalytickou aktivitu. Výsledné produkty TIG 950 a TIG 800 prokázaly dostatečnou účinnost pro fotoaktivní rozklad 4-CP. Účinnost těchto vzorků byla znázorněna rychlostní konstantou, která byla vyšší než standard P 25 přibližně o 56 %.

6. LITERATURA

- [1] Lee, S.-Y.; Park S.-J.: TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**:6, 1761-1769 (2013).
- [2] Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W.: Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **15**, 1-20 (2013).
- [3] Di Paola, A.; Garcia-Lopez, E.; Marci, G.; Palmisano, L.: A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* **211**, 3-29 (2012).
- [4] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W.: Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* **147**: 1, 1-59 (2009).
- [5] Shankar, K.; Basham, J. I.; Allam, N. K.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Feng, X.; Paulose, M.; Seabold, J. A.; Choi, K-S.; Grimes, C. A.: Recent Advances in the Use of TiO₂ Nanotube and Nanowire Arrays for Oxidative Photoelectrochemistry. *Journal of Physical Chemistry C* **113** (16), 6327-6359 (2009).
- [6] Aprile, C.; Corma, A.; Garcia, H.: Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 769-783 (2008).
- [7] Patel, C.C.; Jere, G.V.: Nature, Stability and Bonding of the Peroxy Group in Peroxy Titanium Compounds. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **25**, 1155-1159 (1963).
- [8] Patel, C.C.; Mohan, M.S.: Nature of the Colour-forming Species in Peroxy Titanium Sulphate. *Nature* **186**, 803-804 (1960).
- [9] Jiang, K.; Zakutayev, A.; Stowers, J.; Anderson, M. D.; Tate, J.; McIntyre, D. H.; Johnson, D. C.; Keszler, D.A.: Low-temperature, solution processing of TiO₂ thin films and fabrication of multilayer dielectric optical elements. *Solid State Sciences* **11**, 1692-1699 (2009).
- [10] Seok, S.I.; Kim, M.S.; Suh, T.S.: Photoluminescence probing of the formation of titanium dioxide sols from a titanium peroxide solution. *Journal of American Ceramic Society* **85**, 1888-1890 (2002).

- [11] Wang, Z.C.; Chen, J.F.; Hu, X.F.: Preparation of nanocrystalline TiO₂ powders at near room temperature from peroxo-polytitanic acid gel. *Materials Letters* **43**, 87-90 (2000).
- [12] Ichinose, H.; Taira, M.; Furuta, S.; Katsuki, H.: Anatase sol prepared from peroxotitanium complex aqueous solution containing niobium or vanadium. *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 1605-1608 (2003).
- [13] Ichinose, H.; Terasaki, M.; Katsuki, H.: Properties of peroxotitanium acid solution and peroxo-modified anatase sol derived from peroxotitanium hydrate. *Journal of Sol–Gel Science and Technology* **22**, 33-44 (2001).
- [14] Šubrt, J.; Pulišová, P., Boháček, J.; Bezdička, P.; Pližingrová, E.; Volfová, L.; Kupčík, J.: Highly photoactive 2D titanium dioxide nanostructures prepared from lyophilized aqueous colloids of peroxo-polytitanic acid. *Materials Research Bulletin* **49**, 405-412 (2014).
- [15] Pulišová, P.; Večerníková, E.; Maříková, M.; Balek, V.; Boháček, J.; Šubrt, J.: Thermal analysis methods in the characterization of photocatalytic titania precursors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **108**, 489-492 (2012).
- [16] Fujishima, A.; Honda, K.: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37-38 (1972).
- [17] Moshfegh, A.Z.: Nanoparticle catalysts. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 1-30 (2009).
- [18] Leung, D. Y. C.; Fu, X. L.; Wang, C. F.; Ni, M.; Leung, M. K. H.; Wang, X. X.; Fu, X. Z.: Hydrogen production over Titaniz-based photocatalysts. *ChemSusChem* **3**, 681-694 (2010).
- [19] Pan, J. H.; Dou, H. Q.; Xiong, Z. G.; Xu, C.; Ma, J.Z.; Zhao, X.S.: Porous photocatalysts for advanced water purifications. *Journal of Material Chemistry* **20**, 4512-4528 (2010).
- [20] Akpan, U. G.; Hameed, B. H.: The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A-General* **375**:1, 1-11 (2010).
- [21] Shapovalov, V. I.: Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A review. *Glass Phys. Chem.* **36**:2, 121-157 (2010).

- [22] Teoh, W.Y.; Scott, J.A.; Amal, R.: Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *Journal of Physical Chemistry Letters* **3**:5, 629-639 (2012).
- [23] Serpone, N.; Emeline, A. V.: Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook. *Journal of Physical Chemistry Letters* **3**:5, 673-677 (2012).
- [24] He, H.; Liu, C.; Dubois, K. D.; Jin, T.; Louis, M. E.; Li, G.H.: Enhanced Charge Separation in Nanostructured TiO₂ Materials for Photocatalytic and Photovoltaic Applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **51**:37, 11841-11849 (2012).
- [25] Van de Krol, R.; Liang, Y. Q.; Schoonman, J.: Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides. *Journal of Materials Chemistry* **18**:20, 2311-2320 (2008).
- [26] Ren, J.; Du, Z. J.; Zhang, C.; Li, H. Q.: Macroporous titania monolith prepared via sol-gel process with polymer foam as the template. *Chinese Journal of Chemistry* **24**:7, 955-960 (2006).
- [27] Mineralogical Society of America: *Handbook of mineralogy*. Dostupné z URL: <<http://www.handbookofmineralogy.org/>> [cit. 25.1.2015]
- [28] Marchand, R.; Brohan, L.; Tournoux, M.: TiO₂(B) A new form of titanium dioxide and the potassium octa titanate K₂Ti₈O₁₇. *Materials Research Bulletin* **15**, 1129-1133 (1980).
- [29] Banfield, J.; Veblen, D.; Smith, D.: The identification of naturally occurring TiO₂(B) by structure determination using high resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement. *American Mineralogist* **76**, 343-353 (1991).
- [30] Zukalova, M.; Kalbac, M.; Kavan, L.; Exnar, I.; Grätzel, M.: Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B). *Chemistry of Materials* **17**, 1248-1255 (2005).
- [31] Gerward, L.; Jiang, J.Z.; Olsen, J.S.: High-pressure behavior of nano titanium dioxide. *High Pressure Research* **22**, 385-389 (2002).
- [32] Lacroche, M.; Brohan, L.; Marchand, R.; Tournoux, M.J.: New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂. *Solid State Chemistry* **81**, 78-82 (1989).
- [33] Akimoto, J.; Gotoh, Y.; Oosawa, Y.; Nonose, N.; Kumagai, Aoki, K.; Takei, H.J.: Topotactic oxidation of ramsdellite-type Li_{0.5}TiO₂, a new polymorph of titanium dioxide TiO₂(R). *Solid State Chemistry* **113**, 27-36 (1994).

- [34] Arabatzis, I. M.; Falaras, P.: Synthesis of Porous Nanocrystalline TiO₂ Foam. *Nano Letters* **3**:2, 249-251 (2003).
- [35] Vauthier, C.; Bouchemal, K.: Methods for the Preparation and Manufacture of Polymeric Nanoparticles. *Pharmaceutical Research* **26**, 1025-1057 (2009).
- [36] Oxley, J.; Smith, J.; Bradly, J.; Dubnikova, F.; Kosloff, R.; Zeiri, L.; Zeiri, Y.: Raman and Infrared Fingerprint Spectroscopy of Peroxide-Based Explosives. *Applied Spectroscopy* **62**, 906-914 (2008).
- [37] Abdelwahed, W.; Degobert, G.; Stainmesse, S.; Festi, H.: Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. *Advanced Drug Delivery Reviews* **58**, 1688-1713 (2006).
- [38] Bao, X-W.; Yan, S-S.; Chen, F.; Zhang, J-L.: Preparation of TiO₂ photocatalyst by hydrothermal method from aqueous peroxotitanium acid gel. *Materials Letters* **59**, 412-415 (2005).
- [39] Woo, Y-A.; Lim, H-R.; Kim, H-J.; Chung, H.: Determination of hydrogen peroxide concentration in antiseptic solutions using portable near-infrared system. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **33**, 1049-1057 (2003).
- [40] Uekawa, N.; Kajiwara, J.; Kakegawa, K.; Sasaki, Y.: Low Temperature Synthesis and Characterization of Porous Anatase TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **250**, 285-290 (2002).
- [41] Wang, X-X; Hayakawa, S.; Tsuru, K.; Osaka, A.: Bioactive titania gel layers formed by chemical treatment of Ti substrate with a H₂O₂/HCl solution. *Biomaterials* **23**, 1353-1357 (2002).
- [42] Ayers, M. R.; Hunt, A. J.: Titanium oxide aerogels prepared from titanium metal and hydrogen peroxide. *Materials Letters* **34**, 290-293 (1998).
- [43] Zhang, G.; Sterte, J.; Schoman, B. J.: Preparation of Colloidal Suspensions of discrete TS-1 Crystals. *Chemical Materials* **9**, 210-217 (1997).
- [44] Ichinose, H.; Terasaki, M.; Katsuki, H.: Synthesis of Peroxo-Modified Anatase Sol from Peroxo Titanic Acid Solution. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **104**, 715-718 (1996).
- [45] Williams, D.B.; Carter, C.B.: Transmission Electron Microscopy. New York. Plenum Press 1996

- [46] Condon J.B.: *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. Roane State Community College Harriman, TN, USA 2006.
- [47] Nosaka, Y.; Komori, S.; Yawata, K.; Hirakawa, T.; Nosaka, A.: Photocatalytic (OH)-O-center dot radical formation in TiO₂ aqueous suspension studied by several detection methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**, 4731-4735 (2003).
- [48] Březová, V.; Dvoranová, D.; Staško, A.: Characterization of titanium dioxide photoactivity following the formation of radicals by EPR spectroscopy. *Research on Chemical Intermediates* **33**, 251-268 (2007).
- [49] Mills, A.: An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. *Applied Catalysis B: Environmental* **128**, 144-149 (2012).
- [50] Mills, A.; Hill, C.; Robertson, P.K.J.: Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry* **237**, 7-23 (2012).
- [51] Kraus, I.: *Úvod do strukturní rentgenografie*. Akademie, Česká republika 1985.
- [52] Pulisova, P.; Bohacek, J.; Subrt, J.; Szatmary, L.; Bezdicka, P.; Murafa, N.: Anatase nanoparticles from hydrated titania gels. *Catalysis Today* **161**:1, 84-90 (2011).
- [53] Shankar, M.V.; Kako, T.; Wang, D.; Ye, J.: One-pot synthesis of peroxo-titania nanopowder and dual photochemical oxidation in aqueous methanol solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **33**, 132-137 (2009).
- [54] Muyco, J.J.; Gray, J.J.; Ratto, T.V.; Orme, C.A.; McKittrick, J.; Frangos, J.: In situ characterization of Ti-peroxy gel during formation on titanium surfaces in hydrogen peroxide containing solutions. *Materials Science & Engineering C- biomenetic and supramolecular systems* **26**, 1408-1411 (2006).
- [55] Tengvall, P.; Vikinge, T.P.; Lundström, I.; Liedberg, B.: Ft-raman spectroscopic studies of the degradation of titanium peroxy gels made from metallic titanium and hydrogen-peroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **160**, 10-15 (1993).
- [56] Bakardjieva, S.; Subrt, J.; Stengl, V.; Dianez, M.J.; Sayagues, M.J.: Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Applied Catalysis B:Environmental* **58**, 193-202 (2005).
- [57] Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.O.; Li, D.; Abe, R.: What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and

photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **216**, 179-182 (2010).

[58] Krysa, J.; Pausova, S.; Zlamal, M.; Mills, A.: Photoactivity assessment of TiO₂ thin films using Acid Orange 7 and 4-chlorophenol as model compounds. Part I: Key dependencies . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **250**, 66-71 (2012).

7. PŘÍLOHY

A. Publikace I

Šubrt, J.; Pulišová, P.; Boháček, J.; Bezdička, P.; Pližingrová, E.; Volfová, L.; Kupčík, J.: Highly photoactive 2D titanium dioxide nanostructures prepared from lyophilized aqueous colloids of peroxo-polytitanic acid. *Materials Research Bulletin* **49**, 405–412 (2014).

B. Publikace II

Pližingrová, E.; Volfová, L.; Svora, P.; Labhsetwar, N.K.; Klementová, M., Szatmáry, L.; Šubrt, J.: Highly photoactive anatase foams prepared from lyophilized aqueous colloids of peroxo-polititanic acid. *Catalysis Today* **240**, 107-113 (2014).