

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Studijní obor: Anorganická chemie



Diplomová práce

Lenka Volfová

**Železem funkcionalizované
nanočástice oxidu titaničitého**

Ústav anorganické chemie AV ČR



Vedoucí závěrečné práce:
RNDr. Daniel Nižňanský, Dr.

Konzultanti:
Ing. Jan ŠUBRT, CSc.
Ing. Adriana LANČOK, PhD.

Praha, 2017

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, 27. 7. 2017

Poděkování:

Ráda bych poděkovala vedoucím této závěrečné diplomové práce Ing. Adrianě LANČOK, PhD., Ing. Janu ŠUBRTOVI, CSc., a školiteli RNDr. Danielovi NIŽŇANSKÉMU, Dr. za odborné vedení a odborné rady při psaní. Dále mé díky patří kolektivu zaměstnanců ÚACH AV ČR v Řeži.

ABSTRAKT

Železem funkcionalizovaný TiO₂ byl připraven z vodných roztoků titanylsulfátu s přídavkem dusičnanu železitého pomocí hydroxidu amonného a reakcí odfiltrované a promyté sraženiny s peroxidem vodíku. Takto připravený koloidní roztok byl lyofilizován a výsledný produkt byl následně žhán při třech různých teplotách 650 °C, 800 °C a 950 °C. Připravené dopované materiály byly charakterizovány práškovou rentgenovou difraktometrií, elektronovou mikroskopií, infračervenou spektroskopií, Mössbauerovou spektroskopií, UV/VIS spektroskopií, termogravimetrickou analýzou a diferenční termickou analýzou a měřením specifického povrchu. Fotokatalytická aktivita byla stanovena měřením kinetiky rozkladu 4-chlorfenolu ve vodném roztoku v ultrafialové a viditelné oblasti. Pro srovnání aktivity v UV oblasti byla použita dříve připravená vysoce fotoaktivní lístečková forma oxidu titaničitého. Pro srovnání fotokatalytické aktivity ve viditelné oblasti byl použit standartní TiO₂ od firmy Kronos.

Klíčová slova:

Dopovaný oxid titaničitý, nanostruktura, rentgenová difrakce, elektronová mikroskopie, Mössbauerova spektroskopie, potlačení fotoaktivity

ABSTRACT

Iron-functionalized TiO₂ were obtained by hydrolysis of aqueous solutions of titanyl sulfate with addition of ferric nitrate with ammonium hydroxide and the reaction filtered and washed with hydrogen peroxide. The colloid solutions thus prepared were lyophilized and the products were subsequently annealed at three different temperatures of 650 °C, 800 °C and 950 °C. The prepared doped materials were characterized by powder X-ray diffractometry, electron microscopy, infrared spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, UV/VIS spectroscopy, thermogravimetric analysis and differential thermal analysis, and measurement of the specific surface area. Photocatalytic activity was determined by measuring of the decomposition of kinetics of 4-chlorophenol in an aqueous solution in the ultraviolet and visible area. For comparison of activity in the UV area and in the visible area were used a previously prepared highly photoactive specimen and standard TiO₂ from Kronos, respectively.

Keywords:

Doped titanium dioxide, nanostructure, X-ray diffraction, electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, suppression of photoactivity

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	8
1. ÚVOD.....	11
2. TEORETICKÝ PŘEHLED	13
2.1 Polovodivé vlastnosti	15
2.2 Nanomateriál, kompozitní materiál, dopovaný materiál.....	15
2.3 Fotokatalýza, negativní a pozitivní hlediska	16
2.4 Oxid titaničitý.....	17
2.4.1 Parametry krystalů oxidu titaničitého	19
2.4.2 Dopování oxidu titaničitého.....	20
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1 Metoda přípravy vzorků	22
3.2 Metody použité pro charakterizaci vzorků	23
3.2.1 Prášková rentgenová difraktoetrie	23
3.2.2 Vysokoteplotní prášková rentgenová difraktoetrie.....	24
3.2.3 Elektronová mikroskopie	24
3.2.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie.....	24
3.2.3.2 Transmisní elektronová mikroskopie	25
3.2.4 Mössbauerova spektroskopie	26
3.2.4.1 Parametry hyperjemné struktury	26
3.2.4.2 Měřicí aparatura.....	29
3.2.5 Infračervená spektroskopie	30
3.2.6 Ultrafialová-viditelná spektroskopie.....	31
3.2.7 Termogravimetrická analýza a diferenční termická analýza	32
3.2.8 Měření specifického povrchu.....	32
3.2.9 Kinetika fotochemických reakcí	33

4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	35
4.1	Prášková rentgenová difraktometrie	35
4.2	Vysokoteplotní prášková rentgenová difraktometrie	37
4.3	Elektronová mikroskopie	39
4.3.1	Skenovací elektronová mikroskopie	39
4.3.2	Transmisní elektronová mikroskopie.....	43
4.4	Mössbauerova spektroskopie	46
4.5	Infračervená spektroskopie	49
4.6	Ultrafialová – viditelná spektroskopie	51
4.7	Diferenciální termická analýza	52
4.8	Měření specifického povrchu	55
4.9	Kinetika fotochemických reakcí – degradace 4-CP	55
4.10	Diskuse	58
5.	ZÁVĚR	59
6.	LITERATURA	61

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

RTG	Prášková rentgenová difraktometrie
ICDD	Mezinárodní centrum pro difrakční data
PDF	Práškový difrakční soubor
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
BSE	Zpětně odražené elektrony
SE	Sekundární elektrony
BET	Měření specifického povrchu
IČ	Infračervená spektroskopie
UV/VIS	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
DTA	Diferenciální termická analýza
TG	Termogravimetrická analýza
DTG	První derivace termogravimetrické analýzy
MS	Hmotnostní spektroskopie
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
UV	Ultrafialová oblast
VIS	Viditelná oblast
NIR	Blízká infračervená oblast
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
4-CP	4-chlorfenol
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
IS	Izomerní posun

QS	Kvadrupólové štěpení
I_e	Intenzita energie vzbuzeného stavu pro magnetické štěpení
I_g	Intenzita energie základního stavu pro magnetické štěpení
MCA	Multikanálový analyzátor
SCA	Jednkanálový analyzátor – diskriminátor
AMP	Zesilovač impulzů
HV	Zdroj vysokého napětí
V_{RESP}	Výstupní napětí indukované na snímací cívice
V_{POWER}	Výstupní napětí indukované na řídicí cívice
PC	Počítač pro vizualizaci a přenos dat
V_R	Referenční napětí
TTL	Převod elektromagnetického kvanta na obdélníkové pulzy
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
a.u.	Nezávislé jednotky
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
g	Gram, jednotka hmotnosti
l	Litr, jednotka objemu
Torr	Torr = 133,32 Pa, jednotka tlaku
Bar	Bar = 10^5 Pa, jednotka tlaku
hod	Hodina, jednotka času
min	Minuta, jednotka času
s	Sekunda, jednotka času
θ	Difrakční úhel
°	Stupně
W	Watt, jednotka výkonu
A	Ampér, jednotka proudu
V	Volt, jednotka napětí

cm^{-1}	Reciproký centimetr, jednotka vlnové délky
mol	Mol, jednotka látkového množství
m	Hmotnost
z	Elektronový náboj
$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Jednotka molární koncentrace
$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	Jednotka hmotnostní koncentrace
$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Jednotka rychlosti
$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Jednotka průtokové rychlosti
$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	Jednotka rychlosti ohřevu
$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Jednotka měrného povrchu
$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Jednotka objemu póru
$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	Jednotka intenzity elektromagnetického záření
obj. %	Objemová procenta
hm. %	Hmotnostní procenta
atom. %	Atomární procenta

1. ÚVOD

Úkolem této práce je příprava a charakterizace nanočástic oxidu titaničitého funkcionalizovaného železem.

Čistý oxid titaničitý získal značnou pozornost díky svým vynikajícím optickým, elektrickým, mechanickým a katalytickým vlastnostem, které jsou vhodné pro technologické aplikace. Jeho vynikající vlastnosti jsou způsobeny chemickou a biologickou inertností, netoxickou, silnou oxidační a redukční silou a dlouhodobou stabilitou proti fotokorozi a chemické korozi [1]. TiO_2 je polovodič n-typu [1] a byl rozsáhle prozkoumán v různých oborech, jako je přeměna sluneční energie [2],[3], fotokatalýza [4],[5], selektivní oxidační reakce [6],[7], redukční reakce [6] atd. Řízená syntéza nanostruktur TiO_2 s dobře definovanou morfologií a velikostí částic je rychlou, reprodukovatelnou a jednoduchou metodou na přípravu požadovaného materiálu. Další metodou přípravy materiálů na bázi TiO_2 je syntéza metodou sol-gel. Změnou reakčních podmínek metody sol-gel lze připravit vysoce krystalický materiál s dobře dispergovanými nanočásticemi TiO_2 různých velikostí a tvarů [8],[9].

Pro změnu fotoreaktivity je možná příprava materiálů dopováním TiO_2 různými přechodnými kovovými prvky [10],[11]. Dopování kationty Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} , Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} a Rh^{3+} s procentuálním zastoupením (0,1-0,5 atom. %) v TiO_2 zvýšilo aktivitu, zatímco dopování kationty Co^{3+} a Al^{3+} snižuje fotoreaktivitu oxidu titaničitého. Fotokatalytická aktivita souvisí s elektronovou konfigurací dopujícího iontu a ionty s uzavřenými elektronovými slupkami, které mají malý nebo žádný vliv na aktivitu [11]. Proto jsou zajímavé ionty přechodných kovů s částečně zaplněnými d-orbitaly. Funkcionalizací pomocí Fe^{3+} se modifikuje elektronová struktura TiO_2 , dochází k vložení nové hladiny nad valenční pás, který vyladí elektronové vlastnosti materiálu a činí ho citlivým na viditelné světlo [12]-[14].

Různé další metody přípravy, jako jsou mechanochemická metoda, chemické vylučování z lázně [15], tepelný rozklad organických prekurzorů, srážecí metody [16], polymery [17], hydrotermální/solvothermální metody [18]-[20] a sol-gelové metody [21]-[23], jsou používány pro dopování nanostruktur TiO_2 . Každá z těchto metod obvykle komplikuje proces přípravy a zvyšuje výrobní náklady. Proto se jeví přidání iontů přechodných kovů k oxidu titaničitému během tvorby nanočástic jako vhodná

cesta pro ladění šířky zakázaného pásu a ovlivnění rychlosti fotokatalytické aktivity [1],[24].

Tato práce je věnována syntéze nanočástic TiO_2 dopovaného železem při pokojové teplotě jednoduchou metodou založenou na hydrolyze vodných roztoků titanylsulfátu s přídavkem dusičnanu železitého pomocí hydroxidu amonného a reakcí odfiltrované a promyté sraženiny s peroxidem vodíku. Vzniklý koloidní roztok byl lyofilizován a produkt byl žihán při třech různých teplotách. Lyofilizace je metoda na odstranění vodní složky pomocí sublimace za nízké teploty a sníženého tlaku. Reakce peroxidu vodíku se suspenzí pečlivě vymytých sraženin, které byly získány neutralizací vodného roztoku titanylsulfátu s vodným roztokem amoniaku [25],[26], vede ke vzniku průhledného žlutého roztoku. Takto připravený koloidní roztok je dvoufázový, obsahující kromě vody také složku hydrogenperoxo-polititaničité kyseliny [25].

Připravené dopované materiály byly charakterizovány práškovou rentgenovou difraktometrií, elektronovou mikroskopií, infračervenou spektroskopií, Mössbauerovou spektroskopií, UV/VIS spektroskopií, termogravimetrickou analýzou a diferenční termickou analýzou, měřením specifického povrchu a fotochemickým rozkladem. Široce byly zkoumány vlastnosti a aktivita těchto materiálů ve vztahu k možnosti využití jejich aplikačního potenciálu.

2. TEORETICKÝ PŘEHLED

V roce 1972 se podařilo Fujishimu a Hondovi [27] poprvé fotokatalyticky štěpit vodu pomocí elektrody z oxidu titaničitého (TiO_2). Tím získal oxid titaničitý značnou pozornost zejména pro využití v životním prostředí (sanace, čištění vody a vzduchu). Vysoká účinnost fotokatalýzy, vysoká fotostabilita, nízké náklady a netoxicity jsou vlastnosti velmi závislé na velikosti a tvaru nanočástic studovaných materiálů na bázi TiO_2 [28]-[35]. Různé chemické a fyzikální vlastnosti oxidu titaničitého (krystalové fáze, velikosti částic, krystalinita a velikost povrchu) mají vliv na fotoaktivitu [28]-[36].

Nanostrukturované anorganické materiály (nanočástice, nanotyčinky nebo nanotrubic) jsou zajímavé z různých hledisek, zejména jejich využití pro senzory, elektroniku, fotoniku a bioelektroniku [37]. Čistý oxid titaničitý je pravděpodobně jedním z nejvíce zkoumaných oxidických materiálů kvůli jeho vynikajícím vlastnostem při fotokatalýze a jako fotoaktivní nanomateriál na ovlivnění citlivosti solárních článků [37]. Jednorozměrný oxid titaničitý ve formě nanovláken, nanotyčinek a nanotubic budí velkou pozornost kvůli svým jedinečným fyzikálním, chemickým a optickým vlastnostem. Tyto vlastnosti předurčují tento materiál pro jeho další aplikační využití v biomedicině, senzorech, skladování energie a fotokatalýze [38].

Nanočástice oxidu titaničitého jsou použitelné pro aplikace, které zahrnují jejich použití jako bílý pigment v malířství, příměs do plastů, pigment v papírenském průmyslu, a také se využívá v kosmetickém průmyslu jako materiál pohlcující UV záření. Vzhledem k tomu, že rutilová fáze TiO_2 patří mezi polovodiče se šířkou zakázaného pásu kolem 3,0 eV, tak u něj sluneční záření indukuje fotokatalytickou aktivitu. Částice větších rozměrů TiO_2 se již dlouho používají jako anorganické materiály stínící sluneční záření na základě jejich schopnosti tlumit škodlivé UV záření. Nicméně v této souvislosti je nevýhodou to, že opalovací krém obsahující TiO_2 , má neprůhledný bílý vzhled kvůli vysokému rozptylu viditelného světla. Zatímco u pigmentových částic TiO_2 s konvenční velikostí je rozptyl světla řízen teorií Mie [39], v případě ultrajemných částic TiO_2 platí Rayleighova teorie rozptylu. Čím menší jsou částice, tím účinnější je rozptyl UV záření (< 400 nm). Kromě toho, pokud je velikost částic snížena na velikost nanometrů, TiO_2 ztrácí svou charakteristickou bílou barvu a stává se průhledným pro viditelné světlo, zatímco nadále blokuje UV záření. Bohužel

průhlednost není jedinou změnou charakteristických vlastností nanorozměrných částic kovových oxidů. Zatímco větší částice TiO_2 jsou obecně považovány za inertní, nanočástice jsou fotokatalyticky aktivní, zejména v přítomnosti UV záření. Výsledkem je, že nanočástice TiO_2 mohou mít silné oxidační účinky a mohou vytvářet vysoce reaktivní volné radikály.

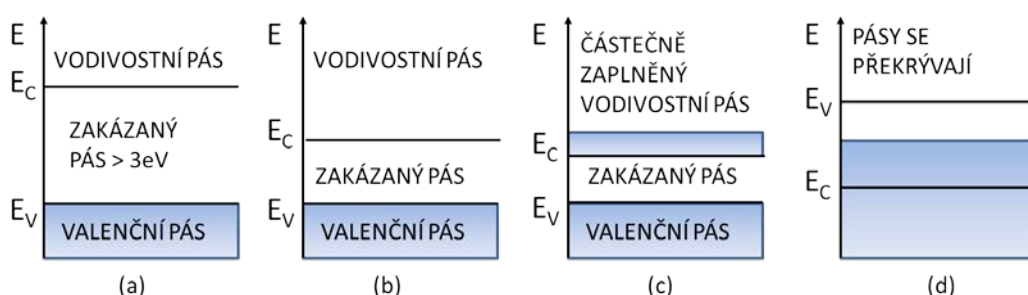
Mnoho aplikací nanočástic TiO_2 se snaží využít této fotokatalytické vlastnosti, včetně výzkumu solárních článků a čistících technik [39]-[41], které odpuzují nečistoty za přítomnosti přirozeného UV záření. Pro minimalizaci fotokatalytické aktivity se částice TiO_2 povrchově potahují inertním materiálem, jako je oxid křemičitý (SiO_2) nebo oxid hlinitý (Al_2O_3). Pro aplikaci oxidu křemičitého na povrch TiO_2 se používají různé chemické metody, jako jsou reakce fázového přenosu mezi organickým chloroformem a vodnými fázemi [42], Stober proces [43] a granulová polymerizace [44]. Nicméně, většina z těchto metod vyžaduje dlouhou reakční dobu pro úplné hydrolyzování prekurzoru. Takto získaná vrstva oxidu křemičitého účinně potlačí fotokatalytickou aktivitu nanočástic TiO_2 . Velký obsah oxidu křemičitého snižuje schopnost potaženého materiálu odolávat UV záření. Toto omezení představuje hlavní překážku při aplikaci těchto částic zejména v kosmetice. Alternativou je metoda ozařování mikrovlnami poskytující řadu výhod oproti běžným metodám řešení, jako je rychlé a homogenní zahřívání v celé reakční nádobě, krátký reakční čas a možnost selektivně ohřívat požadované materiály. Ozařování je účinný způsob pro zvýšení rychlosti, výtěžnosti a selektivity chemických reakcí [45]. V důsledku rychlé transformace, krátké reakční periody a bez nutnosti rozsáhlého zahřívání rychle roste potenciál využití mikrovlnného ozáření v aplikacích. Nedávno byla v oblasti materiálové vědy použita mikrovlnná energie pro syntézu různých kompozitních keramických prášků při mnohem nižších teplotách a kratších časových úsecích, než jsou používané v konvenčních metodách [46]-[51]. Materiály získané cestou mikrovlnného ozařování/ohřevu jsou vynikající z hlediska kompozitní homogenity [46]-[47].

Fotokatalytická aktivita TiO_2 může být potlačena také povlakem polydimethylsiloxanu nanoseným na nanočástice TiO_2 [52]. Další možností změny superhydrofobního chování povrchu TiO_2 pokrytého hydrofobními organickými molekulami, je použití kyseliny stearové [53]. Vysoce stabilní hydrofobní povlak

z polydimethylsiloxanu na TiO_2 s potlačenou fotokatalytickou aktivitou může být také vhodný pro různé aplikace.

2.1 Polovodivé vlastnosti

Podle velikosti zakázaného pásu dělíme pevné látky na vodiče, polovodiče a izolanty. Zakázaný pás se nachází mezi valenčním a vodivostním pásem, jak je vidět na obrázku Obr. 2.1.1 znázorňujícího pásový model pevných látek. Podmínkou pro vedení proudu je, aby valenční pás nebyl plně obsazen elektrony. Pokud elektronům ve valenčním pásu dodáme energii (teplem, světlem, elektrickým polem), mohou se dostat do vodivostního pásu a materiál se stane elektricky vodivým.



Obr. 2.1.1 Pásový model: a) izolantu, b) polovodiče, c) monovalentního kovu, d) bivalentního kovu.

Vodič může být bivalentní (valenční a vodivostní pás se překrývá) nebo monovalentní (jeden z pásů není plně obsazen). Rozdíl mezi kovem a polovodičem je v tom, že s klesající teplotou měrný odpor kovů klesá a u polovodičů roste. Pro vodivost to platí obráceně, pro kovy roste a pro polovodiče klesá s klesající teplotou. Tyto specifické elektrické vlastnosti polovodiče umožňuje kromě jiného stavba jeho krystalové mřížky.

2.2 Nanomateriál, kompozitní materiál, dopovaný materiál

Evropská komise přijala pro definici nanomateriálu dne 18. října 2011 doporučení 2011/696/EU (ÚV, L 275, 20.10.2011): Podle přijaté definice se "nanomateriálem rozumí přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm - 100 nm." [54].

Kompozity je označení pro materiály složené ze dvou nebo více složek výrazně se lišícími fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Nový materiál s jedinečnými vlastnostmi vznikne spojením těchto složek. Tyto vlastnosti nemohou být dosaženy žádnou složkou samostatně, ani jejich sloučením.

Dopovaný materiál nebo dopant je stopové znečištění prvkem, který je vložen do látky ve velmi nízkých koncentracích pro docílení změny elektrických nebo optických vlastností látek. V případě krystalických látek jsou atomy dopantu velmi často nahrazeny prvky, které byly v krystalové mřížce základního materiálu. Krystalickými materiály jsou často krystaly polovodičů (např. křemík a germanium) pro použití v elektronice, nebo průhledné krystaly pro použití při výrobě různých laserů.

2.3 Fotokatalýza, negativní a pozitivní hlediska

Proces chemického rozkladu látek za pomoci působení světla a urychlení fotokatalyzátorem se nazývá fotokatalýza. Pokud vystavíme materiál s fotokatalytickými vlastnostmi světelnému záření patřící vlnové délky, spustí se charakteristická reakce a povrch se aktivuje [55]. Generováním volného páru elektron – díra a následně vzniklým hydroxylovým radikálům dochází k rozkladu organických i anorganických látek. Skutečné průmyslové aplikace principu fotokatalýzy se liší od sebe zejména druhem použitého katalyzátoru. Nanokrystalický oxid titaničitý aktivovaný ultrafialovým zářením je aplikovaný nejčastěji.

TiO₂ má širokou aplikační perspektivu vzhledem ke své vysoké absorpci v části spektra ve viditelné a blízké UV oblasti s $\lambda < 400$ nm a fotokatalytickému rozkladu organických molekul [56]. UV záření s energií vyšší než šířka zakázaného pásu TiO₂ může být absorbováno TiO₂, čímž vznikne dvojice elektron-díra. Elektrony a díry mohou reagovat s O₂ a H₂O, čímž se získávají vysoce oxidující O₂ a OH radikály, které mohou rozložit organické molekuly na oxid uhličitý a vodu. Na tom je založena metoda čištění pitné i odpadní vody pomocí fotokatalytické oxidace organických sloučenin ve vodném roztoku, obsahující suspensi TiO₂. Na jedné straně mohou být tyto fotokatalytické procesy TiO₂ využívány k odstraňování organických polutantů, na druhou stranu, pokud se TiO₂ používá pro UV ochranu organických materiálů, fotokatalytická aktivita by měla být potlačena modifikací TiO₂ [57],[58]. Vysoce oxidační činidla vyrobená fotokatalytickými postupy mohou poškodit organické

materiály, jakými jsou DNA a různé polymery, které mají být chráněny před UV zářením pomocí TiO_2 [59]-[61].

Jedna z možností pro potlačení fotokatalytické aktivity je povrchová úprava TiO_2 . Povrchy svírající s vodou úhly vyšší než 150° (superhydrofobicita) mohou vykazovat samočistící účinky, stejně jako se vyskytují na listech lotosu [62]-[63]. Pro přípravu superhydrofobních povrchů je nutná hydrofobní povrchová vrstva stejně jako drsnost povrchu ve dvou různých měřítcích. Podobně jako na lotosových površích je mikrostruktura překryta nanostrukturami. Tato jedinečná struktura, označovaná jako duální drsnost, může snížit kontaktní plochu vody s povrchem, což má za následek odpudivou vlastnost vody. Závislost úhlu kontaktu vody na drsnosti povrchu byla popsána Wenzelovými nebo Cassie-Baxterovými modely [62]-[63]. Tyto ideální modely lze aplikovat za předpokladu, že vodní kapka je dostatečně větší než drsnost povrchu. V minulosti bylo vynaloženo velké úsilí na přípravu superhydrofobních povrchů s vysokou stabilitou (např. odolnost proti korozi v kyselinách a bázích) [64]-[68].

Další z možností pro potlačení fotokatalytické aktivity je dopování TiO_2 . Různé strategie, jmenovitě přidávání donorů elektronů [69], přidávání karbonátových solí [70], vkládání ušlechtilých kovů [71]-[72], senzibilizace za použití molekuly barviva [2], implantace kovových iontů nebo dopování prvky [73] jsou zkoumány, aby se vymežila velikost zakázaného pásu, a tím zvýšil její potenciál ve viditelné oblasti.

2.4 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý tvoří několik krystalových modifikací: anatas, brookit, rutil a $\text{TiO}_2(\text{B})$. Chemicky vyrobený oxid titaničitý má široké uplatnění jako pigment (titanová běloba), při výrobě plastů, papíru, gumy, kosmetiky, na výrobu tvrzených skel, při výrobě keramiky a v medicíně (masti proti kožním chorobám).

Fotokatalytické vlastnosti TiO_2 mohou být vysvětleny pomocí dvou hypotéz. První z hypotéz poukazuje na souvislost mezi rozdílnými krystalovými strukturami TiO_2 (anatas, rutil, brookit) a fotokatalytickým chováním těchto struktur při degradaci organických látek. Druhá hypotéza objasňuje souvislost mikrostrukturních parametrů TiO_2 (rozměr a tvar částic, velikost a distribuce pórů, specifický povrch) a fotoaktivity.

Anatas

Termodynamicky metastabilní anatas se nachází v přírodě mnohem méně než rutil. Druhotnou přeměnou titanových hornin vznikají malé, izolované a ostře vyvinuté krystaly anatasu běžných velikostí do 1 mm. Výjimečně dorůstají i do větších rozměrů.

V přírodě lze rozlišit dva druhy růstu anatasových krystalů. Častější je výskyt jednoduchých dvojitých pyramid s indigově modrou až černou barvou a ocelovým leskem. Krystaly tohoto druhu se vyskytují v Le Bourg-d'Oisans v Dauphiné, kde jsou spojeny s horninovým krystalem, živcem a axinitem ve štěrbinách žuly a slídy. Podobné krystaly, ale mikroskopických velikostí, je hojně nacházejí v horninách, jako jsou pískovce, jíly a břidlice, z nichž mohou být odděleny proplachováním lehčích složek práškové horniny.

Krystaly druhého typu mají rozvinuté četné pyramidové tvary a jsou většinou ploché nebo někdy prismatické, obvykle barvy medově žluté až hnědé. Anatas není stabilní fáze TiO_2 , je možná její kinetická stabilizace. Při teplotách mezi 550 a 1000 °C se anatas přeměňuje na stabilní rutilovou fázi. Teplota této transformace silně závisí na nečistotách nebo příměsích přítomných v materiálu, stejně jako na morfologii vzorku.

Brookit

Struktura brookitu je tvořena zdeformovanými oktaedry s iontem titanu ve středu a ionty kyslíku v každém ze šesti vrcholů. Každý oktaedr sdílí tři hrany se sousedícími oktaedry tvořící ortorombickou strukturu. Krystaly jsou typicky tabulové podlouhlé. Mohou být také pyramidální, pseudo-hexagonální nebo hranolovité. Vyskytují se rovněž srostlice brookitu a rutilu, které vznikají na základě epitaxiálního růstu. Brookit je obvykle hnědý, nažloutlý nebo červenohnědý, dokonce může být i černý. Index lomu brookitu je velmi vysoký nad 2,5. Hodnota indexu lomu brookitu je vyšší než u diamantu, který má hodnotu indexu lomu 2,42.

Minerál brookitu má tvrdost 5½ až 6 dle Mohsovy stupnice tvrdosti (mezi apatitem a živcem). To je stejná tvrdost, jako má anatas a o málo menší než má rutil (6 až 6½).

Rutil

Termodynamicky je rutil nejstabilnější polymorf TiO_2 při všech teplotách, vykazující nižší celkovou volnou energii než metastabilní fáze anatasu nebo brookitu. Transformace metastabilních polymorfů TiO_2 na rutil je tedy nevratná, protože má nejnižší molekulární objem tří hlavních polymorfů.

Rutil tvoří v minerálech nádherné různorodé tvary i barvy. Ze všech modifikací má rutil nejširší technické využití. Je to dáno i tím, že má jeden z nejvyšších indexů lomů, také vykazuje obzvláště velkou hodnotu dvojlomu a vysokou disperzi. Díky těmto vlastnostem je užitečný pro výrobu určitých optických prvků, zejména v polarizační optice pro delší viditelné a infračervené vlnové délky až do ~ 4,5 μm .

TiO₂(B)

TiO₂(B) byl v přírodě nalezen teprve až po jeho syntetické přípravě v devadesátých letech minulého století [74],[75]. Synteticky byl TiO₂(B) připraven převodem titaničitanu draselného (K₂TiO₃) na hydrát reakcí s kyselinou chlorovodíkovou a jeho následnou kalcinací [75],[76]. Prokazatelně čistý stav jednoklonného TiO₂(B) se povedlo připravit a charakterizovat až v tomto století kolektivu M. Zupalova, M. Kalbac, L. Kavan, I. Exnar a M. Grätzel [77].

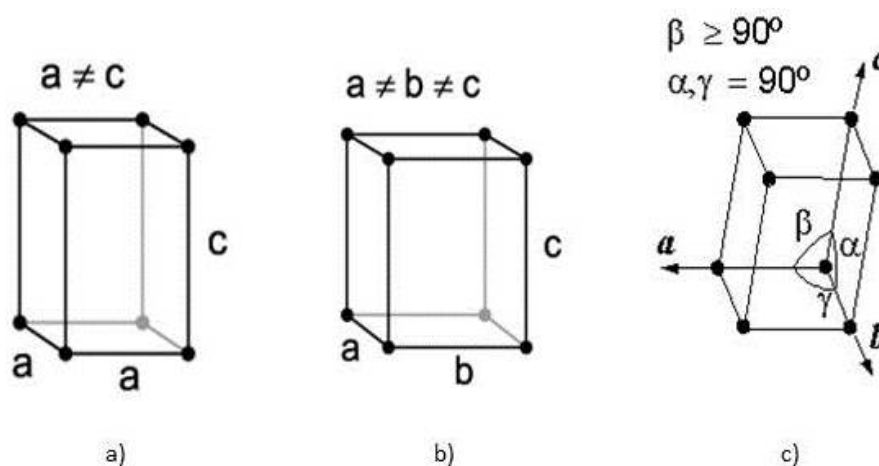
Ostatní krystalové formy TiO₂

Z dalších forem oxidu titaničitého nevyskytujících se v přírodě nemá žádná praktické uplatnění. Syntéza těchto forem je velice komplikovaná a vyžaduje použití vysokých tlaků [78]. Při atmosférickém tlaku byly připraveny pouze dva nové polymorfy TiO₂, a to TiO₂(H) se strukturou hollanditu a TiO₂(R) se strukturou ramsdellitu [79],[80].

2.4.1 Parametry krystalů oxidu titaničitého

Oxid titaničitý má čtyři krystalické modifikace, kterými jsou anatas, rutil, brookit a TiO₂(B).

Ve čtverečné (tetragonální) krystalografické soustavě krystalizují dvě z těchto modifikací, a to anatas a rutil. Tato soustava má ze tří os dvě osy osového kříže identicky dlouhé, další z nich je odlišně dlouhá a všechny tři osy jsou vzájemně kolmé (viz. Obr. 2.4.1a). Krystalová mřížka rutilu a anatasu má odlišné charakteristické parametry základní buňky, a to pro rutil $a = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$ a pro anatas $a = 3,7845 \text{ \AA}$, $c = 9,5143 \text{ \AA}$.



Obr. 2.4.1 Krystalografické struktury: a) čtverečná b) kosočtverečná c) jednoklonná.

V kosočtverečné (rombické) krystalografické soustavě krystalizuje další z modifikací TiO_2 . Je to brookit, kterého parametry krystalové mřížky jsou $a = 5,456 \text{ \AA}$, $b = 9,182 \text{ \AA}$, $c = 5,143 \text{ \AA}$. V této rombické krystalové soustavě jsou všechny tři osy osového kříže různě dlouhé a jsou na sebe vzájemně kolmé (viz. Obr. 2.4.1b).

V jednoklonné (monoklinické) krystalografické soustavě krystalizuje $\text{TiO}_2(\text{B})$. V této soustavě jsou všechny tři osy osového kříže odlišně dlouhé, dvě osy svírají tupý úhel a třetí osa je na obě kolmá (viz. Obr. 2.4.1c).

2.4.2 Dopování oxidu titaničitého

Oxid titaničitý získal značnou pozornost díky svým vynikajícím optickým, elektrickým, mechanickým a katalytickým vlastnostem, které jsou technologicky užitečné. K jeho vynikajícím vlastnostem patří mimo jiné chemická a biologická inertnost, netoxičita, dlouhodobá stabilita proti foto- a chemickým korozím [1].

TiO_2 patří do skupiny polovodičů n-typu [1]. Rozsáhle byl zkoumán v různých oborech [2],[3],[6],[7]. Přidání iontů přechodných kovů k oxidu titaničitého během tvorby nanočástic je cesta pro vyladění velikosti zakázaného pásu, pro změnu plochy povrchu a změny rychlosti fotokatalytické aktivity [1].

Fe-Ti-O fázový diagram obsahuje různé směsné sloučeniny těchto tří prvků, které lze v přírodě nalézt jako minerály [81], jako je ulvospinel (Fe_2TiO_4), ulvospinel-magnetit ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$), ilmenit-hematit ($\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) a pseudobrookit ($\text{Fe}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_5$). V přírodě jsou rozšířeny oxidy železa substituované titanem, které představují důležitý

zdroj nerostů pro komerční těžbu jak železa, tak titanu. Pseudobrookit není běžně se vyskytujícím minerálem, má však komerční i vědecký význam. Produkuje se v podstatných množstvích při zpracování ilmenitových rud jako vedlejší produkt extrakce železa a titanu [82].

Pseudobrookit je vzácný a zajímavý minerál. Vytváří jehlicovité nebo tenké hranolové krystaly. Má vysoký lesk, kvůli obsahu titanu, tmavě černou barvu a je neprůhledný. Krystalizuje v monoklinické soustavě $2/m$, má tvrdost 6. Při nízkých teplotách pseudobrookit (Fe_2TiO_5) vykazuje anizotropní spinelovou fázi [83]-[85].

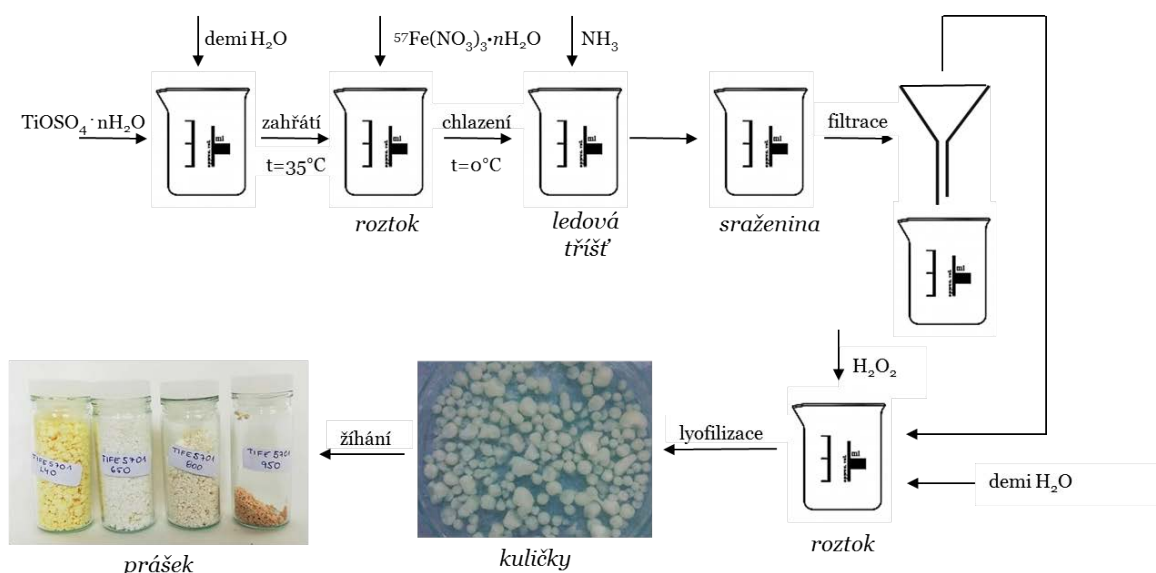
Ilmenit (FeTiO_3) je oxid železnato-titaničitý, klencový minerál, slabě magnetický, barvy černé i nahnědlé. Je neprůhledný, polokovově až kovově lesklý. Ilmenit krystaluje v šesterečné klencové soustavě, může tvořit zrnité a celistvé agregáty a tabulkovité krystaly. Ve vyvřelých horninách se běžně vyskytuje jako příměs ve formě drobných zrn. Dle novějších výzkumů je ilmenit směs Ti_2O_3 a Fe_2O_3 v měnících se poměrech. Nejbohatší na titan jsou některé norské ilmenity (Krageroë $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 1/9 \text{Fe}_2\text{O}_3$). Nejchudší jsou tzv. železné růže z pohoří Sv. Gottharda ve Švýcarsku ($\text{Ti}_2\text{O}_3 + 5 \text{Fe}_2\text{O}_3$). Zrnka ilmenitu z Krkonoš, tzv. iserin, jsou na titan také velmi bohaté ($\text{Ti}_2\text{O}_3 + 1/3 \text{Fe}_2\text{O}_3$).

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Metoda přípravy vzorků

Oxid titaničitý dopovaný železem byl získán hydrolyzou vodných roztoků titanylsulfátu s přísadkou dusičnanu železitého pomocí hydroxidu amonného a reakcí odfiltrované a promyté sraženiny s peroxidem vodíku. Vzniklý koloidní roztok byl lyofilizován a produkt byl žhán na různé teploty.

Navážka hydrátu titanylsulfátu ($\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) byla převedena do demineralizované vody a mícháním při $35\text{ }^\circ\text{C}$ bylo provedeno úplné rozpuštění. K tomuto roztoku bylo přidáno ^{57}Fe ve formě $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tento roztok byl chlazen dostatečně dlouhou dobu, až z něho vznikla ledová tříšť (přibližně 1,5 hodiny). Vzorek byl vysrážen přikapáváním hydroxidu amonného do doby, než hodnota pH nedosáhla 8 při průměrné teplotě roztoku $0\text{ }^\circ\text{C}$. 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 smíchan s demineralizovanou vodou a poté znovu filtrován. Po propláchnutí sraženiny byl filtrační produkt rozmíchan demineralizovanou vodou. Vzniklý roztok byl okyselen peroxidem vodíku o hmotnostní koncentraci 30 % až hodnota pH klesla na 2,5 (viz Obr. 3.1.1). Roztok byl nakapán do kapalného dusíku. Následně proběhl proces lyofilizace. Připravený vzorek byl přesunut do lyofilizátoru, kde byl během dvou dnů lyofilizován při teplotě $-64\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 5-10 mTorr. Takto vznikl výchozí vzorek TIFE5701 LYO. Vzorky s různým poměrem fází byly získány při teplotním zpracování v laboratorní peci HT Ceramic s rychlostí ohřevu $1-3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Byly připraveny vzorky při teplotách žhání 650, 800 a $950\text{ }^\circ\text{C}$. Dále jsou označovány jako vzorky TIFE5701 650, TIFE5701 800 a TIFE5701 950 v závislosti na teplotě přípravy žháním.



Obr. 3.1.1 Schéma postupu přípravy vzorků.

3.2 Metody použité pro charakterizaci vzorků

Pro charakterizaci připravených vzorků byly použity následující chemické a fyzikální metody: prášková rentgenová difraktometrie, elektronová mikroskopie, infračervená spektroskopie, Mössbauerova spektroskopie, UV/VIS spektroskopie, termogravimetrická analýza a diferenční termická analýza, měření specifického měrného povrchu a fotochemický rozklad.

3.2.1 Prášková rentgenová difraktometrie

V materiálové chemii, zvláště při syntéze anorganických materiálů, má charakterizace pomocí práškové rentgenové difrakce nezastupitelnou roli. Je nedestruktivní a vyžaduje velmi malé množství materiálu. Vzorek se mele na jemno a analyzuje se 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 použitím $\text{CuK}\alpha$ záření. Experimentální nastavení přístroje bylo následující: hodnota elektrického napětí 40 kV, proudu 45 mA, vlnové délky 0,154 nm. Difraktometr byl vybaven grafitovým monochromátorem difraktovaného svazku a scintilačním detektorem. Během měření byl použit úhlový rozsah od 4° do 87° 2θ s úhlovým krokem $0,013^\circ$ a dobou načítání 391,7 s na krok.

Naměřené difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí programu X'Pert HighScore, PANalytical, Holandsko. Identifikace složek je prováděna především s využitím databáze práškových difrakčních záznamů Powder Diffraction Files PDF-2. Pro správné vyhodnocení je nutné znát prvkové složení vzorku.

3.2.2 Vysokoteplotní prášková rentgenová difraktometrie

Difrakční záznamy pro vysokoteplotní měření byly měřeny v Bragg-Brentanovém uspořádání pomocí difraktometru PANalytical X'pert PRO s lampou s měděnou anodou ($K\alpha_1$ 0.1541 nm, $K\alpha_2$ 0.1544 nm), grafitovým sekundárním monochromátorem a detektorem PIXcel. Záznam byl měřen v rozsahu od 15° do $76^\circ 2\theta$. Pro vysokoteplotní měření byla použita teplotní komůrka Anton PAAR HTK1600. Na začátku a na konci zahřívání a před každým nárůstem teploty byl změřen difrakční záznam jednotlivých vzorků s úhlovým krokem $0,039^\circ$ a dobou načítání 395,8 s na krok.

3.2.3 Elektronová mikroskopie

Elektronovou mikroskopii lze rozdělit na dva hlavní směry. První je skenovací elektronová mikroskopie (SEM), ke které přiřazujeme další analytické metody založené na interakci elektronového svazku se vzorkem. Druhou skupinou je transmisní elektronová mikroskopie (TEM).

3.2.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Tato metoda využívá odražené elektrony na sledování povrchu studovaných vzorků. Hlavní předností této metody je možnost sledovat vnější morfologii krystalu a jednotlivých částic, velikost distribuce a tvar pórů. Zároveň tato metoda umožňuje využívat elektronových analyzátorů chemického složení jednotlivých komponentů tvořící materiál. Základem SEM jsou sekundární elektrony produkované po dopadu primárního elektronového svazku na vzorek. Primární svazek vycházející z vlákna, je urychlován vysokým napětím (až 50 keV) a usměrňován sérií elektromagnetických čoček do úzkého svazku tak, aby v okamžiku dopadu na vzorek dosahoval jeho průměr přibližně 10 nm. Svazek se pohybuje po povrchu objektu po jednotlivých řádcích prostřednictvím dvou párů vychylovacích cívek. Obraz vznikající na displeji katodové trubice je odrazem sekundárních elektronů v oblasti povrchu vzorku, které je snímáno

primárním svazkem. Zvětšení je podmíněné relativní velikostí vzorku a může být ovlivňované jednoduchou změnou proudu ve dvou sadách vychylovacích cívek. Vzhledem k tomu, že elektronový svazek může být rozptylován zbytkovými molekulami vzduchu, je celá soustava mikroskopu udržována ve vysokém vakuu. Vlastnosti povrchu vzorku ovlivňují emisi sekundárních elektronů, to znamená, že poskytují obraz o povrchu vzorku, který je podobný tomu, co můžeme pozorovat v optickém mikroskopu, ale s mnohem lepší schopností zvětšení rozlišení a větší hloubkou ostrosti.

Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu byly získány pomocí mikroskopů Tescan FERA 3 a Philips XL30 CP, vybaveného energeticky 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, BSE detekující zpětně odražené elektrony.

3.2.3.2 Transmisní elektronová mikroskopie

V transmisní elektronové mikroskopii se pro tvorbu obrazu využívají primárně elasticky a neelasticky rozptýlené elektrony. Elastický rozptyl označujeme jako nízko uhlový neboli Braggův rozptyl. Při elastickém rozptylu se mění směr svazku, ale nemění se jeho energie. Při neelastickém rozptylu se mění směr svazku a jeho energie se snižuje. Při interakci svazků se vzorkem vnikají redistribuované svazky do pole objektivu. Clonou objektivu můžeme odfiltrovat rozptýlené elektrony od transmitovaných, takže mohutné objektivové magnetické pole nám zobrazí hustotu elektronů po přechodu primárního svazku vzorkem. Obraz zvětšený objektivem se dále přenáší do intermediální a projektorové čočky, až nakonec je zviditelněn na fluorescenčním stínítku. Pod stínítkem se nachází kamera na zachycení obrazu.

Detailní analýza fáze včetně zobrazování a elektronová difrakce byla provedena na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM) JEOL JEM 3010 vybaveného EDS detektorem Oxford Instruments INCA Energy (urychlovací napětí 300 kV, LaB₆ katoda, bodové rozlišení 1.7 Å). Mikrofotografie jsou zaznamenány pomocí kamery Gatan Charge-Coupled Device s rozlišením 1024 × 1024 pixelů se softwarovým balíkem Digital Micrograph. Práškový vzorek je dispergován v etanolu a suspenze byla

zpracována ultrazvukem po dobu dvou minut. Kapka velmi zředěné suspenze je následně umístěna na uhlíkové síťce potažené mědí a ponechána k vysušení při teplotě okolí.

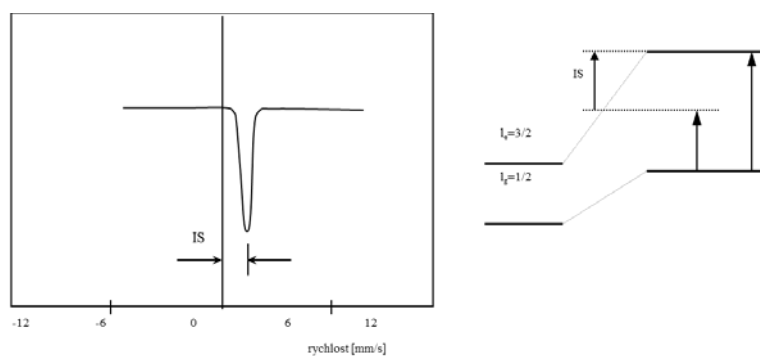
3.2.4 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je založená na jaderné rezonanční fluorescenci při zanedbatelné energii zpětného odrazu jádra spojeného s přijetím nebo předáním γ -fotonu. Nehybné jádro při přechodu z excitovaného stavu do základního stavu vyzáří foton s danou energií. Foton může být pohlcený stejným jádrem nacházejícím se v základním stavu, které takto přejde do stavu excitovaného (jaderná rezonanční absorpce) a následně reemituje další γ -foton (jaderná rezonanční emise).

Mössbauerova spektroskopie izotopu ^{57}Fe je schopna určit na základě odlišnosti hyperjemných parametrů velice přesnou fázovou analýzu materiálů obsahujících železo, mimo jiné dále určit valenční a spinový stav iontů železa, velikost a orientaci jejich magnetických momentů v podmřížkách krystalové struktury.

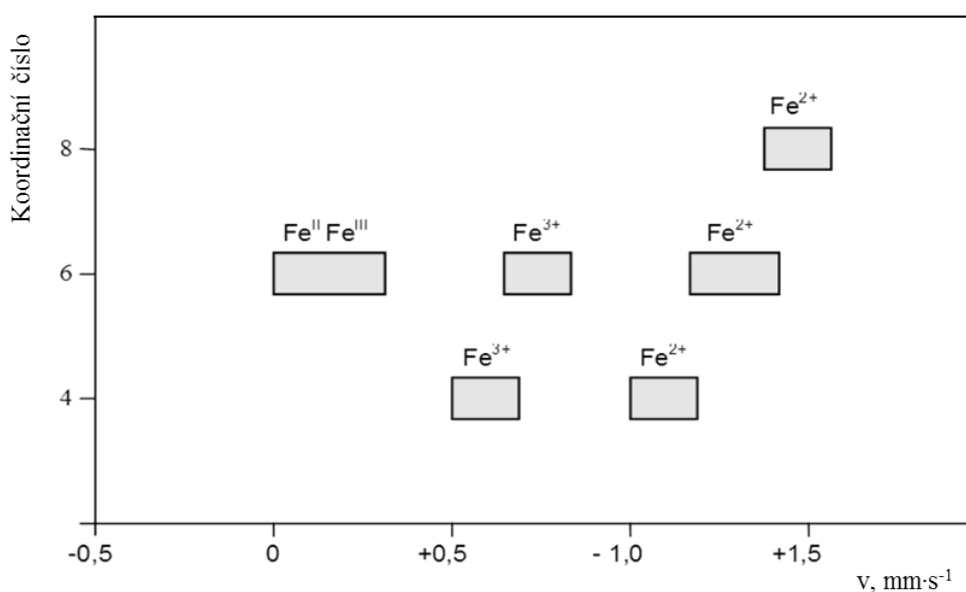
3.2.4.1 Parametry hyperjemné struktury

Izomerní posun je důležitý pro stanovení celkové elektronové hustoty v místě jádra, a tím získat informace o elektronovém stavu atomů v krystalu, valenčních a vazebných stavech. Izomerní posun je citlivý na rozdíl elektronegativit, stavy s vysokým a nízkým spinem, multiplicitu vazby, koordinační číslo, hybridizaci valenčních orbitalů atd. Konfigurace elektronů pro Fe^{2+} je $(3d)^6$ a pro Fe^{3+} je $(3d)^5$. Železnaté ionty mají větší kladné izomerní posuny než ionty železa.



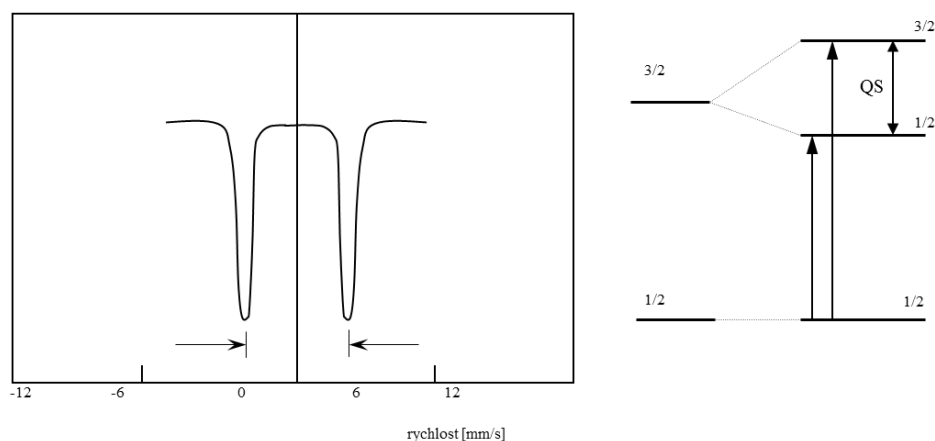
Obr. 3.2.1 Grafické znázornění izomerního posunu (IS) ve spektru a ilustrace izomerního posunu (IS) projevujícího se v grafu energetických hladin.

Izomerní posun vzniká v důsledku nenulového objemu jádra a hustoty elektronového náboje vlivem s-elektronů uvnitř. To vede ke Coulombovské interakci, která mění hladinu jaderné energie. Jakýkoliv rozdíl v prostředí s-elektronů mezi zdrojem a absorbérem způsobuje posun v rezonanční energii přechodu. Celé spektrum se posune pozitivně nebo negativně v závislosti na s-elektronové hustotě a nastaví střed spektra. Izomerní posun není měřen přímo, ale je přepočítáván vzhledem k známému absorbérovi. Pro ^{57}Fe Mössbauerovská spektra je to vzhledem k $\alpha\text{-Fe}$ při pokojové teplotě.

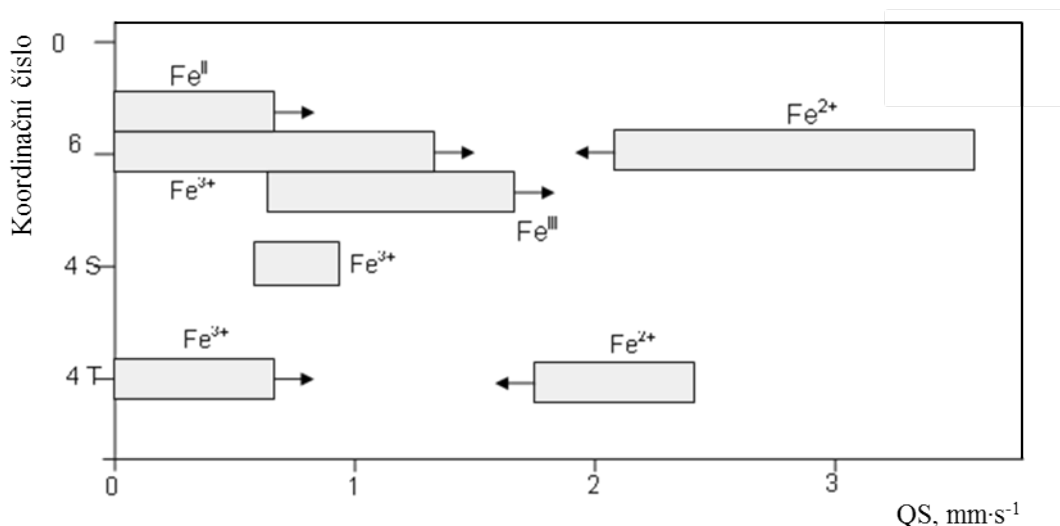


Obr. 3.2.2 Určení koordinačního čísla z rozsahů hodnot izomerního posunu pro jednotlivé typy železných atomů s různou valencí.

Atomová jádra jsou tvořena soustavou velmi blízkých nábojů a neutrálních částic. Rozdělení nábojů v jádru však není kulově symetrické, proto se elektrické působení nabitých částic nedá popsat jako působení bodového náboje rovného součtu nábojů jednotlivých nukleonů. Pole těchto nábojů také není kulově symetrické z důvodu prostorového uspořádání nábojů v jádru. Kvadrupólové štěpení znázorněné na obrázku Obr. 3.2.3 je důsledkem Coulombovské interakce kvadrupólového momentu jádra a gradientu elektrostatického pole.

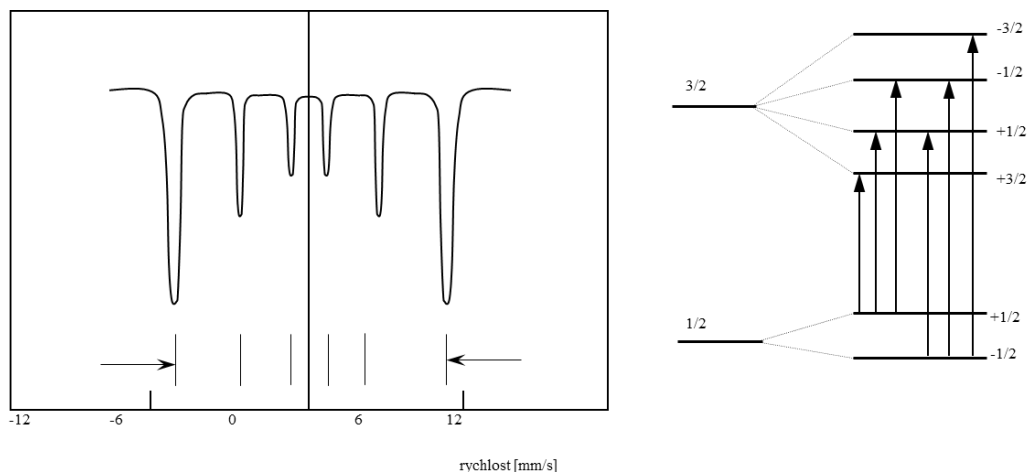


Obr. 3.2.3 Grafické znázornění kvadrupólového štěpení ve spektru a ilustrace kvadrupólového štěpení (QS) projevujícího se v grafu energetických hladin.



Obr. 3.2.4 Intervaly hodnot kvadrupólového štěpení pro jednotlivé typy železných atomů s různou valencí.

Magnetické štěpení je důsledek magnetického momentu jádra a efektivního magnetického pole v místě jádra. K němu dochází, pokud mají jaderné stavy nenulový spin a v místě jádra existuje nenulové vnitřní magnetické pole. A toto magnetické pole je buzené pohybujícími se nabitými částicemi (elektrony) a jejich magnetickými spinovými momenty v těsné blízkosti jádra.



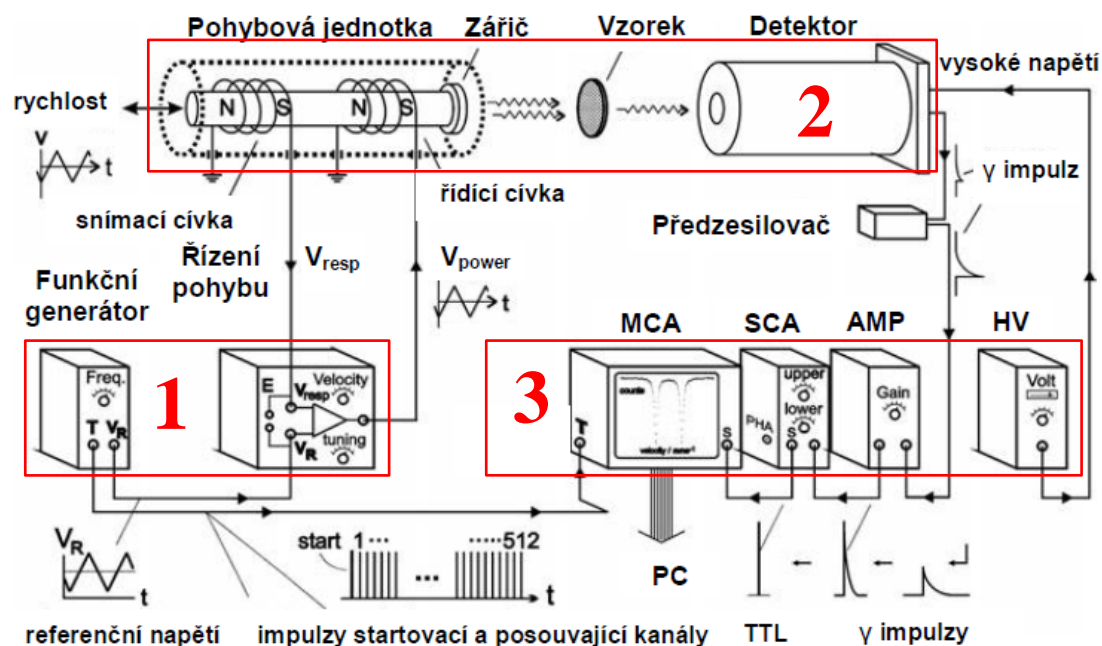
Obr. 3.2.5 Grafické znázornění magnetického štěpení ^{57}Fe ve spektru a ilustrace magnetického štěpení projevujícího se v grafu energetických hladin

Pro ^{57}Fe s $I_e = 3/2$ a $I_g = 1/2$ je Zeemanovo štěpení znázorněné na obrázku Obr. 3.2.5 s povolenými přechody rovnými 0, ± 1 . Spektrum má díky výběrovým pravidlům pro jaderné přechody tvar charakteristického sextetu, jak je vidět na obrázku. Velikost magnetického pole je jedním z parametrů spektra.

3.2.4.2 Měřicí aparatura

Zdrojem γ -záření pro transmisní uspořádání byl použit radioaktivní ^{57}Co v Cr matici a izomerní posun byl vztažen ke standardu α -Fe. Intenzita, poloha, tvar a parametry Mössbauerovských komponentů pomáhají určit vlastnosti prostředí, v kterém se jádra železa nacházejí, ale také vlastnosti samotných atomů, jako jsou vlastnosti vnitřních magnetických a nehomogenních elektrických polí v krystalech, velikost magnetických momentů jader, kmitavé vlastnosti krystalové mříže a v neposlední řadě i změny těchto vlastností vyvolané v důsledku teploty, tlaku, vnitřních polí atd.

Na obrázku Obr. 3.2.6 je znázorněné blokové schéma experimentálního uspořádání, které se používá pro měření Mössbauerovských spekter v transmisním módu. Ve vyznačených oblastech na obrázku Obr. 3.2.6 jsou tři hlavní části spektrometru, a to řídicí systém (1), pohybový a detekční systém (2) a systém sběru a zpracování dat (3).



Obr. 3.2.6 Schéma experimentálního uspořádání transmisního režimu Mössbauerovy spektroskopie.

Pro měření Mössbauerovských spekter v nízkých teplotách byl použit kryostat model 12CNDT-6T Mössbauer Insert firmy Janis Research Co. (rok výroby 1997). Umožňuje měření Mössbauerovských spekter od teploty kapalného hélia do pokojové teploty.

Pro vlastní zpracování naměřených spekter, tj. rozklad na jednotlivá subspektra, byl použit vyhodnocovací program CONFIT [86].

3.2.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IČ) je rychlá a nedestruktivní metoda na identifikaci pevných látek, studium jejich krystalo-chemických vlastností. Její velkou výhodou je, že poskytuje informace o látkách krystalických i látkách amorfních. Princip IČ spektroskopie spočívá v absorpci elektromagnetického záření v IČ oblasti při jeho interakci s molekulami (částicemi) látky, kterou analyzujeme. Vibrace se projeví ve spektru absorpčními pásy. Dle charakteru vibračního pohybu dělíme vibrace na valenční a deformační. Infračervenou oblast můžeme rozdělit podle vlnočtů na blízkou ($12000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), střední ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) a vzdálenou IČ oblast ($400\text{--}50\text{ cm}^{-1}$).

IČ spektrum ve formě grafického výstupu je funkční závislost intenzity na vlnočtu. V principu intenzita svazku je po přechodu analyzovanou látkou nižší než intenzita dopadajícího svazku. Infračervené spektra je možné měřit ve všech skupenstvích. Vzhledem k tomu, že IČ záření musí látkou projít, je nutné vzorek umístit do prostředí propustného pro infračervené záření. Nejčastěji se pro tento účel používá KBr, se kterým se analyzovaný vzorek smíchá a vylisuje do tablety. Množství vzorku pro analýzu je velmi malé a pohybuje se od 0,5 mg do 2 mg v závislosti na intenzitě absorpcí. Nevýhodou použití KBr je jeho silná hygroskopicitá, která způsobuje překrytí některých vibračních zkoumaného materiálu vibracemi molekulové vody.

Polohy (vlnočty) jednotlivých vibračních ve spektru jsou dány vztahem mezi vlnočtem, hmotností atomů a silou jejich vazby. Identifikace jednotlivých látek, respektive jejich bližší charakterizace pomocí IČ spektroskopie, je založená na porovnání spekter známých materiálů s analyzovaným vzorkem.

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.

3.2.6 Ultrafialová-viditelná spektroskopie

Ultrafialová viditelná spektroskopie (UV/VIS) se týká absorpční spektroskopie nebo reflexní spektroskopie v ultrafialové a viditelné spektrální oblasti. To znamená, že používá světlo ve viditelných a jemu blízkých oblastech. Absorpce nebo odrazivost ve viditelném rozsahu přímo ovlivňuje vnímanou barvu chemických látek. V této oblasti elektromagnetického spektra se studují elektronové přechody atomů a molekul.

UV/VIS viditelná spektroskopie se využívá kromě jiného při měření intenzity světla při průchodu roztokem, přičemž platí Lambertov-Beerův zákon. UV/VIS spektroskopie se rutinně používá v analytické chemii pro kvantitativní stanovení různých analytů, jako jsou ionty přechodných kovů, vysoce konjugované organické sloučeniny a biologické makromolekuly. Spektroskopická analýza se běžně provádí v roztoku, ale také je možné zkoumat tuhé látky a plyny. Při měření UV/VIS spekter pevných látek se sleduje závislost reflektance na vlnové délce použitého záření. Spektrum difúzně odraženého záření je podobné absorpčnímu spektru v transmisním režimu. Vyhodnocení probíhá dle radiačního přenosového modelu, používá se Kubelka-Munkova funkce, přepočtem

změřené difúzní odrazivosti v závislosti na velikosti absorpčního koeficientu. Toto měření je standardní metodou pro určování absorpčních vlastností materiálu. V případě krystalických nanočástic oxidu titaničitého se průsečík osy x s tečnou přepočítaného spektra rovná šířce zakázaného pásu a absorpčního koeficientu.

Měření difúzní reflexe proběhlo na spektrofotometru PerkinElmer's LAMBDA 19 UV/VIS/NIR vybaveného integrační koulí v reflexním uspořádání. Prášky se měřily ve skleněných milimetrových kvetách.

3.2.7 Termogravimetrická analýza a diferenční termická analýza

Termická analýza sleduje změny složení a vlastností zkoumané látky při tepelném zatížení systému. Jevy spojené se změnou teploty mohou být doprovázeny změnou objemu, hmotnosti, spotřebováváním nebo uvolňováním energie.

Termogravimetrická analýza, diferenciální tepelná analýza a hmotnostní spektroskopie byly měřeny na přístroji SetSys Evolution (SETARAM) spojeným s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem QMG 700 (PFEIFFER). Termogravimetrická měření připravených vzorků se prováděla v kelímku z α -Al₂O₃ v proudu argonu (60 ml·min⁻¹) při atmosférickém tlaku v teplotním rozmezí od pokojové teploty do 1000 °C při rychlosti zahřívání 2, 5, 10 a 20 °C·min⁻¹. Vysušené připravené prášky byly měřeny v peci, která byla nejméně třikrát vakuována a naplněna argonem (200 ml·min⁻¹). Počáteční navážka vzorku byla v rozmezí 20 až 25 mg.

3.2.8 Měření specifického povrchu

Specifický povrch je definovaný jako celkový povrch částic vztažený na jednotku hmotnosti. Hodnota měrného povrchu a měrné povrchové energie jsou určeny tvarem a rozměrem částic. Velikost specifického povrchu je nepřímo úměrná zmenšování velikosti částic a růstu členitosti jejich povrchu. Pro výpočet specifického povrchu z velikosti distribuce částic se zavádí předpoklad, který je založen na kulovém tvaru pro všechny částice. Skutečný tvar a povrchová „drsnot“ je zanedbána. Proto se neurčuje přímo povrchová plocha, ale vlastnosti vztahující se k ploše povrchu. Stanovení měrného povrchu prášků je možné provádět několika metodami. Nejpresnější výsledky vykazuje adsorpční metoda a měření propustnosti plynů. Nejlepší citlivost, přesnost a aplikační rozsah měření povrchu umožňuje adsorpční metoda B.E.T. (metoda BET). Tento proces se jmenuje podle autorů Brunauer, Emmett a Teller [87]. Jde o metodu,

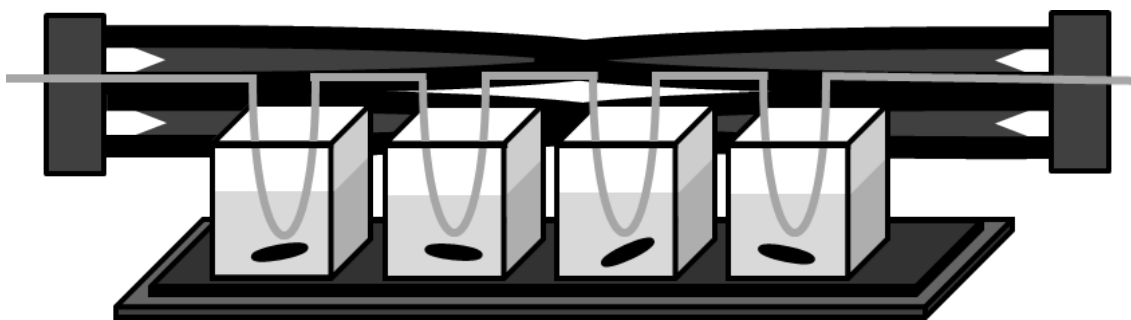
kteře základem je adsorpce plynů na povrchu stic, tj. pokryt povrchu vzorku monomolekulární vrstvou molekul plynu.

Plocha povrchu vzorků byla stanovena na základě adsorpce dusíku mřen při teplotě kapalného dusíku. Distribuce velikosti pr (prmř pr a objem pórů) byly měřeny z desorpční izotermy N₂ za pouit válcového modelu pr. Specifck povrch byl určen jíž zmiňovanou metodou BET z izotermy adsorpce-desorpce dusíku zskan při teplotě kapalného dusíku pouitm pstroje NOVA 4200 Quantachrome. Před měřením byl vzorek evakuován po dobu 12 hodin pri teplotě 200 °C. Hodnota plochy povrchu a velikost pórů byly vyhodnoceny pomocí softwaru, dodaného k pstroji.

3.2.9 Kinetika fotochemických reak

Fotochemick reakce je charakterizována kvantovm vtřkem, kter je definování jako pomř počtu chemicky přeměněných molekul a počtu absorbovaných fotonů. Rychlost fotochemick reakce je zvisl na intenzitě záření, vlnov délce světla, koncentraci absorbující molekuly.

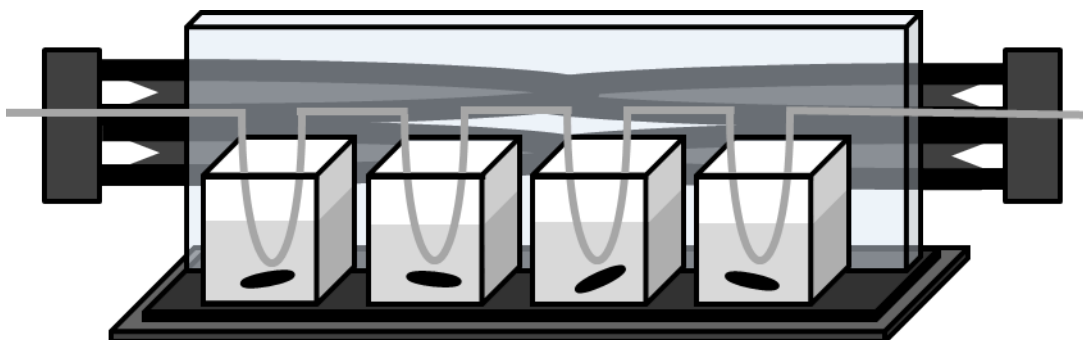
Stanoven fotokatalytick aktivity je velmi komplikovnkl pro svou složitou povahu zjištění rychlostní konstanty fotokatalytick degradace škodlivých látek. Stanoven fotokatalytick aktivity se provádí z mřen kinetiky rozkladu modelových chemikálií v závislosti na podmínkách mřen. Proto je pouit standardních metod pro testování fotoaktivity zsadn pro reln stanovení fotokatalýzy [88],[89].



Obr. 3.2.7 Reaktor pro UV oblast, obsahuje magnetick míchadlo, čtyři nádobky o objemu 25 ml, cirkulační termostat a dvě fluorescenn trubice.

Pro fotokatalytick mřen byla zvolena jako modelov sloučenina 4-chlorfenol (4-CP). Poaten koncentrace roztoku 4-CP byla $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Koncentrace fotokatalyzátoru byla $0,15 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Experiment byl proveden v sad čtyř magneticky

míchaných dávkovacích fotoreaktorech (Obr. 3.2.7), objem reaktoru byl 25 ml. Během experimentu byla teplota udržovaná cirkulačním termostatem na 20 °C. Jako zdroj záření byly použity fluorescenční trubice Sylvania BLB ($\lambda_{\text{MAX}} = 365 \text{ nm}$; $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) a lampy s viditelným světlem Narva KLD-S 827 ($\lambda_{\text{MAX}} = 450 \text{ nm}$; $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).



Obr. 3.2.8 Reaktor pro VIS oblast, obsahuje magnetické míchadlo, čtyři nádoby o objemu 25 ml, cirkulační termostát, filtraci UV záření stěnou s roztokem dusitanu sodného a dvě lampy jako zdroj viditelného světla.

V průběhu měření viditelným světlem bylo UV záření filtrováno roztokem dusitanu sodného (Obr. 3.2.8). Vzorky byly odebírány v pravidelných intervalech během ozařování. Při měření v UV záření byly reaktory ozařovány po dobu 3 hodin a při měření ve viditelném světle po dobu 5 hodin.

Koncentrace 4-CP byla stanovena pomocí přístroje HPLC Schimadzu s čerpadlem LC-10AD a SPD-M10A a diodovým detektorem. Byla aplikovaná fáze metanol-voda (60:40 obj. %) s průtokovou rychlostí $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Před analýzou HPLC byl práškový fotokatalyzátor odstraněn centrifugací z roztoku [90].

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

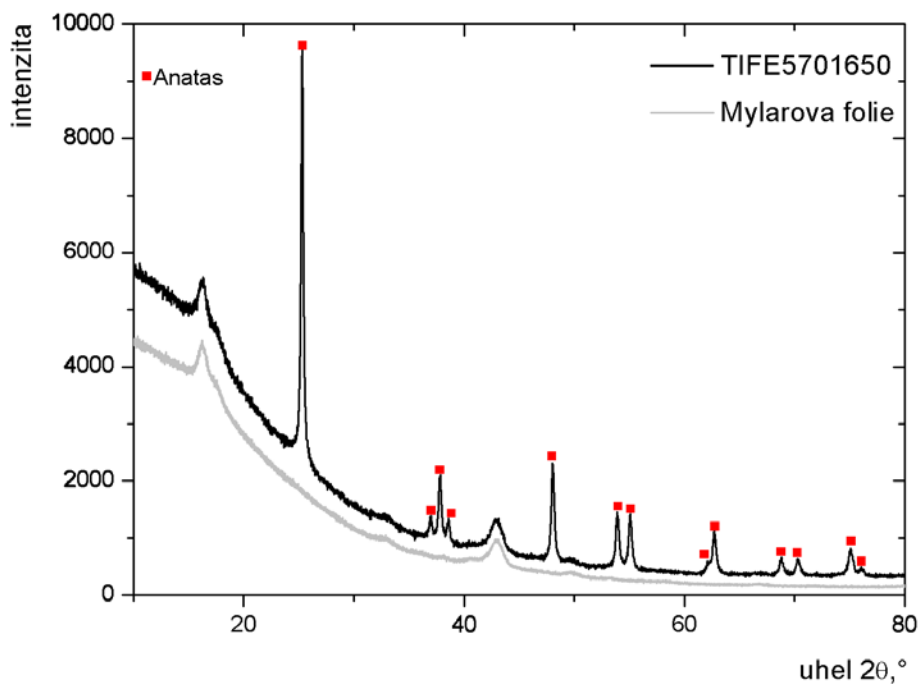
Cílem této práce bylo charakterizovat vzorky nanočástic TiO_2 s příměsí Fe a posoudit, zda se jedná o klasický dopant nebo kompozitní materiál. Dále určit změnu fotokatalytických vlastností oproti nedopovanému TiO_2 , v jaké fázi a s jakým oxidačním stavem je železo ve vzorcích obsažené.

4.1 Prášková rentgenová difraktometrie

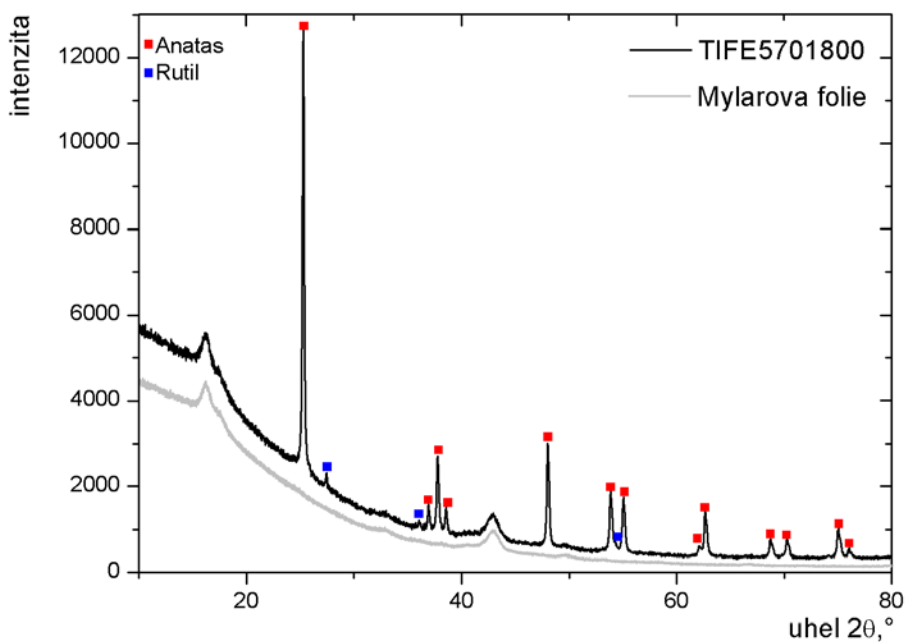
Práškové rentgenové difrakční záznamy krystalických vzorků (TIFE5701 650, TIFE5701 800, TIFE701 950) jsou znázorněny na následujících obrázcích. Tyto vzorky vznikly jako produkty přípravy znázorněné na obrázku Obr. 3.1.1. Z obrázku Obr. 4.1.1, vyplývá, že poloha všech červených difrakčních linií a poměr intenzit odpovídají ICDD PDF kartě 21-1272, tj. anatasové struktuře 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). Připravený prášek byl polykrystalický a neobsahoval ostatní krystalové modifikace (viz Tab. I). Při zvýšení teploty na $800 \text{ }^\circ\text{C}$ byl pozorován vznik rutilové fáze (viz Obr. 4.1.2). Poloha červených difrakčních linií a poměr intenzit opět odpovídá ICDD PDF kartě 21-1272, tj. anatasové struktuře TiO_2 . Poloha modře označených difrakčních linií a poměr intenzit odpovídá ICDD PDF kartě 21-1276, tj. rutilové struktuře 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 v anatasové fázi vzrostl na 4 %, jak je vidět na obrázku Obr.4.1.2. Třetí difraktogram zobrazený na obrázku Obr. 4.1.3 obsahuje také obě krystalové modifikace TiO_2 : anatas (červená) a rutil (modrá). Nepřirazená difrakce v okolí $35^\circ 2\theta$ odpovídá zřejmě fázi obsahující železo. Obsah rutilu je v tomto vzorku 95 %.

Tab. I – Poměr zastoupení jednotlivých fází TiO_2

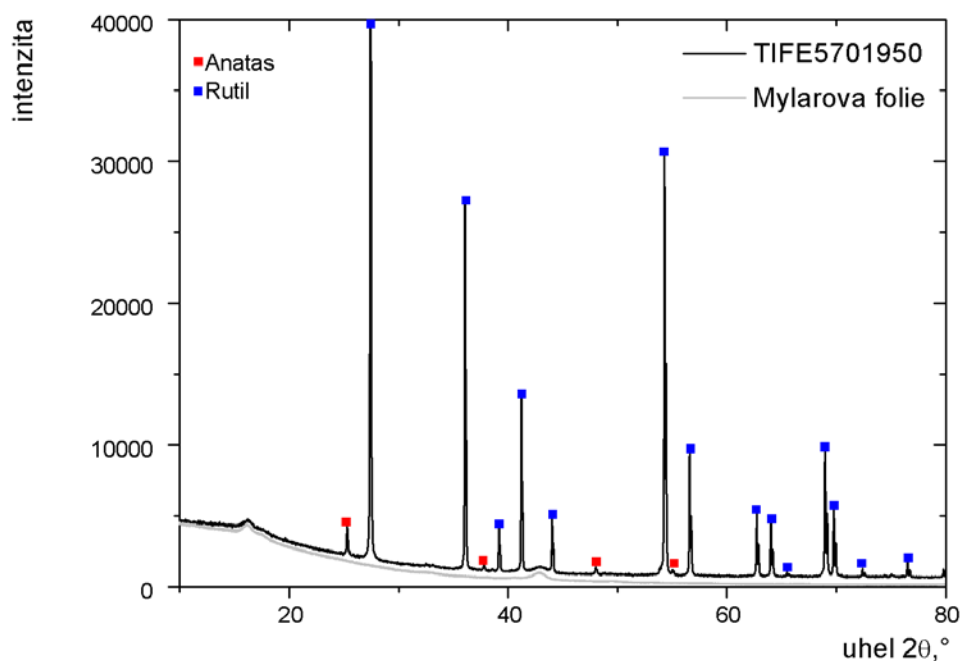
Vzorek	Poměr	
	Anatas (%)	Rutil (%)
TIG 650	100	0
TIG 800	96	4
TIG 950	5	95



Obr. 4.1.1 Rentgenový difraktogram vzorku TIFE57 01 650, červeně jsou označené difrakce krystalického TiO_2 (intenzity odpovídají ICDD PDF kartě 021-1272).



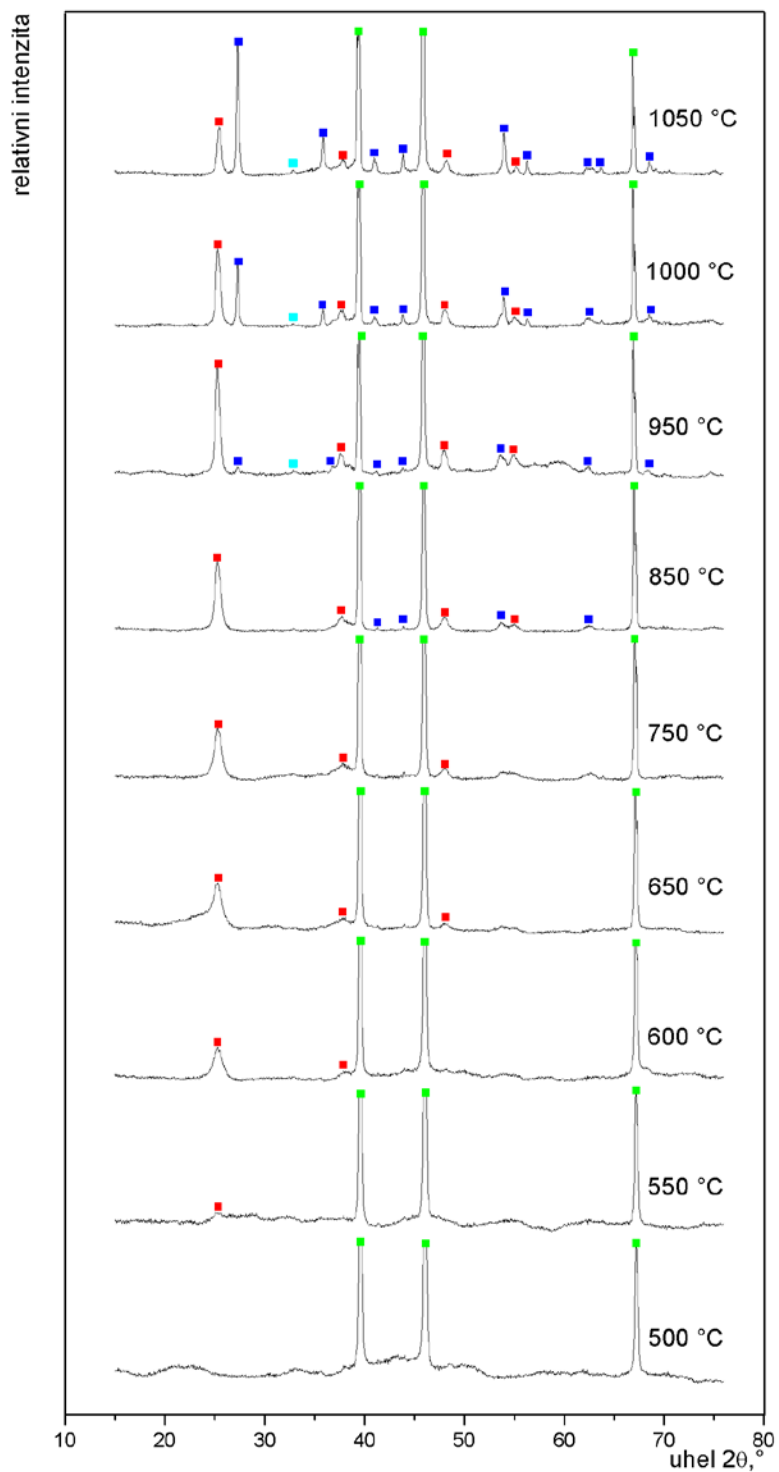
Obr. 4.1.2 Rentgenový difraktogram vzorku TIFE5701 800, červeně jsou označené difrakce krystalického TiO_2 (intenzity odpovídají ICDD PDF kartě 021-1272), modře jsou označené difrakce syntetizovaného krystalizovaného TiO_2 (intenzity odpovídají ICDD PDF kartě 021-1276).



Obr. 4.1.3 Difraktogram vzorku TIFE5701 950, červeně jsou označené difrakce krystalického TiO_2 (ICDD PDF 021-1272), modře označené difrakce odpovídající kartě (ICDD PDF 021-1276).

4.2 Vysokoteplotní prášková rentgenová difraktometrie

Vysokoteplotní práškový rentgenový záznam vzorku TIFE 5701 LYO byl žhán in-situ a difraktogramy vybraných teplot jsou zobrazené na obrázku Obr. 4.2.1. Z grafu je vidět růst krystalových fází ve vzorku. Na obrázku jsou označené jednotlivé fáze krystalové fáze TiO_2 anatasová (červená) a rutilová (modrá) modifikace. Nad teplotou 950 °C jsou vidět difrakce nízké intenzity, které byly přiřazeny hematitu (tyrkysová). Na záznamu můžeme rovněž vidět difrakce platiny (zelená, ICDD PDF kartě 004-0802), z níž je vyrobena podložka v teplotní komůrce.



Obr. 4.2.1 Vysokoteplotní rentgenový difraktogram vzorku TIFE5701 LYO, červeně jsou označené difrakce TiO_2 (anatase) odpovídají kartě (ICDD PDF 021-1272) a modře odpovídají rutilu (ICDD PDF 021-1276). Difrakce odpovídající hematitu jsou označené tyrkysově (ICDD PDF 033-0664). Zeleně označené difrakce patří platině, na které byl vzorek in-situ žhán (ICDD PDF 004-0802).

4.3 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metoda k získávání informací o morfologii a mikrostrukturních parametrech zkoumaných objektů.

Elektronovým svazkem (vznikajícím emisí elektronů z katody ve vakuu) je studována mikrostruktura. Emitované elektrony jsou dále urychlovány k anodě a pro dosažení požadovaného zvětšení je nutné vhodně upravit elektronový svazek pomocí elektrického, magnetického nebo elektromagnetického pole. Obraz interakce s pozorovaným preparátem je vytvořen pomocí elektronového svazku. Podle fyzikálního principu rozlišujeme dva základní druhy elektronové mikroskopie, transmisní elektronovou mikroskopii a skenovací elektronovou mikroskopii.

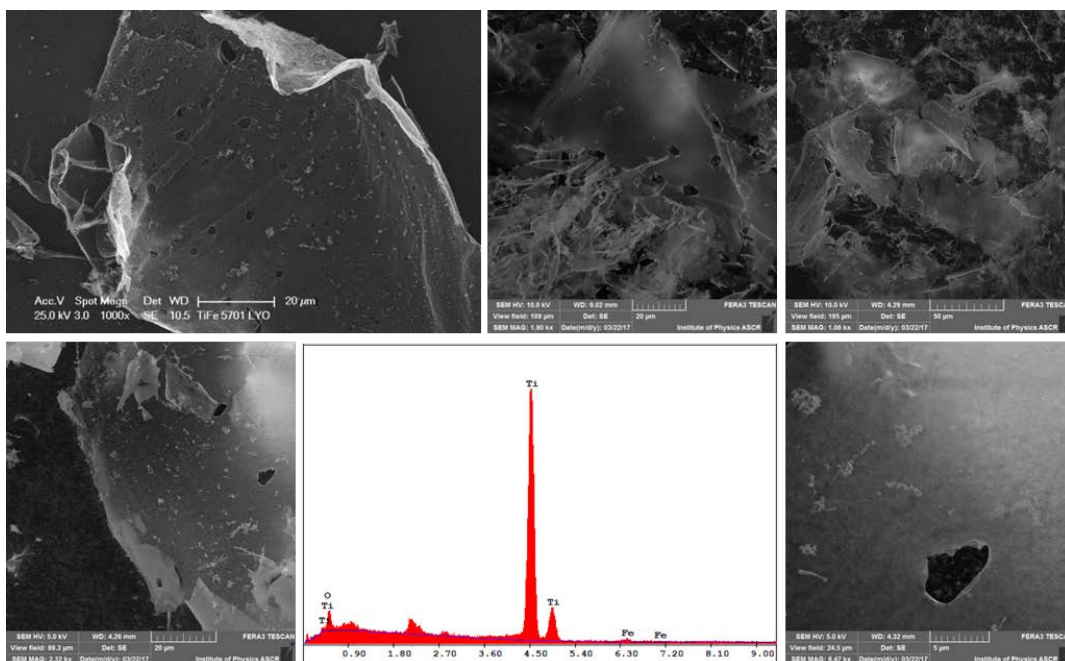
4.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Zobrazení pomocí skenovacího elektronového mikroskopu je určeno k pozorování povrchů vzorků. Je to nepřímá metoda, kde je výsledný obraz tvořen sekundárními a zpětně odraženými elektrony. Primární elektrony jsou urychlovány v elektrickém poli (1 - 30 kV) a fokusovány na definovanou plochu vzorku.

Nositelem informací o chemickém složení je charakteristické rentgenového záření. Výstupem EDS (energeticky disperzní detektor rentgenového záření) analýzy je spektrum, které odpovídá závislosti intenzity charakteristického rentgenového záření na jeho energii. Z tohoto spektra lze provádět kvalitativní a kvantitativní stanovení prvků obsažených ve vzorku.

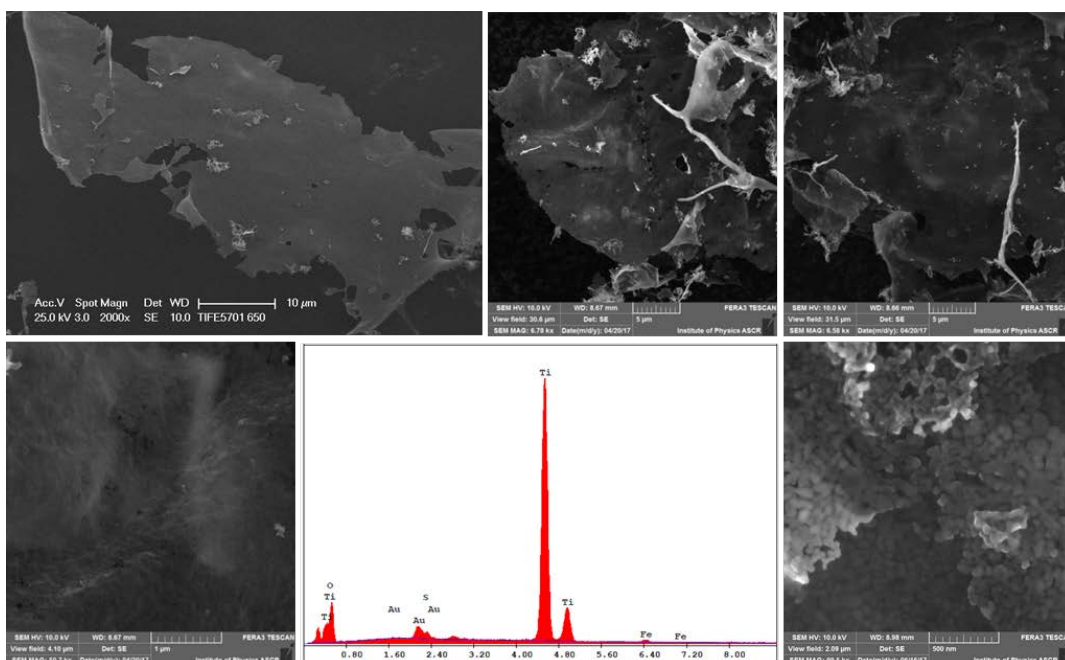
Před měřením je třeba vzorek zbavit cizorodých částic (prach apod.) a vysušit ho. Dále by měl být vzorek stabilní ve vakuu a při ozáření svazkem elektronů by nemělo docházet k jeho nabíjení. Z tohoto důvodu byly vzorky před měřením pomocí SEM pokoveny zlatem, kterého difrakční linie se objevily ve spektrech EDS u všech vzorků a nebyly započítány do výsledků analýzy prvkového složení.

Na obrázku Obr. 4.3.1 jsou znázorněné snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu výchozího lyofilizovaného vzorku (TIFE5701 LYO) při různém zvětšení. I když lyofilizace vede převážně k amorfnímu prekursoru, vzorek TIFE5701 LYO již vykazuje zárodky nanokrystalů. Částice mají lístečkový tvar o velikosti až do stovky mikrometrů a jsou velmi tenké. Pozorované lístečky mají částečně porézní charakter.



Obr. 4.3.1 SEM mikrografie vzorku TIFE5701 LYO při různých zvětšeních a EDS analýza.

Z výsledku EDS analýzy jsme zjistili prvkové složení. Vzorek TIFE5701 LYO obsahuje Ti, O a Fe v poměru 31,2 : 67,4 : 1,4 hmotnostních %. Vnitřní chyba měření je 0,4 hm. %.



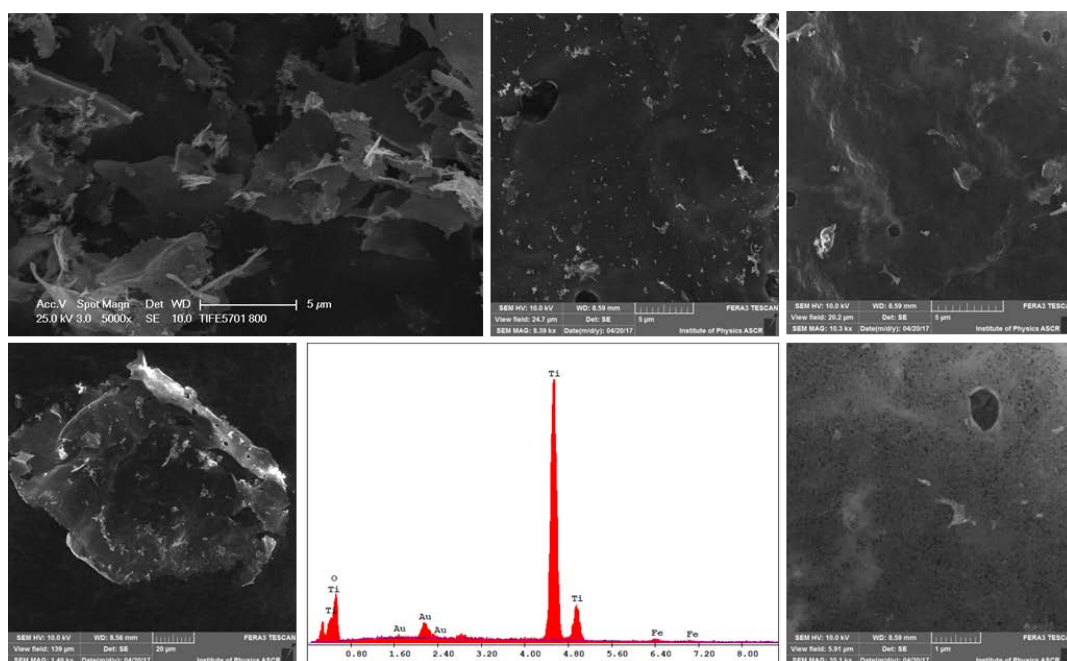
Obr. 4.3.2 SEM mikrografie vzorku TIFE5701 650 při různých zvětšeních a EDS analýza.

Na obrázku Obr. 4.3.2 jsou znázorněné snímky ze SEM vzorku žíhaného na teplotu 650 °C (TIFE5701 650) při různém zvětšení. Tento vzorek je již krystalický, protože

vznikl žiháním výchozího amorfního vzorku TIFE5701 LYO. Při velkém zvětšení jsou viditelné aglomerované krystalky tvořící lístečky velikosti cca od 40 do 50 mikrometrů. Lístečky jsou opět velmi tenké.

Prvkové složení vzorku TIFE5701 650 z EDS analýzy je následující Ti : O : Fe v poměru 41,9 : 57,3 : 0,8 hm. % s vnitřní chybou měření 0,4 hm. %.

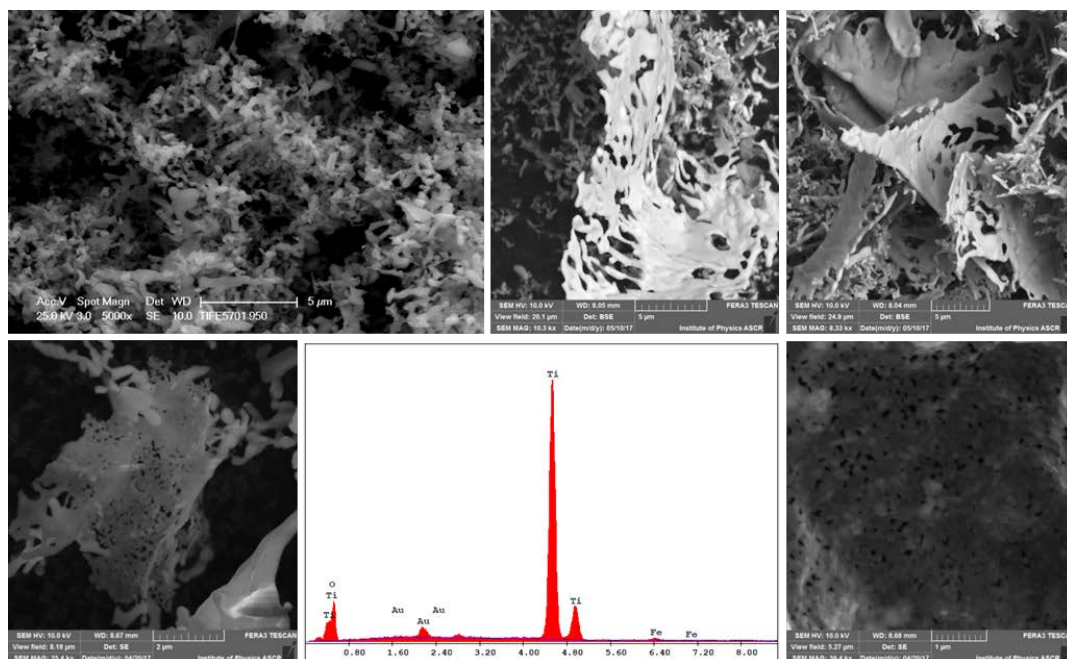
Růst anatasových částic v objemové struktuře vzorku TIFE5701 650 je vyvolaný vysrážením titanylsulfátu s amoniakem z amorfního hydratovaného titanu. Anatasové nanokrystaly vykazují v tomto případě kontinuální růst [91] a zůstávají malé i při poměrně vysokých teplotách.



Obr. 4.3.3 SEM mikrografie vzorku TIFE5701 800 při různém zvětšení a EDS analýza.

Na obrázku Obr. 4.3.3 jsou znázorněné snímky ze SEM vzorku žíhaného na teplotu 800 °C (TIFE5701 800) při různém zvětšení. Tento vzorek je krystalický, což potvrzují i výsledky z RTG. Při velkém zvětšení jsou viditelné aglomerované krystalky tvořící lístečky více se lišících velikostí než u vzorku s teplotou žhání 650 °C. Velikosti lístečku se pohybují od 5 až do 80 mikrometrů. Lístečky jsou opět velmi tenké.

Prvkové složení vzorku TIFE5701 800 je stejné jako pro předchozí vzorek, liší se pouze kvantitativním složením, poměr Ti, O a Fe je 45 : 51,1 : 0,9 hm. % s vnitřní chybou měření 0,4 hm. %.



Obr. 4.3.4 SEM mikrografie vzorku TIFE5701 950 při různém zvětšení a EDS analýza.

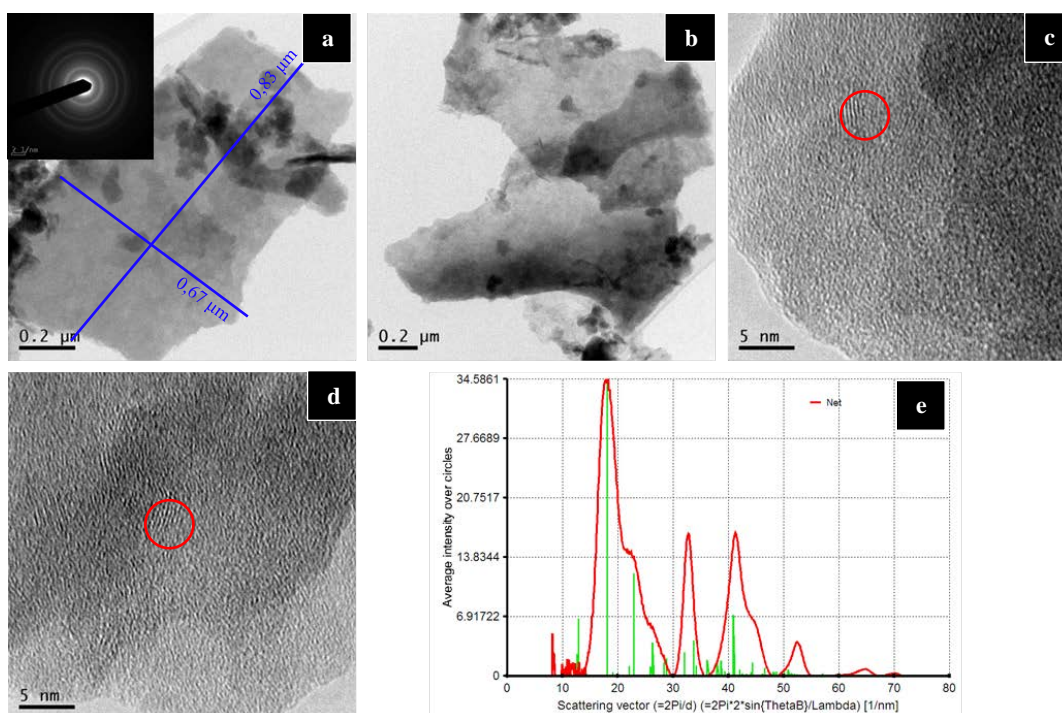
Na obrázku Obr. 4.3.4 jsou znázorněné snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu vzorku žíhaného při teplotě 950 °C (TIFE5701 950) při různých zvětšeních. Tento vzorek vykazuje v důsledku vysoké teploty žíhání silnou pórovitost ve srovnání se vzorky žíhanými při nižších teplotách (650 a 800 °C). Výsledky rentgenové difrakce vzorku TIFE5701 950 poukazují na krystalickou strukturu. Je zachován lístečkový tvar částic s velikostmi od jednotek do desítek mikrometrů. Lístečky zůstávají velmi tenké. Dochází také k transformaci anatasové na rutilovou strukturu beze změny procentuálního zastoupení železa. Současně se ztrácí lamelární morfologie. Po vyčerpání zdroje Ti^{4+} iontů již není možná další krystalizace vzorku na rostoucích anatasových jádrech. Nedostatek anatasových zárodků vede k zablokování růstu nových částic ve směru kolmém k rovině lístečku. Pórovitou strukturu lístečkové morfologie je možné pozorovat při zvětšení 1 μm .

Výsledky EDS analýzy prvkového složení vzorku TIFE5701 950 jsou stejné jako u vzorku TIFE5701 650, poměr Ti : O : Fe je 41,9 : 57,3 : 0,8 hm. % s vnitřní chybou měření 0,4 hm. %.

4.3.2 Transmisní elektronová mikroskopie

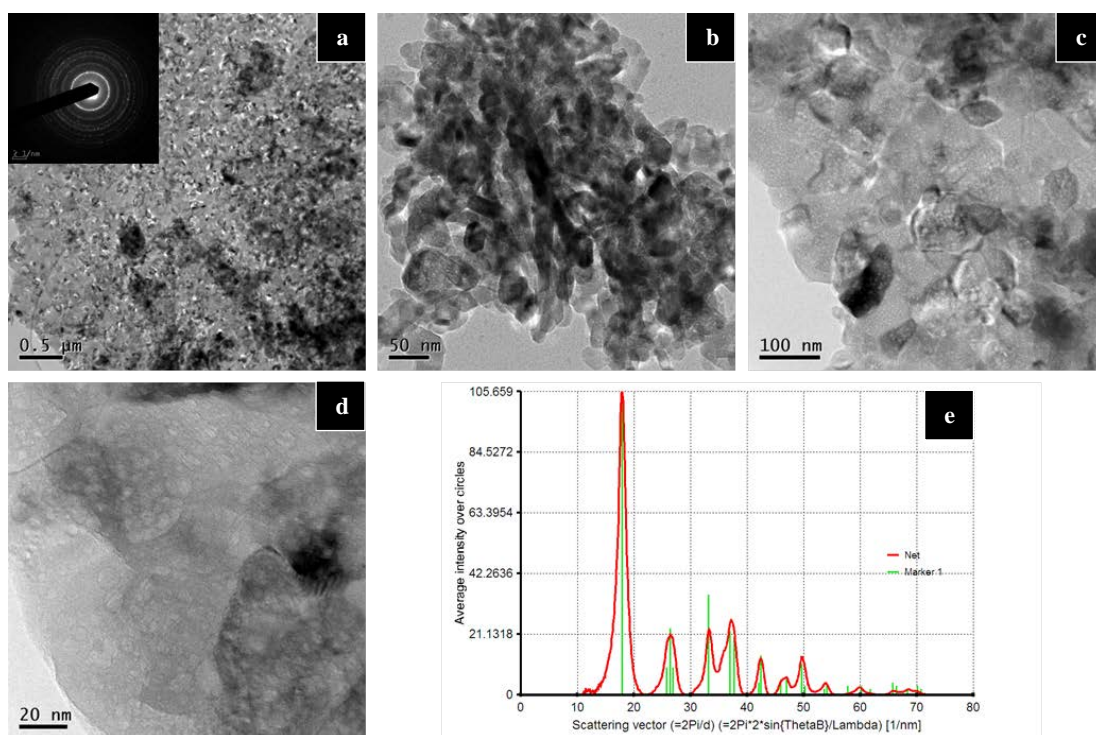
Morfologie, velikost částic, prvková a fázová analýza připravených vzorků byla zkoumána pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Práškový vzorek byl dispergován v etanolu a suspenze se zpracovávala ultrazvukem po dobu dvou minut. Kapka velmi zředěné suspenze byla umístěna na uhlíkové síťce potažené mědí a ponechána k vysušení při teplotě okolí.

Mikrofotografie a obrazy elektronové difrakce vzorku TIFE5701 LYO jsou zobrazeny na obrázku Obr. 4.3.5. Při menším zvětšení je možné pozorovat částice lístečkového tvaru s plochou do jednotek mikrometrů čtverečných. Z difrakčního záznamu tvořeného spojitými kružnicemi je zřejmé, že vzorek již obsahuje krystalické nanočástice. Zárodek nanokrystalu z počínající krystalizace je na obrázku označen červeně. Difrakce poukazuje fázi Fe_2TiO_5 (oxid diželezito-titaničitý) PDF 73-1631. EDS analýza potvrdila přítomnost železa s průměrným zastoupením 0,5 hm. %, což bylo vyhodnoceno z 11 nabraných spekter z různých částí vzorku.



Obr. 4.3.5 TEM vzorku TIFE7101 LYO (a) malé zvětšení s lístečkovou morfologií a difrakcí, (b) dvě překrývající se lístečkové částice s přibližnou délkou kolem jednoho mikrometru, (c, d) přiblížení amorfnní částice s červeně označenými zárodky krystalizace, (e) difrakční záznam odpovídající PDF kartě Fe_2TiO_5 (PDF 73-1631).

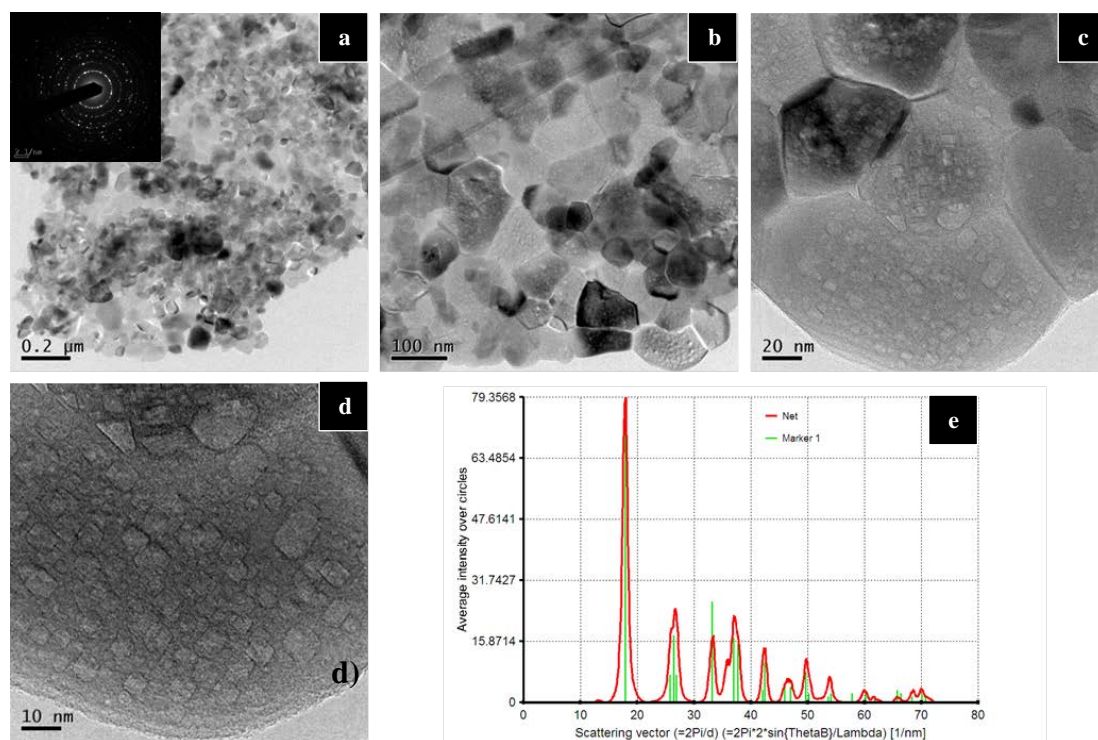
Mikrofotografie a záznam elektronové difrakce vzorku TIFE5701 650 jsou zobrazeny na obrázku Obr. 4.3.6. Při menším zvětšení je možné pozorovat již zkrystalizovaný listeček. Dle difrakce se jedná o anatasovou fázi oxidu titaničitého (PDF 04-0477). Prvková analýza potvrdila přítomnost železa s průměrným zastoupením 0,5 hm. % (hodnota zprůměrována z pěti nabraných spekter). Z toho vyplývá, že železo (alespoň v této části) substituuje titan a jedná se o dopovaný vzorek. Na obrázku s největším přiblížením je možné pozorovat negativní leptání, které vzniká v důsledku přípravy vzorku. Změna uspořádání struktury při žíhání (krystalizaci) vede k otevření dutin a odchodu plynů. To způsobuje vznik leptů ve struktuře materiálu.



Obr. 4.3.6 TEM vzorku TIFE5701 650 (a) malé zvětšení s listečkovou morfologií a difrakcí, (b) shluk krystalků, (c) detailní záběr na jednotlivé krystalky o velikosti 40-95 nm, (d) přiblížení částic s negativním leptáním, (e) difrakční záznam odpovídající PDF kartě TiO_2 anatasu (PDF 04-0477).

Mikrofotografie a záznam elektronové difrakce vzorku TIFE5701 800 jsou zobrazeny na obrázku Obr. 4.3.7. Při menším zvětšení je možné pozorovat pravidelně krystalizované listečky. Dle difrakce na základě nespojitých kruhů lze usoudit, že vzrostla velikost krystalů v rozmezí 60 až 120 nm. To je pozorovatelné i na mikrofotografiích s větším zvětšením. Difrakce potvrdila anatasovou fázi oxidu

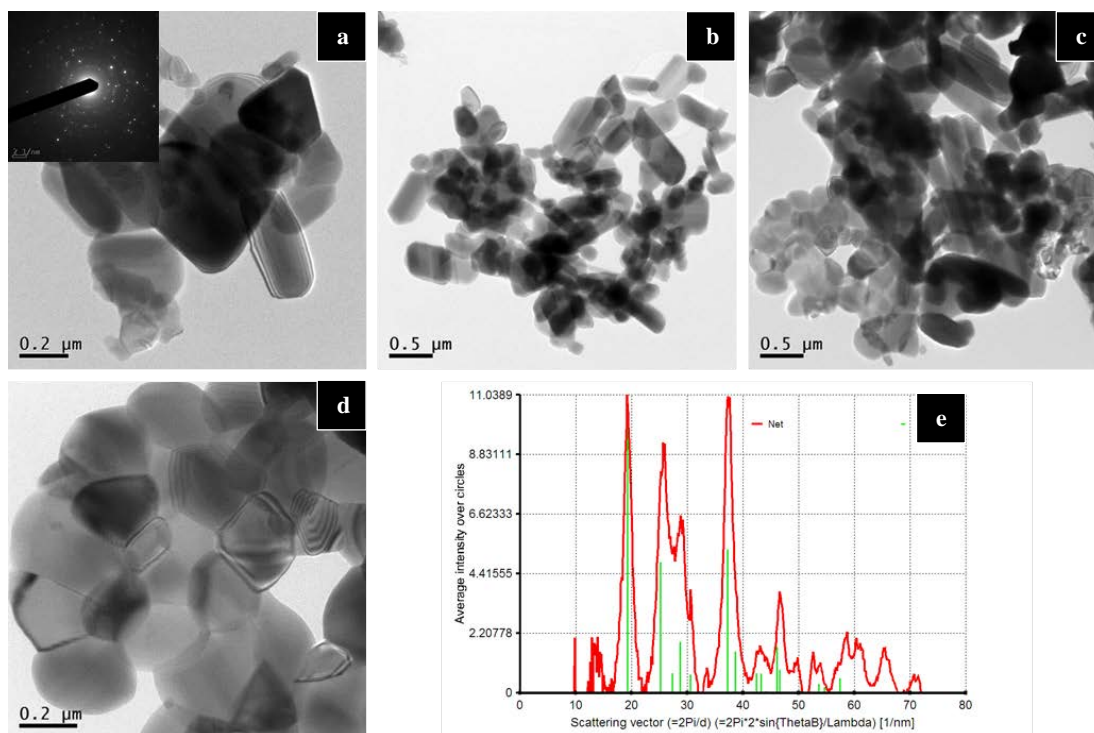
titaničitěho odpovídající PDF kartě 04-0477 a prvková analýza poukázala na přítomnost substituovaného železa s průměrným zastoupením 0,5 hm. % (hodnota zprůměrována z pěti nabraných spekter). Z toho vyplývá, že nedochází k vytvoření izolovaných fází se železem a jedná se opět o dopování. Negativní leptání je možné pozorovat již na obrázcích s menším přiblížením jako při vzorku TIFE5701 650. Toto leptání, které je výraznější, vzniká v důsledku přípravy vzorku.



Obr. 4.3.7 TEM vzorku TIFE5701 800 (a) malé zvětšení s lístečkovou morfologií a difrakcí, (b) shluk krystalků, (c) detailní záběr na jednotlivé krystalky o velikosti 60-120 nm s již viditelným negativním leptáním, (d) přiblížení částic s negativním leptáním, (e) difrakční záznam odpovídající PDF kartě TiO_2 anatasu (PDF 04-0477).

Mikrofotografie a záznam elektronové difrakce vzorku TIFE5701 950 jsou zobrazeny na obrázku Obr. 4.3.8. Při menším zvětšení je možné pozorovat zvětšující se krystaly až na 100 - 300 nm. Velikost krystalů potvrzuje i nespojité kruhy difrakce. Z difrakce vyplývá přítomnost TiO_2 rutilu s tetragonální strukturou (PDF 75-1748 (A)). Nepřesnosti v difraktogramu jsou způsobené přednostní orientací rutilu, tudíž intenzity neodpovídají intenzitám PDF karty pro rutil. Prvková analýza poukázala na přítomnost substituovaného železa s průměrným zastoupením 0,5 hm. % (hodnota zprůměrována

z deseti nabraných spekter). Z toho vyplývá, že nedochází k vytvoření izolovaných fází se železem a jedná se opět o dopování oxidu titaničitého.



Obr. 4.3.8 TEM vzorku TIFE5701 950 (a) malé zvětšení a difrakce, (b, c) shluk krystalků, (d) detailní záběr na jednotlivé krystalky o velikosti 100-300 nm, (e) difrakční záznam odpovídající PDF kartě TiO_2 rutilu s tetragonální strukturou (PDF 75-1748 (A)).

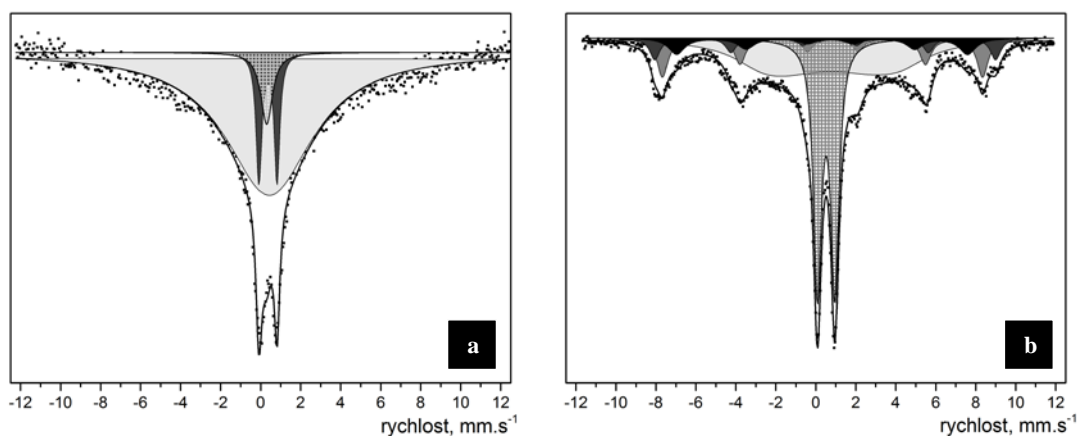
4.4 Mössbauerova spektroskopie

Pro získání Mössbauerovských spekter byla použita ^{57}Fe transmisní Mössbauerova spektroskopie. Intenzita, poloha, tvar a parametry Mössbauerovských komponentů pomáhají určit vlastnosti prostředí, v kterém se jádra Fe nacházejí. Dále také vlastnosti vnitřních magnetických a nehomogenních elektrických polí v krystalech, velikost magnetických momentů jader, kmitavé vlastnosti krystalové mřížky a v neposlední řadě i změny těchto vlastností vyvolané v důsledku teploty, tlaku, vnitřních polí atd.

Fázová analýza byla vyhodnocovaná z Mössbauerovských spekter naměřených při pokojové teplotě a teplotě kapalného hélia. Pro vlastní zpracování naměřených spekter, tj. rozklad na jednotlivá subspektra, byl použit vyhodnocovací program CONFIT [86] a izomerní posun byl vztažen ke standardu $\alpha\text{-Fe}$.

Vytvoření správného modelu pro vyhodnocení vyžaduje znalost alespoň přibližného fázového složení např. z rentgenové difrakce. I když princip obou těchto metod, rentgenové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie, je rozdílný, vzájemně se tyto metody doplňují a je možné pomocí nich dospět k výsledné fázové analýze. Rentgenová difrakce je založena na difrakci domény s koherentní strukturou, zatímco Mössbauerova spektroskopie nevyžaduje pro studium vzorků koherentní objem.

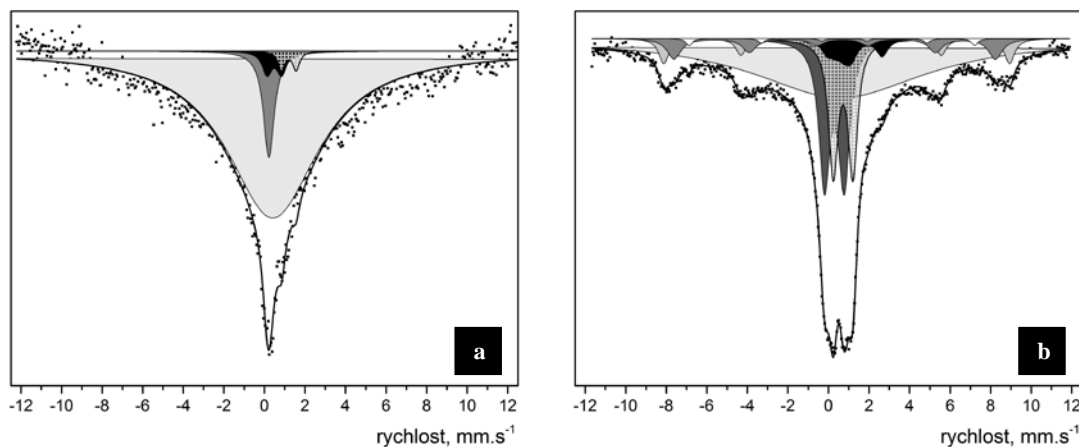
Pro analýzu spekter byl vypracován fitovací model, kde je poměr ploch vnějších čar k plochám vnitřních čar zafixován na hodnotu tři pro sextety, poměr ploch prostředních čar k plochám vnitřních čar je zafixován na hodnotu dva pro sextety a poměr ploch čar pro dublety je zafixován na 1 : 1.



Obr. 4.4.1 Mössbauerovská spektra včetně jednotlivých komponent (subspekter) vzorku TIFE5701 LYO měřeného při (a) pokojové teplotě a (b) nízké teplotě.

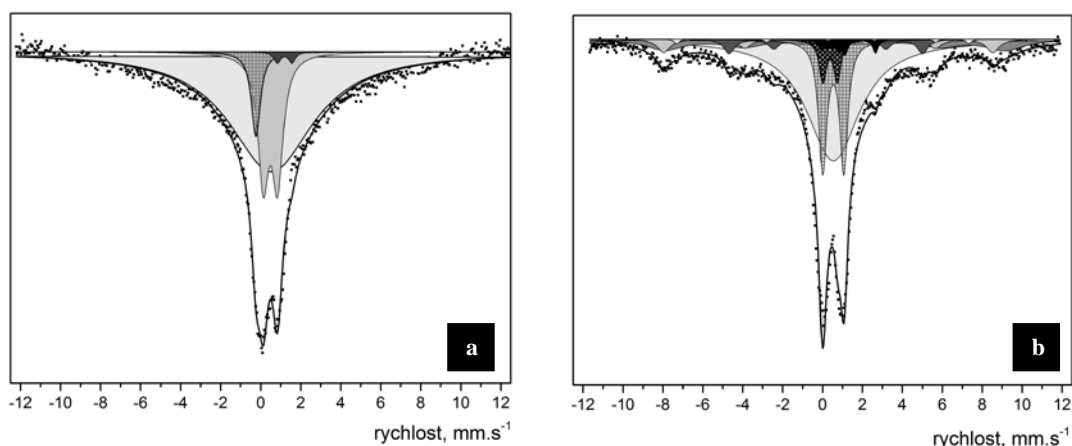
Na obrázku Obr. 4.4.1 jsou znázorněna naměřená Mössbauerovská spektra sestávající z několika různých subspekter. Všechna naměřená spektra vykazují kolabování sextetů naměřených při teplotě kapalného hélia na singlet měřený při pokojové teplotě. Spektra měřená při pokojové teplotě obsahují jeden velmi široký singlet a jeden užší singlet s podobnou hodnotou izomerního posunu. Podíl tohoto užšího singletu se pohybuje pod hranicí 6 %, s teplotou žíhání klesá a v spektru vzorku žíhaného na 950 °C úplně vymizí. Tyto dva singlety odpovídají amorfnímu podílu respektive zbytku a přítomnosti malých částic tuhého roztoku oxidu železitého a oxidů titanů ($\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_5$ a $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$). Určení jejich poměru je možné až ze spektra změřeného při nízkých teplotách. Podíl obou singletů klesá se zvyšující se teplotou

žihání. Kromě tohoto singletu obsahují spektra ještě. Spektrum vzorku TIFE5701 LYO obsahuje kromě singletu i dublet odpovídající oktaedrickým polohám Fe^{3+} . Tento vzorek je velice obtížné interpretovat v důsledku amorfního charakteru, který vykazuje RTG difraktogram.



Obr. 4.4.2 Mössbauerovská spektra včetně jednotlivých komponent (subspekter) vzorku TIFE5701 650 měřeného při (a) pokojové teplotě a (b) nízké teplotě.

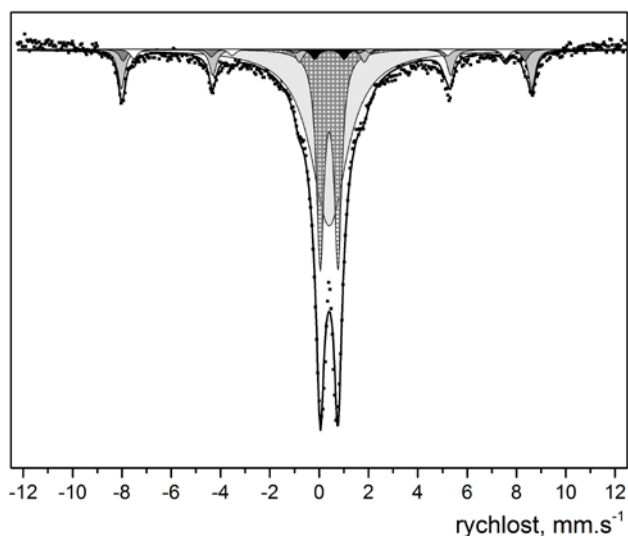
Spektra žiháných vzorků naměřená při pokojové teplotě obsahují jeden dublet odpovídající ilmenitu (jeho obsah je kolem 2 %), druhý dublet odpovídající pseudobrookitu (jeho obsah postupně roste se zvyšující se teplotou žihání z 3 % na 20 % až na konečných 27 %).



Obr. 4.4.3 Mössbauerovská spektra včetně jednotlivých komponent (subspekter) vzorku TIFE5701 800 měřeného při (a) pokojové teplotě a (b) nízké teplotě.

Spektra vzorků naměřených při teplotě kapalného hélia potvrzují přítomnost malých částic tuhého roztoku železitých titanoxidů. Z těchto měření byly identifikovány hematit, ilmenit a $\text{Fe}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_5$.

Vzorek TIFE5701 950 obsahuje kromě singletu a dvou dubletů také tři sextety, jeden odpovídá hematitu (10 %) a dva další (celkem 5 %) odpovídají tetraedrickým a oktaedrickým polohám železa v oxidických sloučeninách Fe, zřejmě magnetitu nebo maghemitu.



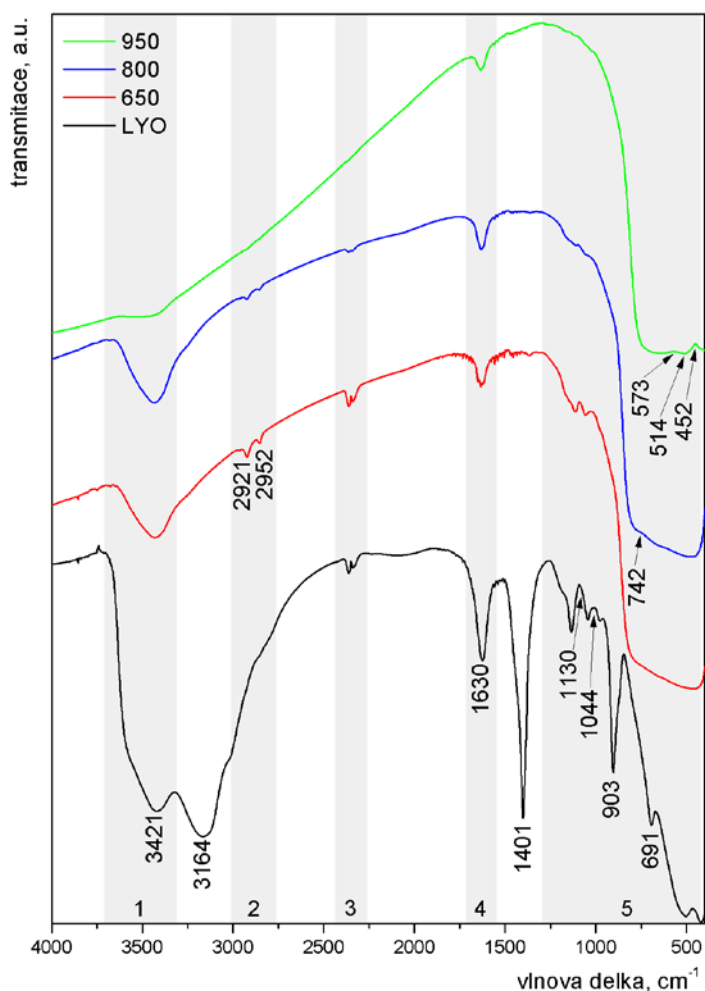
Obr. 4.4.4 Mössbauerovské spektrum včetně jednotlivých komponent (subspekter) vzorku TIFE5701 950 měřeného při pokojové teplotě.

4.5 Infračervená spektroskopie

FTIR spektra byla naměřena na spektrometru Thermo Nicolet Nexus 670. Vzorky o navážce cca 1 mg byly rozetřeny s 300 mg vyžíhaného bromidu draselného a lisovány ve formě tablet.

Na obrázku Obr. 4.5.1 jsou porovnána infračervená spektra výchozího lyofilizovaného vzorku TIFE5701 s žíhanými vzorky na teploty 650, 800 a 950 °C v bromidu draselném. Všechna spektra mají široký pás v oblasti $3680 - 3170 \text{ cm}^{-1}$ (oblast 1) s maximem kolem 3421 cm^{-1} a malé maximum při 1630 cm^{-1} (oblast 4) přiřazené valenční a deformační vibraci O-H vazby fyzikálně adsorbované vody a OH skupinám na povrchu TiO_2 . Žiháním vzorku mizí valenční pás vazby O-H. Oblast 3

odpovídá valenčním vibracím C-O z atmosférického oxidu uhličitého. Při kalcinaci vzorku se intenzita pásu odpovídající vibracím C-O zmenšuje. Tento jev byl potvrzen z termické analýzy. V oblasti 2 u žíhaných vzorků pozorujeme málo intenzivní pásy odpovídající vibracím CH₃ a CH₂ skupin, které byly připsány organickým nečistotám pocházejícím z KBr a přípravy vzorků. Tyto organické nečistoty nebyly pevně spojeny se strukturou TiO₂ a s rostoucí teplotou žíhání intenzita pásů klesá (plocha pásů 198 > 83 > 36 cm²). U výchozího vzorku (TIFE5701 LYO) pozorujeme pás s maximem při cca 3164 cm⁻¹, který náleží valenční vibraci amonného kationu a tomu příslušející deformační vibraci s maximem při 1401 cm⁻¹. Přítomnost amonných iontů souvisí s postupem přípravy vzorku. Vodný roztok amoniaku byl použit při srážení roztoku titanylsulfátu.



Obr. 4.5.1 FTIR spektrum vzorku TIFE5701 v rozsahu 4000 cm⁻¹ až 400 cm⁻¹.

Rozsáhlá oblast od 1250 do 400 cm^{-1} obecně odpovídá vazbám kov-OH, kov-O, kov-O-kov ve sloučeninách. Pásky s hodnotami 1130 cm^{-1} a 1044 cm^{-1} náležejí hydroxylovým skupinám koordinovaným na kov [93]. Tyto hydroxylové skupiny s žíháním odchází, a tak se zmenšují plochy pásků. Výrazný pás u lyofilizovaného vzorku s výraznějším maximem při 903 cm^{-1} odpovídá velmi slabě koordinovaným oxidickým a hydroxylovým skupinám na železo, které okamžitě vymizí s žíháním už na teplotu 650 °C. Další ostrý pás s maximem při 691 cm^{-1} u lyofilizovaného vzorku odpovídá valenčním vibracím vazby Ti-O v mřížce oxidu titaničitého. U vzorku TIFE5701 800 lze pozorovat minoritní pás s maximem při 742 cm^{-1} , který náleží vazbě Fe-O-Ti. Vzorek žíhaný na 950 °C má viditelný pás samostatné železité fáze s maximem při 573 cm^{-1} odpovídající valenčním vibracím hematitu [94]. V těsné blízkosti tohoto maxima leží další s maximem při 514 cm^{-1} příslušící vibraci rutilové fázi TiO_2 . Pík při 452 cm^{-1} odpovídá valenční vibraci vazby Fe-O náležící různým typům oxidů železa (Fe_xO_y).

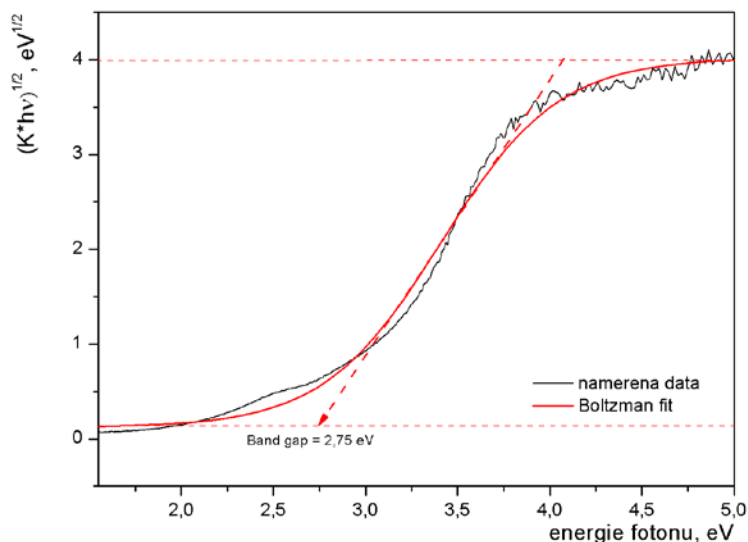
Tab. II Přiřazení vazeb absorpčních pásem FTIR v rozsahu 4000 cm^{-1} až 500 cm^{-1}

Vibrační mód	Vlnová délka [cm^{-1}]	Reference
Valenční vibrace O-H	3680-3170	[92]
Valenční vibrace N-H (NH_4)	3270-3050	[92]
Valenční vibrace CH_3 a CH_2	3000-2800	[92]
Valenční vibrace CO_2	2565-2349	[92]
Deformační vibrace O-H	1615-1656	[93]
Valenční vibrace Kov-OH	1150-1000	[93]
Valenční vibrace Kov-OH a Fe-O-Ti	930-700	[93],[94]
Valenční vibrace Ti-O	690-660	[96]
Valenční vibrace Fe-O (hematit)	600-570	[95]
Valenční vibrace Ti-O (rutil)	515	[97]
Valenční vibrace Fe-O (Fe_xO_y)	640-460	[98]

4.6 Ultrafialová – viditelná spektroskopie

Z naměřené reflektance na UV/VIS spektrometru jsme pomocí výpočtu Kubelkovy-Munkovy funkce zjistili velikost zakázaného pásu. Hodnota zakázaného pásu anatasu je 3,2 eV a TiO_2 rutilu je hodnota 3 eV. Obecně se příměsí kovů v TiO_2 mění velikost

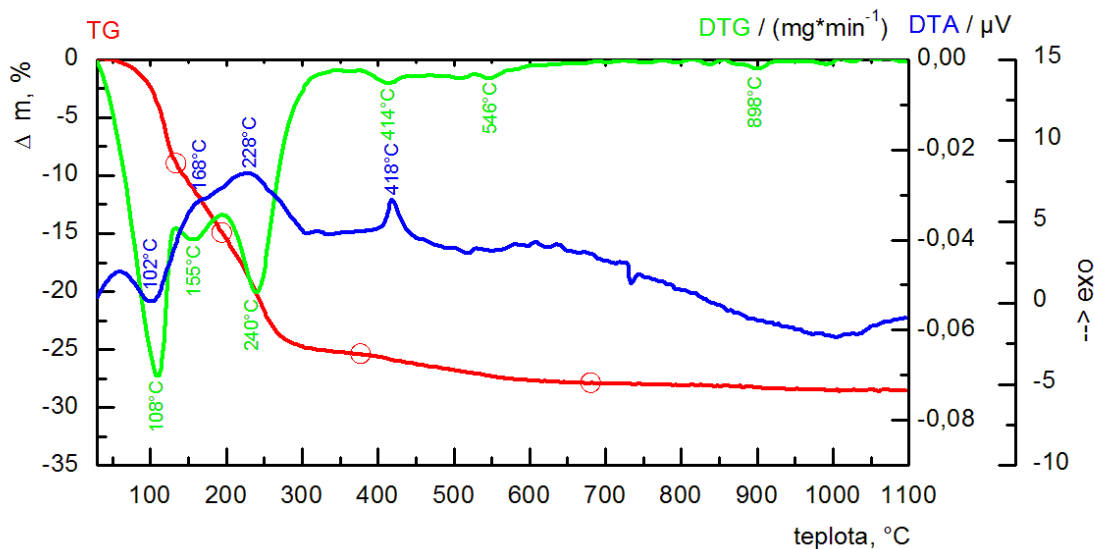
zakázaného pásu, energie se posouvá do viditelného světla. Příměs železa posunula hodnotu zakázaného pásu na 2,75 eV, jak vyplývá z Obr. 4.6.1. Pro upřesnění hodnoty zakázaného pásu byla křivka proložena Boltzmanovou funkcí.



Obr. 4.6.1 Graf zobrazující šírku zakázaného pásu pro vzorek TIFE57 01 800.

4.7 Diferenciální termická analýza

Teplotní transformace výchozího oxidu titaničitého dopovaného železem s lístečkovou strukturou byly sledovány simultánními měřeními TG/DTA se současnou analýzou plynů. MS signály monitorované při $m/z = 32, 46$ a 64 nevykazovaly žádné významné změny jejich intenzity během měření. Tato skutečnost naznačuje, že během rozkladu neexistuje měřitelné množství elementárního kyslíku a oxidů síry. Naměřené změny intenzity signálu $m/z = 28$ jsou velmi malé a mají stejný tvar jako změna intenzivnějšího signálu $m/z = 44$. Z tohoto zjištění lze vyvodit, že změny signálu $m/z = 28$ jsou způsobeny přítomností CO_2 ve vyvíjených plynech a při tepelných přeměnách zkoumaného materiálu se nevyvíjí žádný elementární dusík. Výsledky MS ukazují, že připravený materiál obsahuje minimální množství zbytkových síranů, což dokazuje, že proces čištění během přípravy byl dostatečný. Přítomnost H_2O , CO_2 , NH_3 a NO_x v uvolněných plynech byla také potvrzena MS a změna intenzit příslušných signálů v závislosti na teplotě je znázorněna na Obr. 4.7.2.



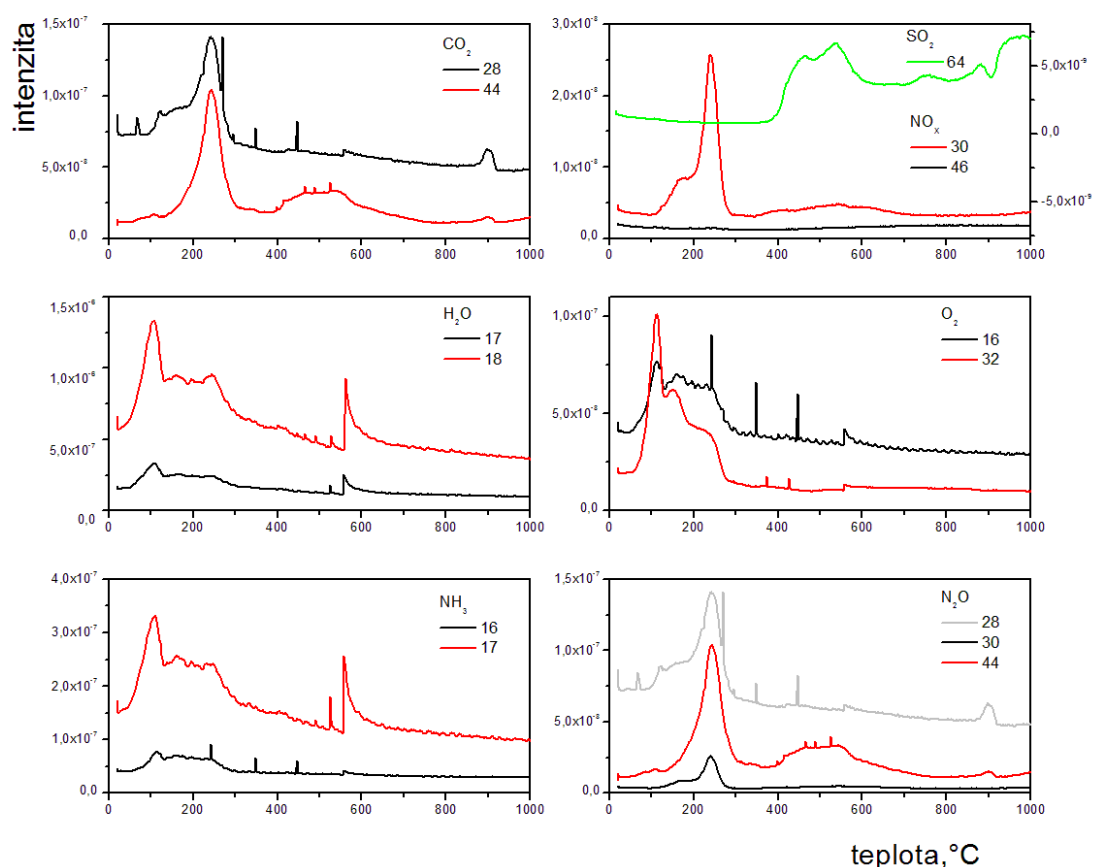
Obr. 4.7.1 Termický rozklad vzorku TIFE 5701.

Studie tepelného rozkladu výchozího lyofilizovaného vzorku (TIFE5701 LYO) ukazuje, že lze rozlišit pět reakčních kroků (Obr. 4.7.1). První endotermický krok (přibližně v rozmezí teplot 30 - 134 °C) je doprovázen ztrátou hmotnosti 9 % (Tab. III) spojenou s odpařením vody a vývojem malého množství oxidu uhličitého, který je pravděpodobně adsorbován ze vzduchu. Tento vývoj potvrzují signály $m/z = 17, 18$ a 44. Rozklad pokračuje v druhém kroku (exotermický, v rozsahu teplot 134 - 193 °C), což odpovídá další ztrátě hmotnosti (asi 6 %) související s vývojem zbytkové vody a malého množství amoniaku. Třetí krok (v teplotním rozmezí 193 - 378 °C) je reprezentován exotermním vrcholem na DTA při teplotě asi 228 °C s větším hmotnostním úbytkem 10,7 %, pravděpodobně zapříčiněným odchodem plynů dusíku pocházejícího z dusičnanu železitého při dopování materiálu. Čtvrtý krok má exotermní charakter (v teplotním rozsahu 378 - 681 °C) s výrazným píkem při teplotě 418 °C.

Tab. III – Hodnoty hmotnostních úbytků v jednotlivých krocích

Hmotnostní úbytek	
-9,0 %	(30 - 134 °C)
-5,8 %	(134 - 193 °C)
-10,7 %	(193 - 378 °C)
-2,5 %	(378 - 681 °C)
-0,6 %	(681 - 1100 °C)

Pík při teplotě 418 °C je charakteristický pro přechod amorfní fáze TiO₂ na anatasovou strukturu [26],[99] Na grafu (Obr. 4.7.1) je vidět, že fázový přechod je velmi rychlý a při vyšších teplotách žíhání se zvyšuje kvalita krystalů v materiálu. Neočekávaně je čtvrtý krok rozkladu (krystalizace) doprovázen také velmi malou ztrátou hmotnosti (2,5 %). Pátý krok rozkladu vykazuje velmi malý hmotnostní úbytek (0,6 %), který odpovídá odchodu nepatrného množství oxidů síry. Široké exotermické minimum při teplotě 898 °C odpovídá rekrystalizaci anatasu na rutil.



Obr. 4.7.2 Iontová detekce plynů vzniklých při měření vzorku TIFE5701.

Pozorované změny v signálech MS odrážejí vývoj malého množství N₂O a NH₃. Tyto plyny jsou pravděpodobně zachycovány ve struktuře amorfního materiálu během syntézy (hydrolýza) ve formě izolovaných a uzavřených dutin nebo pórů. Změna uspořádání struktury během krystalizace vede k otevření dutin a evakuaci zachycených plynů při teplotě krystalizace.

4.8 Měření specifického povrchu

Výsledky měrného povrchu a měření pórovitosti jsou shrnuty v tabulce Tab. IV. BET měření u výchozího lyofilizovaného vzorku vykazovalo specifický povrch $50,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, objem pórů $0,068 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ s velikostí pórů 3,5 nm. Měrný povrch u vzorku žíhaného na teplotu $950 \text{ }^\circ\text{C}$ je pouze $4,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ke snížení specifického povrchu dochází v důsledku kalcinace a aglomerace částic. Absorpční izoterma byla pozorována u všech vzorků. Tvar hysterezní křivky indikuje přítomnost lístečkových částic s pórovitým charakterem. Podle velikosti pórů jsou vzorky mezoporézní.

Tab. IV – Hodnoty specifického povrchu, velikost a objem pórů získaného při měření pro různé teploty žíhání

Vzorek	Měrný povrch [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Objem pórů [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	Velikost pórů [nm]
TIFE5701 LYO	50,8	0,068	3,5
TIFE5701 650	47,0	0,068	3,5
TIFE5701 800	33,3	0,045	3,4
TIFE5701 950	4,0	0,007	3,5

4.9 Kinetika fotochemických reakcí – degradace 4-CP

Pro vyhodnocení aktivity materiálu byl použit rozklad 4-chlorfenolu (4-CP) [100]. Tato metoda je používána pro stanovení aktivity různých fotokatalyzátorů. Pro srovnání aktivity v UV oblasti byl použit dříve připravený vysoce fotoaktivní lístečkový vzorek TIG 800 [25], [101]. Pro srovnání ve viditelné oblasti byl použit standartní TiO_2 od firmy Kronos.

Sada čtyř magneticky míchaných vsádkových fotoreaktorů (Obr. 3.2.7) byla použita pro degradaci roztoku 4-chlorfenolu (4-CP) s počáteční koncentrací $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Objem jednotlivých vsádek byl 25 ml. Koncentrace vzorků byla $0,15 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Cirkulačním termostatem byla udržována teplota $20 \text{ }^\circ\text{C}$ během celého experimentu. Jako zdroj záření byly použity fluorescenční trubice Sylvania BLB ($\lambda_{\text{MAX}} = 365 \text{ nm}$; $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) a lampy s viditelným světlem Narva KLD-S 827 ($\lambda_{\text{MAX}} = 450 \text{ nm}$; $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Vzorky jsou odebírány v pravidelných (30 a 60 min) intervalech během ozařování. Koncentrace 4-CP byla stanovena pomocí HPLC Schimadzu s čerpadlem LC-10AD, SPD-M10A diodovým detektorem. Byla aplikována fáze metanol-voda (60 : 40 obj. %)

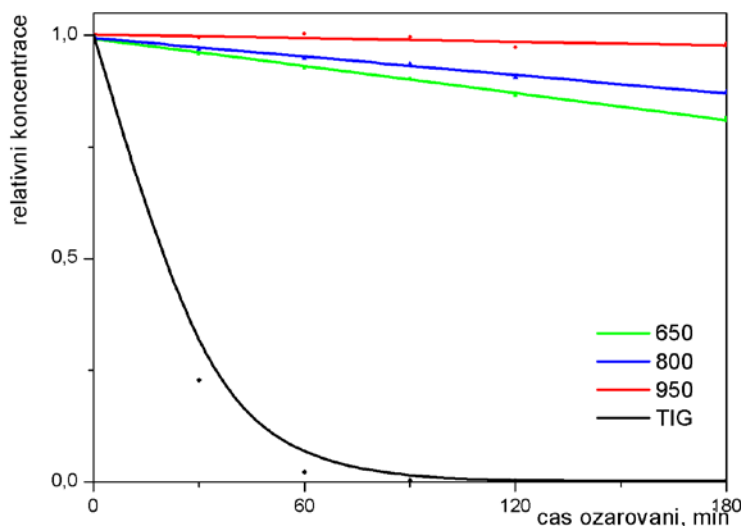
s průtokovou rychlostí $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Před analýzou HPLC byl práškový fotokatalyzátor odstraněn centrifugací z roztoku [102].

Srovnání jednotlivých vzorků pro degradaci (4-CP) jsou uvedena v tabulce Tab. V. Tyto rychlostní konstanty pro UV oblast jsou v porovnání s vysoce fotoaktivním lístečkovým vzorkem TIG 800 menší až o dva řády. Rychlostní konstanty pro viditelnou oblast jsou v porovnání se standardním materiálem Kronos menší také až o dva řády.

Tab. V Rychlostní konstanty pro degradaci 4-chlorfenolu

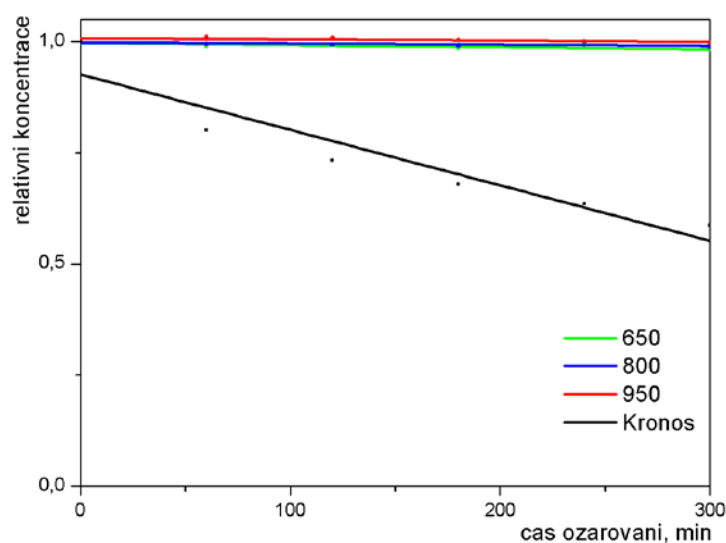
Vzorek	UV	VIS
	Rychlostní konstanta [min^{-1}]	
TIFE5701 650	1,01E-03	4,51E-05
TIFE5701 800	6,91E-04	2,33E-05
TIFE5701 950	1,35E-04	2,74E-05
TIG 800	5,10E-02	-
Kronos	-	1,25E-03

Na obrázcích Obr. 4.9.1-2 jsou rozklady fotokatalytického měření (4-CP) pod ultrafialovým zářením a ve viditelné oblasti pro vzorky s různými teplotami žhání ve srovnání se standarty.



Obr. 4.9.1 Fotokatalytický rozklad 4-chlorfenolu pod UV zářením vzorků TIFE5701 650, TIFE5701 800, TIFE5701 950 a standardního materiálu TIG 800.

Fotokatalytickému rozkladu pod ultrafialovým zářením standartního materiálu TIG 800 odpovídá černá křivka na obrázku Obr. 4.9.1. Fotokatalytický rozklad připravených dopovaných vzorků žíhaných při různých teplotách má odlišný charakter. Tyto vzorky vykazují lineární závislost relativní koncentrace na čase ozařování (maximální doba ozařování byla 180 min.). Hodnoty relativní koncentrace pro jednotlivé odběry pro vzorek žíhaný při teplotě 650 °C se liší max. o 18 %. Pro vzorek žíhaný při teplotě 800 °C se rozdíl v hodnotách relativní koncentrace pohybuje do 13 % pro jednotlivé odběry. Hodnoty relativní koncentrace pro jednotlivé odběry pro vzorek žíhaný při teplotě 950 °C se liší maximálně o 3 %.



Obr. 4.9.2 Fotokatalytický rozklad 4-chlorfenolu pod VIS zářením vzorků TIFE5701 650, TIFE5701 800, TIFE5701 950 a standartního vzorku Kronos.

Fotokatalytickému rozkladu pod VIS zářením standartního materiálu Kronos odpovídá černá křivka na obrázku Obr. 4.9.2 a má odlišný charakter než rozklad připravených dopovaných vzorků žíhaných při různých teplotách. Tyto vzorky vykazují téměř konstantní závislost relativní koncentrace 4-CP na čase ozařování (maximální doba ozařování byla 300 min.).

4.10 Diskuse

Výsledky všech fyzikálních a chemických metod charakterizace připravených vzorků potvrzují, že se jedná o dopování oxidu titaničitého železem. Kromě toho dochází ke vzniku nanozárodnků tuhého roztoku železitých titanooxidů. Při teplotě žíhání 950 °C se z dopantu stává kompozitní materiál. Toto tvrzení dokazují výsledky několika nezávislých metod charakterizace, a to rentgenová difrakce, Mössbauerova spektroskopie, elektronová difrakce a infračervená spektroskopie.

Připravené vzorky nejsou fotoaktivní na rozdíl od teorie, dle které dopováním železitými kationty dochází ke zvýšení fotokatalytické aktivity. Ve vzorcích připravených syntézou nanočástic TiO₂ objemově dopovaných železem dochází k úplné rekombinaci elektronů a děr oxidu titaničitého se železem a to je příčinou téměř úplného potlačení fotoaktivity.

Všechny vzorky připravené jednoduchou metodou založenou na hydrolyze vodných roztoků titanylsulfátu s přidavkem dusičnanu železitého mají lístečkovou morfologii. Se vzrůstající teplotou žíhání při přípravě vzorků se zvyšuje jejich pórovitost.

5. ZÁVĚR

V této diplomové práci byly syntetizovány vzorky TiO_2 funkcionalizované železem. Poměr Ti : Fe je přibližně 99,5 : 0,5 atom. %. Korelace mezi mikrostrukturními parametry a fotokatalytickou aktivitou připravených vzorků v UV oblasti byly porovnány s již dříve připraveným vysoce fotoaktivním lístečkovým vzorkem TIG 800. Pro viditelnou oblast byl použit standartní materiál Kronos.

Pro charakterizaci všech vzorků byly použity různé fyzikální a chemické metody. Pro fázovou identifikaci byla použita prášková rentgenová difraktometrie, elektronová difrakce a Mössbauerova spektroskopie. Velikost částic byla zjišťována pomocí elektronové mikroskopie (skenovací a transmisní), navíc tyto mikroskopie pomohly také ke sledování morfologie částic a mikrostruktury povrchu. Pro stanovení měrného povrchu vzorků a distribuce velikosti pórů (průměr pórů a objem pórů) byla použita adsorpční metoda BET. Pro studium změn probíhajících při ohřevu posloužily další dvě metody, a to termogravimetrická analýza a diferenční termická analýza. Vlastnosti transformačního přechodu byly sledovány infračervenou spektroskopií a ultrafialovo-viditelnou spektroskopií.

Výsledky výše uvedených metod poukazují na to, že se jedná o dopování oxidu titaničitého železem se vznikajícími nanozárůdky tuhého roztoku železitých titanooxidů. Při teplotě žhání nad 950 °C se již nejedná o dopant, nýbrž o kompozitní materiál. Poukazují na to výsledky několika nezávislých metod charakterizace: rentgenová difrakce, Mössbauerova spektroskopie, elektronová difrakce a infračervená spektroskopie.

Hodnota velikosti zakázaného pásu železem funkcionalizovaného TiO_2 je posunuta do viditelné oblasti, ale připravené materiály nejsou fotoaktivní. Dle teorie dopovaného materiálu by měl redoxní pár železa odebírat elektrony z vodivostního pásu, tím by měl vznikat větší počet děr a větší počet OH^\cdot radikálů a docházet ke zvýšení fotoaktivity. V těchto vzorcích, které jsou objemově dopované, dochází k úplné rekombinaci elektronů a děr oxidu titaničitého se železem, a to je příčinou potlačení fotoaktivity.

Zvýšením teploty žhání na 950 °C základního vzorku připraveného lyofilizováním bylo docíleno téměř úplné potlačení fotokatalytické aktivity i v UV oblasti. Tento způsob přípravy vzorku ukázal jednoduchý, rychlý a proveditelný způsob dopování

TiO₂, který je použitelný pro materiály imunní na světelné záření. Toto je důležitý aplikační potenciál těchto materiálů v kosmetickém průmyslu (denní krémy, krémy na opalování).

Všechny připravené vzorky mají lístečkovou morfologii se zvyšující se pórovitostí s nárůstem teploty žhání při přípravě vzorků. Díky této morfologii by mohl být materiál vhodný pro kosmetické využití, jelikož se lístečky poskládají obdobně jako “tašky na střeše”.

Připravené vzorky jsou použitelné také při výrobě kvalitních pigmentů na fasády a barviva, protože by neměl nastat jev zvaný chalking neboli křídování. Křídování je vytvoření vrstvy na povrchu nátěru, obvykle způsobeného vystavení UV záření nebo i jiným formám záření. Křídování je typičtější pro bílé nebo velmi světlé barvy, které obsahují vysoké množství oxidu titaničitého. Nízký stupeň křídování je často přínosný pro tendenci zbavovat se určitého množství nečistot a plísní nacházejícího se na povrchu. Nadměrné křídování je škodlivé, protože může zesvětlit barvu nátěru, což má za následek ztrátu ochrany povrchu nátěru.

6. LITERATURA

- [1] Chen, X.; Mao, S.S.: Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891-2959 (2007).
- [2] Valdes, A.; Brillet, J.; Gratzel, M.; Gudmundsdottir, H.; Hansen, H.A.; Jonsson, H.; Klupfel, P.; Kroes, G.J.; Le Formal, F.; Man, I.C.; Martins, R.S.; Nørskov, J.K.; Rossmeisl, J.; Sivula, K.; Vojvodic, A.; Zäch, M.: Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 49-70 (2012).
- [3] Belessi, V.; Lambropoulou, D.; Konstantinou, I.; Katsoulidis, A.; Pomonis, P.; Petridis, D.; Albanis, T.: Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor. *Appl. Catal. B: Environ.* **73**, 292-299 (2007).
- [4] Kamat, P. V.: Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 663-672 (2012).
- [5] Teoh, W. Y.; Scott, J. A.; Amal, R.: Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 629-639 (2012).
- [6] Matthews, R. W.: Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes Over Titanium-dioxide. *J. Catal.* **111**, 264-272 (1988).
- [7] Ziolli, R. L.; Jardim, W. F.: Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **147**, 205-212 (2002).
- [8] Sugimoto, T.; Zhou, X.; Muramatsu, A.: Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 3. Formation process and size control. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 43-52 (2003).
- [9] Znaidi, L.; Seraphimova, R.; Bocquet, J. F.; Justin, C. C.; Pommier, C.: A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts. *Mater. Res. Bull.* **36**, 811-825 (2001).
- [10] Kim, K. D.; Kim, H. T.: Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method. *Colloids And Surf. A-Physicochem. And Engin. Asp.* **207**, 263-269 (2002).
- [11] Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R.: The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂ - correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* **98**, 13669-13679 (1994).
- [12] Reid, D. L.; Kreitz, K. R.; Stephens, M. A.; King, J. E. S.; Nachimuthu, P.; Petersen, E. L.; Seal, S.: Development of highly active titania-based nanoparticles for energetic materials. *J. Phys. Chem. C* **115**, 10412-10418 (2011).

- [13] Yalcin, Y.; Kilic, M.; Cinar, Z.: Fe³⁺-doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity. *Appl. Catal. B: Environ.* **99**, 469-477 (2010).
- [14] Peng, H.; Li, J.; Li, S.S.; Xia, J.B.: First-principles study of the electronic structures and magnetic properties of 3d transition metal-doped anatase TiO₂. *J. Phys. Condens. Matter.* **20**, 125207 (2008).
- [15] Kondo, Y.; Yoshikawa, H.; Awaga, K.; Murayama, M.; Mori, T.; Sunada, K.; Bandow, S.; Iijima, S.: Preparation, photocatalytic activities, and dye-sensitized solar-cell performance of submicron-scale TiO₂ hollow spheres. *Langmuir* **24**, 547-550 (2008).
- [16] Yang, L.; Lin, Y.; Jia, J.; Li, X.; Xiao, X.; Zhou, X.: Cauliflower-like TiO₂ rough spheres: Synthesis and applications in dye sensitized solar cells. *Microporous Mesoporous Mater.* **112**, 45-52 (2008).
- [17] Eiden-Assmann, S.; Widoniak, J.; Maret, G.: Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO₂ particles *Chem. Mater.* **16**, 6-11 (2004).
- [18] Kim, Y. J.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Lim, G.; Choi, Y. S.; Park, N. G.; Kim, K.; Lee, W. I.: Formation of highly efficient dye-sensitized solar cells by hierarchical pore generation with nanoporous TiO₂ spheres. *Adv. Mater.* **21**, 3668-3673 (2009).
- [19] Yang, W. G.; Wan, F. R.; Chen, Q. W.; Li, J. J.; Xu, D. S.: Controlling synthesis of well-crystallized mesoporous TiO₂ microspheres with ultrahigh surface area for high-performance dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **20**, 2870-2876 (2010).
- [20] Chen, D.; Cao, L.; Huang, F.; Imperia, P.; Cheng, Y. B.; Caruso, R. A.: Synthesis of monodisperse mesoporous titania beads with controllable diameter, high surface areas, and variable pore diameters (14-23 nm). *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4438-4444 (2010).
- [21] Kuznetsova, I. N.; Blaskov, V.; Stambolova, I.; Znaidi, L.; Kanaev, A.: TiO₂ pure phase brookite with preferred orientation, synthesized as a spin-coated film. *Mater. Lett.* **59**, 3820-3823 (2005).
- [22] 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. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7671-7677 (2011).
- [23] Wang, B.; Li, Q.; Wang, W.; Li, Y.; Zhai, J.: Preparation and characterization of Fe³⁺-doped TiO₂ on fly ash cenospheres for photocatalytic application *Appl. Surf. Sci.* **257**, 3473-3479 (2011).
- [24] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemannt, D. W.: Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69-96 (1995).
- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] Fujishima, A.; Honda, K.: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37-38 (1972).
- [28] 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).
- [29] Moshfegh, A. Z.: Nanoparticle catalysts. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 1-30 (2009).
- [30] 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).
- [31] 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).
- [32] 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).
- [33] Shapovalov, V. I.: Nanopowders and films of titanium oxide for photocatalysis: A review. *Glass Phys. Chem.* **36**:2, 121-157 (2010).
- [34] Serpone, N.; Emeline, A. V.: Semiconductor photocatalysis - past, present, and future outlook. *Journal of Physical Chemistry Letters* **3**:5, 673-677 (2012).
- [35] 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).
- [36] 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).
- [37] Palkovská, M.; Slovák, V.; Šubrt, J.; Boháček, J.; Havlín J.: Thermal decomposition of a peroxopolytitanic acid cryogel: TA/MS study. *Thermochimica Acta* **647**, 1-7 (2017).
- [38] Palkovská, M.; Slovák, V.; Šubrt, J.; Boháček, J.; Barbieriková, Z.; Brezová V., Fajgar R.: Investigation of the thermal decomposition of a new titanium dioxide material. *J. Therm. Anal. Calorim.* **125**, 1071-1078 (2016).
- [39] Fischbach, D. J.; Sorensen, C. M.: Understanding the Mie Theory of Light Scattering, APS Meeting Abstracts, March 1998.
- [40] Ilisz, I.; Dombi, A.; Mogyorosi, K.; Dekany, I.: Photocatalytic water treatment with different TiO₂ nanoparticles and hydrophilic/hydrophobic layer silicate

- adsorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **230**:1e3, 89e97 (2003).
- [41] Blount, M. C.; Kim, D. H.; Falconer, J. L.: Transparent thin-film TiO₂ photocatalysts with high activity. *Environmental Science and Technology* **35**:14, 2988e94 (2001).
- [42] Ok, K. P.; Young, S. K.; Beong, G. J.: Synthesis of TiO₂ nanoparticles coated with SiO₂ for suppression of photocatalytic activity and dispersion stability. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **10**:5, 733e8 (2004).
- [43] Ukaji, E.; Harigaye, K.; Furusawa, T.; Sato, M.; Suzuki, N.: The silica coating of fine TiO₂ particles by sol-gel process and its effects on the photocatalytic activity and UV-shielding ability. *Material Technology* **24**:5, 275e81 (2006).
- [44] Ahmed, M. E.; Shu, Y.; Tsugio, S.: Control of silica shell thickness and microporosity of titania-silica core-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania. *Journal of Colloid and Interface Science* **300**, 123e30 (2006).
- [45] Siddiquey, I. A.; Furusawa, T.; Sato, M.; Honda, K.; Suzuki, N.: Control of the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silica coating with polydiethoxysiloxane. *Dyes and Pigments* **76**, 754e759 (2008).
- [46] Kiminami, R. H. G. A.; Morelli, M. R.; Folz, D. C.; Clark, D. E.: Microwave synthesis of alumina powders. *American Ceramic Society Bulletin* **79**:3, 63e7 (2000).
- [47] Ganesh, I.; Srinivas, B.; Johnson, R.; Saha, B. P.; Mahajan, YR. Microwave assisted solid state reaction synthesis of MgAl₂O₄ spinel powders. *Journal of the European Ceramic Society* **24**:2, 201e7 (2004).
- [48] Ganesh, I.; Johnson, R.; Saha, B. P.; Rao, G. V. N.; Mahajan, Y. R.; Madavendra, S. S.: Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel powder. *Ceramics International* **31**:1, 67e74 (2004).
- [49] Michael, D., Mingos, P., Baghurst, D.R.: Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews* **20**:1, 1e47 (1991).
- [50] Rao, K. J., Ramesh, P. D.: Use of microwaves for the synthesis and processing of materials. *Bulletin of Materials Science* **18**:4, 447e65 (1995).
- [51] Fu, Y.-P. Lin, C.-H.: Preparation of Ce_xZr_{1-x}O₂ powders by microwave induced combustion process. *Journal of Alloys and Compounds* **354**:1e2, 232e5 (2003).
- [52] Yuan, J.K.; Liu, X.G.; Akbulut, O.; Hu, J.Q.; Suib, S.L.; Kong, J.; Stellacci, F.: Superwetting nanowire membranes for selective absorption. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 332-336 (2008).
- [53] Ghazzal, M.N.; Barthen, N.; Chaoui, N.: Photodegradation kinetics of stearic acid on UV-irradiated titania thin film separately followed by optical microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. *Appl. Catal. B: Environ.* **103**, 85-90 (2011).
- [54] Ministerstvo průmyslu a obchodu: *Definice nanomateriálu*. Dostupné z URL:

< <https://www.mpo.cz/dokument91738.html> > [cit. 5.5.2017].

- [55] Linsebigler, A.L.; Guangquan, L.; Yates Jr., J.T.: Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* **95**, 735-758 (1995).
- [56] Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.Y.; Bahnemann, D.W.: Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69-96 (1995).
- [57] Chen, X.; Liu, L.; Yu, P.Y.; Mao, S.S.: Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science* **331**, 746-750 (2011).
- [58] Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y.: Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **293**, 269-271 (2001).
- [59] Lee, W. A.; Pernodet, N.; Li, B. Q.; Lin, C. H.; Hatchwell, E.; Rafailovich, M. H.: Multicomponent polymer coating to block photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles. *Chem. Commun.* **45**, 4815-4817 (2007).
- [60] Awitor, K. O.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Down, A. J.; Johnson, M. B.: Photo-protection and photo-catalytic activity of crystalline anatase titanium dioxide sputter-coated on polymer films. *Thin Solid Films* **516**, 2286-2291 (2008).
- [61] Serpone, N.; Dondi, D.; Albini, A.: Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care product. *Inorg. Chim. Acta* **360**, 794-802 (2007).
- [62] Rahmawan, Y.; Moon, M.-W.; Kim, K.-S.; Lee, K.-R.; Suh, K.-Y.: Wrinkled, dual-scale structures of diamond-like carbon (DLC) for superhydrophobicity. *Langmuir* **26**, 484-491 (2010).
- [63] Qu, M. N.; Zhao, G. Y.; Cao, X. P.; Zhang, J. Y.: Biomimetic fabrication of lotus-leaf-like structured polyaniline film with stable superhydrophobic and conductive properties. *Langmuir* **24**, 4185-4189 (2008).
- [64] Levkin, P. A.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J.: Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1993-1998 (2009).
- [65] Zhu, Y.; Zhang, J.C.; Zheng, Y.M.; Huang, Z.B.; Feng, L.; Jiang, L.: Stable, superhydrophobic, and conductive polyaniline/polystyrene films for corrosive environments. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 568-574 (2006).
- [66] Srinivasan, S.; Praveen, V.K.; Philip, R.; Ajayaghosh, A.: Carbon nanotube triggered self-assembly of oligo(p-phenylene vinylene)s to stable hybrid. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5750-5754 (2008).
- [67] Wang, J.B.; Shen, Y.F.; Kessel, S.; Fernandes, P.; Yoshida, K.; Yagai, S.; Kurth, D.C.; Möhwald, H.; Nakanishi, T.: Self-assembly made durable: Water-repellent materials formed by cross-linking fullerene derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 2166-2170.
- [68] Lim, H.S.; Kwak, D.; Lee, D.Y.; Lee, S.G.; Cho, K.: UV-Driven reversible switching of a rose-like vanadium oxide film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4128-4129 (2007).

- [69] Nada, A. A.; Barakat, M. H.; Hamed, H. A.; Mohamed, N. R.; Veziroglu, T. N.: Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 687-691 (2005).
- [70] Sayama, K.; Arakawa, H.: Significant effect of carbonate addition on stoichiometric photodecomposition of liquid water into hydrogen and oxygen from platinum titanium (IV) oxide suspension. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2**, 150-152 (1992).
- [71] Wu, N. L.; Lee, M. S.: Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 1601-1605 (2004).
- [72] Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M.: Photoassisted hydrogen-production from a water-ethanol Solution - A comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **89**, 177-189 (1995).
- [73] Tada, H.; Kiyonaga, T.; Naya, S.: Rational design and applications of highly efficient reaction systems photocatalyzed by noble metal nanoparticle-loaded titanium(IV) dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1849-1858 (2009).
- [74] Ravelli, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Abini, A.: Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1999-2011 (2009).
- [75] 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).
- [76] 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).
- [77] Zikalova, M.; Kalbac, M.; Kavan, L.; Exnar, I.; Grätzel, M.: Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B). *Chemistry of Materials* **17**, 1248-1255 (2005).
- [78] Gerward, L.; Jiang, J. Z.; Olsen, J. S.: High-pressure behavior of nano titanium dioxide. *High Pressure Research* **22**, 385-389 (2002).
- [79] Latroche, 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).
- [80] 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).
- [81] Taylor, R. W.: Phase equilibria in system FeO-Fe₂O₃-TiO₂ at 1300 degrees C *Am. Mineral.* **49**, 1016-1021 (1964).
- [82] Merk, R.; Pickles, C. A.: Reduction of ilmenite by carbon-monoxide. *Can. Metall. Q.* **3**, 179-185 (1988).
- [83] Atzmony, U.; Gurewitz, E.; Melamud, M.; Pinto, H.; Shaked, H.; Gorodetsky, G.; Hermon, E.; Hornreich, R. M.; Shtrikman, S.; Wanklyn, B.: Anisotropic Spin-Glass Behavior in Fe₂TiO₅. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 782-785 (1979).

- [84] Yeshurun, Y.; Felner, I.; Wanklyn, B.: Effect of crystal-field anisotropy on irreversible phenomena in spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 620-623 (1984).
- [85] Brabers, V. A. M.; Boekema, C.; Lichti, R. L.; Denison, A. B.; Cooke, D. W.; Heffner, R. H.; Hutson, R. L.; Schillaci, M. E.; MacLaughlin, D. E.: The pseudo-brookite spin-glass system studied by means of muon spin relaxation. *J. Appl. Phys.* **61** 4086-4088 (1987).
- [86] Žák, T.; Jirásková, Y.: CONFIT: Mössbauer Spectra Fitting Program, *Surf. Interface Anal.* **38**, 710–714 (2006).
- [87] Condon J.B.: *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. Roane State Community College Harriman, TN, USA 2006.
- [88] 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).
- [89] 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).
- [90] 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).
- [91] Pulišová, P.; Boháček, J.; Šubrt, J.; Szatmáry, L.; Bezdička, P.; Murafa, N.: Anatase nanoparticles from hydrated titania gels. *Catalysis Today* **161**:1, 84-90 (2011).
- [92] Lambert, J. B.; Shurvell, H. F.; Lightner, D. A.; Cooks, R.G.: *Introduction to Organic Spectroscopy*. New York, Macmillan 1987.
- [93] Wang, X.; Andrews, L.: Infrared Spectra of M(OH)_{1,2,3} (M=Mn, Fe, Co, Ni) Molecules in Solid Argon and the Character of First Row Transition Metal Hydroxide Bonding. *J. Phys. Chem. A* **110**, 10035–10045 (2006).
- [94] Husain, S.; Alkhtaby, L. A.; Giorgetti, E.; Zoppi, A.; Miranda, M. M.: Investigation of the Role of Iron Doping on the Structural, Optical and Photoluminescence Properties of Sol–Gel Derived TiO₂ Nanoparticles. *J. Lumin.* **172**, 258–263 (2016).
- [95] N. Du, Y. Xu, H. Zhang, C. Zhai, D. Yang, Selectivity synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanowires via a single precursor: a general method for metal oxide nanowires, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1295-1300 (2010).
- [96] Alexandrov, S. E.; Filatov, L. A.; Protopopova, V. S.; Baryshnikova M. V.: Effect of Ozone on Deposition of Titanium Oxide Films from Tetraisopropoxide. In: *ECS Transactions* 25. M. T. Swihart, D. Barreca, R. Adomaitis, K. Wörhoff, (Ed.). The Electrochemical Society, 2009, 381-387.
- [97] Henegar, A.J.; Gougousi, T.: Stability and surface reactivity of anatase TiO₂ films. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4**, 298–304 (2015).
- [98] Nasirian, M.; Bustillo-Lecompte, C. F.; Mehrvar, M.: Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of

- calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis. *J. Environ. Manag.* **196**, 487-498 (2017).
- [99] Pulišová, P.; Boháček, J.; Šubrt, J.; Szatmáry, L.; Bezdička, P.; Večerníková, E. et al.: Thermal behaviour of titanium dioxide nanoparticles prepared by precipitation from aqueous solutions. *J Therm Anal Calorim.* **101**:2, 607-613 (2010).
- [100] 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).
- [101] Pližingrová, E.; Volfová, L.; Svara, P.; Labhsetwarb, N. K.; Klementová, M.; Szatmáry, L.; Šubrt, J.: Highly photoactive anatase foams prepared from lyophilized aqueous colloids of peroxo-polytitanic acid. *Catalysis Today* **240**, 107-113 (2015).
- [102] Bakardjieva, S.; Šubrt, J.; Štengl, 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).