

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-
TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Jakub Pařízek

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv přítomnosti oxidů chromu a niobu na
fyzikálně chemické vlastnosti TiO_2

Jakub Pařízek

Bakalářská práce

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Pařízek**
Osobní číslo: **C18039**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Vliv přítomnosti oxidů chromu a niobu na fyzikálně chemické vlastnosti TiO₂**
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma dopování TiO₂ oxidy chromu a niobu.
2. Připravte Cr,Nb -TiO₂ materiály o různém obsahu Cr₂O₃ a Nb₂O₅ a o různých teplotách kalcinace.
3. Proměřte strukturní vlastnosti připravených materiálů prostřednictvím vybraných charakterizačních metod.
4. Proměřte fotokatalytickou aktivitu připravených Cr,Nb -TiO₂ materiálů při fotokatalytickém rozkladu hodného roztoku metanolu.
5. Proveďte diskuzi naměřených výsledků s informacemi v odborné literatuře.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Helena Drobná, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce **28.února 2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
v.r. děkan

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem „Vliv přítomnosti oxidů chromu a niobu na fyzikálně chemické vlastnosti TiO₂“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 26.6.2022

Jakub Pařízek

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucí mé bakalářské práce paní Ing. Heleně Drobné, Ph.D., za odborné vedení, vstřícnost, čas a cenné rady. Dále bych rád poděkoval Ing. Ladě Dubnové a Ing. Vendule Meinhardové za spolupráci a pomoc v laboratoři.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu oxidů chromu a niobu na strukturní, optické a fotokatalytické vlastnosti fotokatalyzátorů TiO₂. Fotokatalyzátory o koncentracích 0,05 % a 0,5 % Cr a Nb byly připraveny mokrou impregnační metodou. Pro studium strukturních vlastností byla použita metoda Ramanovy spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy (XRD) a teplotně programované redukce (TPR). Optické vlastnosti byly studovány za pomoci metody difuzně reflexní UV-vis spektroskopie. Fotokatalytická aktivita byla zkoumána při fotokatalytického rozkladu vodného roztoku metanolu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cr-TiO₂, Nb-TiO₂, fotokatalýza, zakázaný pás energií

TITLE

The influence of the presence of chromium and niobium oxides on the physicochemical properties of TiO₂

ANNOTATION

This bachelor thesis focuses on the influence of chromium oxide and niobium pentoxide on the structural, optical and photocatalytic properties of photocatalysts TiO₂. Photocatalysts with the concentrations of 0,05 % a 0,5 % Cr and Nb were prepared by the wet impregnation method. To study the structural properties, Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR) were utilized. The optical properties were studied using the UV-visible diffuse reflectance spectroscopy method. The photocatalytic activity was studied during the decomposition of methanol.

KEYWORDS

Cr-TiO₂, Nb-TiO₂, photocatalysis, band gap

Obsah

Úvod.....	11
1. Teoretická část	12
1.1. Princip fotokatalýzy	12
1.1.1. Fotokatalytický rozklad vodného roztoku metanolu	12
1.2. Oxid titaničitý TiO_2	13
1.3. Dopování TiO_2	15
1.4. Oxid niobičný Nb_2O_5	16
1.5. Oxid chromitý Cr_2O_3	17
1.6. Ramanova spektroskopie	18
1.7. Difuzně reflexní UV-vis spektroskopie	19
1.8. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	20
1.9. Teplotně programovaná redukce (TPR)	21
2. Experimentální část.....	22
2.1. Postup přípravy vzorků.....	22
2.1.1. Výpočet navážky oxidu chromitého a oxidu niobičného pro koncentraci 0,5 %.....	22
2.1.2. Výpočet navážky oxidu chromitého a oxidu niobičného pro koncentraci 0,05 %.....	23
2.1.3. Impregnace	24
2.1.4. Kalcinace	25
2.1.5. Granulace.....	25
2.2. Ramanova spektroskopie	25
2.3. Difuzně reflexní UV-vis spektroskopie	25
2.4. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	26
2.5. Teplotně programovaná redukce vodíkem (H_2 -TPR).....	26
2.6. Měření fotokatalytické aktivity.....	26
3. Výsledky	28
3.1. Ramanova spektroskopie	28
3.2. Difuzně reflexní UV-vis spektroskopie	30
3.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	33
3.4. Teplotně programovaná redukce vodíkem (H_2 -TPR).....	35
3.5. Měření fotokatalytické aktivity.....	37
Závěr	40
Seznam použité literatury.....	41

Seznam obrázků

Obrázek 1: Princip fotokatalytického rozkladu vodného rozkladu metanolu [2]	13
Obrázek 2: Krystalová struktura rutilové a anatasové fáze TiO ₂ [4]	14
Obrázek 3: Reprezentativní osmistěn krystalické struktury brookitu a krystalová struktura brookitu [3]	14
Obrázek 4: Grafické znázornění Braggova zákona [25]	20
Obrázek 5: Vsádkový fotoreaktor s UV lampou	27
Obrázek 6: Ramanova spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 450 °C	29
Obrázek 7: Ramanova spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 500 °C	29
Obrázek 8: Ramanova spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 550 °C	30
Obrázek 9: Taucův graf spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 450 °C	31
Obrázek 10: Taucův graf spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 500 °C	31
Obrázek 11: Taucův graf spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 550 °C	31
Obrázek 12: Příklad způsobu odečtu hodnoty širě zakázaného pásu E _g , zde konkrétně u fotokatalyzátorů na nosiči P25 kalcinovaných při 450 °C	32
Obrázek 13: Difuzně reflexní UV-vis spektra oxidu niobičného (Nb ₂ O ₅) a oxidu chromitého (Cr ₂ O ₃)	32
Obrázek 14: XRD difraktogramy fotokatalyzátorů TiO ₂ P25 dopované Cr ₂ O ₃ a Nb ₂ O ₅ o koncentracích 0,05 % (a) a 0,5 % (b) kalcinovaných při různých teplotách	34
Obrázek 15: XRD difraktogramy fotokatalyzátorů TiO ₂ vyrobené sol-gel metodou dopované Cr ₂ O ₃ a Nb ₂ O ₅ o koncentracích 0,05 % (a) a 0,5 % (b) kalcinovaných při různých teplotách	34
Obrázek 16: H ₂ -TPR profily fotokatalyzátorů TiO ₂ P25 dopované Cr ₂ O ₃ a Nb ₂ O ₅ .	36
Obrázek 17: H ₂ -TPR profily fotokatalyzátorů TiO ₂ vyrobené sol-gel metodou dopované Cr ₂ O ₃ a Nb ₂ O ₅	36
Obrázek 18: Výtěžek vodíku v mikromolech získaných na gram fotokatalyzátorů TiO ₂ P25 při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu	38

Obrázek 19: Výtěžek vodíku v mikromolech získaných na gram fotokatalyzátorů TiO ₂ vyrobeného sol-gel metodou při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu	38
Obrázek 20: Celkový výtěžek vodíku v mikromolech získaných na gram fotokatalyzátorů TiO ₂ P25 při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu	39
Obrázek 21: Celkový výtěžek vodíku v mikromolech získaných na gram fotokatalyzátorů TiO ₂ vyrobeného sol-gel metodou při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu	39

Seznam tabulek

Tabulka 1: Shrnutí označení vzorků	24
Tabulka 2: Hodnoty energií zakázaného pásu pro všechny připravené fotokatalyzátory [eV]	32

Seznam zkratek a symbolů

Å	Ångström, jednotka délky ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$)
B	absorpční konstanta
d	vzdálenost krystalových rovin
e ⁻	elektron
eV	elektronvolt, jednotka energie ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$)
E _g	energie zakázaného pásu [eV]
E _{redox}	redoxní potenciál [V]
F(R _∞)	Kubelka-Munk funkce
h	Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV/Hz}$)
h ⁺	díra
Hz	Herz, jednotka frekvence ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$)
m	hmotnost
M	molární hmotnost
n	difrakční řád
R _∞	absolutní reflektance materiálu o nekonečné tloušťce
R _{Vzorek}	reflektance vzorku
R _{Standard}	reflektance standardu
TCD	teplotně vodivostní detektor
TPR	teplotně programovaná redukce
UV	ultrafialové záření
Vis	viditelné záření
XRD	rentgenová difrakční analýza
α	absorpční koeficient
λ	vlnová délka [nm]
ν	frekvence záření [Hz]
θ	úhel dopadajícího rentgenového záření (Braggův úhel)

Úvod

Polovodičové materiály na bázi TiO_2 se v posledních letech studují kvůli svým fotokatalytickým vlastnostem i přes svou relativně velikou šíři zakázaného pásu energií. Tato bakalářská práce se bude zabývat změnou vlastností fotokatalyzátorů TiO_2 dopováním oxidem chromitým a niobičným. Motivem k této studii je skutečnost, že směsi TiO_2 , Cr_2O_3 a Nb_2O_5 jsou kompozity úspěšně syntetizovaných rutilových pigmentů, a tak díky barevnosti lze očekávat snížení šíře zakázaného pásu výsledného fotokatalyzátoru ve srovnání s čistým TiO_2 , a tím i zvýšení fotokatalytické aktivity. Materiály byly připraveny mokrou impregnací komerčně dostupného TiO_2 i vyrobeného v laboratoři KFCH sol-gel metodou, kdy nedochází k nahrazování atomů titanu.

1. Teoretická část

1.1. Princip fotokatalýzy

Fotokatalytické reakce jsou reakce, kdy fotokatalyzátor (nejčastěji pevný polovodičový materiál) po absorpci záření na svém povrchu aktivuje reakci a sám zůstane nezměněn.

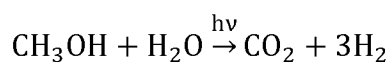
Proces fotokatalýzy se skládá ze tří hlavních kroků. První krok je excitace elektronu z valenčního pásu polovodiče do vodivostního pásu. Energie, kterou je nutno dodat, aby došlo k excitaci, musí být stejná nebo vyšší, než je hodnota šíře zakázaného pásu energií daného polovodiče. Tuto energii polovodič získá například absorpcí záření o vhodné vlnové délce, kde platí rovnice:

$$E_g = h \cdot \nu$$

kde E_g je hodnota šíře zakázaného pásu energií [eV], h je Planckova konstanta, ν je frekvence záření [Hz]. Po uvolnění elektronu (e^-) do vodivostního pásu dojde k vytvoření kladně nabitě díry (h^+) ve valenčním pásu polovodiče. Tímto procesem vznikne pár elektron díra. Druhý krok je přesun záporně nabitého elektronu nebo kladně nabitě díry na povrch fotokatalyzátoru. Během tohoto přesunu se elektron může deexcitovat zpět do valenčního pásu a zaplnit volnou díru. Tento jev se nazývá rekombinace a výrazně snižuje fotokatalytickou aktivitu katalyzátoru. Třetím krokem je samotná reakce na povrchu fotokatalyzátoru. Tyto reakce jsou oxidačně-redukčního charakteru. Reakcí se účastní vzniklé díry nebo excitované elektrony [1].

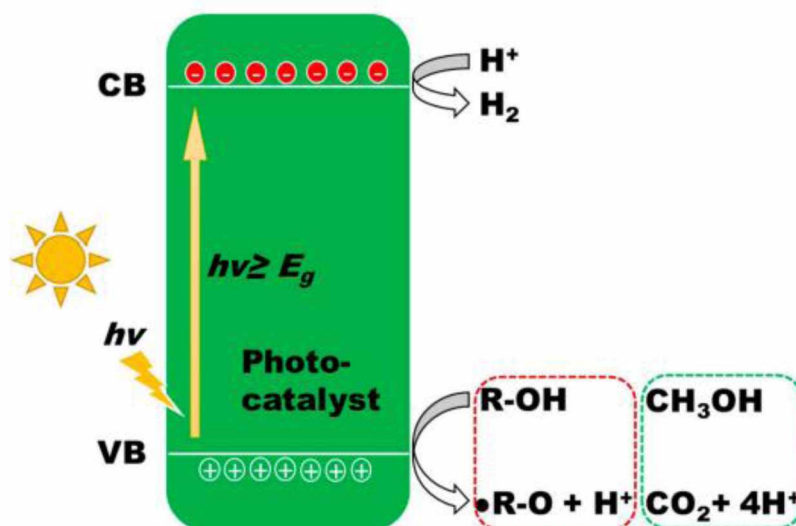
1.1.1. Fotokatalytický rozklad vodného roztoku metanolu

Jednou z fotokatalytických reakcí, které se používají pro kontrolu fotokatalytické aktivity fotokatalyzátorů, je fotokatalytický rozklad vodného roztoku metanolu, jehož celkový proces lze popsat rovnicí:



Samotná fotokatalytická reakce probíhá v několika krocích (zjednodušený princip viz obrázek 1). Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, nejprve dojde k excitaci elektronu do vodivostního pásu za vzniku páru elektron (e^-) díra (h^+). Dalším krokem je oxidační reakce adsorbovaných částic (vody a metanolu) na povrchu fotokatalyzátoru dírou (h^+) z valenčního pásu fotokatalyzátoru. Z H_2O vzniká hydroxylový radikál $\cdot\text{OH}$

a H^+ . CH_3OH se za odštěpení H^+ postupně oxiduje na $HCOOH$, který se pak oxiduje dírou (h^+) na CO_2 . Posledním krokem je reakce vodíkových iontů s elektronem (e^-) z vodivostního pásu za vzniku plynného vodíku. Aby elektron (e^-) mohl redukovat vodíkový iont H^+ , pak jeho redoxní potenciál musí být menší než redoxní potenciál $2H^+/H_2$, tedy $E_{redox} \leq 0$ V [2].



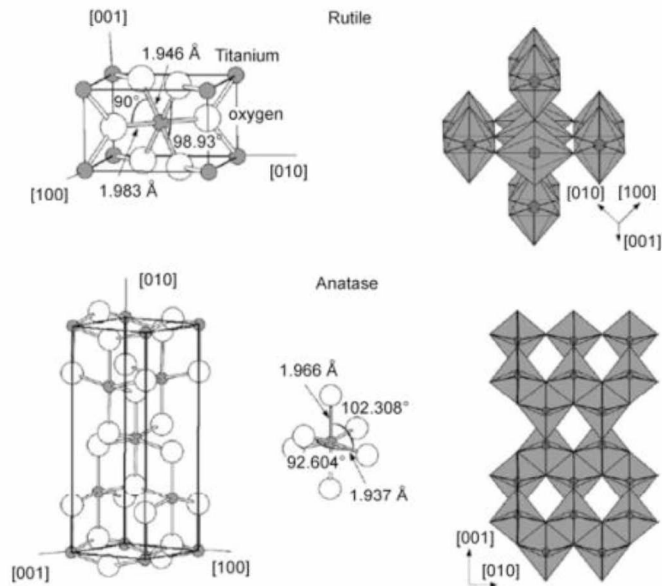
Obrázek 1: Princip fotokatalytického rozkladu vodného rozkladu metanolu [2]

1.2. Oxid titaničitý TiO_2

Nejčastěji používaný fotokatalyzátor je oxid titaničitý. TiO_2 je chemická látka pevného skupenství a bílé barvy. Je převážně používán jako pigment v nátěrových hmotách, barvivo v potravinářství nebo jako účinná složka opalovacích krémů. Oxid titaničitý je nejvíce studovaný fotokatalyzátor kvůli jeho vysoké efektivitě, chemické stabilitě, netoxičnosti a nízké ceně. Oxid titaničitý se vyskytuje ve třech krystalických modifikacích. Těmi jsou rutil, anatas a brookit. Nejstabilnější z těchto modifikací za běžných podmínek je rutil. Anatas a brookit jsou metastabilní a po zahřátí se přeměňují na rutil [3].

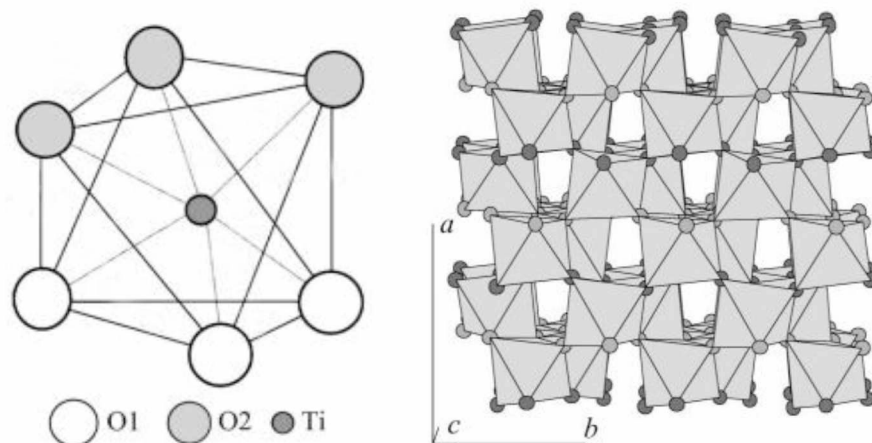
Rutil má tetragonální strukturu, která je znázorněná na obrázku 2. Anatasová a brookitová fáze se přeměňují na rutilovou fázi po dosažení určité velikosti částic. Jakmile se vytvoří rutilová fáze, tak roste rychleji než anatasová fáze. Rutilová fáze obecně vykazuje slabou aktivitu jako fotokatalyzátor, ačkoliv má hodnotu širě zakázaného pásu (E_g) 3,02 eV [4].

Anatas má také tetragonální strukturu jako rutilová fáze, ovšem její buňky jsou objemově větší. Anatasová fáze má oproti ostatním modifikacím oxidu titaničitého vyšší elektronovou mobilitu, nižší dielektrickou konstantu a nižší hustotu. Kvůli těmto vlastnostem se využívá a zkoumá v oblasti fotoaktivity a to přesto, že šíře zakázaného pásu anatasu je 3,2 eV [4].



Obrázek 2: Krystalová struktura rutilové a anatasové fáze TiO_2 [4]

Brookit má ortorombickou krystalovou strukturu. Obrázek 3 ukazuje krystalovou strukturu brookitu a vzhled jedné buňky. Hodnota energie, kterou je potřeba dodat pro překročení zakázaného pásu energií, je 2,96 eV [3, 4].



Obrázek 3: Reprezentativní osmistěn krystalické struktury brookitu a krystalová struktura brookitu [3]

Šíře zakázaného pásu energií TiO_2 má tedy poměrně vysokou hodnotu (okolo 3 eV). Zářením, které může excitovat elektrony oxidu titaničitého do vodivostního pásu, musí mít vlnovou délku okolo 400 nm a nižší, což se pohybuje v oblasti UV záření.

Snížení energetické šíře zakázaného pásu, a tedy posunutí absorbovaného záření do oblasti viditelného záření je uskutečnitelné například dopováním krystalové struktury oxidu titaničitého různými dopanty (atomy kovů i nekovů, oxidy a dalšími chemickými látkami). Dopanty se do krystalové struktury mohou zařadit intersticiálně (mezi atomy krystalové mřížky), substitučně (nahradí jeden z atomů krystalové mřížky), nebo mohou být lokalizovány na povrchu TiO_2 . Struktura a vlastnosti dopovaných TiO_2 fotokatalyzátorů se odvíjí od způsobu jejich přípravy a dopování [5].

1.3. Dopování TiO_2

Dopování je proces přidání chemických prvků či sloučenin do krystalické mřížky, popřípadě do pórů či na povrch materiálu, za účelem zlepšení požadovaných vlastností materiálu. V případě oxidu titaničitého je tento účel zvýšení fotokatalytické aktivity nebo zúžení zakázaného pásu energií [5].

V případě dopování iontů do krystalické mřížky dochází v materiálu k tzv. bodovým defektům. Ionty nahrazují atomy krystalické mřížky (substituční), dostávají se do prostoru mezi atomy (intersticiální) nebo obojí [5]. Podmínkou pro substituční poruchu je podobná velikost atomů, a v případě intersticiální poruchy by měl být atom velký natolik, aby se do prostoru v mřížce vešel.

Jednou z nejpoužívanějších metod dopování je metoda sol-gel, kdy k dopování dochází přímo při výrobě daného materiálu. Metoda spočívá ve smíchání prekurzorů (v kapalně formě, nejčastěji rozpustné v organických rozpouštědlech) za vzniku pevných nanočástic, které společně s kapalinou utvoří koloidní suspenzi zvanou sol. Příměsi, kterými se materiál dopuje, se přidávají do solu taktéž jako prekurzory. Následně se sol suší za vzniku gelu. Tento gel se pak podrobí kalcinaci za požadované teploty [5, 6].

Metoda, která nenahrazuje atomy mřížky, ale nanáší aktivní složky na povrch nebo do pórů materiálu, se nazývá impregnace. Impregnovaný materiál je rozptýlen v kapalině (voda nebo organické rozpouštědlo) tak, aby se vytvořila suspenze. Do této suspenze se přidá prekurzor dopantu. Suspenze se intenzivně promíchává ve snaze vytvořit co nejvíce homogenní směs a současně je zahřívána na teplotu o několik stupňů celsia menší, než je teplota varu. Suspenze se následně vysuší a pak nechává kalcinovat při požadovaných teplotách [6, 7].

1.4. Oxid niobičný Nb_2O_5

Oxid niobičný je bezbarvá nerozpustná a velmi nereaktivní pevná látka. Rozpouští se v koncentrované kyselině fluorovodíkové nebo při alkalickém tavení. Greenwood ve své monografii Chemistry of elements Nb_2O_5 popisuje dokonce jako inertní [8, 9].

Oxid niobičný lze připravit hydrolyzou roztoků niobičnanů alkalických kovů, alkoxidů niobu (např. $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$), chloridu niobičného nebo srážením kyseliny fluorovodíkové s hydroxidy alkalických kovů či amoniakem. Podle použité metody je vzniklý hydrát oxidu buď těžko filtrovatelný gel nebo je vločkovitý. Po filtraci a promytí hydrátu oxidu se provádí kalcinace při teplotách od 800 do 1100 °C. Teplota a doba kalcinace určují, jaký typ krystalické modifikace se vytvoří [9].

Oxid niobičný se redukuje vodíkem za vysoké teploty na modročerný oxid niobičitý (NbO_2), který má deformovanou rutilovou strukturu. Další redukcí NbO_2 vzniká šedý oxid niobnatý (NbO), který má krychlovou strukturu a vodivostní vlastnosti kovu [8].

Oxid niobičný se používá v metalurgii k produkci tvrdých materiálů, v optice a v elektrotechnice. Hydratovaný oxid niobičný má vysoce kyselý povrch a může sloužit jako katalyzátor polymerace alkenů. Pro různé aplikace je potřebná různá kvalita oxidu. Oxid o čistotě 98-99 % je vhodný pro elektrotermickou a metalotermickou výrobu niobu nebo jeho slitin. Ovšem pro vyšší požadavky na kvalitu se používá chemicky čistý oxid niobičný (>99,7 %). V optice se přidává do roztaveného skla, aby se předešlo devitrifikaci (odskelnění), a ke kontrole vlastností, jako je index lomu a absorpce světla. Oxid optické kvality o čistotě >99,9 % nesmí obsahovat barevné nečistoty, jakou je nikl, chrom, železo atd. Extrémně čistý oxid niobičný (>99,995 %) je zapotřebí pro výrobu monokrystalů niobičnanu litného (LiNbO_3) a niobičnanu draselného (KNbO_3). Tyto monokrystaly se používají pro elektroakustické a elektrooptické součástky jako jsou modulátory, zdvojovače frekvence a vlnové filtry [9].

Oxid niobičný je polovodič, jehož širší zakázaného pásu je srovnatelná s širší oxidu titaničitého. Niobičné ionty se chovají jako donor elektronů a jen malé množství oxidu niobičného přidaného k oxidu titaničitému může způsobit výrazné zvýšení fotokatalytické aktivity [10, 11]. Například v práci Junqinga Yana potvrdili zvýšenou

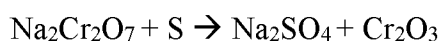
fotokatalytickou aktivity u oxidaci alkoholů a redukce H^+ iontů při reformování methanolu [12].

1.5. Oxid chromitý Cr_2O_3

Oxid chromitý je pevná látka, která v jemně rozptýlené formě (prášku) má zelenou barvu, zatímco ve formě větších krystalů má načernalý zelený odstín a kovový lesk. Jeho krystaly mají hexagonální kosočtverečnou strukturu. Jako makrokrystal je velmi pevný a na Mohsově stupnici tvrdosti má hodnotu 9. Teplota tání je $2435\text{ }^\circ\text{C}$, ovšem při $2000\text{ }^\circ\text{C}$ se už začíná odpařovat a tvoří zelený oblak kouře. Teplota varu se stanovuje mezi teplotami $3000\text{--}4000\text{ }^\circ\text{C}$. Existuje i amorfni forma oxidu chromitého, která při zahřívání krystalizuje. Je amfoterní a nerozpouští se ve vodě, ani v běžných kyselinách, zásadách a alkoholech. Alkalickým tavením peroxidem sodným vzniká vodou rozpustný chroman sodný [13, 14].

Oxid chromitý se používá jako zelený pigment, který je odolný vůči atmosférickým podmínkám a teplotě. Dále se přidává jako zelené barvivo do skelných produktů a tiskařských barev nebo jako zeskelňovací pigment v keramickém průmyslu. Vzhledem k jeho tvrdosti se používá jako leštící prostředek. V organické chemii najde využití jako katalyzátor, např. při hydrogenaci esterů nebo aldehydů za vzniku alkoholů [13].

Oxid chromitý se průmyslově vyrábí redukcí pevného dichromanu sodného sírou.



Je to takzvaný suchý postup. Všechny složky se za nadbytku síry na jemno rozmělní, promíchají a následně vloží do pece. Reakce je exotermická a probíhá za teplot od $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Po vychladnutí se směs nadrtí a vzniklý síran sodný se z ní vyluhuje vodou. Zbylý oxid chromitý se oddělí, promyje, vysuší a mele. Přidání aditiv do procesu výroby nebo použití $K_2Cr_2O_7$ má vliv na zbarvení, popřípadě na vlastnosti výsledného pigmentu. Například nahrazením dichromanu sodného dichromanem draselným je vzniklý pigment modrozelený [13, 15].

Existuje i vlhká metoda, která zahrnuje redukcí chromanu sodného sírou za vzniku thiosíranu sodného a hydratovaného oxidu chromitého. Tento hydrát se dekantuje, filtruje a kalcinuje za vzniku oxidu [13, 15].

Chrom, jako prvek, se v oblasti fotokatalýzy zkoumá jako dopant do matrice oxidu titaničitého za účelem posunutí absorpce záření z UV oblasti do viditelné [16].

Například práce Ghoshe a Marushky potvrdili, že po dopování byly schopni fotokatalyticky štěpit vodu při viditelném záření. Oxid chromitý se kvůli své barevnosti zkoumá z podobného důvodu [17]. V práci Young-Soo Junga potvrdili vyšší absorpci viditelného záření a zvýšený fotoproud dopovaných materiálů při ozáření viditelným zářením [18]. Podobné výsledky snížení šíře zakázaného pásu a zvýšení fotoaktivity bylo potvrzeno ve studii Khalida A. Alzahraniho, při produkci vodíku z vodného roztoku glycerolu [19].

1.6. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je spektrální metoda, která se používá k identifikaci látek, k určení jejich struktury a fázového složení. Tato metoda je vhodná pro pevné, kapalné i plynné látky.

Principem Ramanovy spektroskopie je měření rozptýleného monochromatického záření z viditelné až infračervené oblasti po interakci s molekulami stanovené látky, kdy dochází ke změně vibračních a rotačních stavů molekul analyzované látky [20].

Za těchto podmínek jsou pozorovány dva druhy rozptylu záření. Rayleighův rozptyl záření a Ramanův rozptyl záření. U Rayleighova rozptylu nedochází ke změně energie záření (záření není absorbováno). K Ramanově rozptylu dochází, pokud jsou molekuly schopny se v elektrickém poli polarizovat a tvořit indukovaný dipól. Na vzniklý dipól působí elektromagnetické záření, které jej rozkmitá o stejné frekvenci a dojde k přenosu energie z fotonu na molekulu. Molekula se rozkmitá, ale na rozdíl od Rayleighova rozptylu se molekula po deexcitaci nevrátí do původního stavu, ale zaujme jiný vibrační a rotační stav. Podmínkou aktivity molekul v Ramanově spektroskopii je tedy polarizovatelnost molekul [20].

Ramanův rozptyl dále rozdělujeme na Stokesův a Anti-Stokesův rozptyl. Pásky s nižší frekvencí rozptýleného záření, než dopadající záření (molekula se vrátí na vyšší energetickou hladinu, než byla před dopadem záření), jsou nazývány Stokesovy pásky. Pokud molekula byla již ve vyšší energetické hladině, po deexcitaci se vrací na nižší hladinu a rozptýlené záření má větší energii, a tudíž i větší frekvenci. Tyto pásky jsou nazývány Anti-Stokesovy pásky [20].

Některé vzorky po excitaci zářením ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra vyzařují i fluorescenční záření, které zastíňuje Ramanovy pásky. Jedním ze způsobů odstranění negativního vlivu fluorescenčního záření je snížení energie

budícího záření. Po snížení intenity nebo energie budícího záření pak nedochází k fluorescenčnímu záření, ale i Ramanovo záření má pak nižší intenzitu [20].

1.7. Difuzně reflexní UV-vis spektroskopie

Difuzně reflexní UV-vis spektroskopie je nedestruktivní spektrální analytická metoda měření optických vlastností práškových materiálů. V případě některých polovodičů lze pomocí této metody určit hodnotu šíře zakázaného pásu energií E_g .

K přechodu elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního dochází po absorpci záření o určité vlnové délce. U pevných materiálů není metoda absorpční spektroskopie vhodná, a proto se používá metoda difuzně reflexní UV-vis spektroskopie, která je založená na měření reflektance materiálu. Dopadající záření je z části absorbováno, z části odraženo a odražené záření je následně měřeno. Kubelka-Munkova teorie umožňuje převést naměřenou reflektanci na funkci analogickou absorbanci podle rovnice:

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

kde $F(R_\infty)$ je Kubelka-Munkova funkce, R_∞ je absolutní reflektance, která je rovna poměru reflektance vzorku a standardu:

$$R_\infty = \frac{R_{Vzorek}}{R_{Standard}}$$

Kubelka-Munkova teorie platí v případě, že velikost částic je shodná nebo menší, než je vlnová délka dopadajícího záření [21].

Metod pro určení velikosti šíře zakázaného pásu je několik a výsledky se mohou lišit. Jednou z metod je takzvaná Taucova metoda, která využívá extrapolaci lineární části Taucova grafu a je založena na předpokladu, že šíře zakázaného pásu energií E_g a absorpční koeficient α , který je roven hodnotě Kubelka-Munkovi funkce $F(R_\infty)$, jsou ve vzájemném vztahu:

$$\alpha \cdot h \cdot \nu \approx B \cdot (h \cdot \nu - E_g)^n$$

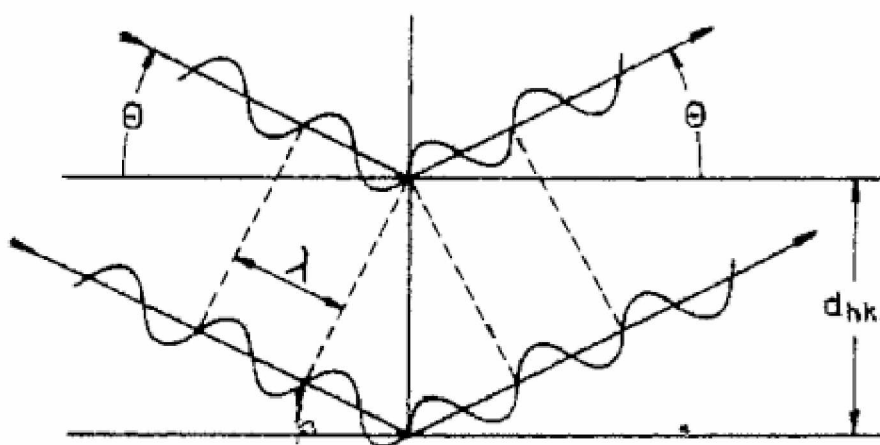
kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence dopadajícího záření, B je absorpční konstanta, n nabývá hodnot 2 pro nepřímé elektronové přechody (závislost $(F(R_\infty)h\nu)^{1/2}$ na energii) a 1/2 pro přímé elektronové přechody (závislost $(F(R_\infty)h\nu)^2$ na energii). Taucův graf se získá vyjádřením závislosti $(F(R_\infty)h\nu)^{1/n}$ na energii [22, 23].

1.8. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní analytická metoda vhodná pro zkoumání vnitřního uspořádání neboli atomové struktury, krystalických látek. Principem této analýzy je rozptýlení a následná interference rentgenového záření, které se odráží od různých krystalových rovin zkoumané látky. Během tohoto procesu dochází ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha a intenzita je dána druhem atomu a uspořádáním v krystalové mřížce [24]. Podmínky, při nichž dochází k interferenci, popisuje Braggův zákon (grafický popis viz obrázek 4):

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

kde n je řád reflexe (difrakční řád), n je přirozené číslo, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je vzdálenost krystalových rovin, na kterých dochází k interferenci, θ je Braggův úhel, pod kterým dopadá rentgenové záření na krystalové roviny. Není-li Braggova podmínka splněna, dojde k úplnému vyhasnutí paprsků záření [25, 26].



Obrázek 4: Grafické znázornění Braggova zákona [25]

Záznam měření rentgenové difrakční analýzy se nazývá difraktogram. Udává závislost intenzity difraktovaného záření na 2θ . Každá krystalická látka a její modifikace mají specifický difraktogram. Identifikace látky o známém složení, ale neznámé modifikaci, se provádí porovnáním difraktogramů zkoumané látky s difraktogramy z databáze známých látek.

1.9. Teplotně programovaná redukce (TPR)

Teplotně programovaná redukce je charakterizační technika určená ke studiu struktury pevných látek a katalyzátorů.

Měření se provádí v trubkovém reaktoru, ve kterém je umístěn zkoumaný vzorek. Reaktorem protéká plynná směs tvořená nejčastěji vodíkem, jakožto redukčním činidlem o koncentraci 3-15 %, a nosným inertním plynem (nejčastěji argon nebo dusík). Teplota v reaktoru se postupně zvyšuje a pomocí tepelně vodivostního detektoru se měří úbytek vodíku v plynu. Vynesením závislosti koncentrace vodíku na teplotě lze získat tzv. teplotní redukční profil, ze kterého lze získat informace o redoxních vlastnostech zkoumané látky. Laboratorní podmínky, jako jsou průtok plynu, navážka vzorku, rychlost teplotního nárůstu mohou být aplikovány v širokém rozmezí a každá podmínka má vliv na výsledek měření. Proto lze v literatuře najít různé TPR profily pro stejné látky, protože se měřily za odlišných podmínek [27, 28].

2. Experimentální část

2.1. Postup přípravy vzorků

Vzorky byly připraveny mokrou impregnační metodou, následně sušeny a kalcinovány. Celkově bylo připraveno 12 vzorků o dvou koncentracích kovů Cr a Nb (0,5 % a 0,05 %), různých teplot kalcinace (450 °C, 500 °C, 550 °C) a dvou různých nosičů TiO₂. Jeden nosič byl zakoupen od firmy Degussa a nese označení P25. Druhý nosič byl vyroben v laboratoři KFCH pomocí metody sol-gel. Tabulka 1 ukazuje značení vzorků, jejich koncentraci, teplotu kalcinace a použitý nosič.

2.1.1. Výpočet navážky oxidu chromitého a oxidu niobičného pro koncentraci 0,5 %

$$m = 10 \text{ g}$$

$$M_{\text{Cr}} = 51,9961 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 151,99 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Cr}} \cdot 2}$$

$$m_{\text{Cr}} = m \cdot \frac{0,5}{100}$$

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{m \cdot 0,005 \cdot M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Cr}} \cdot 2}$$

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{10 \cdot 0,005 \cdot 151,99}{51,9961 \cdot 2}$$

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \doteq 0,0731 \text{ g} = 73,1 \text{ mg}$$

m – celková hmotnost směsi

$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ – hmotnost oxidu chromitého

m_{Cr} – hmotnost prvku chromu

$M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ – molární hmotnost oxidu chromitého

M_{Cr} – molární hmotnost chromu

$$M_{\text{Nb}} = 92,906 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 265,81 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = \frac{m_{\text{Nb}} \cdot M_{\text{Nb}_2\text{O}_5}}{M_{\text{Nb}} \cdot 2}$$

$$m_{\text{Nb}} = m \cdot \frac{0,5}{100}$$

$$m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = \frac{m \cdot 0,005 \cdot M_{\text{Nb}_2\text{O}_5}}{M_{\text{Nb}} \cdot 2}$$

$$m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = \frac{10 \cdot 0,005 \cdot 265,81}{92,906 \cdot 2}$$

m – celková hmotnost směsi

$m_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ – hmotnost oxidu niobičného

m_{Nb} – hmotnost prvku niobu

$M_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ – molární hmotnost oxidu niobičného

M_{Nb} – molární hmotnost niobu

$$m_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \doteq 0,0715 \text{ g} = 71,5 \text{ mg}$$

2.1.2. Výpočet navážky oxidu chromitého a oxidu niobičného pro koncentraci 0,05 %

$$m = 10 \text{ g}$$

$$M_{Cr} = 51,9961 \text{ g/mol}$$

$$M_{Cr_2O_3} = 151,99 \text{ g/mol}$$

$$m_{Cr_2O_3} = \frac{m_{Cr} \cdot M_{Cr_2O_3}}{M_{Cr} \cdot 2}$$

$$m_{Cr} = m \cdot \frac{0,05}{100}$$

$$m_{Cr_2O_3} = \frac{m \cdot 0,0005 \cdot M_{Cr_2O_3}}{M_{Cr} \cdot 2}$$

$$m_{Cr_2O_3} = \frac{10 \cdot 0,0005 \cdot 151,99}{51,9961 \cdot 2}$$

$$m_{Cr_2O_3} \doteq 0,00731 \text{ g} = 7,31 \text{ mg}$$

m – celková hmotnost směsi

$m_{Cr_2O_3}$ – hmotnost oxidu chromitého

m_{Cr} – hmotnost prvku chromu

$M_{Cr_2O_3}$ – molární hmotnost oxidu chromitého

M_{Cr} – molární hmotnost chromu

$$M_{Nb} = 92,906 \text{ g/mol}$$

$$M_{Nb_2O_5} = 265,81 \text{ g/mol}$$

$$m_{Nb_2O_5} = \frac{m_{Nb} \cdot M_{Nb_2O_5}}{M_{Nb} \cdot 2}$$

$$m_{Nb} = m \cdot \frac{0,05}{100}$$

$$m_{Nb_2O_5} = \frac{m \cdot 0,0005 \cdot M_{Nb_2O_5}}{M_{Nb} \cdot 2}$$

$$m_{Nb_2O_5} = \frac{10 \cdot 0,0005 \cdot 265,81}{92,906 \cdot 2}$$

$$m_{Nb_2O_5} \doteq 0,00715 \text{ g} = 7,15 \text{ mg}$$

m – celková hmotnost směsi

$m_{Nb_2O_5}$ – hmotnost oxidu niobičného

m_{Nb} – hmotnost prvku niobu

$M_{Nb_2O_5}$ – molární hmotnost oxidu niobičného

M_{Nb} – molární hmotnost niobu

Tabulka 1: Shrnutí označení vzorků

Označení vzorku v textu a grafech	Teoretický obsah Cr a Nb [hm. %]	Teplota kalcinace [°C]	Užitý nosič
P_0,05%-Cr,Nb_450°C	0,05	450	P25
P_0,05%-Cr,Nb_500°C	0,05	500	P25
P_0,05%-Cr,Nb_550°C	0,05	550	P25
P_0,5%-Cr,Nb_450°C	0,5	450	P25
P_0,5%-Cr,Nb_500°C	0,5	500	P25
P_0,5%-Cr,Nb_550°C	0,5	550	P25
SG_0,05%-Cr,Nb_450°C	0,05	450	Sol-Gel
SG_0,05%-Cr,Nb_500°C	0,05	500	Sol-Gel
SG_0,05%-Cr,Nb_550°C	0,05	550	Sol-Gel
SG_0,5%-Cr,Nb_450°C	0,5	450	Sol-Gel
SG_0,5%-Cr,Nb_500°C	0,5	500	Sol-Gel
SG_0,5%-Cr,Nb_550°C	0,5	550	Sol-Gel

2.1.3. Impregnace

Na nosič TiO_2 byly impregnovány kovy Cr a Nb ve formách Cr_2O_3 a Nb_2O_5 . Nejprve bylo naváženo požadované množství Cr_2O_3 , Nb_2O_5 a TiO_2 . Navážky byly kvantitativně převedeny do kádinky o objemu 250 ml. Do kádinky bylo následně přidáno přibližně 100 ml redestilované vody. Směs byla míchána pomocí magnetického míchadla. Kádinka byla vložena do vodní lázně o teplotě 70 °C, překryta hodinovým sklíčkem a ponechána po dobu 2 hodin. Po dvou hodinách bylo sundáno hodinové sklíčko a voda se nechala odpařit, dokud nevznikla hustá kašovitá směs. Tato směs byla přes noc vysušena, přerozdělena na tři části, které byly následně kalcinovány při různých teplotách.

2.1.4. Kalcinace

Kalcinace je proces, při kterém dochází k odstranění zbytků vody a k možné změně krystalové struktury TiO₂.

Vzorky připravené impregnační metodou byly převedeny do keramických kalíšků a vloženy do pece. Pec pak byla vyhřívána na požadovanou teplotu rychlostí 5 °C/min. Požadovaná teplota se udržovala po dobu čtyř hodin. Následně docházelo k pozvolnému chladnutí vzorku.

2.1.5. Granulace

Po zchladnutí vzorku byl granulován na zrnka v rozmezí velikosti od 0,16 mm do 0,25 mm. Pro měření byly použity takto granulované vzorky a práškový propad vzorků.

2.2. Ramanova spektroskopie

Pro Ramanovu spektrometrii byl použit spektroskop Nicolet DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, USA), který je vybaven zdrojem monochromatického záření, laserem ND:YAG, o vlnové délce 532 nm. Síla laseru byla nastavena na hodnotu od 1mW do 10 mW. Vzorky byly měřeny ve skleněných kyvetách. Spektra byla snímána s 1 vteřinovou expozicí laseru s načtením 200x a zaznamenána v rozmezí vlnočtů 50-1000 cm⁻¹. Naměřená spektra byla následně upravena v programu Omnic a pak zpracována v programu Origin.

2.3. Difuzně reflexní UV-vis spektroskopie

Spektra difuzně reflexivní UV-vis spektroskopie dopovaných i nedopovaných TiO₂ materiálů byla měřena na přístroji GBS CINTRA 303 spektrofotometru (GBC Scientific Equipment, Austrálie), který je vybaven integrační koulí pokrytou tenkou vrstvou Spektralonu, který slouží jako referenční materiál. Materiály byly měřeny v křemenných kyvetách o tloušťce 2 a 5 mm. Měření probíhalo v rozmezí vlnových délek 190-900 nm (1,38 eV – 6,5 eV), s rychlostí skenování 100 nm/min se skenovacím krokem 1 nm a šířkou štěrbinou nastavenou na 2 nm. Získaná data závislosti reflektance na vlnové délce záření byla zpracována za účelem stanovení velikosti šíře zakázaného pásu energií (viz kapitola 1.7.) v programu Origin.

2.4. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Pro určení krystalické struktury dopovaných TiO_2 materiálů byl použit difraktometr MiniFlex 600, který je vybaven vertikálním goniometrem, detektorem z křemíkové pásu D/tex Ultra, a pro vyhodnocení naměřených dat, také databází PDF-2 (Rigaku, Japonsko). Zdrojem rentgenového záření byla rentgenová lampa s Cu anodou pracující s urychlovacím napětím o hodnotě 40 kV, proudem 15 mA a vlnovou délkou 1,39217 Å. Šířka štěrbin byla nastavena na 10 nm. Měřené vzorky byly nanášeny do jamky ve skleněné podložce a zarovnány. Podložka byla pak vložena do difraktometru. Vzorky byly měřeny rychlostí 10 °/min s krokem 0,02° v rozsahu úhlů 2θ 10-80°. Z naměřených difraktogramů bylo kontrolováno fázové složení vzorku.

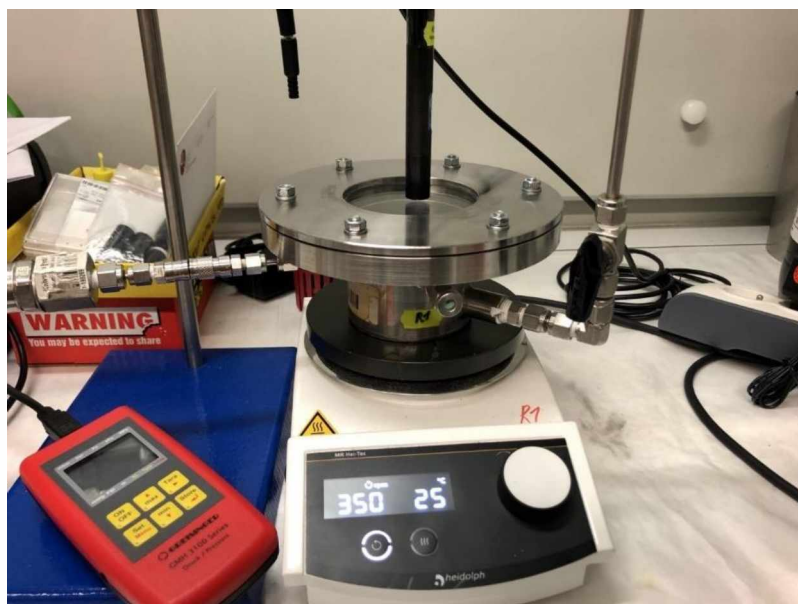
2.5. Teplotně programovaná redukce vodíkem (H_2 -TPR)

Pro měření teplotně programované redukce vzorků fotokatalyzátorů vodíkem (H_2 -TPR) byl použit přístroj AutoChem II 2920 (Micromeritics) s tepelně-vodivostním detektorem (TCD). Pro měření bylo vloženo 100 mg dopovaného TiO_2 materiálu do křemenného trubkového reaktoru, který byl následně vložen do odporové pece. Před vlastním experimentem byl vzorek předupraven. Předúprava probíhala tak, že se vzorek z laboratorní teploty postupně zahříval rychlostí 10 °C/min na teplotu 450 °C za průtoku helia. Po dosažení teploty 450 °C byl přepnut plyn z helia na kyslík. Po 60 minutách kalcinace v proudu kyslíku byl plyn opět přepnut na helium a vzorek zchlazen na laboratorní teplotu. Pro vlastní experiment byl přepnut nosný plyn z helia na 5 % směs vodíku v argonu a teplota byla zvyšována na konečnou teplotu 900 °C rychlostí 10 °C/min. Byla snímána intenzita signálu z TCD detektoru v závislosti na teplotě.

2.6. Měření fotokatalytické aktivity

Pro měření fotokatalytické aktivity dopovaných i nedopovaných TiO_2 fotokatalyzátorů byl použit fotokatalytický rozklad methanolu za vzniku vodíku, jehož produkce byla měřena. Reakce se prováděla ve vsádkovém reaktoru z nerezové oceli s oknem z křemenného skla na vrchu reaktoru (viz obrázek 5). Jako zdroj záření byla použita rtuťová UV-LED lampa s optikou Parallel Beam (UV-LED Solo P, Opsytec Dr. XX) o výkonu 5 W a vlnové délce 365 nm, kterou se svítilo skrz křemenné sklo dovnitř reaktoru. Do reaktoru bylo naváženo 100 mg granulovaného fotokatalyzátoru,

100 ml 50 % vodného roztoku methanolu a reaktor pak byl uzavřen a utěsněn. Aby se zabránilo sedimentaci a došlo k rovnoměrnému rozložení fotokatalyzátoru, byla směs míchána rychlostí 350 otáček/min. Reaktor byl 15 minut profukován inertním plynem argonu, aby v reaktoru vznikla inertní atmosféra argonu. Po ukončení profukování byl reaktor utěsněn a tlak zvýšen na přibližnou hodnotu 160 kPa. Po skončení předúprav byla reakce zahájena zapnutím UV lampy. Reakce probíhala 24 hodin, přičemž se odebíraly vzorky plynů v časech 0, 3 a 24 hodin od začátku reakce. Vzorky byly odebírány skrze septum pomocí plynotěsné injekční stříkačky o objemu 1 ml a byly ihned analyzovány v plynovém chromatografu (Agilent GC 7890B, USA) s teplotně vodivostním detektorem (TCD). Byl měřen obsah vodíku H_2 v odebraném plynném vzorku.



Obrázek 5: Vsádkový fotoreaktor s UV lampou

3. Výsledky

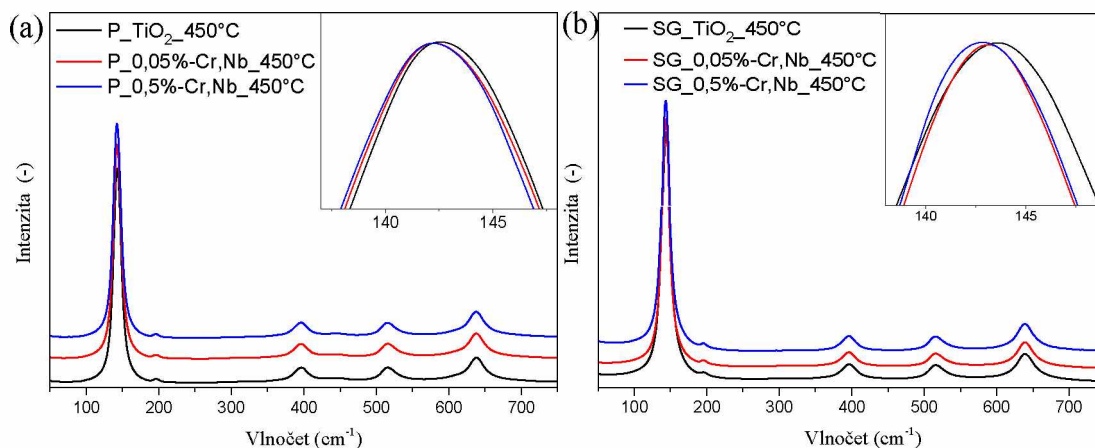
3.1. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra studovaných fotokatalyzátorů byla měřena za účelem porovnání fázového složení dopovaných TiO₂ fotokatalyzátorů s původními matricemi. Porovnávali se fotokatalyzátory se stejnou maticí a stejnou teplotou kalcinace, ale rozdílným obsahem dopantů. Na obrázcích 6, 7, 8 lze vidět naměřená spektra všech fotokatalyzátorů. Ve spektrech všech studovaných fotokatalyzátorů lze nalézt intenzivní pásy s maximem přibližně na 146, 194, 395, 514 a 636 cm⁻¹. Tyto pásy mohou být přiřazeny vibračním projevům vazeb v anatasové fázi oxidu titaničitého [29]. U fotokatalyzátorů na nosiči P25 od firmy Degussa (obrázky 6a, 7a a 8a) při vlnočtu 446 cm⁻¹ lze pozorovat absorpční pás velmi slabé intenzity, který vykazuje o přítomnosti rutilové fáze, jejíž přítomnost pak potvrdila rentgenová difrakční analýza (viz kapitola 3.3.). Ostatní pásy charakteristické pro rutilovou fázi (144, 235, 445, 610 a 826 cm⁻¹) buď nejsou znatelné anebo jsou překryty pásy anatasové fáze [29]. Na základě tohoto pozorování lze usoudit, že obsah rutilové fáze ve vzorcích je v limitním množství, kterou je možno Ramanovou spektroskopií zjistit. Porovnáním spekter na obrázcích 6, 7 a 8 lze konstatovat, že u žádného z materiálů nedošlo k žádné významné změně fázového složení oxidu titaničitého, a to ani vlivem dopování, ani vlivem kalcinace. Současně v Ramanových spektrech žádného ze studovaných fotokatalyzátorů nebyly pozorovány absorpční pásy jiných sloučenin (ani dopovaných oxidů) než TiO₂, nejspíše kvůli jejich nízké koncentraci.

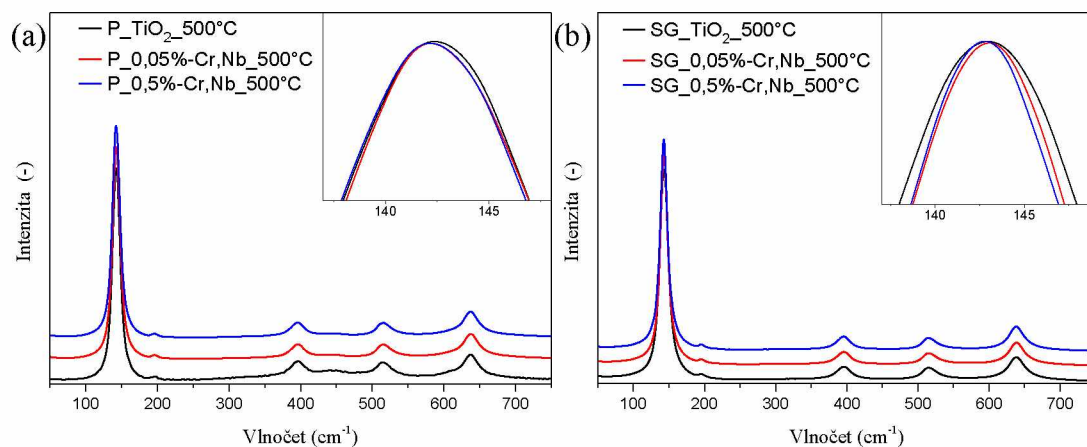
Dále u všech sérií spekter byla v detailu přiblížena oblast spektra s nejintenzivnějším pásem, který se vyskytuje při 143 cm⁻¹. Přesná poloha a tvar pásu souvisí s množstvím defektů mřížky a kyslíkových vakancí TiO₂ materiálů (s rostoucím množstvím defektů a kyslíkových vakancí dochází k posunu maxima pásu k vyšším vlnočtům) a také s velikostí částic studovaného materiálu [29].

V případě fotokatalyzátorů na nosiči P25, kalcinovaných při 450 °C, které jsou na obrázku 6a, se maxima pásů se zvyšující koncentrací dopantů posouvají k nižším vlnočtům (tzv. red shift), což může být způsobeno zvětšením částic materiálu nebo snížením počtu kyslíkatých vakancí. Poloha a tvar dominantního pásu ve spektrech vzorků kalcinovaných při vyšších teplotách, které jsou na obrázcích 7a a 8a, se téměř

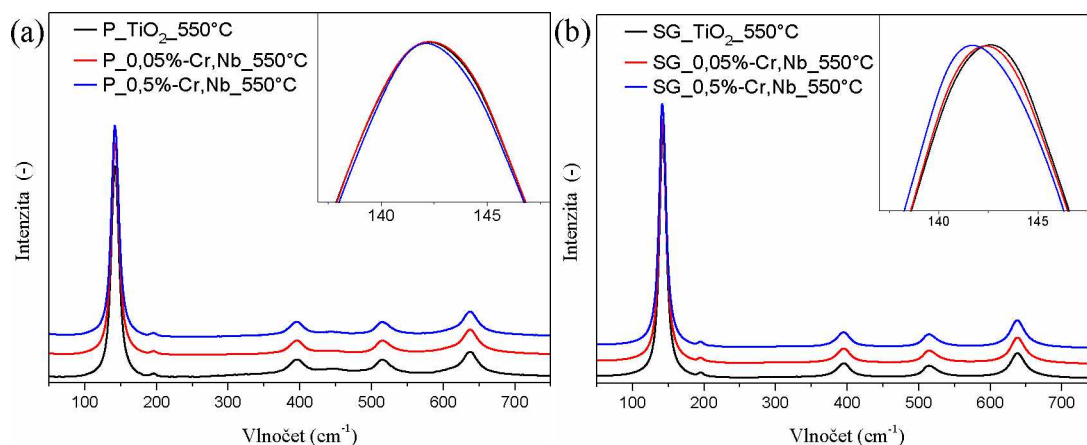
nezměnily, tudíž lze usoudit, že se velikost částic nezměnila a ani počet kyslíkatých vakancí. U fotokatalyzátorů na nosiči sol-gel kalcinovaných při teplotách 450 a 550 °C, které jsou na obrázcích 6b a 8b, lze pozorovat posun maxima nejintenzivnějšího pásu k nižším vlnočtům. Tento posun se zvyšuje s vyšším obsahem dopantů.



Obrázek 6: Ramanova spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 450 °C



Obrázek 7: Ramanova spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 500 °C



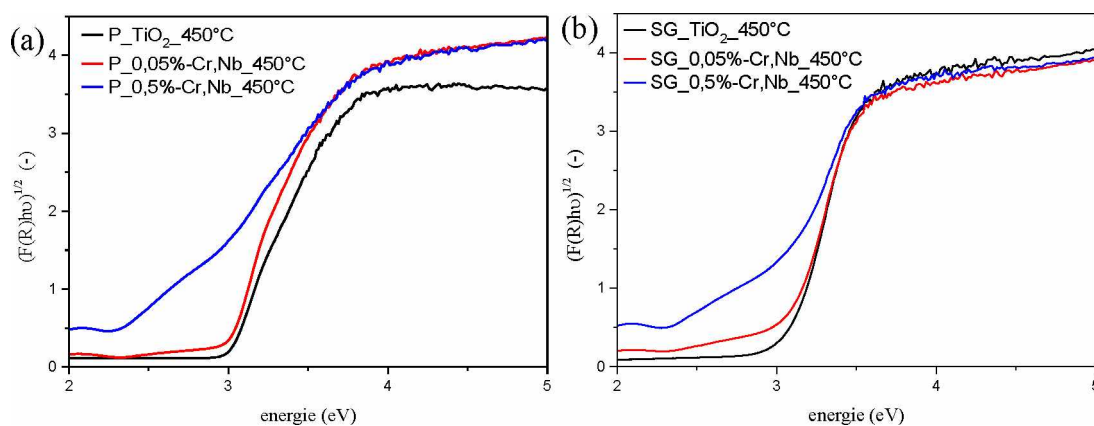
Obrázek 8: Ramanova spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 550 °C

3.2. Difuzně reflexní UV-vis spektroskopie

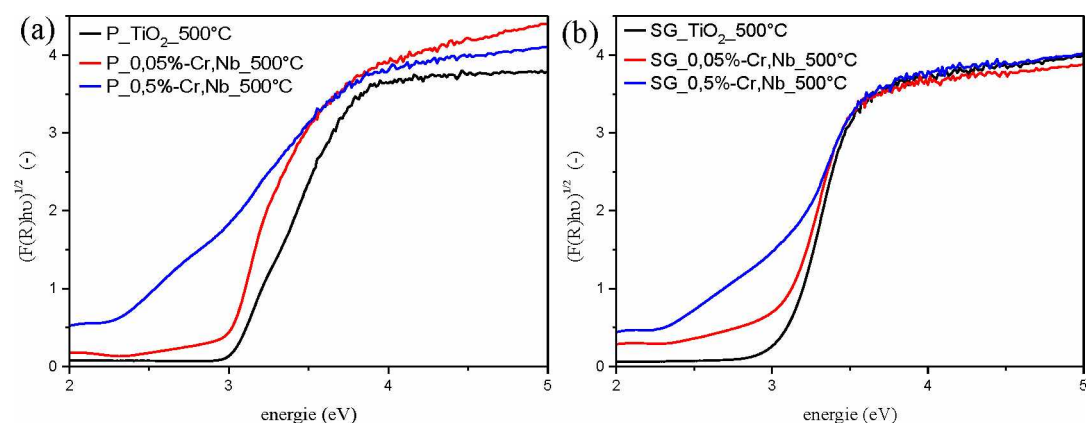
Difuzně reflexní spektroskopie byla použita ke stanovení šíře zakázaného pásu energií všech studovaných fotokatalyzátorů. Na obrázcích 9, 10, 11 jsou Taucovy grafy fotokatalyzátorů TiO₂ dopovaných i nedopovaných oxidy chromu a niobu. Jak bylo popsáno v kapitole 1.7., Taucovy grafy se získaly vynesemím závislosti $(F(R_{\infty})hv)^{1/n}$ na energii a výsledná šíře zakázaného pásu energií se určila extrapolací lineární části spektra a odečtením v průniku s osou x ($y = 0$). Oxid titaničitý vykazuje nepřímý elektronový přechod, a proto se počítá s $n = 2$ a Taucovy grafy znázorňují závislost $(F(R_{\infty})hv)^{1/2}$ na energii.

V tabulce 2 jsou hodnoty šíře zakázaných pásů pro jednotlivé katalyzátory. Šíře zakázaného pásu energií E_g nedopovaných fotokatalyzátorů se pohybuje okolo 3 eV. U dopovaných fotokatalyzátorů o 0,05 % koncentraci dopantů se šíře zakázaného pásu E_g lehce snížila nebo zůstala stejná, takže lze usoudit, že vliv dopantů o koncentraci 0,05 % na šíři zakázaného pásu E_g je minimální. Ovšem tyto materiály vykazují i lehkou absorpci viditelného záření, což bylo potvrzeno vizuálně, neboť se vzorky jevily jako lehce nazelenalé. Všechny fotokatalyzátory o koncentraci dopantů 0,5 % vykazují znatelné zúžení šíře zakázaného pásu energií E_g . Hodnoty zakázaného pásu pro fotokatalyzátory na nosiči P25 se pohybují okolo 2,4 eV a pro fotokatalyzátory na nosiči sol-gel se pohybují okolo 2,7 eV. Taktéž se zvýšila absorpce viditelné části záření a všechny vzorky se jevily oku světle zeleně. Zúžení šíře zakázaného pásu energií E_g a zvýšená absorpce části viditelného záření je výsledek dopování oxidu titaničitého oxidem chromitým, který je zeleným pigmentem a absorbuje část záření

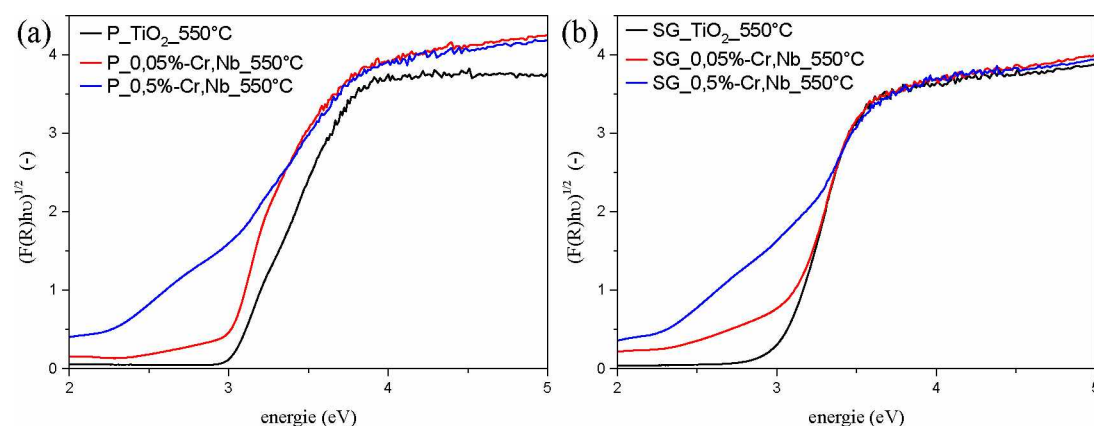
z viditelné části spektra (viz obrázek 13b) [30]. Oxid niobičný neměl na výsledné spektra vliv, neboť nepohlcuje žádné záření z oblasti viditelného záření (viz obrázek 13a) a naměřená šíře zakázaného pásu oxidu niobičného byla 2,98 eV.



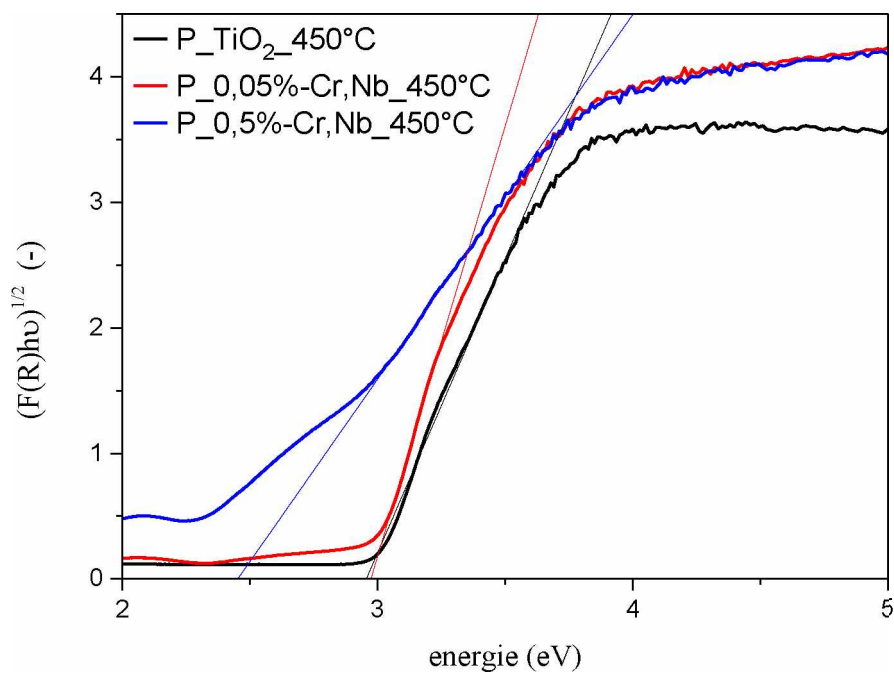
Obrázek 9: Taucův graf spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 450 °C



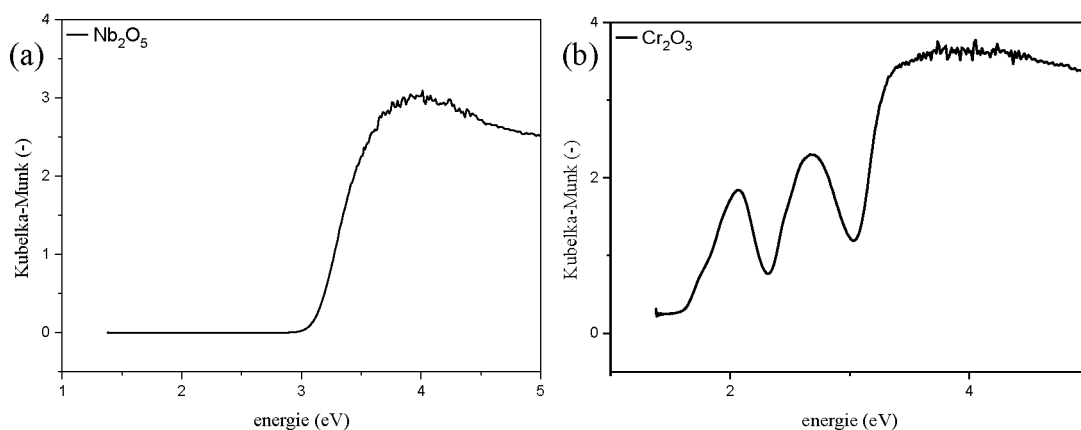
Obrázek 10: Taucův graf spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 500 °C



Obrázek 11: Taucův graf spektra fotokatalyzátorů na nosičích P25 (a) a sol-gel (b) kalcinovaných při teplotách 550 °C



Obrázek 12: Příklad způsobu odečtu hodnoty šíře zakázaného pásu E_g , zde konkrétně u fotokatalyzátorů na nosiči P25 kalcinovaných při 450 °C



Obrázek 13: Difuzně reflexní UV-vis spektra oxidu niobického (Nb_2O_5) a oxidu chromitého (Cr_2O_3)

Tabulka 2: Hodnoty energií zakázaného pásu pro všechny připravené fotokatalyzátory [eV]

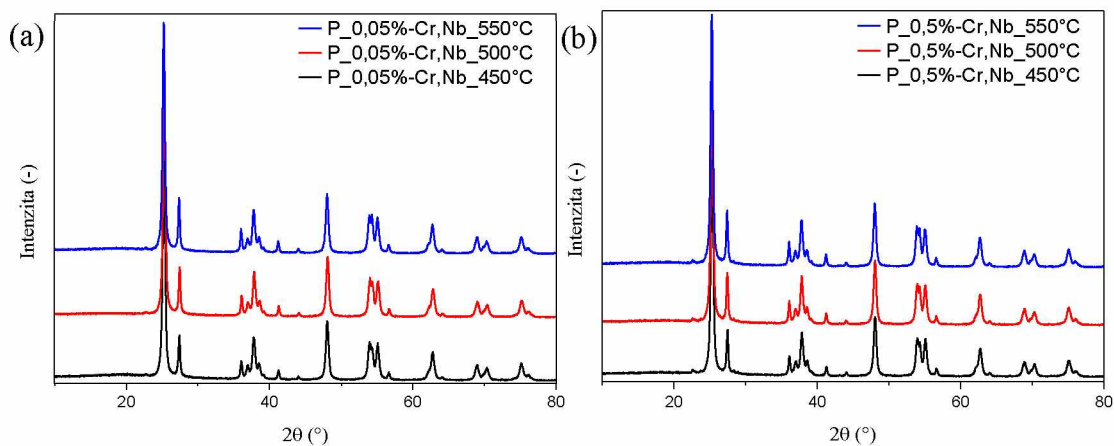
	P25			Sol-Gel		
	0 %	0,05 %	0,5 %	0 %	0,05 %	0,5 %
450 °C	2,96	2,97	2,45	3,04	3,04	2,81
500 °C	3,00	2,95	2,31	3,06	3,00	2,76
550 °C	3,00	2,94	2,49	3,02	2,99	2,73

3.3. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

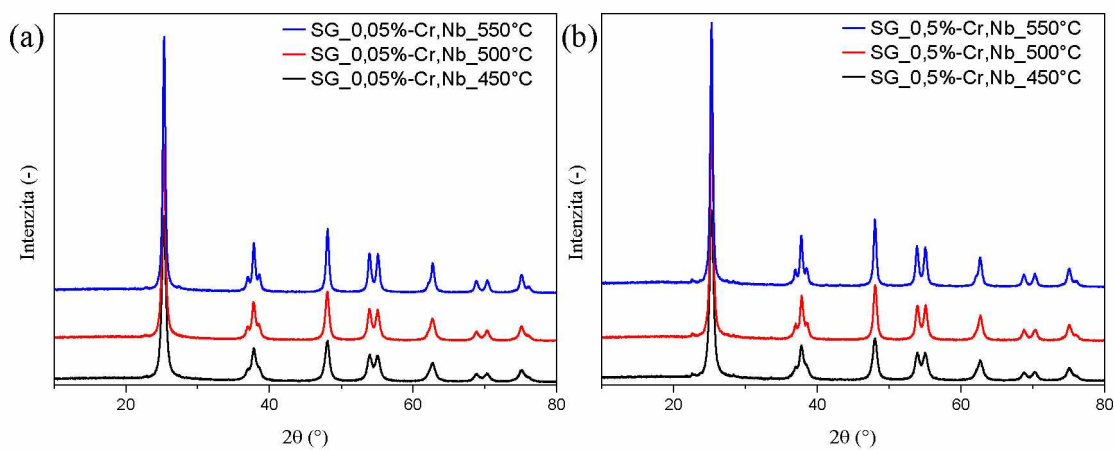
Rentgenová difrakční analýza fotokatalyzátorů byla použita pro zjištění složení krystalické fáze fotokatalyzátorů TiO_2 . Tato metoda je určena pouze pro krystalické látky. Na obrázcích 14 se nacházejí difraktogramy fotokatalyzátorů TiO_2 P25 od firmy Degussa dopovanými impregnačními oxidy Cr_2O_3 a Nb_2O_5 o různých koncentracích a kalcinovaných při různých teplotách a na obrázku 15 jsou difraktogramy fotokatalyzátorů TiO_2 vyrobeného sol-gel metodou. Vyhodnocení difraktogramů byla použita databáze PDF-2.

U všech vzorků jsou výrazné difrakční linie při $2\theta \approx (25,3^\circ; 36,9^\circ; 37,8^\circ; 38,6^\circ; 48,1^\circ; 53,9^\circ; 55,1^\circ; 62,7^\circ; 68,9^\circ; 70,3^\circ; 75,1^\circ; 76,1^\circ)$, které odpovídají anatasové fázi oxidu titaničitého (PDF-2, 00-064-0863), což značí, že všechny vzorky obsahují anatasovou krystalickou fázi. U difraktogramů fotokatalyzátorů na nosiči P25 mohou být pozorovány další difrakční linie, a to při $2\theta \approx (27,4^\circ; 36,1^\circ; 41,2^\circ; 44,0^\circ; 54,3^\circ; 56,6^\circ; 64,1^\circ)$. Tyto linie jsou projevem odrazů rutilové fáze oxidu titaničitého. Z toho lze usoudit, že fotokatalyzátory na nosiči P25 obsahují jak anatasovou fázi, tak fázi rutilovou, i když v málem množství, jež bylo pozorováno v Ramanových spektrech. Zatímco fotokatalyzátory na nosiči sol-gel obsahují pouze anatasovou fázi. Difrakční linie příslušící oxidům niobu a chromu nebyly pozorovány, nejspíše z důvodu nízké koncentrace nedetekovatelné rentgenovou difrakční analýzou.

Na obrázcích 14 a 15 lze vypořadovat, že odlišná koncentrace dopantů nemá vliv na difrakční linie, nejspíše proto, že dopanty jsou i při vyšší koncentraci pod detekčním limitem. Na obrázku 14 lze vypořadovat, že teplota kalcinace neměla vliv na difrakční linie fotokatalyzátorů na nosiči P25, zatímco na obrázku 15 je vidět malý rozdíl mezi difraktografy fotokatalyzátorů kalcinovaných při různých teplotách. Tím rozdílem je ostrost difrakčních linií. Se zvyšující se teplotou kalcinace jsou difrakční linie ostřejší, čímž se méně překrývají sousední linie, a určení difrakčních linií je pak snazší. Lze to vysvětlit tím, že oxid titaničitý vyrobený sol-gel metodou, může být zčásti amorfni a při vyšších teplotách kalcinace se zlepšuje krystalinita oxidu titaničitého a snižuje obsah amorfni fáze [31].



Obrázek 14: XRD difraktogramy fotokatalyzátorů TiO_2 P25 dopované Cr_2O_3 a Nb_2O_5 o koncentracích 0,05 % (a) a 0,5 % (b) kalcinovaných při různých teplotách



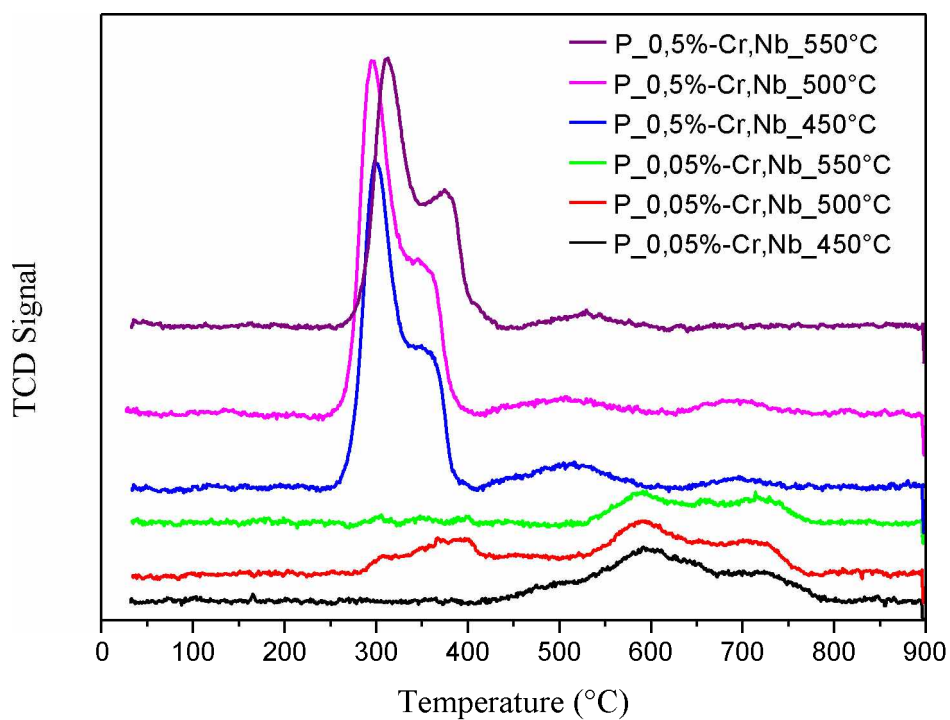
Obrázek 15: XRD difraktogramy fotokatalyzátorů TiO_2 vyrobené sol-gel metodou dopované Cr_2O_3 a Nb_2O_5 o koncentracích 0,05 % (a) a 0,5 % (b) kalcinovaných při různých teplotách

3.4. Teplotně programovaná redukce vodíkem (H₂-TPR)

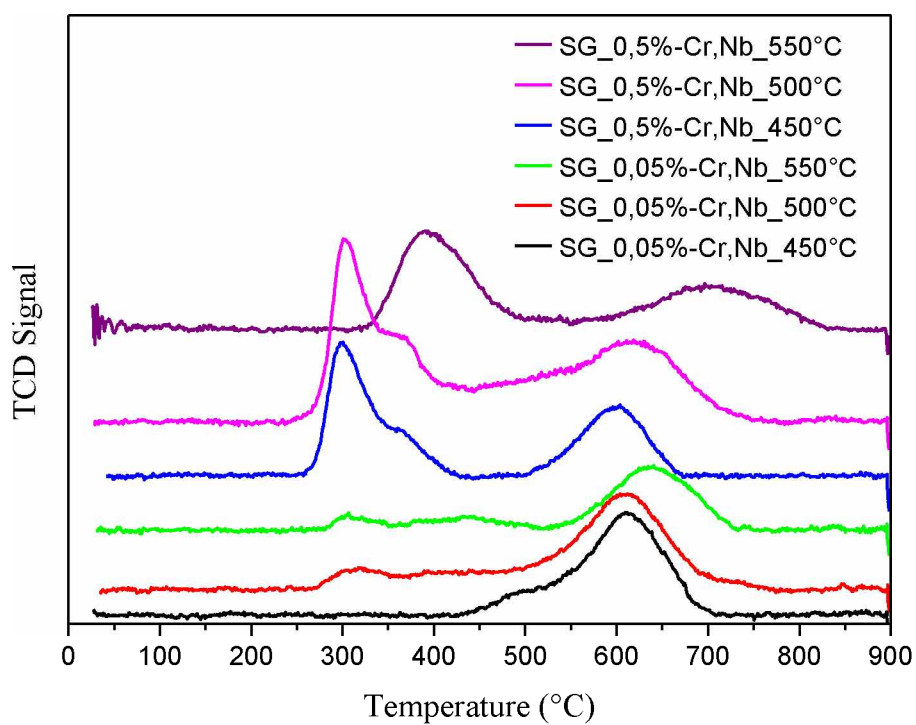
Teplotně programovaná redukce vodíkem (H₂-TPR) byla použita za účelem zkoumání redukčních vlastností fotokatalyzátorů a vazebných sil Cr₂O₃ a Nb₂O₅ na nosič TiO₂. Obrázky 16 a 17 ukazují H₂-TPR profily fotokatalyzátorů dopovaných Cr₂O₃ a Nb₂O₅ o různých koncentracích a kalcinovaných při různých teplotách na odlišných nosičích.

Na obrázku 17 u fotokatalyzátorů dopovaných na TiO₂ připraveném sol-gel metodou s nižší koncentrací dopantů jsou pozorovatelné píky rozmezí teplot 500 až 700 °C. Podobné píky jsou pozorovatelné i fotokatalyzátorů s vyšším obsahem dopantů. Tyto píky lze přiřadit redukci organických zbytků prekurzorů, které zůstaly v materiálu při výrobě TiO₂ sol-gel metodou a které se neodstranily kalcinací kvůli nedostatečné teplotě kalcinace.

Na obrázcích 16 a 17 u fotokatalyzátorů s vyšším obsahem dopantů a kalcinací při 450 a 500 °C jsou viditelné ostré intenzivní redukční píky od teploty 260 °C do 400 °C se dvěma maximy, a to při teplotách okolo 300 °C a 350 °C. Tyto píky lze přisoudit redukci Cr₂O₃ a Nb₂O₅, protože tyto píky nevyskytují u fotokatalyzátorů s nižším obsahem dopantů [32]. U fotokatalyzátorů s vyšším obsahem dopantů a teplotou kalcinace při 550 °C jsou tyto píky posunuté doprava, tedy oxidy se redukují při vyšších teplotách. To značí silnější vaznost oxidů chromu a niobu na nosič TiO₂. Na obrázku X v H₂-TPR profilu fotokatalyzátoru P_0,5%-Cr,Nb_550 °C je tento pík posunut přibližně o 50 °C. Má maximum při 340 °C a druhé maximum, které pomalu vytváří samostatný pík, při 390 °C. Na obrázku 17 v H₂-TPR profilu fotokatalyzátoru SG_0,5%-Cr,Nb_550 °C je posunut přibližně o 100 °C a má pouze jedno maximum, a to při 400 °C. Na obrázku 16 u fotokatalyzátorů s nižší koncentrací dopantů na nosiči P25 jsou redukční píky velmi slabé, ale jejich tvar indukuje silnou vaznost s nosičem TiO₂.



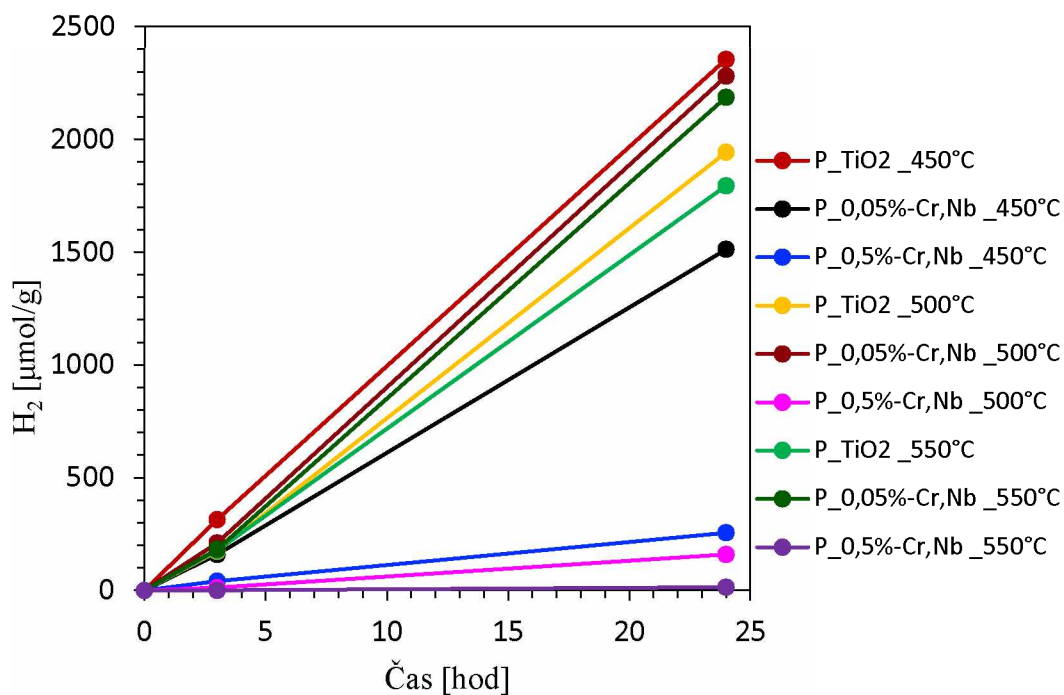
Obrázek 16: H₂-TPR profily fotokatalyzátorů TiO₂ P25 dopované Cr₂O₃ a Nb₂O₅



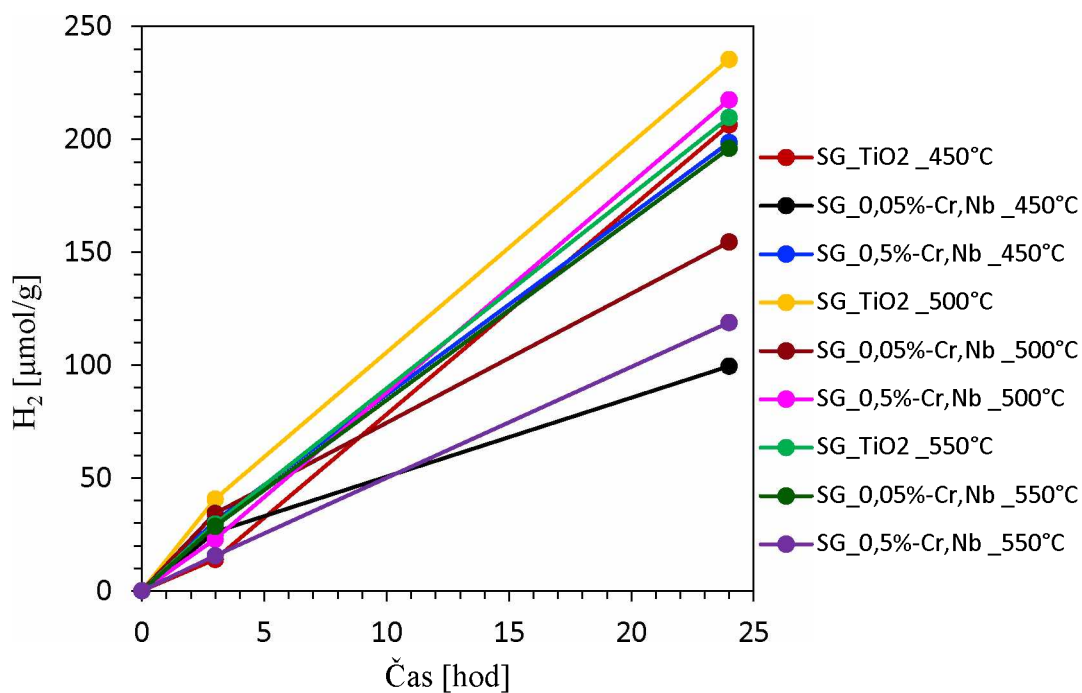
Obrázek 17: H₂-TPR profily fotokatalyzátorů TiO₂ vyrobené sol-gel metodou dopované Cr₂O₃ a Nb₂O₅

3.5. Měření fotokatalytické aktivity

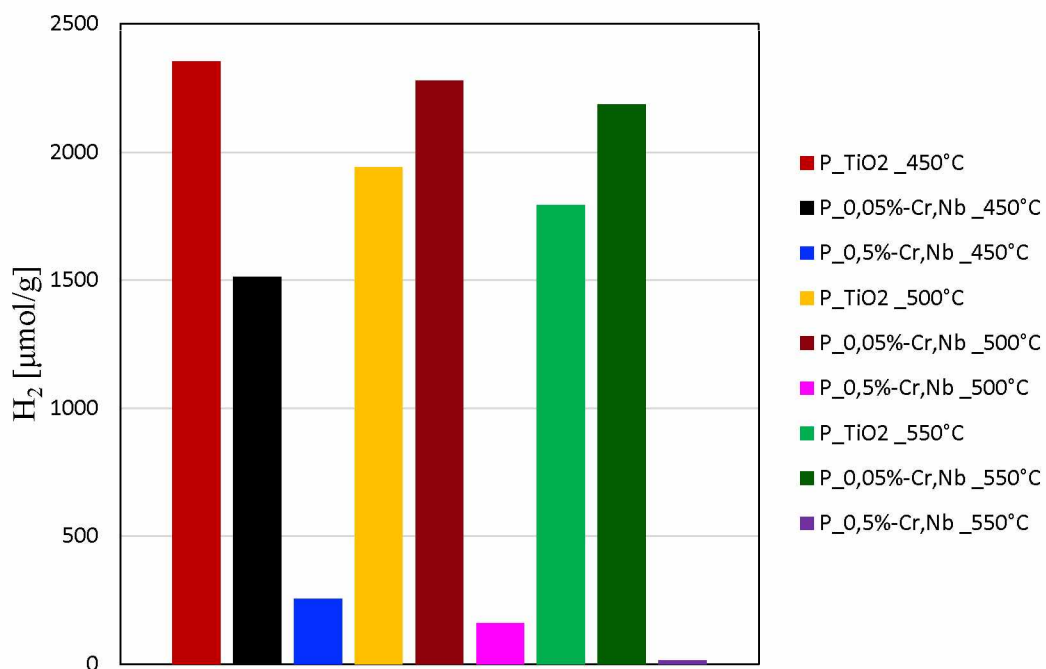
Fotokatalytická aktivita připravených fotokatalyzátorů byla zjišťována měřením vyprodukovaného vodíku při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu. Obrázek 18 ukazuje výtěžek vodíku fotokatalytické reakce fotokatalyzátorů TiO₂ P25 v průběhu 24 hodin. Obrázek 19 ukazuje výtěžek vodíku fotokatalytické reakce fotokatalyzátorů TiO₂ vyrobeného sol-gel metodou v průběhu 24 hodin. Obrázky 20 a 21 ukazují celkové výtěžky všech fotokatalyzátorů za 24 hodin fotokatalytické reakce. Nejlepší fotokatalytickou aktivitu vykazuje nedopovaný fotokatalyzátor TiO₂ P25 o teplotě kalcinace 450 °C. Nejmenší fotokatalytickou aktivitu z fotokatalyzátorů na nosiči P25 vykazují dopované fotokatalyzátory o koncentraci 0,5 % chromu a niobu, které vykazují aktivitu srovnatelnou s fotokatalyzátory na nosiči vyrobeného sol-gel metodou. Fotokatalytická aktivita fotokatalyzátorů na nosiči P25 je 10krát větší, než fotokatalytická aktivita fotokatalyzátorů na nosiči vyrobeného sol-gel metodou. Ačkoliv dopované fotokatalyzátory o koncentraci 0,5 % Cr a Nb měli menší hodnotu šíře zakázaného pásu energií (viz kapitola 3.2.), fotokatalytická aktivita pro produkci vodíku za rozkladu metanolu byla menší. To může být vysvětleno posunutím hranice vodivostního pásu v rámci škály redoxních potenciálů nad hodnotu 0 V potřebných pro uskutečnění redukce vodíkových iontů.



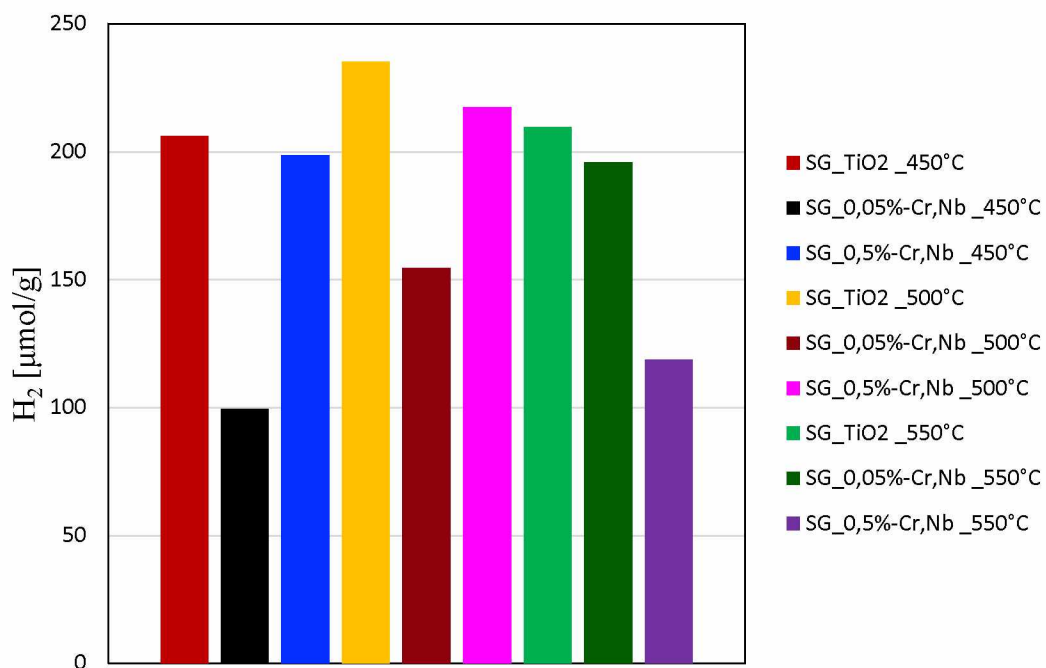
Obrázek 18: Výtěžek vodíku v mikromolech získaných na gram fotokatalyzátorů TiO₂ P25 při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu



Obrázek 19: Výtěžek vodíku v mikromolech získaných na gram fotokatalyzátorů TiO₂ vyrobeného sol-gel metodou při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu



Obrázek 20: Celkový výtěžek vodíku v mikromolech získaných na gram fotokatalyzátorů TiO₂ P25 při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu



Obrázek 21: Celkový výtěžek vodíku v mikromolech získaných na gram fotokatalyzátorů TiO₂ vyrobeného sol-gel metodou při fotokatalytickém rozkladu vodného roztoku metanolu

Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala studiem vlastností fotokatalyzátorů TiO_2 dopovanými oxidy chromu a niobu. V rámci této bakalářské práce byly připraveny vzorky o 0,05 % a 0,5 % hmotnostních koncentrací chromu a niobu o teplotách kalcinace 450, 500 a 550 °C. Tyto vzorky byly připraveny mokrou impregnační metodou. Jako referenční fotokatalyzátory byly použity čisté TiO_2 kalcinované při stejných teplotách.

Vlastnosti připravených fotokatalyzátorů byly zkoumány pomocí Ramanovy spektroskopie, difuzně reflexní UV-vis spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a teplotně programované redukce. Bylo zjištěno, že dopováním fotokatalyzátorů TiO_2 mokrou impregnací se nemění fázové složení materiálu, že s rostoucí koncentrací dopantů oxidů chromu a niobu se snižuje šíře zakázaného pásu, a že s vyšší teplotou kalcinace je vaznost oxidů chromu a niobu na nosič TiO_2 vyšší. Dále bylo zjištěno, že v případě fotokatalyzátorů na nosiči P25 dopovaných oxidy chromu a niobu o koncentraci 0,5 % je fotokatalytická aktivita výrazně snížena.

Zjištěné informace o vlivu dopování fotokatalyzátorů TiO_2 oxidy chromu a niobu by mohly přispět k výzkumu absorpce viditelného záření. Ačkoliv fotokatalytická aktivita fotokatalyzátorů při redukci vodíku byla snížena, je možné využití v jiných druzích fotokatalytických reakcí.

Seznam použité literatury

1. WEI, L., Ch. YU, Q. ZHANG, H. LIU a Y. WANG. *TiO₂ - based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ into solar fuels*. Journal of Materials Chemistry A [online]. 2018, **6**(45), 22411-22436 [cit. 2022-06-29]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C8TA08879A
2. YAO, Y., X. GAO, Z. LI a X. MENG. *Photocatalytic Reforming for Hydrogen Evolution: A Review*. Catalysts [online]. 2020, **10**(3) [cit. 2022-06-29]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal10030335
3. DI PAOLA, A., M. BELLARDITA a L. PALMISANO. *Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst*. Catalysts [online]. 2013, **3**(1), 36-73 [cit. 2022-06-29]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal3010036
4. GUPTA, S. M. a M. TRIPATHI. *A review of TiO₂ nanoparticles*. Chinese Science Bulletin [online]. 2011, **56**(16), 1639-1657 [cit. 2022-06-29]. ISSN 1001-6538. Dostupné z: doi:10.1007/s11434-011-4476-1
5. KHLJUSTOVA, A., N. SIROTKIN, T. KUSOVA, A. KRAEV, V. TITOV a A. AGAFONOV. *Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity*. Materials Advances [online]. 2020, **1**(5), 1193-1201 [cit. 2022-06-29]. ISSN 2633-5409. Dostupné z: doi:10.1039/D0MA00171F
6. AKPAN, U.G. a B.H. HAMEED. *The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts*. Applied Catalysis A: General [online]. 2010, **375**(1), 1-11 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0926-860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2009.12.023
7. PEREGO, C. a P. VILLA. *Catalyst preparation methods*. Catalysis Today [online]. 1997, **34**(3-4), 281-305 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi:10.1016/S0920-5861(96)00055-7
8. *Vanadium, Niobium and Tantalum*. GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann, 1997, s. 976-983. ISBN 0 7506 3365 4.
9. ALBRECHT, S., C. CYMOREK a J. ECKERT. *Niobium and Niobium Compounds*. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [online]. 2011 [cit. 2022-06-29] Dostupné z: https://doi.org/10.1002/14356007.a17_251.pub2

10. BERNASIK, A., M. RADECKA, M. REKAS a M. SLOMA. *Electrical properties of Cr- and Nb-doped TiO₂ thin films*. Applied Surface Science [online]. 1993, **65-66**, 240-245 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/0169-4332(93)90665-X
11. HONG, Y., Ch. LI, G. ZHANG, Y. MENG, B. YIN, Y. ZHAO a W. SHI. *Efficient and stable Nb₂O₅ modified g-C₃N₄ photocatalyst for removal of antibiotic pollutant*. Chemical Engineering Journal [online]. 2016, **299**, 74-84 [cit. 2022-06-29]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2016.04.092
12. YAN, J., G. WU, N. GUAN a L. LI. *Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental [online]. 2014, **152-153**, 280-288 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.049
13. ANGER, G., J. HALSTENBERG, K. HOCHGESCHWENDER, C. SCHERHAG, U. KORALLUS, H. KNOPF, P. SCHMIDT a M. OHLINGER. *Chromium Compounds*. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [online]. 2000 [cit. 2022-06-29] Dostupné z: https://doi.org/10.1002/14356007.a07_067
14. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 517277, Chromium(III) oxide* [online]. [cit. 2022-06-29]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/517277>
15. *CHROMIUM OXIDE*. EASTAUGH, N., V. WALSH, T. CHAPLIN a R. SIDDALL. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Butterworth-Heinemann, 2008, s. 107-108. ISBN 978-0-7506-8980-9.
16. FUJISHIMA, A. a K. HONDA. *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature [online]. 1972, **238**(5358), 37-38 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/238037a0
17. GHOSH, A. K. a H. P. MARUSKA. *Photoelectrolysis of Water in Sunlight with Sensitized Semiconductor Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society [online]. 1977, **124**(10), 1516-1522 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1.2133104

18. JUNG, Young-Soo, Kyung-Hwa KIM, Tae-Young JANG, Y. TAK a S. BAECK. *Enhancement of photocatalytic properties of Cr₂O₃-TiO₂ mixed oxides prepared by sol-gel method*. Current Applied Physics [online]. 2011, **11**(3), 358-361 [cit. 2022-06-29]. ISSN 1567-1739. Dostupné z: doi:10.1016/j.cap.2010.08.001
19. ALZHRANI, K. A., R. M. MOHAMED a A. A. ISMAIL. *Enhanced visible light response of heterostructured Cr₂O₃ incorporated two-dimensional mesoporous TiO₂ framework for H₂ evolution*. Ceramics International [online]. 2021, **47**(15), 21293-21302 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2021.04.136
20. *Ramanova spektrometrie*. KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, s. 90-91. ISBN 8086369072.
21. MORALES, A. E., E. S. MORA a U. PAL. *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. Revista Mexicana de Fisica [online]. 2007, **53**(5), 18-22 [cit. 2022-06-29]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/229050010_Use_of_Diffuse_Reflectance_Spectroscopy_for_Optical_Characterization_of_Un-Supported_Nanostructures
22. LÓPEZ, R. a R. GÓMEZ. *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*. Journal of Sol-Gel Science and Technology [online]. 2012, **61**(1), 1-7 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-011-2582-9
23. MAKUŁA, P., M. PACIA a W. MACYK. *How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra*. The Journal of Physical Chemistry Letters [online]. 2018, **9**(23), 6814-6817 [cit. 2022-06-29]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcelett.8b02892

24. ŘÍHA, J., D. BREJCHOVÁ, P. MENŠÍK, O. CHVOJKA a P. KOSCELNÍK. *Možnosti využití nedestruktivních analýz na bázi RTG záření v archeologii*. AntropoWebzin [online]. 2013, **3**, 111-119 [cit. 2022-06-29]. ISSN 1801-8807. Dostupné z: <http://www.antropoweb.cz/cs/moznosti-vyuziti-nedestruktivnich-analyz-na-bazi-rtg-zareni-v-archeologii>
25. KRAUS, I. *Úvod do strukturní rentgenografie*. Praha: Academia, 1985, s. 46-48. ISBN 21-014-85.
26. *Braggův zákon*. Walter Fendt [online]. 2021 [cit. 2022-06-29]. Dostupné z: https://www.walter-fendt.de/html5/phcz/braggreflection_cz.htm
27. MONTI, D. a A. BAIKER. *Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters*. Journal of Catalysis [online]. 1983, **83**(2), 323-335 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0021-9517. Dostupné z: doi:10.1016/0021-9517(83)90058-1
28. REICHE, M. A., M. MACIEJEWSKI a A. BAIKER. *Characterization by temperature programmed reduction*. Catalysis Today [online]. 2000, **56**(4), 347-355 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi:10.1016/S0920-5861(99)00294-1
29. KERNAZHITSKY, L., V. SHYMANOVSKA, T. GAVRILKO, V. NAUMOV, L. FEDORENKO, V. KSHNYAKIN a J. BARAN. *Laser-Excited Excitonic Luminescence of Nanocrystalline TiO₂ Powder*. Ukrainian Journal of Physics [online]. 2014, **59**(3), 246-253 [cit. 2022-06-29]. ISSN 2071-0186. Dostupné z: doi:10.15407/ujpe59.03.0246
30. RADECKA, M, K. ZAKRZEWSKA, M. WIERZBICKA, A. GORZKOWSKA a S. KOMORNICKI. *Study of the TiO₂-Cr₂O₃ system for photoelectrolytic decomposition of water*. Solid State Ionics [online]. 2003, **157**(1-4), 379-386 [cit. 2022-06-30]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2738(02)00236-9

31. KIM, D. J., S. H. HAHN, S. H. OH a E. J. KIM. *Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating*. Materials Letters [online]. 2002, **57**(2), 355-360 [cit. 2022-06-29]. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-577X(02)00790-5

32. ZHANG, J., S. ZHANG, W. CAI a Q. ZHONG. *Effect of chromium oxide as active site over TiO₂-PILC for selective catalytic oxidation of NO*. Journal of Environmental Sciences [online]. 2013, **25**(12), 2492-2497 [cit. 2022-06-30]. ISSN 10010742. Dostupné z: doi:10.1016/S1001-0742(12)60335-0