



AKADEMIE VĚD ČESKÉ REPUBLIKY



Akademie věd České republiky

Teze disertace k získání vědeckého titulu "doktor věd"
ve skupině věd chemických

**Syntézy materiálů pro stechiometrickou a fotokatalytickou degradaci
bojových chemických látek a azobarviv**

název disertace

Komise pro obhajoby doktorských disertací v oboru **Anorganická chemie**

Jméno uchazeče: **Mgr.Václav Štengl, Ph.D.**

Pracoviště uchazeče: **Ústav anorganické chemie AVČR v.v.i.**

Místo a datum: Husinec-Řež 15.6. 2013

Résumé	3
Shrnutí	4
1. Úvod	5
2. Syntéza materiálů metodou nadkritického sušení	6
3. Syntéza materiálů metodou homogenní hydrolýzy	8
3. 1. Homogenní hydrolýza močovinou	8
3. 2. Homogenní hydrolýza thioacetamidem	19
3.3. Homogenní hydrolýza chloroacetamidem	21
3.4. Homogenní hydrolýza acetamidem	23
4. Termální hydrolýza peroxokomplexních sloučenin	25
5. Závěr	28
Publikace, které jsou podkladem disertace	29
Seznam použité literatury	34
Ostatní publikace autora:	41

Résumé

The DSc Thesis is presented as a commented assemblage of 52 papers published in international journals between 2003 and 2013. It focuses on the preparation and characterization of new materials for the stoichiometric decomposition of chemical warfare agents (CWA) and for the photocatalytic decomposition of organic environmental pollutants.

1. The first part of the work is centered on the preparation and characterization of nanodispersive Mg and Al oxides for a stoichiometric decomposition of CWA obtained by supercritical drying in an autoclave at 265°C and for the preparation of TiO₂ by supercritical drying from liquid CO₂. The prepared materials are possess very high specific surface areas, generally above 1000 m²g⁻¹.

2. Further papers consider nanodispersive materials for the stoichiometric decomposition of CWA and photocatalytic decomposition of organic substances; the materials are based on Ti, Fe, Al, Zn, and Zr oxides prepared by a homogeneous hydrolysis with urea. Mixed Ti, Zn and Zr oxides are also used for photocatalytic decomposition of chemical warfare simulants, namely, 2-chloro etyl sulfide (CEES) and dimethyl methyl phosphonate (DMMP).

3. The third set of papers describes the preparation and characterization of analogous materials, using alternative methods of homogeneous hydrolysis, namely. the use of acetamide, thioacetamide and chloroacetamide. This is how to prepare composite materials, such as TiO₂/ZnS, TiO₂/CdS, TiO₂/In₂S₃, and TiO₂-MnO₂ for both stoichiometric decomposition of CWA and photocatalytic decomposition of organic substances on irradiation by UV and visible light.

4. The last section is related to the preparation and characterization of materials based on doped TiO₂ by the thermal hydrolysis of Ti peroxo-compounds, the intention being to use them again for photocatalytic decomposition on irradiation by UV and visible light. This is the method for doping TiO₂ with metals, such as tungsten, molybdenum, niobium, tantalum, and tin, or non-metals, such as iodine or boron; additionally TiO₂ can be modified by graphene or graphene oxide (a particular modification of carbon).

The novel materials presented in the Thesis proved to be suitable for stoichiometric or photocatalytic decomposition of CWA and certain types of pollutants. In most cases the decomposition process with high efficiency is in the range 95-100% conversion within 60 minutes. In consideration of accessibility and low cost, we propose that the materials and procedures be used for the disposal of hazardous substances.

Shrnutí

Předkládaná disertační práce je pojednána jako komentovaný soubor 52 vlastních publikací uveřejněných v mezinárodních časopisech v letech 2003 až 2013. Zabývá se tematikou přípravy a charakterizace nových materiálů pro stechiometrický rozklad bojových chemických látek (BChL) a fotokatalytický rozklad environmentálních organických polutantů.

1. První okruh prací se zabývá přípravou a charakterizací nanodispersních oxidů Mg a Al pro stechiometrický rozklad BChL metodou nadkritického sušení v autoklávu při teplotě 265°C a přípravou TiO₂ metodou nadkritického sušení pomocí kapalného CO₂. Takto připravené materiály se vyznačují velmi vysokými měrnými povrchy, většinou nad 1000 m²g⁻¹.

2. Soubor dalších publikací pojednává o nanodispersních materiálech pro stechiometrický rozklad BChL a fotokatalytický rozklad organických látek na bázi oxidů Ti, Fe, Al, Zn a Zr připravené metodou homogenní hydrolýzy močovinou. Směsné oxidy Ti, Zn a Zr byly také použity pro fotokatalytický rozklad simulantů BChL, a sice 2-chloro ethyl sulfidu (CEES) a dimethyl methylfosfonátu (DMMP).

3. Třetí soubor publikací se zabývá přípravou analogických materiálů alternativními metodami homogenní hydrolýzy, a sice za použití acetamidu, thioacetamidu a chloracetamidu a jejich charakterizací. Tímto způsobem lze například připravit kompozitní materiály typu TiO₂/ZnS, TiO₂/CdS, TiO₂/In₂S₃ anebo TiO₂-MnO₂ a to jak pro stechiometrický rozklad BChL, tak i pro fotokatalytický rozklad organických látek v UV i viditelné oblasti světelného spektra.

3. Poslední okruh prací se týká přípravy a charakterizace dopovaných materiálů na základě TiO₂ metodou termální hydrolýzy peroxo-sloučenin Ti opět pro UV i viditelné světlo. Tímto způsobem lze připravit TiO₂ dopovaný kovy jako je wolfram, molybden, niob, tantal, cín a nebo nekovy jako je jód nebo grafen (speciální forma uhlíku).

Nové materiály předkládané v této disertační práci jsou vhodné pro stechiometrický a fotokatalytický rozklad BChL a některých znečišťujících látek. Ve většině případů má proces rozkladu vysokou účinnost konverze 95 až 100% za hodinu. Vzhledem k dostupnosti a nízkým výrobním nákladům navrhujeme uvedené materiály a postupy pro likvidaci nebezpečných látek.

1. Úvod

Jednotlivé materiály pro stechiometrický rozklad BChL a fotokatalytický rozklad organických látek byly připraveny metodou nadkritického sušení a nebo metodou homogenní hydrolyzy za použití močoviny, thioacetamidu nebo chloroacetamidu. Pro přípravu fotokatalytických materiálů byla také použita metoda termální hydrolyzy peroxidových komplexních sloučenin.

Testování účinnosti připravených nanodispersních oxidů jsem prováděl ve spolupráci s Vojenským technickým ústavem ochrany Brno, dále VTÚO Brno, divize VOP-26 Šternberk, s.p., na základě hospodářských smluv a později v rámci řešení společných projektů Ústavu anorganické chemie v.v.i (dále ÚACH) a VTÚO Brno. Jednalo se především o následující projekty:

1. *MPO 1HPK2/56 Nanodispersní oxidy Ti, Fe, Al, Zn a Zr pro destrukci bojových otravných látek (2004-2009),*
2. *MPO FI-IM5/231 Realizace nových nanostruktur z nano-dispersních oxido-bisulfidů Ti, Cd a Zn jako aktivní materiály pro degradaci bojových otravných látek (2008-2010),*
3. *MPO FT-TA5/134 Nové kompozitní materiály pro fotokatalytický rozklad vody slunečním zářením pro produkci vodíku (2008 - 2010),*
4. *GAČR 203/08/0334 Fotokatalytické materiály pro destrukci bojových otravných látek (2008-2011).*

Při testování byly použity standardní bojové chemické látky (**Obr.1**), a to soman (GD, 3,3-dimethyl-2-butyl-methylfosfonofluoridát), yperit (HD, bis(2-chlorethyl)sulfid) a látka VX (O-ethyl-S-2-(diisopropylamino)ethyl-methylfosfonothioát). Stechiometrické rozklady BChL byly prováděny ve VTÚO Brno.

Fotokatalytické rozklady simulantů bojových otravných látek (**Obr.2**), 2-chloroethyl ethyl sulfidu (CEES) a dimethyl methylfosfonátu (DMMP) byly prováděny na kooperujícím pracovišti FOI Umeå, Švédsko (Swedish Defense Research Agency).

V naší laboratoři byly fotokatalytické materiály testovány na rozklad modelových látek, organických barviv jako je Orange II nebo Rhodamin B. Tato měření byla prováděna ve vodné suspenzi v průtokových fotokatalytických reaktorech metodou VIS spektroskopie nebo byl měřen úbytek činidla, kyseliny salicylové, pomocí fluorescenční spektroskopie. Pro měření fotokatalytické aktivity butanu nebo acetonu v plynné fázi byla použita sestava hmotnostního spektrometru JEOL JMS-Q1000GC s plynovým chromatografem Agilent 6890N se šesticestným vzorkovacím ventilem [1S].

Cílem mého studia bylo připravit materiály pro stechiometrickou a fotokatalytickou degradaci bojových chemických látek a environmentálních polutantů. V průběhu práce jsem našel nebo potvrdil řadu obecně platných faktorů, které určují vztahy mezi strukturou a reaktivitou nanostrukturálního materiálu.

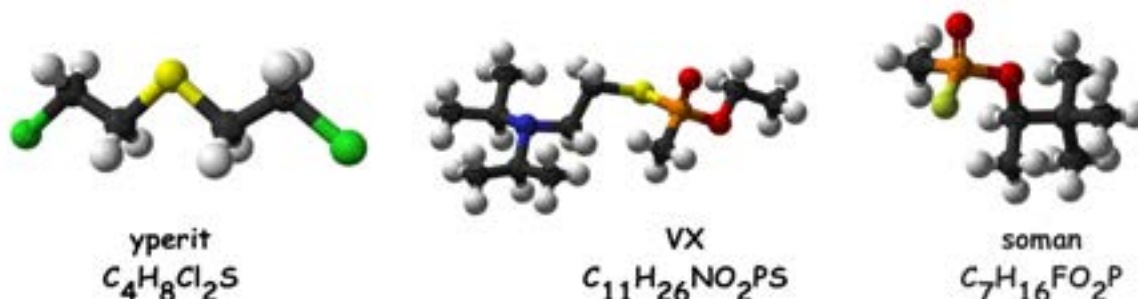
2. Syntéza materiálů metodou nadkritického sušení

Syntéza konvenčních nanokrystalických AP-oxidů (**Aerogel Prepared**) je založena na hydrolýze organokovových sloučenin, nejlépe alkoholátů a následným nadkritickým sušením v autoklávu v přítomnosti vhodného rozpouštědla. Využití hydrolýzy $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ s následným nadkritickým sušením v autoklávu ve směsi s toluenem při teplotě 265°C při syntéze nanodispersního oxidu hořečnatého popsali Klabunde a spol. [2]. Podobně byl připraven také práškový MgO [3] s výsledným měrným povrchem $\sim 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Uvedeným způsobem připravené konvenční aerogely mají nízkou hustotu s mesoporesní až makroporesní texturou.

V naší laboratoři jsme uvedenou metodu modifikovali. Jak hydrolýza $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ stechiometrickým množstvím vody v absolutním alkoholu, tak následná homogenizace vzniklého sol-gelu se solvatačním činidlem (toluen, benzen, methanol) byly prováděny při působení intenzivního kavitačního pole. Kvalita takto připravených aerogelů resp. xerogelů byla dána velkým měrným povrchem (až $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) v závislosti na intenzitě kavitačního pole a na přesném stechiometrickém množství vody potřebné pro hydrolýzu. Jakýkoliv nadbytek vody měl za důsledek hydrotermální růst částic při nadkritickém sušení v autoklávu. Pozitivní vliv rozpouštědla na hodnotu měrného povrchu klesal v pořadí toluen > benzen > xylen > methanol. Dále bylo zjištěno, že lze použít i vyšší alkoholáty, když že se do reakční směsi přidá před vlastní hydrolýzou ekvivalentní množství methanolu [4S]. Skutečnost, že sonogely, v porovnání s aerogely, jsou mikroporesní se sférickým tvarem pórů a s vysoce hladkým povrchem byla publikována i dalšími autory [5].

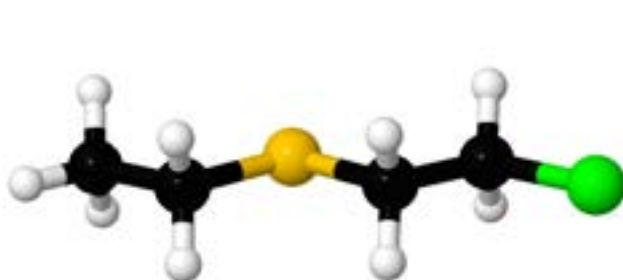
Nanodispersní oxidy (resp. oxido-hydroxidy) hlinité lze připravit nadkritickým sušením sec-butoxidu hlinitého $\text{Al}(\text{OCH}[\text{CH}_3]\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ve směsi s ethylacetoacetátem. Získané preparáty se po nadkritickém sušení vyznačují měrnými povrchy prekursoru do $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [6], [7]. Modifikace tohoto postupu přidávkou metanolu a použitím intenzivního kavitačního pole při hydrolýze a nadkritickým sušením v přítomnosti toluenu, nám umožnila získat prekursor o měrném povrchu až $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [8S]. Tento postup přípravy nebyl do té doby v literatuře popsán.

Obr. 1. Bojové chemické látky

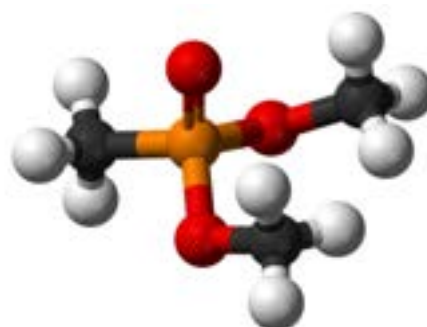


Nanodispersní preparáty AP- Al_2O_3 vykazují vůči yperitu, za jinak srovnatelných experimentálních podmínek, vyšší detoxikační aktivitu než oxidy a oxidohydroxidy hořčíku. Nejvyšší stupeň konverze yperitu na připravených nanodispersních oxidech Al a Mg byl asi 80,3 % pro AP- Al_2O_3 [8S] a 77 % pro AP-MgO [9S]. Analogické preparáty nanodispersních oxidů titanu se metodou nadkritického sušení v autoklávu z alkoxidů titanu (methoxidu, ethoxidu, propoxidu i butoxidu) nepodařilo připravit. Jestliže se neokyselí výchozí alkoxidový roztok, např. kyselinou dusičnou, nedochází k hydrolyze. Po přidání kyseliny dusičné přechází reakce na klasickou sol-gel syntézu, kdy se podařilo připravit vzorek s maximálním měrným povrchem $\sim 320 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, což je hodnota (a tedy i dispersita) vyšší, než jakou dosahuje renomovaný výrobce fy Nanoscale Materials, Inc., USA, který dodává TiO_2 s měrným povrchem cca $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Mesoporézní AP- TiO_2 s vysokým měrným povrchem ($1086 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) se podařilo připravit až pomocí nízkoteplotního nadkritického sušení pomocí kapalného CO_2 [10S]. AP materiály podle mého názoru nemají praktického využití. Jejich příprava je po technické stránce velmi náročná (práce v nevodném prostředí, nadkritické sušení v autoklávu) a také velmi drahá (vysoká cena výchozích alkoxidů, nutnost sušení rozpouštědel, ochranná atmosféra Ar, nízké výtěžky reakcí).

Obr. 2. Simulanty bojových chemických látek



2-chloroethyl ethyl sulfid
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClS}$



dimethyl methylfosfonát
 $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$

3. Syntéza materiálů metodou homogenní hydrolýzy

3. 1. Homogenní hydrolýza močovinou

Konvenční nebo heterogenní proces srážení, ve kterém je srážecí roztok nebo činidlo postupně přidáváno do reakčního média má často za následek nadměrné srážení vzhledem k vysokým lokálním koncentračním účinkům. Důsledkem jsou velmi hutné, gelovité, špatně promývatelné a filtrovatelné sraženiny. Homogenní hydrolýza nebo srážení se podstatně liší od techniky přidavku neutralizačního činidla (např. NH_4OH nebo hydroxidu) do roztoku. Neutralizační činidlo vzniká chemickou reakcí v celém objemu roztoku, jeho koncentrační nárůst je velmi pomalý a rovnoměrný. Nedochází zde ke vzniku koncentračních gradientů jako při klasické neutralizační reakci. Produktem jsou většinou velmi dobře promývatelné a filtrovatelné „sraženiny“ tvořené sférickými aglomeráty, které mají úzkou distribuci velikosti částic, mají dobře definovanou texturu a většinou velký měrný povrch.

Pro přípravu oxidů a oxidohydroxidů kovů lze např. použít homogenní hydrolýzu (srážení) močovinou $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; sulfidy lze připravit pomocí thioacetamidu CH_3CONH_2 , chloridy homogenní hydrolýzou 2-chloroacetamidu $\text{ClCH}_2\text{CONH}_2$, štavelany homogenní hydrolýzou dimethyloxalátu $\text{CH}_3\text{OCOCOOCH}_3$ a fosfáty homogenní hydrolýzou trimethylfosfátu $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ [11].

Místo močoviny je pro přípravu oxidů a hydroxidů také možné použít acetamid CH_3CONH_2 nebo hexamethylentetramin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Rychlost hydrolýzy acetamidem je daleko nižší než u močoviny, což má vliv na nukleaci a růst částic. Takto připravené práškové materiály jsou však hůře filtrovatelné, mají nižší měrný povrch a špatně se promývají. Homogenní hydrolýza močovinou je založena na její teplotní nestabilitě [12].

Močovina se při teplotě 60°C začíná rozkládat na oxid uhličitý CO_2 a amoniak NH_3 podle sumární rovnice:



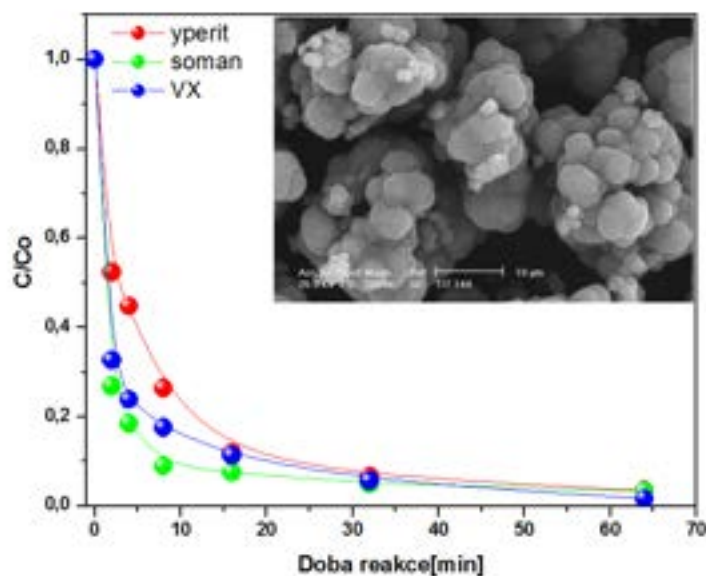
a volné OH^- ionty postupně reagují s kationem kovu za vzniku příslušného hydroxidu nebo oxidu daného kovu:



Postup přípravy nanodispersních oxido-hydroxidů metodou homogenní hydrolýzy rozpracovaný pro přípravu dekontaminantů bojových chemických látek čerpá ze zkušeností získaných na našem pracovišti při přípravě materiálů na základě oxidů Fe, hematitu [13] a ferrihydritu [14],[15]. Zjistili jsme, že při přípravě nanodispersních materiálů metodou homogenní hydrolýzy močovinou je velmi důležitý anion, který má výchozí sloučenina vstupující do reakce. V případě aniontů silné kyseliny jako jsou sírany je konečným produktem reakce většinou čistý oxid nebo oxido-hydroxid (TiO_2 , AlOOH , ferrihydrit), u dusičnanů mohou být konečnými produkty i uhličitany, zásadité uhličitany nebo dusičnany (např. rhodochrosit MnCO_3 , hydrozincit $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ nebo $\text{Co}_5(\text{O}_{9.48}\text{H}_{8.52})\text{NO}_3$) a chloridy poskytují analogicky zásadité chloridy a uhličitany (simokolleit $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, atacamit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ nebo hydromagnesit $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$).

Pro získání základních oxidů jako je anatasová modifikace TiO_2 , grimaldiit $\text{CrO}(\text{OH})$, boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$, goethit $\text{FeO}(\text{OH})$ a také ferrihydrit $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ byla použita metoda homogenní hydrolýzy příslušných síranů kovů pomocí močoviny. Připravené nanodispersní materiály byly charakterizovány pomocí RTG difrakce, rastrovací elektronovou mikroskopií s EDX detektorem a také měrným povrchem (BET) a porositou

Obr. 3. Rozklad yperitu, somanu a látky VX na nanokrystalickém anatasu

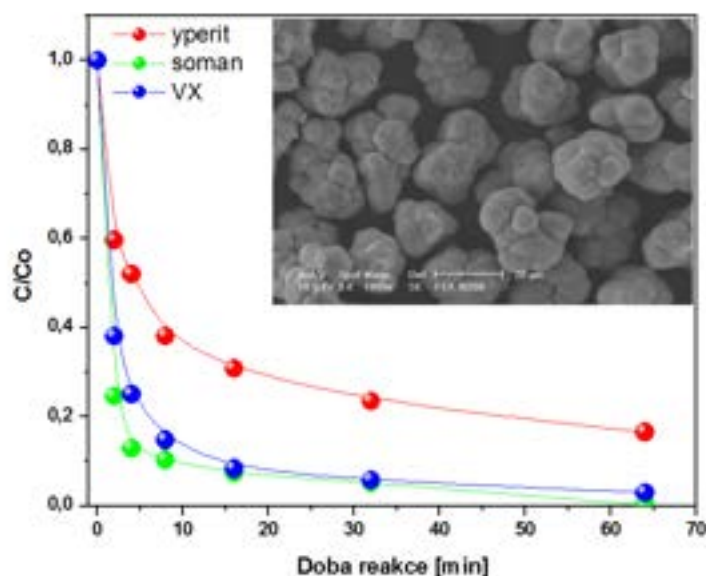


(BJH). Jako potenciálně perspektivní materiály byly na základě hodnot měrného povrchu pro ověřovací testy na degradaci BChL vybrány anatas ($297\text{m}^2\text{g}^{-1}$), goethit ($200\text{m}^2\text{g}^{-1}$) a ferrihydrit ($260\text{m}^2\text{g}^{-1}$) [16S].

Ferrihydrit je klasifikován podle počtu RTG difrakčních linií (2 anebo 6) a rozeznáváme tedy „2-liniový ferrihydrit“ (2LFh) a „6-liniový ferrihydrit“ (6LFh). Referenční literatura udává ferrihydritu 6LFh rozdílné složení, a to $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [17], $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ [18], $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [19] a konečně $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [20]. Ferrihydrit 2LFh bývá také nazýván protoferrihydrit o složení $\text{FeOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [21] nebo $\text{Fe}_4(\text{O}(\text{OH})\text{H}_2\text{O})_{12}$ [22]. 6LFh a anatasová modifikace TiO_2 připravené homogenní hydrolyzou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a TiOSO_4 močovinou byly použity pro stechiometrický rozklad yperitu, somanu a látky VX. Kvalitativní chemickou analýzou (GC-MS) bylo zjištěno, že nervově paralytické látky, soman a látka VX, jsou ve vrstvě titaničitého preparátu rozloženy na tytéž netoxické produkty, které byly publikovány pro nanodispersní MgO [23]. Pro sférické aglomeráty ferrihydritu 6LFh bylo dosaženo za 64 minut 83.5% konverze pro yperit, 99.8% konverze pro soman a 97.1% konverze pro látku VX. Naměřené hodnoty konverze BChL pro anatasové sférické aglomeráty byly obdobné, a sice 96.5% pro yperit, 96.6% pro soman a 98.3% pro látku VX [24S]. Závislost rozkladu c/c_0 pro yperit, soman a látku VX v závislosti na době reakce pro nanodispersní anatas a ferrihydrit je uveden na Obr. 3 a 4.

Na základě zkušeností získaných při přípravě a charakterizaci anatasu a ferrihydritu pro rozklad BChL metodou homogenní hydrolyzy síranů byly připraveny série vzorků směsných nanodispersních oxido-hydroxidů Ti/Fe , Al/Fe , Ti/Al , Ti/Zn , Al/Zn a Fe/Zn [25S]. V každé jednotlivé sérii vzorků byl v poměrně širokém rozmezí měněn poměr obou konstitučních komponent, a to tak, aby bylo možno posoudit jejich individuální příspěvek k pozorované reaktivitě. Struktura připravených směsných nanodispersních oxido-hydroxidů byla určena RTG práškovou difrakcí a difrakcí elektronů na vybraném místě (SAED). Morfologie a mikrostruktura byly stanoveny transmisí a rastrovací elektronovou mikroskopií. Pro každý připravený nanodispersní oxid byla provedena analýza poměrného zastoupení jednotlivých prvků ve výsledném preparátu (EDAX) a určení měrného povrchu a porozity metodou sorpce N_2 při teplotě kapalného dusíku.

Obr. 4. Rozklad yperitu, somanu a látky VX na nanokrystalickém ferrihydritu



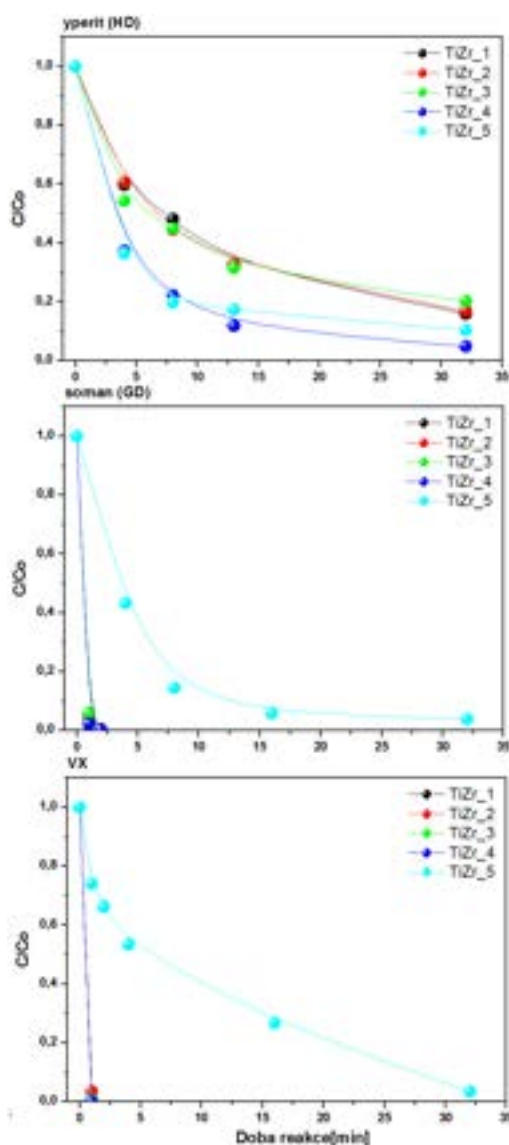
Připravené práškové materiály vykázaly vysokou detoxikační účinnost při rozkladu otravných bojových látek. Ze směsných oxidů bylo nejreaktivnější práškové činidlo připravené homogenní hydrolyzou močovinou směsí roztoků TiOSO_4 a ZnSO_4 obsahujících 10,2 hm.% Zn, které vykazovalo stupeň konverze pro yperit až 98,3% za 64 min. [26S]. Rozklad bojových otravných látek na směsných nanodispersních oxidech Ti, Fe, Zn a Al nebyl do té doby v literatuře popsán.

Pro zvýšení detoxikační aktivity byly připraveny další vzorky nanodispersních oxidů dopované zirkoniem. Byla připravena série vzorků metodou homogenní hydrolyzy močovinou směsí roztoků TiOSO_4 a ZrOSO_4 [27S]. Se zvyšováním množství zirkonia ve vzorku dochází k růstu podílu rentgenograficky amorfni fáze. Při koncentraci 15,2 hm.% Zr byl připravený vzorek již rentgenograficky amorfni. V průběhu hydrolyzy totiž vzniká komplexní anion $[\text{Zr}(\text{OH})_n]^{4-n}$, který zabraňuje tvorbě krystalických částic a podporuje vznik gelů a amorfni fází [28]. Dopování Zr^{4+} zvyšuje měrný povrch, velikost krystalitů a urychluje hydroxylaci povrchu. Dobré výsledky byly dosaženy při stechiometrickém rozkladu látky VX a somanu u preparátu s obsahem Zr 13,2 hm.%, kdy za půl hodiny dochází k více než 95% rozkladu yperitu. Celkový rozklad na netoxické produkty byl zjištěn již v průběhu jedné minuty u somanu a látky VX. Grafické závislosti degradace yperitu, somanu a látky VX na zirkoniem dopovaném TiO_2 jsou uvedeny na Obr.5.

Preparáty směsných oxidů Ti - Zr podle výsledků testování vykazují výbornou detoxikační účinnost a dávají předpoklad k tomu, aby se mohly stát základem neagresivního činidla nového typu vhodného pro dekontaminaci BChL.

Stejným postupem byly připraveny směsné nanodispersní oxidy Al-Zr, Fe-Zr a Zn-Zr [29S]. Směsné oxidy Al-Zr byly tvořeny aglomeráty jemných částic, které se podobaly chomáčkům vaty. Podle RTG difrakce je dominantní fází boehmit AlOOH . Specifický měrný povrch byl 60-90 m^2g^{-1} a vzorky byly mesoporézní. Vzorky Zn-Zr podle SEM snímků tvořily aglomeráty destičkovitých částic. Specifický měrný povrch byl velmi

Obr. 5. Degradace yperitu, somanu a látky VX na nanodispersních oxidech Ti-Zr

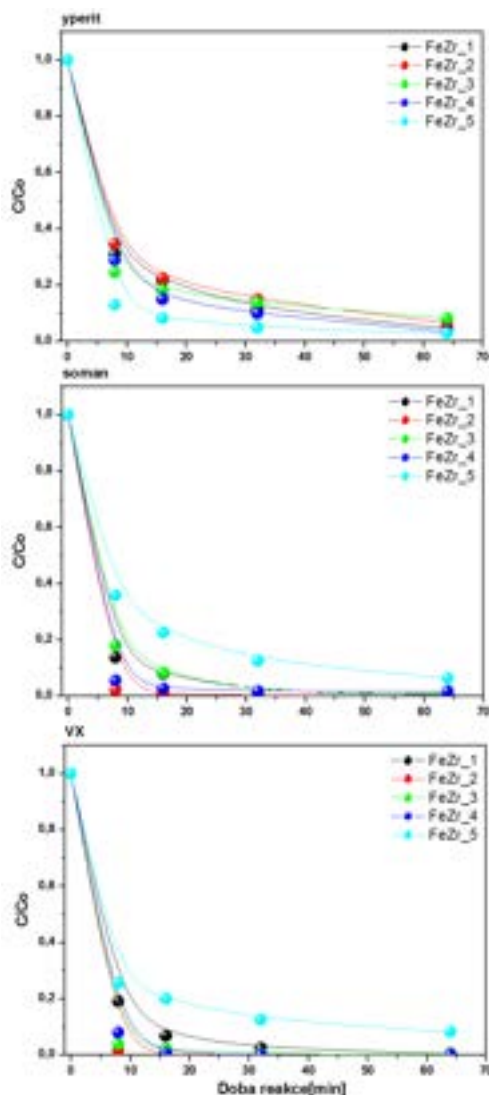


nízký, pohyboval se okolo 20-30 m²g⁻¹. Podle RTG analýzy obsahovaly připravené vzorky hydroxid zinečnatý Zn(OH)₂ s příměsími basického oxidu zinečnatého Zn₄O₃SO₄•7H₂O a zásaditého síranu zinečnatého 6Zn(OH)₂•ZnSO₄•4H₂O. Vzorky směsných oxidů Fe-Zr tvořily aglomeráty sférických částic s měrným povrchem v rozmezí 120-160 m²g⁻¹. Podle RTG byl dominantní fází goethit FeOOH oproti ferrihydritu Fe₅O₇OH•4H₂O, který vzniká bez přítomnosti ZrOSO₄.

Vzorky směsných oxidů řady Zn-Zr dosahovaly během 64 minut stupně konverze ~ 50% pro yperit, vyšší účinnost (~ 70%) vykazovaly pro soman a látku VX. Naopak, vzorky řady Al-Zr dosahovaly vyššího stupně konverze (~ 81%) pro yperit a ~ 75-8% pro soman a pro látku VX u vzorku s obsahem 17,2 hm.% Zr. Ještě zajímavější jsou výsledky rozkladů BChL u vzorků řady směsných oxidů Fe-Zr. Jako nejúčinnější se ukázal vzorek s obsahem 8.3 hm.% Zr, který zcela splňuje požadavky na rychlost odbourání pro látku VX a soman a svou destrukční kapacitou je schopen zajistit do 30 min. odmoření 99% těchto látek; u yperitu je po hodině stupeň konverze pouze 93.5%. Grafické závislosti degradace yperitu, somanu a látky VX na sérii

vzorků

Obr. 6. Degradace yperitu, somanu a látky VX na nanodispersních oxidech Fe-Zr



směsných oxidů Fe-Zr jsou uvedeny na **Obr.6**.

Vzhledem k dobrým výsledkům stechiometrických rozkladů BChL na nanodispersních oxidech Ti-Zr [27S] a Fe-Zr [29S] byly dále připraveny směsné nanodispersní oxidy Ti-Fe-Zr homogenní hydrolyzou směsí roztoků $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_3$, TiOSO_4 a ZrOSO_4 . Celkem bylo připraveno 7 sérií vzorků, ve kterých byla rozdílná koncentrace železa a titanu v závislosti na rostoucí koncentraci zirkonia.

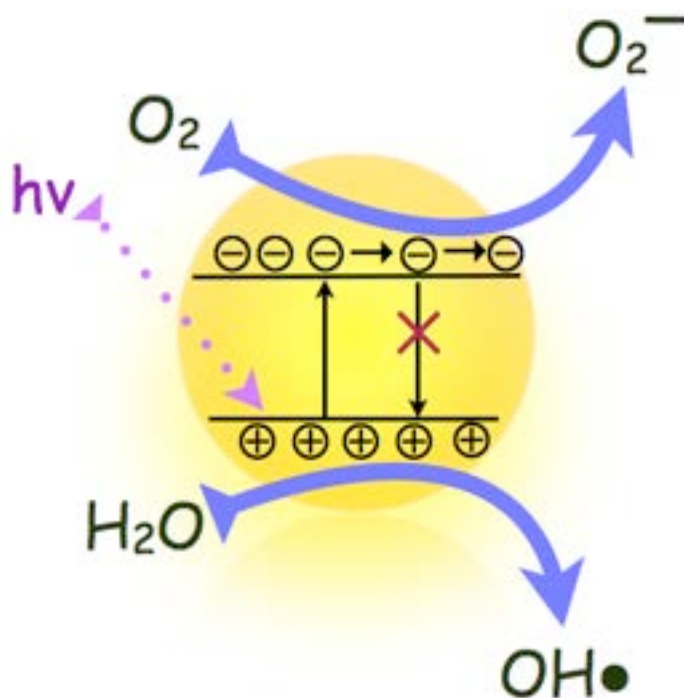
Podle obsahu Ti, Fe a Zr lze připravené vzorky na základě RTG difrakce rozdělit na vzorky s dominantní anatasovou fází, na vzorky s vyšším obsahem goethitu a sérii vzorků s nízkými intenzitami difrakčních linií na hranici pro RTG amorfnní materiály. Vzorky s obsahem anatasové fáze mají spíše mikroporesní texturu, naopak vzorky s obsahem goethitu mají mesoporesní charakter.

Specifický měrný povrch těchto vzorků je velmi vysoký, pohybuje se nad $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Největší specifický měrný povrch ($832.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) má vzorek o složení 29,8 hm.% Ti, 24,8 hm.% Fe a 1,1 hm.% Zr. Nejvyšší

stupeň konverze yperitu vykazovaly vzorky série obsahující 25,6 hm.% Ti, 29,6 hm.% Fe, 3,9 hm.% Zr a 8,1 hm.% Ti, 39,5 hm.% Fe a 4,6 hm.% Zr, které mají nízké a široké difrakční linie a velikost krystalitů je menší než 5 nm. Byla také nalezena zajímavá skutečnost, že u vzorků s velmi vysokým specifickým měrným povrchem (nad 800 m²g⁻¹) bylo dosaženo pouze ~95 % účinnosti na rozklad yperitu. To znamená, že specifický měrný povrch zřejmě není hlavním určujícím parametrem pro stechiometrické dekontaminační reakce [30S]. Reakce síranu železitého s močovinou [31S] a analogická reakce síranu titanylu s močovinou [32] jsou jediné reakce, kdy lze vhodnými reakčními podmínkami, jako jsou koncentrace výchozích látek, teplota reakce, doba reakce, náběh teploty a konečné pH reakce, připravit buď velmi dobré materiály vhodné pro stechiometrický rozklad BChL, ale nevhodné pro fotokatalýzu nebo naopak [33S]. Výjimku z tohoto pravidla tvoří zirkoniem [27S] a germaniem dopovaný anatas, připravený homogenní hydrolyzou TiOSO₄ a GeCl₄ [34S], [35S]. Přehled vybraných vzorků stechiometrického rozkladu yperitu je uveden v následující Tabulce 1.

Tabulka 1. Porovnání účinnosti připravených materiálů na stechiometrický rozklad yperitu					
Vzorky	Příprava	Stupeň konverze za 64 min [%]	k [s⁻¹]	k₁ [s⁻¹]	k₂ [s⁻¹]
MgO	aerogel	68,0	5·10 ⁻⁴		-
TiO ₂ -Anatas	močovina	96,5	3.1·10 ⁻³	-	-
Zn ²⁺ - TiO ₂	močovina	98,7	3.3·10 ⁻³	-	-
Zr ⁴⁺ - TiO ₂ *	močovina	96,0	-	1.4·10 ⁻¹	2-6·10 ⁻³
In ³⁺ - TiO ₂	močovina	98,5	-	2.2·10 ⁻²	7.1·10 ⁻⁴
Ge ⁴⁺ - TiO ₂	močovina	97,7	-	1.9·10 ⁻¹	1.2·10 ⁻³
ferrihydrit	močovina	83,5	2.5·10 ⁻³	-	-
oxidy Fe-Zr	močovina	95,0	5.1·10 ⁻³	-	-
oxidy Ti-Fe-Zr	močovina	99,5	-	4.5·10 ⁻²	9.9·10 ⁻⁴
α-MnO ₂	chloroacetamid	95,1	-	1.4·10 ⁻²	3.5·10 ⁻³
δ-MnO ₂	chloroacetamid	95,8	2.3·10 ⁻³	-	-
TiO ₂ -MnO ₂	chloroacetamid	95,2	-	4.7·10 ⁻²	2.1·10 ⁻³
Mn - jarosite	chloroacetamid	95,5	-	2.6·10 ⁻²	3.9·10 ⁻⁴
Fe-MnO ₂	chloroacetamid	97,8	-	1.4·10 ⁻⁰	1.5·10 ⁻³
TiO ₂ -GeS ₂	thioacetamid	96,4	-	3.7·10 ⁻¹	6.7·10 ⁻⁴
TiO ₂ -ZnS-CdS	thioacetamid	98,0	-	3.8·10 ⁻²	7.7·10 ⁻⁴
TiO ₂ -CdS	thioacetamid	95,9	-	1.4·10 ⁻²	3.6·10 ⁻⁴
TiO ₂ -In ₂ S ₃	thioacetamid	96,7	-	3.5·10 ⁻²	1.1·10 ⁻³
α-MnO ₂ , δ-MnO ₂ , Mn - jarosit: Mn substituovaný ammoniumjarosit, * doba konverze 32 min					

Obr. 7. Schema fotokatalýzy

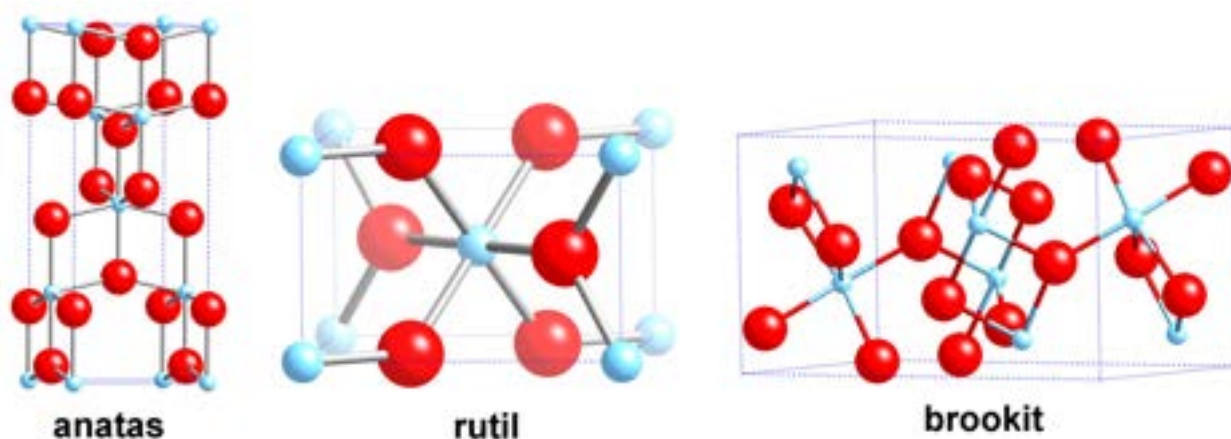


Pohlcením světelného kvanta $h\nu$ se na povrchu fotokatalyzátoru vytvoří dvojice nábojů h^+ a e^- , kladné díry h^+ reagují s vodou za vzniku $OH^\bullet$ radikálu a e^- s kyslíkem za vzniku superoxidového radikálu $O_2^{\bullet-}$. Oba radikály se účastní štěpení organické molekuly.

Způsob přípravy také ovlivňuje texturní vlastnosti TiO_2 a určuje tak jeho použití buď jako fotokatalyzátoru (Obr. 7) s měrným povrchem $\sim 250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a nebo jako činidla pro stechiometrický rozklad BChL s měrným povrchem $\sim 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a více. V prvním případě se hydrolyzuje 30g $TiOSO_4$ a 100 g močoviny při teplotě 100°C , ve druhém případě se hydrolyzuje 90 g $TiOSO_4$ a 600 g močoviny při teplotě 95°C . Vhodnou volbou reakčních podmínek je tedy možné připravit dva rozdílné práškové materiály – první z nich má vysoký měrný povrch s mesoporesní texturou, velmi špatnou krystalinitu a blíží se až k RTG amorfním fázím. Jednotlivé částice tvoří aglomeráty a shluky, připomínající hrozen vína. Takto připravené práškové materiály jsou vhodné pro stechiometrický rozklad BChL. Opakem je druhý typ materiálu, složený z oddělených částic s vynikající krystalinitou a mesoporesní texturou na hranici s mikroporositou ($\sim 3 \text{ nm}$). Tyto materiály jsou vhodné pro fotokatalytický rozklad organických polutantů. Fotokatalytická aktivita oxidu titaničitého, anatasové modifikace (Obr.8.), je tedy dána především optimální velikostí jeho částic $40 - 80 \text{ nm}$, velikostí specifického měrného povrchu a texturou. Vzorky s mesoporesní texturou vykazují vyšší fotokatalytickou aktivitu než mikroporesní vzorky [1S], [36S]. Oxid titaničitý (nepočítáme-li nestechiometrické oxidy připravované za vysokých teplot a v redukčním prostředí) tvoří dvě nestabilní modifikace, anatas a brookit, které se působením tepla transformují na rutil. Při určitém poměru anatas-rutil [32] a vhodném způsobu přípravy se může projevit synergický efekt rutilu a zvýšit fotokatalytickou aktivitu.

Anatas však vykazuje vždy vyšší fotokatalytickou aktivitu než samotný rutil, protože v průběhu transformace dochází vlivem žhání k velkému nárůstu velikosti krystalitů, které již od velikosti cca 100 – 120 nm mají negativní vliv na jeho fotokatalytickou aktivitu. Výjimkou, kdy rutil (**Obr.8.**) může být fotokatalyticky aktivnější než anatas, jsou rutilové částice, připravené speciálními postupy, nejčastěji hydrotermální syntézou v autoklávu nebo z reakční směsi obsahující chlorid titaničitý TiCl_3 [37S].

Obr. 8. Krystalové modifikace TiO_2



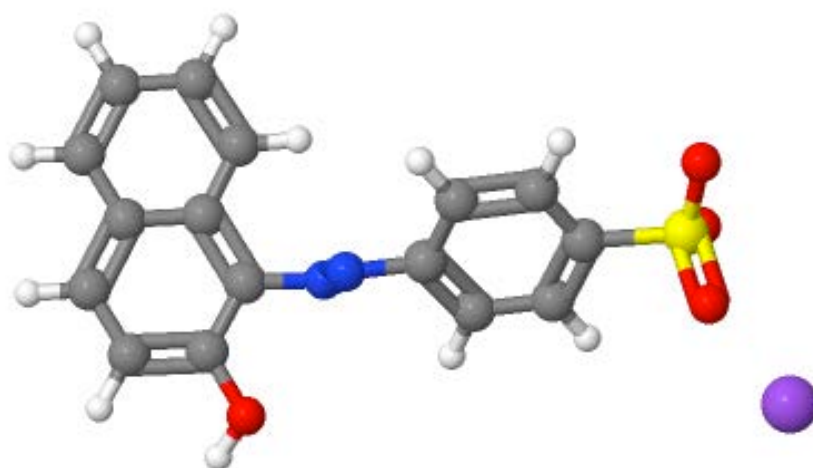
Brookit (**Obr. 8.**) je krystalová modifikace TiO_2 , která se velmi obtížně připravuje a jejíž fotokatalytická aktivita je závislá na způsobu přípravy. Brookit se mi podařilo připravit až pomocí hydrotermální syntézy v autoklávu při teplotě 220°C a s použitím kyseliny glykolové jako růstového stimulantu. Při použití kyseliny citronové je výsledným produktem směs anatasu a brookitu, kyselina mléčná a octová poskytují pouze anatas [38S]. Žháním přechází brookit přímo na rutilovou modifikaci, s teplotou žhání roste i jeho fotokatalytická aktivita, která pak postupně klesá s rostoucím obsahem rutilu. Teplota přechodu anatas-rutil je závislá na způsobu přípravy, resp. na velikosti částic a pohybuje se většinou okolo 800°C [38S]. V současné době je naše pozornost zaměřena především na zvýšení fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého natolik, aby mohl být TiO_2 komerčně využit pro různé aplikace, např. samočisticí nátěrové hmoty nebo čističky vzduchu a vody. Velmi důležitým faktorem pro komerční využití TiO_2 jako fotokatalyzátoru je jeho nízká cena [39S].

Zlepšování vlastností fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 je možné v zásadě dvěma způsoby. Prvním je nalézt vhodný kompromis mezi morfologií, strukturními parametry a texturou fotokatalyzátoru. Tvar částic a hlavně jejich velikost ovlivňují fotokatalytické vlastnosti, optimální velikost pro fotokatalytické aplikace je podle mých zkušeností 40-80 nm. Příliš malé částice (pod 20 nm) [40] nebo naopak velké částice (nad 100 nm) [41] velmi snižují fotokatalytickou aktivitu. Dalším velmi důležitým faktorem je krystalinita částic, protože velký výskyt amorfních domén v jednotlivých částicích má opět negativní vliv na fotokatalytickou aktivitu. Z texturních parametrů ovlivňuje fotokatalytickou aktivitu daleko více porosita vzorku než jeho specifický měrný povrch. Podařilo se také připravit vzorky se specifickým měrným povrchem $\sim 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ s daleko vyšší fotokatalytickou aktivitou než u vzorků se specifickým měrným povrchem $\sim 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Mesoporézní vzorky TiO_2 byly připraveny homogenní hydrolýzou síranu titanylu TiOSO_4 močovinou v přítomnosti aniontových a kationtových surfaktantů (tenzidů), hexadecyltrimethyl amonium bromidu $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (CTAB) a sodné

solí dodecylbenzen sulfonátu $C_{18}H_{29}NaSO_3$ (SDBS). Působením surfaktantů došlo ke změně morfologie a textury, původní sférické aglomeráty se rozpadly a vytvořily otevřenou strukturu, připomínající shluky mořských korálů s maximem velikostí pórů do 10 nm podle koncentrace daného surfaktantu [36S]

Rychlostní konstanta k fotokatalytického rozkladu barviva Orange II (**Obr. 9.**) při vlnové délce 254 nm (germicidní výbojka) u vzorku připraveného homogenní hydrolyzou 100g $TiOSO_4$ s 10 g CTAB (kationtový surfaktant) je $6,6 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ a rychlostní konstanta k analogického vzorku připraveného s aniontovým surfaktantem (SDBS) je $8,2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Z porovnání těchto hodnot s rychlostní konstantou k pro standard Degussa P25, který má hodnotu $3,2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ je zřejmé, že mesoporesní TiO_2 má 2 až 2.5 krát vyšší fotokatalytickou aktivitu [36S], [42S].

**Obr. 9. Orange II - $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
sodná sůl 4-(2-hydroxy-1-naftylazo)benzensulfonové kyseliny**



Další možnost zvýšení fotokatalytické aktivity vychází z předpokladu, že se u 1D struktur jako jsou např. nanotyčinky, nanodráty nebo nanotrubky, vzniklý pár elektron-díra nikdy nepotká a proto nedochází k rekombinaci. Reakcí titanátu sodného o přibližném složení $Na_{0.98}H_{1.02}Ti_4O_9 \cdot 3H_2O \cdot Na_2O \cdot 3TiO_2$ (meziprodukt při výrobě titanové běloby z Prechezy Přerov) s ethylenglykolem při teplotě 198°C lze připravit glykolátový komplex titanátu sodného právě s 1D strukturou. Takto připravený prekursor byl při teplotách v rozsahu 550 – 900 °C převeden na fotoaktivní nanotyčinky $Na_2Ti_6O_{13}$ o průměru 50 nm a délce 2-3 μm [43S]. Modifikací této metody přípravy byly připraveny také nanodrátky TiO_2 s průměrem 10 nm a o délce 2-3 μm [44S]. Nejvyšší aktivitu na rozklad 4-chlorfenolu ($k = 2,2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$) vykazoval vzorek žíhaný na teplotu 750°C obsahující podle RTG difrakce 23,4% anatasu a 76,6% rutilu. Možností jak zvýšit účinnost fotokatalýzy je také rozšíření aktivity fotokatalyzátoru na oblast viditelného světla ($\lambda > 400 nm$). Ideální dopování pro vylepšení fotokatalytické aktivity je začlenění dopantu do krystalové mřížky TiO_2 . Podle charakteru dopantu lze rozeznat dva zásadní druhy dopantů: P-typ a N-typ.

Dopování pomocí P-typu je dosaženo inkorporací kationtu s nižší valencí než má Ti^{4+} , jedná se např. o Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} ; naopak dopanty N-typu jsou kationty s vyšší valencí než 4, např. Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , W^{6+} a

Mo⁶⁺. Dopanty P-typu mohou fungovat jako akceptory postupně zachycovaných elektronů; jakmile jsou dopanty negativně nabity, přitahují díry a tvoří rekombinační centra. Dopanty N-typu mohou fungovat naopak jako donory elektronů, zvyšují koncentraci vodivých elektronů, které opět přitahují díry a tím zvyšují rekombinaci částic, což snižuje fotokatalytickou aktivitu. Z tohoto důvodu s rostoucí koncentrací dopantu fotokatalytická aktivita ve viditelné oblasti nejdříve roste do maxima, a poté postupně s dalším nárůstem dopantu pomalu klesá. Hlavním úkolem dopování je vyvolat červený posun [45], což znamená snížení šířky zakázaného pásu nebo vytvoření dalších vnitřních hladin v zakázaném pásu, které umožní absorpci viditelného světla.

Kompozitní materiály na bázi TiO₂ pro aplikace v UV i viditelné oblasti byly připraveny metodou homogenní hydrolyzy močovinou na zárodcích práškového selenu a teluru s následným žiháním v kyslíkové atmosféře při teplotě 200 a 400°C. Při žihání došlo k inkorporaci Se⁴⁺ (Te⁴⁺) do krystalové mřížky TiO₂ a tím ke snížení energie zakázaného pásu E_{bg} [46S]. Dopování Se⁴⁺(Te⁴⁺) vyvolalo výše zmiňovaný červený posun.

Další možností je dopování pomocí nekovů, jako jsou F, N, P, B, S, Se, Te nebo C. Červený posun adsorpční hrany TiO₂ k vyšším vlnovým délkám ($\lambda > 400$ nm) je zřejmě způsoben vytvářením kyslíkových vakancí a částečně defektní struktury s formováním barevných center. Obdobné nestechiometrické oxidy titanu s kyslíkovými vakancemi lze připravit pomocí plazmového nanášení [47],[48] anebo, lépe, žiháním TiO₂ v proudu H₂ nebo ve formovacím plynu (směs N₂ + H₂) při teplotě okolo 950°C [49].

V nevodném prostředí lze připravit dopovaný oxid titaničitý reakcí např. tetraisopropyl orthotitanátu Ti[OCH(CH₃)₂]₄ nebo tetraethyl orthotitanátu Ti(OC₂H₅)₄. Pro přípravu stačí vybraný alkoxid zředit ethanolem, přidat dopant ve formě vhodné rozpustné sloučeniny např. kyselinu boritou pro dopování borem. Pro dopování dusíkem lze použít močovinu a pro současné dopování dusíkem a sírou thiomčovinu. Pak se reakční směs hydrolyzuje stechiometrickým množstvím vody v ethanolu a produkt se žihá minimálně na teplotu 600°C, aby se odstranily organické reakční zplodiny. Při dopování kovy lze také použít alkoxid kovového dopantu nebo se použije vhodná sůl daného kovu, která je rozpustná v alkoxidu, nejčastěji octan [50], [51].

Podle mého názoru, jsou výše uvedené solgelové postupy pro průmyslové aplikace zcela nevhodné. Jednak z důvodu vysokých cen alkoxidů, dále z nutnosti práce v ochranné atmosféře a také práce s absolutními rozpouštědly, což vše velmi prodražuje konečný produkt.

Reakce ve vodném prostředí lze snadněji převést do průmyslového měřítka, neboť vzhledem k použití vody je cena konečných produktů daleko nižší. Na rozdíl od jednoduchých syntéz používajících jako výchozí sloučeniny alkoxidy reagující za jakýkoliv podmínek, při syntézách ve vodném prostředí je nutno optimalizovat podmínky reakce. To znamená, že postup přípravy je třeba několikrát opakovat a měnit podmínky jako jsou teplota reakce, koncentrace reakčních složek, pH roztoku nebo doba reakce. Tak je možno získat širokou paletu vzorků, u kterých lze stanovit a porovnat jejich vlastnosti. Základní informace poskytne RTG difrakce, stanovení porozity a specifického měrného povrchu, stanovení fotokatalytické nebo stechiometrické aktivity, případně mikroskopická vyšetření. Po provedené optimalizaci podmínek syntézy lze získat materiál s definovanými vlastnostmi.

Základní postupy přípravy fotokatalytických materiálů na bázi TiO₂ jsou, stejně jako u materiálů pro stechiometrický rozklad BChL, založeny na homogenní hydrolyze močovinou. Dopující kovy se přidávají ve formě rozpustných solí, nejlépe síranů a srážejí se společně ve formě oxido-hydroxidů nebo oxidů s TiO₂.

Homogenní hydrolýzou TiOSO_4 močovinou jsem připravil kompozitní materiál na bázi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Fotokatalyticky aktivní kompozit je tvořen magnetitem, na jehož povrchu je vysrážena vrstva fotokatalyticky aktivního TiO_2 . Takto připravený kompozit umožňuje snadné oddělení tohoto materiálu z daného prostředí (např. čistička vody) magnetickým polem [52S].

Homogenní hydrolýzou pomocí močoviny byly také připraveny směsné oxidy $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ pro fotokatalytický rozklad simulantů BChL, a sice dimethyl methylfosfonátu (DMMP) a 2-chloroethyl ethyl sulfidu (CEES) [55S]. Dále byl připraven a charakterizován rutheniem dopovaný TiO_2 v anatasové modifikaci [54S] a byl použit pro fotokatalytický rozklad acetonu v plynné fázi [55S]. Pro fotokatalytické aplikace ve viditelné oblasti světelného spektra byla připravena anatasová modifikace TiO_2 dopovaná kovy vzácných zemin La, Ce, Pr, Nd, Dy, Sm, Gd a Eu [56S]. Anatas dopovaný neodymem [57S] našel využití jako aktivní složka v samočisticí nátěrové hmotě vyráběné pro interiérové aplikace v licenci firmou Rokospol, a.s. s obchodním názvem Detoxycolor (Obr.10., www.Detoxycolor.cz).

Obr. 10. Fotokatalytická nátěrová hmota



Jestliže je homogenní hydrolýza prováděna za určitých podmínek v přítomnosti vhodného substrátu (slída, kaolin, celulóza) dochází právě na jeho povrchu ke tvorbě hydrolyzovaného oxidu [58S],[59S],[60S]. Modifikací tohoto postupu byl připraven anatas dopovaný borem, kdy amorfni bor byl použit jako substrát při reakci. Výsledný materiál, nažloutlý B- TiO_2 , který je fotoaktivní ve viditelné oblasti, byl připraven následným žíháním při 600°C [61S]. Stejným postupem byly připraveny zcela nové a dosud nepublikované fotokatalytické materiály pro viditelnou oblast, dopované dalšími nekovy a sice selenem a telurem [46S].

Metody homogenní hydrolýzy lze použít také při složitějších reakcích. Kompozit apatitu s fotokatalyticky aktivním oxidem titaničitým lze připravit reakcí směsi rozpustné vápenné soli a hydrogenfosforečnanu amonného v molárním poměru 5:3 v přítomnosti TiOSO_4 s močovinou při teplotě 80 až 100°C [62S].

Při použití vhodných neionogenních povrchově aktivních látek snižujících povrchové napětí (surfaktantů) jako je polyethylenglykol (PEG) nebo poly(hydroxyethylmetakrylát) je možné připravit opaleskující roztoky

opticky transparentních částic. TiCl_3 je nestálá sloučenina a spontánně se vlivem hydrolyzy rozkládá na TiO_2 a HCl . Při provedení hydrolyzy TiCl_3 v prostředí PEG při teplotě 70°C dochází ke vzniku transparentních částic. Při použití nízkomolekulových PEG (do 1000) je produktem reakce anatasová modifikace TiO_2 . PEGy s vysokou molekulovou hmotností (1000 – 40000) poskytují při reakci transparentní částice brookitu [63S], [64S].

Spontánní hydrolyzou TiCl_3 v přítomnosti hydroxyethyl metakrylátu byly připraveny transparentní nanočástice anatasu a po deponování vzácných kovů (Pt, Pd a Au) byly vytvořeny transparentní vrstvy na křemenném substrátu a zjištěna fotokatalytická aktivita v UV a viditelné oblasti na rozklad acetonu a butanu v plynné fázi [65S],[66S].

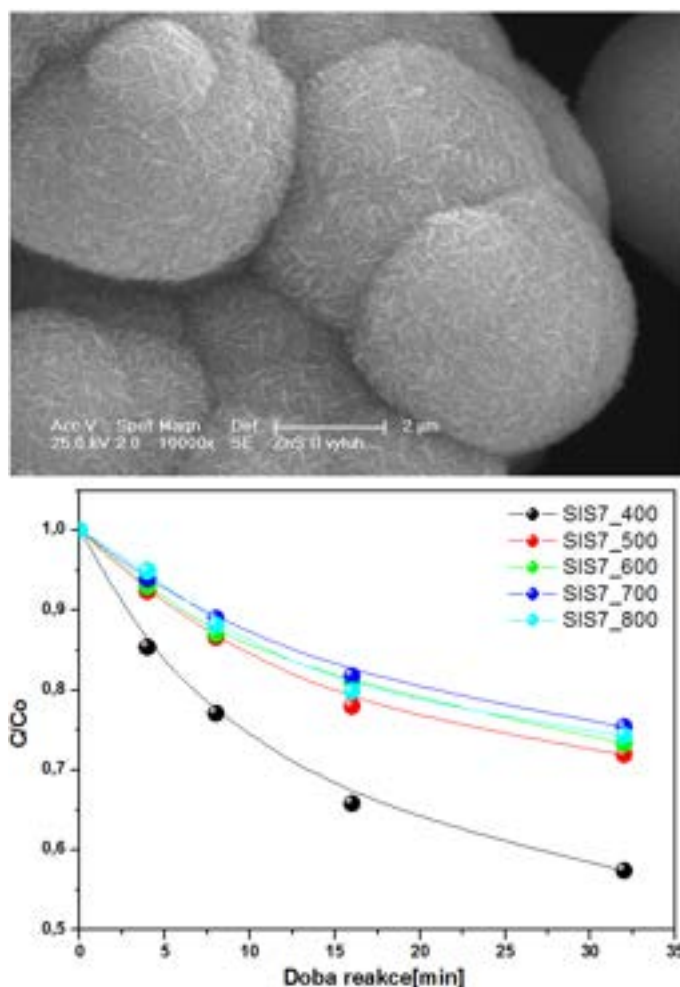
3. 2. Homogenní hydrolyza thioacetamidem

Při použití thioacetamidu, CH_3CSNH_2 , místo močoviny, lze pomocí homogenní hydrolyzy připravovat materiály na bázi sulfidů. Thioacetamid se v kyselém prostředí a při teplotě nad 60°C rozkládá na acetamid a sulfan, který opět vzniká velmi pomalu v celém objemu reakčního roztoku a pomalu sráží sulfidy z roztoku: [67],[68]



Metodou homogenní hydrolyzy thioacetamidem je možné připravovat pouze ty kovové sulfidy, které se srážejí pomocí H_2S přímo z okyseleného roztoku (Zn a Cd). Kovy, které lze srážet v alkalickém prostředí pomocí žlutého sulfidu amonného (Ni, Cu a Mn), lze srážet směsí thioacetamidu a močoviny v poměru 1 : 2; při poměru 1 : 1 se získá směs sulfidu a karbonátu. Produkty homogenní hydrolyzy thioacetamidem jsou nanodispersní sférické částice s dobře vyvinutou texturou, ale vlastnostmi odlišné od produktů připravených pomocí homogenní hydrolyzy močovinou. Tímto způsobem lze připravovat materiály, které při hydrolyze močovinou neposkytují hydroxidy nebo oxido-hydroxidy. Typickým příkladem je zinek, který hydrolyzou síranu močovinou vede ke směsi bazického síranu $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_6$ a uhličitanu $\text{Zn}_{12}(\text{CO}_3)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_{16}$, dusičnan reaguje za vzniku bazického uhličitanu destičkovitého hydrozincitu $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ a chlorid tvoří sférické aglomeráty složené z destiček simonkolleitu $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Homogenní hydrolyza síranu, chloridu i dusičnanu zinečnatého poskytuje sférické aglomeráty ZnS , které je možno žíháním v kyslíkové atmosféře při teplotě 600°C převést na oxid. Takto připravený ZnS resp. ZnO byl použit na stechiometrický rozklad BChL a na fotokatalytický rozklad modelové sloučeniny Orange II [69S]. Na Obr.11 jsou zobrazeny klustry ZnS pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a degradační aktivita žíhaných vzorků ZnS při stechiometrickém rozkladu yperitu.

Obr. 11. Gglomeráty ZnS a degradace yperitu na ZnS a ZnO (SIS7_400 = ZnS; SIS7_400 až SIS7_800 = ZnO)



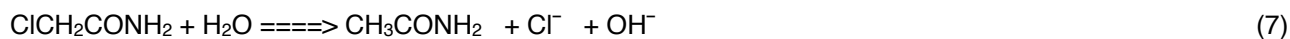
Homogenní hydrolýza směsi síranu zinečnatého a titanylsulfátu thioacetamidem byla použita při přípravě směsných sférických aglomerátů o složení $\text{TiO}_2 - \text{ZnS}$ [70S],[71S] a $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ [72S], které byly připraveny žíháním $\text{TiO}_2 - \text{ZnS}$ v kyslíkové atmosféře při teplotě 600°C . U vzorků $\text{TiO}_2 - \text{ZnS}$ vlivem ZnS došlo ke snížení šířky zakázaného pásu (band gap), posunu energie nutné k jeho překonání k nižším hodnotám (až na $E_{\text{bg}} = 2.5 \text{ eV}$) a tím k nárůstu fotokatalytické aktivity v oblasti viditelného světla nad vlnovou délkou $\lambda > 400 \text{ nm}$. U žíhaných vzorků $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ se projevil vliv ZnO zvýšením fotokatalytické aktivity v UV oblasti ($\lambda = 254 - 365 \text{ nm}$) na dvojnásobek hodnoty srovnávacího vzorku Degussa P25. Vzorky TiO_2 a TiO_2 dopovaného ionty Zn^{2+} byly připraveny homogenní hydrolýzou močovinou (označené Ti_TU a TiZn_TU), další vzorky byly připraveny homogenní hydrolýzou pouze thioacetamidem (označené Ti_TAA a TiZn_TAA) a nakonec vzorek Ti_TAAU byl připraven hydrolýzou močovinou a thioacetamidem současně.

Metodou Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) byl na těchto vzorcích měřen fotokatalytický rozklad modelové sloučeniny 2-chloroethy ethyl sulfidu (CEES) [73S]. Tato modelová sloučenina se používá jako simulant bojových chemických látek, konkrétně yperitu (bis(2-chlorethyl)sulfidu). Stejná série vzorků byla použita na fotokatalytický rozklad somanu UV světlem [74S]. Dále jsem metodou homogenní hydrolýzy připravil indiem dopované kompozity pro fotokatalytickou i stechiometrickou degradaci

BChL. Nanokompozitní materiál $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$, byl připraven homogenní hydrolyzou směsi roztoků TiOSO_4 a $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ thioacetamidem a In^{3+} dopovaný TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$) homogenní hydrolyzou močovinou [75S]. V tomto případě, kdy se jedná o nanokompozitní materiál jako je $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$, In_2S_3 funguje jako sensitizátor, zatímco TiO_2 funguje jako substrát heterogenního systému (Heterojunction system) [76]. Protože potenciál vodivostního pásu In_2S_3 má vyšší negativní potenciál než TiO_2 , mohou elektrony uvolněné světlem migrovat na povrch TiO_2 a díry s pozitivním nábojem na povrch In_2S_3 . Tímto způsobem jsou páry elektron – díra efektivně separovány a počet rekombinací je redukován na minimum, což v konečném důsledku zvyšuje fotokatalytickou účinnost. Homogenní hydrolyzu směsi síranu kademnatého CdSO_4 a titanylsulfátu TiOSO_4 pomocí thioacetamidu byly připraveny kompozitní materiály TiO_2/CdS [77S] a také kompozitní materiál $\text{TiO}_2/\text{ZnS}/\text{CdS}$ s použitím síranu zinečnatého ZnSO_4 pro stechiometrický a fotokatalytický rozklad BChL [77S]. Kompozitní materiál $\text{TiO}_2/\text{ZnS}/\text{CdS}$ byl testován v rámci projektu MPO v letech 2008 - 2010 FT-TA5/134 „Nové kompozitní materiály pro fotokatalytický rozklad vody slunečním zářením pro produkci vodíku“ [78S]

3.3. Homogenní hydrolyza chloroacetamidem

Pro některé aplikace fotokatalyticky aktivního TiO_2 v UV i viditelné oblasti je žádána také deposice stříbra na povrchu fotokatalyzátoru z důvodu jeho protiplísňové a antibakteriální aktivity. V tomto případě je vhodná hydrolyza 2-chloroacetamidu v přítomnosti rozpustných stříbrných solí. 2-chloroacetamid se při teplotě nad 40°C v kyselém roztoku hydrolyzuje podle rovnice (7) na acetamid:



Chloridový anion velmi ochotně zreaguje se stříbrem podle rovnice (8) za vzniku AgCl , který se vysráží na povrchu sférické částice TiO_2 a poté vlivem UV světla přejde na nanočástice Ag^0 :

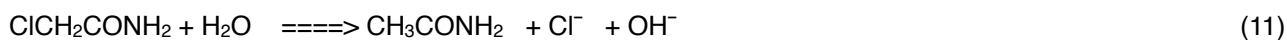


Acetamid vzniklý hydrolyzou z 2-chloroacetamidu (7) je následnou reakcí hydrolyzován na amoniak a kyselinu octovou [79]:



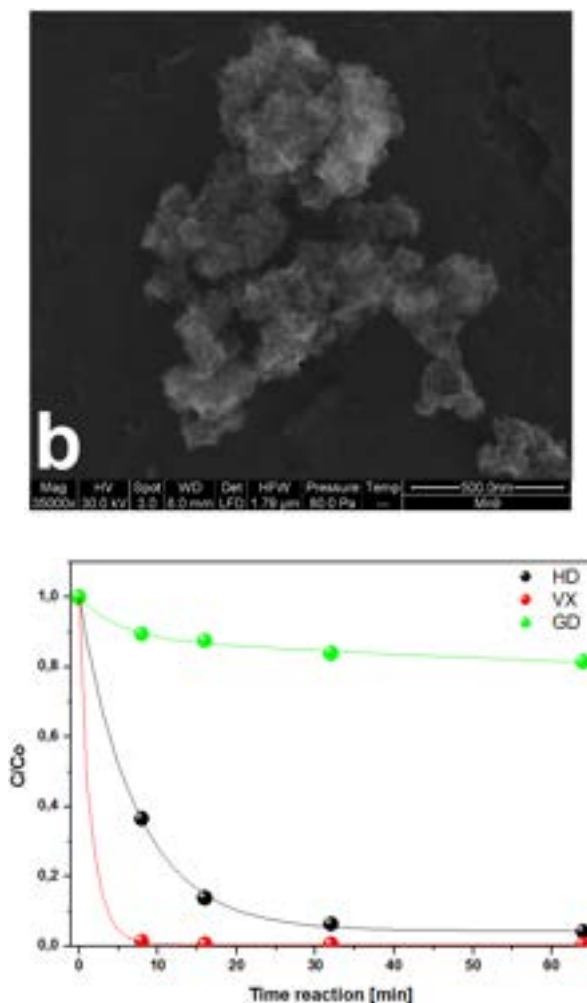
Vyloučené nanočástice stříbra na povrchu fotokatalyzátoru mohou zvyšovat fotokatalytickou aktivitu, ale především působí antibakteriálně. Protože v reakčním roztoku vznikají kyselé produkty (CH_3COOH , NO_3^-) je nutná jejich neutralizace, jinak reakce neproběhne kvantitativně. Proto je výhodné spojit obě reakce a současně provést homogenní hydrolyzu TiOSO_4 a AgNO_3 směsí močoviny a 2-chloroacetamidu, v poměru asi 100 : 1 [80S]. 2-chloroacetamid byl dále s výhodou použit pro přípravu nanodispersního MnO_2 se

strukturou birnesitu pro stechiometrické rozklady BChL homogenní hydrolyzou KMnO_4 . Reakci je možno popsat následujícími rovnicemi:



Na [Obr.12](#) je uveden stechiometrický rozklad yperitu, somanu a látky VX na nanodispersním MnO_2 se strukturou birnesitu [\[81S\]](#). Z grafu je zřejmá vynikající dekontaminační aktivita pro látku VX a yperit. Pomalý rozklad somanu na MnO_2 je zřejmě dán jeho oxidačně-redukčními vlastnostmi. Pokud by preparáty s obsahem MnO_2 měly povrchově aktivní OH-skupiny, které by vykazovaly hydrolytickou aktivitu, měl by se soman rozkládat nejrychleji. Hydrolytickou aktivitu však spíše vykazovaly čistý TiO_2 nebo TiO_2 dopovaný Zr^{4+} [\[27S\]](#), na nichž se soman rozkládal velmi snadno.

Obr.12. SEM vzorku MnO_2 a rozklad yperitu (HD), látky VX a somanu (GD)



Aktivita OH-skupin na povrchu MnO_2 je tedy patrně tak nízká, že se to při reakci se somanem projeví v nízké rychlosti rozkladné reakce. Spíše se projevuje oxidační schopnost MnO_2 , což je zřejmé z jeho vysoké aktivity vůči látce VX a yperitu, ale nízké vůči somanu. Směsné nanodispersní oxidy na bázi TiO_2 - MnO_2 je

také možné připravit homogenní hydrolýzou definované směsi TiOSO_4 a KMnO_4 . Do 2.4 hm.% Mn^{4+} zřejmě nahrazuje Ti^{4+} v mřížce anatasu. S dalším zvyšováním obsahu Mn^{4+} dochází vedle anatasu také ke vzniku MnO_2 . Mesoporézní $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ byl použit pro stechiometrický rozklad yperitu a somanu, nejlepší aktivitu pro rozklad yperitu vykazoval vzorek s obsahem 18.6 hm.% Mn (konverze 95.2 %) a pro rozklad somanu s obsahem 2.1 hm.% Mn (konverze 89.3%) [82S].

Při homogenní hydrolýze KMnO_4 s 2-chloroacetamidem a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ vzniká v reakční směsi do koncentrace 45g KMnO_4 na 100g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ amonium jarosit substituovaný Mn nebo naopak od této koncentrace vzniká MnO_2 substituovaný Fe. Vznik amonium jarositu lze potlačit přidáním močoviny do reakční směsi [83S].

3.4. Homogenní hydrolýza acetamidem

Pro přípravu některých materiálů pomocí homogenní hydrolýzy močovinou může vznikající CO_2 tvořit nežádoucí produkty ve formě uhličitánů, např. při reakci síranu manganatého s močovinou vzniká směs rhodochrositu (MnCO_3 , PDF 14-1472) a hausmannitu (Mn_3O_4 , PDF 24-0734). Vhodnou možností je použít místo močoviny acetamid, který se používá při přípravě hydroxyapatitu ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [79]. Při zvyšující se teplotě dochází také k hydrolýze a k pomalému nárůstu pH roztoku vznikajícím amoniakem:



Hydrolýza acetamidem je pomalejší než hydrolýza močovinou, protože vznikající kyselina octová posunuje rovnováhu reakce a aby reakce proběhla kvantitativně, je třeba do reakce průběžně přidávat acetamid. Homogenní hydrolýzu acetamidem jsem použil při přípravě kompozitu ferrihydritu s MnO_2 , protože močovina reaguje s manganatou solí za vzniku směsi rhodochrositu (MnCO_3 , PDF 14-1472) a hausmannitu (Mn_3O_4 , PDF 24-0734) a chloroacetamid reaguje se síranem železitým za vzniku amonium jarositu. Při použití acetamidu je produktem reakce kompozitní nanodispersní materiál ferrihydrit/ MnO_2 [84S]. Nicméně, vzhledem k tomu, že reakce neprobíhá kvantitativně, nemá tato metoda perspektivní využití. Přehled vybraných vzorků fotokatalytického rozkladu azobarviva Orange II je uveden v následující Tabulce 2.

Tabulka 2. Porovnání fotokatalytických materiálů na mineralizaci barviva Orange II				
Vzorek	Příprava	k 365 nm [s ⁻¹]	k ₁ 400 nm [s ⁻¹]	k ₂ 400 nm [s ⁻¹]
TiO ₂ -Brookit	kys. glykolová	3,6·10 ⁻⁴	-	-
TiO ₂ -Anatas	CTAB	2,6·10 ⁻³	-	-
TiO ₂ -Anatas	SDBS	3,5·10 ⁻³	-	-
TiO ₂ -Anatas	CTAB	2,8·10 ⁻⁴	-	-
TiO ₂ -Anatas	SDBS	1,0·10 ⁻³	-	-
B ^{III+} - TiO ₂	močovina	6,0·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	-
Ln ^{III+} - TiO ₂	močovina	9,1·10 ⁻⁴	9,0·10 ⁻⁵	-
ZnO	thioacetamid	6,3·10 ⁻⁴	-	-
Zr ^{IV+} - TiO ₂	močovina	1,6·10 ⁻³	-	-
Se ^{IV+} - TiO ₂	močovina	6,1·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	-
Te ^{IV+} - TiO ₂	močovina	3,9·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁴	-
In ^{III+} - TiO ₂	močovina	7,1·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴	-
Mo ^{V+/VI} - TiO ₂	H ₂ O ₂	7,6·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴	-
W ^{V+} - TiO ₂	H ₂ O ₂	6,8·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	-
Sn ^{IV+} - TiO ₂	H ₂ O ₂	1,6·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,5·10 ⁻⁴
Sn ^{II+} - TiO ₂	H ₂ O ₂	2,1·10 ⁻³	5,9·10 ⁻⁴	-
I ^{-/IV+} - TiO ₂	H ₂ O ₂	1,4·10 ⁻³	1,4·10 ⁻⁴	-
Ge ^{IV+} - TiO ₂	močovina	3,6·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻³	1,5·10 ⁻⁵
TiO ₂ -In ₂ S ₃	thioacetamid	6,6·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁴	-
TiO ₂ -ZnS-CdS	thioacetamid	5,8·10 ⁻⁴	7,5·10 ⁻⁵	-
TiO ₂ -ZnS	thioacetamid	5,4·10 ⁻⁴	6,4·10 ⁻⁴	-
Ln = La, Ce, Nd, Pr, Eu, Dy				

4. Termální hydrolýza peroxokomplexních sloučenin

Pro přípravu některých materiálů dopovaných niobem, tantalem, molybdenem, wolframem a cínem nejsou výše uvedené metody vhodné. Uvedené kovy tvoří amfoterní oxidy a nelze je srážet bazickými činidly. Následující postup však umožňuje tyto dopované materiály připravit. Jako výchozí sloučeniny byly použity heptamolybdenan amonný $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wolframian sodný $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ a $\text{K}_8\text{HTa}_6\text{O}_{19}$, které se lehce rozpouštějí v peroxidu vodíku za vzniku nažloutlých peroxokomplexů. Za přesně definovaných reakčních podmínek lze reakcí TiOSO_4 a vodného roztoku amoniaku NH_4OH připravit vhodný prekursor o přibližném složení $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, který lze rozpustit v peroxidu vodíku na žlutý až oranžový peroxokomplex titanu o přibližném složení $\text{Ti}(\text{OOH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Obr.13). K tomuto roztoku se přidají peroxosloučeniny dopantů. Získaná reakční směs se zahřívá pod refluxem na teplotu varu, dokud nedojde k odbarvení žluté barvy reakční suspence na nažloutlou až bílou barvu a produkt sedimentuje v reakční baňce. Výhodou této metody je, že konečný produkt není znečištěn reakčními zplodinami, protože titaničité peroxokomplexy se hydrolyzují na TiO_2 a H_2O . Termální hydrolýzou oranžového peroxokomplexu titanu $\text{Ti}(\text{OOH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ lze připravit vřetenovité částice TiO_2 anatasové modifikace [85S].

Obr. 13. Termální hydrolýza peroxokomplexů titanu



$\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



$\text{Ti}(\text{OOH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

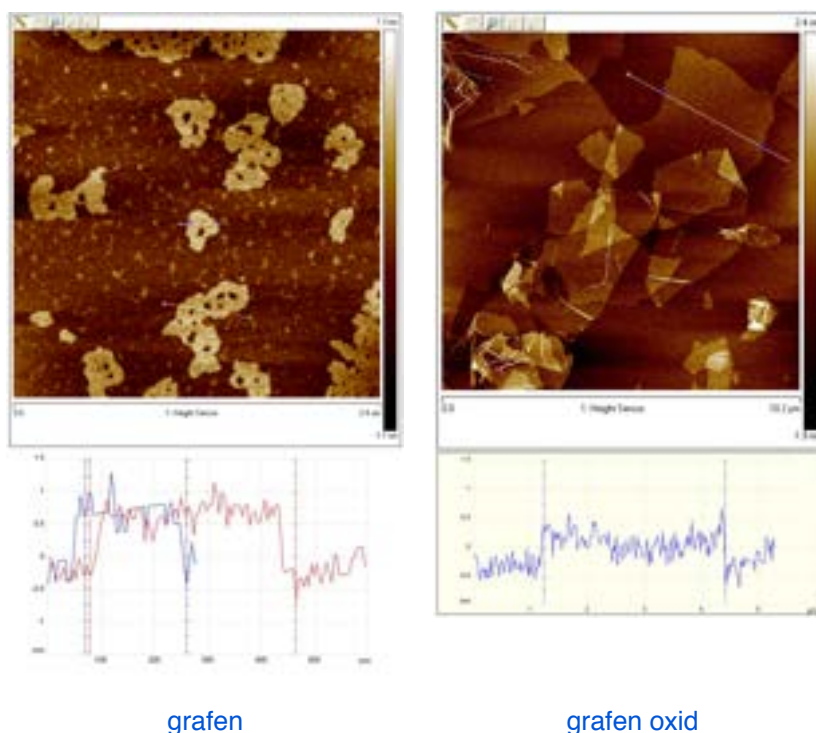


TiO_2

Metodou termální hydrolýzy peroxokomplexů byl dále připraven niobem a tantalem dopovaný anatas TiO_2 pro použití při fotokatalytickém rozkladu UV a viditelným zářením. Produktem termální hydrolýzy peroxokomplexů titanu jsou vřetenové částice, které se s rostoucí koncentrací Nb a Ta mění na obdélníkový až čtvercový tvar [86S]. Stejnou metodou byly také připraveny analogické materiály na bázi TiO_2 dopované $\text{Mo}^{5+/6+}$ [87S] a nebo W^{6+} [88S]. Nové fotokatalyzátory byly připraveny termální hydrolýzou peroxokomplexů titanu s SnCl_4 . Oxid cíničitý má stejnou krystalovou strukturu jako rutil a proto se snadno adsorbuje na povrch TiO_2 , kde zpomaluje růst krystalu a umožňuje tak nové nukleace. SnCl_2 má také funkci mineralizéru při termální hydrolýze peroxokomplexů titanu.

Mineralizéry nebo také aditiva jsou adsorbovány na povrchu krystalu. Pokud je adsorpce selektivní, vedoucí k poklesu růstu některých krystalových ploch, dochází ke změně morfologie krystalitů. Jestliže adsorpce selektivní není, dochází k celkovému zpomalení růstu krystalů a poklesu velikosti částic [89]. Mineralizéry se používají převážně při hydrotermálních syntézách. SnCl_4 , NH_4Cl , NaCl nebo SnO_2 podporují vznik rutilu [90], zatímco přítomnost síranových iontů nebo karboxylových kyselin preferuje vznik anatasu a HNO_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ [91] a nebo kyselina glykolová [38S] zase umožňuje růst brookitu. U vzorků série TiSn připravené termální hydrolyzou peroxokomplexů titanu a SnCl_4 je produktem směs anatasu, rutilu a brookitu. S rostoucí obsahem SnCl_4 dochází k růstu rutilové fáze a ke změně mesoporesní textury z 15 - 20 nm až na rozhraní mezi mesoporézní a mikroporesní texturou (~ 3 nm). Vzorek s označením TiSn10 s obsahem 5 hm.% Sn zatím vykazuje nejvyšší dosud změřenou fotokatalytickou aktivitu pro dopované TiO_2 , a sice $k=1,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pro UV oblast a $k_1=1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($k_2=1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) ve viditelné oblasti spektra [92S]. Metoda termální hydrolyzy peroxokomplexů také umožnila připravit anatas dopovaný jodem. Podle RTG analýzy dochází zřejmě u všech vzorků série Ti-I k inkorporaci jodu do mřížky TiO_2 [93S].

Obr. 14. AFM grafenu a grafen oxidu



Pomocí termální hydrolyzy peroxokomplexů titanu se podařilo připravit kompozitní materiál TiO_2 /grafen [94S] a TiO_2 /grafen oxid [95S]. Grafen [96] (Obr. 14.) byl připraven působením intenzivního kavitačního pole ve vysokotlakém ultrazvukovém reaktoru (tlak 6 barů) z přírodního grafitu ve směsi vody a ethyleneglykolu. Při termální hydrolyze peroxokomplexů titanu vznikají vřetenovité částice TiO_2 a jejich přímá interakce s grafenem zabraňuje zpětné agregaci. Grafen se zřejmě také částečně oxiduje na grafen oxide a redukuje Ti^{4+} na Ti^{3+} . Modré zabarvení těchto vzorků pochází od iontů Ti^{3+} . Grafen má dvě hlavní funkce v nanokompozitu, i) vytváří ionty Ti^{3+} a stabilizuje je v TiO_2 matici ii) vytváří spolu s TiO_2 rozhraní na povrchu kompozitního systému, které je schopné absorbovat viditelné světlo („vis-heterojunction system”).

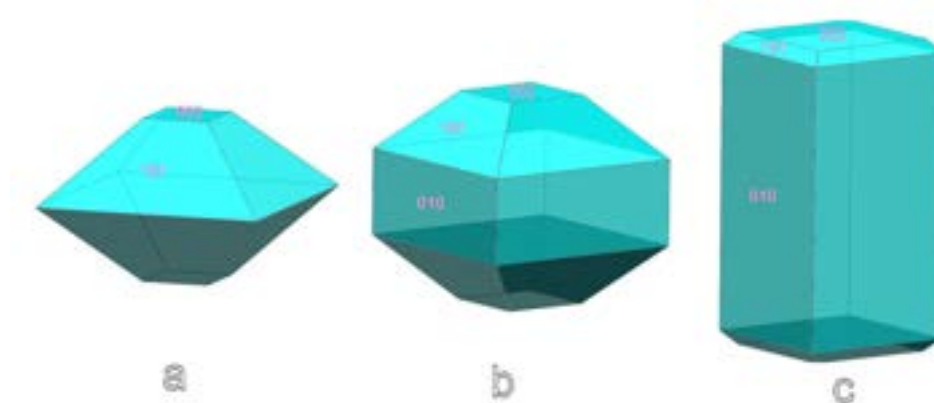
Kompozitní materiál, který je složen z primárního fotokatalyzátoru (TiO_2) se širokým zakázaným pásem a z dalšího polovodiče (CdS nebo In_2S_3) má užší zakázaný pás, schopný excitovat elektrony po dopadu viditelného záření. Přidaný polovodič však musí splňovat jednu základní podmínku: potenciál jeho vodivostního pásu musí být negativnější, než vodivostní pás TiO_2 , a pak mohou migrovat elektrony z vodivostního pásu primárního polovodiče na jeho povrch. Tím dojde k účinné separaci nosičů náboje a nemůže dojít k rekombinaci.

Grafen [97S] zvyšuje citlivost na světlo ve viditelné oblasti, zatímco TiO_2 má funkci substrátu v kompozitním systému. Pod vlivem světla mohou být fotoindukované elektrony na povrchu částice oxidu titaničitého jednoduše přeneseny na povrch grafenu a obdobně fotoindukované díry z grafenu mohou migrovat na povrch TiO_2 . Tímto způsobem, jsou páry elektron-díra v katalyzátoru účinně odděleny a pravděpodobnost rekombinace elektron-díra se snižuje [94S].

Při hydrolýze peroxokomplexů titanu při dopování Nb, Ta, Mo, W, Sn a I dochází ke změně morfologie krystalu anatasu. Mezirovinné vzdálenosti nedopovaného anatasu odečtené pomocí programu ImageJ 1.44 na základě FFT mají hodnotu $d = 0.48 \text{ nm}$ a 0.35 nm a odpovídají jednotlivým krystalickým plochám (002) a (101) anatasu. Tomuto uspořádání ploch odpovídá základní krystal anatasu, jak je znázorněno na Obr.15a. Dopovaný nanokrystal anatasu má ale hodnoty mezirovinných vzdáleností $d = 0.48 \text{ nm}$, 0.36 nm a 0.38 nm a těmto hodnotám lze přiřadit jednotlivé krystalové plochy (002), (101) a (100). To způsobuje, že bazální rovina nanokrystalu anatasu odpovídá rovině (010), která je kolmá ke směru [010], jak lze vidět na Obr.15b. [98], [99]. Takto připravené nanokrystaly anatasu mají větší poměr délky k šířce, což lze ovlivňovat právě množstvím dopantu. S rostoucím množstvím dopantu dochází k nárůstu plochy (010) na úkor ploch (101) a (10-1) a tím dochází k další změně morfologie krystalu anatasu (Obr.15c) [100]. Nárůst plochy (010) se v konečném důsledku projeví také zvýšením fotokatalytické aktivity.

Metodou termální hydrolýzy peroxokomplexů lze jednoduchým postupem připravit fotokatalytické materiály pro UV a viditelnou oblast. Výhodou této metody je její snadná přenositelnost do čtvrtprovozu a provozu. Další její výhodou je, že se peroxokomplexy hydrolyzují na příslušné oxidy a vodu, takže výsledný produkt není znečištěn reakčními zplodinami a tím odpadá technologická operace promývání produktu.

Obrázek 15. Změna morfologie krystalu anatasu v závislosti na dopování



5. Závěr

Využitím metody homogenní hydrolyzy močovinou se podařilo připravit široké spektrum materiálů na bázi hydroxidů, oxido-hydroxidů a oxidů titanu, zirkonia, železa a hliníku pro stechiometrický nebo fotokatalytický rozklad bojových chemických látek a environmentálních polutantů. S ohledem na značný aplikační potenciál těchto materiálů je, ve srovnání s metodou nadkritického sušení nebo metodou sol-gel, nespornou výhodou její jednoduchost a nízké náklady.

Zásadní význam pro aktivitu připravených materiálů má morfologie, velikost částic, textura a porozita materiálu a jeho specifický měrný povrch. Vhodným dopováním těchto materiálů je možno výrazně zvýšit jejich aktivitu. V případě fotokatalyticky aktivních materiálů může dopování rozšířit oblast aktivity do viditelné části světelného spektra, u stechiometricky aktivních materiálů lze dopováním výrazně zvýšit specifický měrný povrch.

Pro kovy typu zinku a kadmia, které s rozkladnými produkty močoviny reagují za vzniku neoxidických sloučenin, jako jsou uhličitany nebo bazické sírany, je vhodné použít modifikované metody homogenní hydrolyzy thioacetamidem. Pro kovy jako je mangan a měď, je výhodné použít směs močoviny a thioacetamidu v poměru 2 : 1. Připravené směsné kompozitní oxidy a oxido-sulfidy prokazují vysoké účinnosti pro stechiometrický i fotokatalytický rozklad BChL a environmentálních polutantů.

Nejvyšší účinnost pro rozklad BChL vykazovaly vzorky anatasu dopovaného zirkoniem, kdy k celkovému rozkladu somanu a látky VX došlo do jedné minuty a yperit dosáhl 99% konverze v průběhu 32 minut. Z připravených fotokatalytických materiálů bylo dosaženo nejlepších výsledků u anatasu dopovaného Zr^{4+} pro UV a u anatasu dopovaného Sn^{4+} pro viditelnou oblast spektra.

Další aplikace metody homogenní hydrolyzy mohou být v oblasti vysoce sofistikovaných materiálů, které výrazně reagují na vnější podněty (světlo, teplo, tlak) a mají jednu nebo více vlastností (tvar, vodivost, barvu, viskozitu), které mohou být výrazně a vratně měněny změnou vnějších podmínek. Jedná se o „smart“ materiály s vlastnostmi jako jsou např. fotochromismus, termochromismus nebo luminiscence. Rozšíření zkušeností získaných při homogenní hydrolyze pomocí močoviny na analogické sloučeniny jako je thiomčovina nebo selenomčovina otevírá možnost přípravy v oblasti velmi perspektivních fotovoltaických materiálů na bázi chalkogenidů přechodných kovů.

Vyvinuté postupy a zkušenosti s přípravou uvedených materiálů lze uplatnit při přípravě výše uvedených materiálů jako kompozitů s použitím levných substrátů, jako je např. slída, kaolin nebo křemelina. Umístění funkční vrstvy (fotokatalytické, sorpční, termochromní, luminiscenční nebo fotovoltaické) na povrch substrátu by zásadně ovlivnilo konečnou cenu těchto finančně poměrně nákladných materiálů. Na výzkum a vývoj těchto sofistikovaných materiálů již byly podány projekty v rámci programů MPO (TIP) a TAČR (Alfa, Centra Kompetence).

Publikace, které jsou podkladem disertace

- [1S] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N. Photocatalytic degradation of acetone and butane on mesoporous titania layers. *New Journal of Chemistry*. 2010;34(9):1999-2005.
- [38S] Stengl V, Grygar TM, Oplustil F, Nemec T. Sulphur mustard degradation on zirconium doped Ti-Fe oxides. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(3):1491-504.
- [41S] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N, Bezdiccka P. Niobium and tantalum doped titania particles. *Journal of Materials Research*. 2010;25(10):2015-24
- [42S] Stengl V, Houskova V, Murafa N, Bakardjieva S. Synthesis of mesoporous titania by homogeneous hydrolysis of titania oxo-sulfate in the presence of cationic and anionic surfactants. *Ceramics-Silikáty*. 2010;54(4):368-78.
- [44S] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Houskova V. Hydrothermal Synthesis of Titania Powders and Their Photocatalytic Properties. *Ceramics-Silikaty*. 2008;52(4):278-90.
- [45S] Stengl V, Grygar TM, Henych J, Kormunda M. Hydrogen peroxide route to Sn-doped titania photocatalysts. *Chemistry Central Journal* 2012;6(113):1-18.
- [46S] Stengl V, Kralova D. Photoactivity of brookite–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;129:794–801.
- [50S] Stengl V, Bakardjieva S, Bludská J. Se and Te-modified titania for photocatalytic applications. *Journal of Materials Science*. 2011;46(10):3523-36.
- [54S] Stengl V, Subrt J, Bakardjieva S, Ústav anorganické chemie AV ČR v.v.i., Fotokatalyticky aktivní kompozit a způsob jeho výroby, CZ293952-B6, 2004.
- [55S] Mattsson A, Lejon C, Stengl V, Bakardjieva S, Oplustil F, Andersson PO, et al. Photodegradation of DMMP and CEES on zirconium doped titania nanoparticles. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2009 Nov;92(3-4):401-10.
- [56S] Houskova V, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Tyrpekl V. Photocatalytic properties of Ru-doped titania prepared by homogeneous hydrolysis. *Central European Journal of Chemistry*. 2009 Jun;7(2):259-66.
- [57S] Houskova V, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Tyrpekl V. Efficient gas phase photodecomposition of acetone by Ru-doped Titania. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2009 Jul;89(3-4):613-9.
- [58S] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2009 Mar;114(1):217-26.
- [59S] Stengl V, Ratajsky P, ROKOSPOL a.s., Ústav anorganické chemie AV ČR v.v.i., Prostředek pro povrchovou úpravu předmětů a stavebních prvků nánosem ochranné vrstvy s fotokatalytickým a samočisticím účinkem a způsob jeho výroby a aplikace, WO2008148363-A2; CZ200700395-A3; WO2008148363-A3; CZ301227-B6, 2007.
- [60S] Stengl V, Subrt J, Bakardjieva S, Kalendova A, Kalenda P. The preparation and characteristics of pigments based on mica coated with metal oxides. *Dyes and Pigments*. 2003;58(3):239-44.
- [61S] Subrt J, Stengl V, Safarik J, Weissner P, Ústav anorganické chemie AV ČR v.v.i., Způsob výroby povrchově barveného slídového pigmentu, CZ 290170 B6, 1996.

- [62S] Stengl V, Subrt J, Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Způsob výroby barevných slídových pigmentů perleťového typu, CZ200002813-A3; CZ293906-B6, 2000.
- [63S] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N. Photocatalytic Activity of Boron-Modified Titania under UV and Visible-Light Illumination. *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2010 Feb;2(2):575-80.
- [64S] Stengl V, Subrt J, Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Způsob výroby apatitu a kompozitu apatitu s fotokatalyticky aktivním oxidem titaničitým, CZ200303371-A3; CZ297702-B6, 2007.
- [65S] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Subrt J, Mest'ankova H, Jirkovsky J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent titanium dioxide particles. *Materials Chemistry and Physics*. 2007 Sep;105(1):38-46.
- [66S] Stengl V, Subrt J, Prusek F, Hyncica P, ČTC AP a. s., Ústav anorganické chemie AV ČR v.v.i., Způsob výroby fotoaktivních transparentních částic TiO₂, CZ200600212-A3; CZ299787-B6, 2006.
- [67S] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N, Havlin V. Optically Transparent Titanium Dioxide Particles Incorporated in Poly(hydroxyethyl methacrylate) Thin Layers. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008 Dec;112(50):19979-85.
- [68S] Havlin V, Kocar A, Ratajsky P, Stengl V, ROKOSPOL a.s., Ústav anorganické chemie AV ČR v.v.i., Způsob výroby transparentních fotokatalyticky aktivních částic oxidu titaničitého, CZ200600270-A3; CZ300800-B6, 2009.
- [69S] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N. Synthesis of Mesoporous Titania by Homogeneous Hydrolysis of Titania Oxosulfate in the Presence of Cationic and Anionic Surfactants. In: K. Hadjiivanov VV, S. Mintova, G. Vayssilov, ed. *Current Issues in Organic Chemistry*. Sofia: Heron Press 2010:149-62.
- [70S] Stengl V, Bakardjieva S, Subrt J, Vecernikova E, Szatmary L, Klementova M, et al. Sodium titanate nanorods: Preparation, microstructure characterization and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2006 Mar;63(1-2):20-30.
- [71S] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Vecernikova E, Subrt J, Balek V. Preparation and characterization of titania based nanowires. *Journal of Nanoparticle Research*. 2007 Jun;9(3):455-70.
- [79S] Stengl V, Bakardjieva S, Marikova M, Bezdicka P, Subrt J. Magnesium oxide nanoparticles prepared by ultrasound enhanced hydrolysis of Mg-alkoxides. *Materials Letters*. 2003 Aug;57(24-25):3998-4003.
- [83S] Stengl V, Bakardjieva S, Marikova M, Subrt J, Oplustil F, Olsanska M. Aerogel nanoscale aluminium oxides as a destructive sorbent for mustard gas. *Ceramics-Silikaty*. 2003;47(4):175-80.
- [84S] Stengl V, Bakardjieva S, Marikova M, Subrt J, Oplustil F, Olsanska M. Aerogel nanoscale magnesium oxides as a destructive sorbent for toxic chemical agents. *Central European Journal of Chemistry*. 2004 Jan;2(1):16-33.
- [85S] Stengl V, Bakardjieva S, Subrt J, Szatmary L. Titania aerogel prepared by low temperature supercritical drying. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006 Apr;91(1-3):1-6.
- [91S] Stengl V, Subrt J, Bezdicka P, Marikova M, Bakardjieva S. Homogeneous precipitation with urea - An easy process for making spherical hydrous metal oxides. In: Sajgalik P, Drabik M, Varga S, eds. *Solid State Chemistry V* 2003:121-6.

- [98S] Stengl V, Marikova M, Bakardjieva S, Subrt J, Oplustil F, Olsanska M. Reaction of sulfur mustard gas, soman and agent VX with nanosized anatase TiO₂ and ferrihydrite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005 Jul;80(7):754-8.
- [99S] Danek O, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Kalendova A, Oplustil F. Nanodispersive mixed oxides for destruction of warfare agents prepared by homogeneous hydrolysis with urea. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007 May-Jun;68(5-6):707-11.
- [100S] Stengl V, Bakardjieva S, Subrt J, Oplustil F, Olsanska M. Nanodisperse oxides and hydroxides for destruction of warfare agents. *Chemicke Listy*. 2007;101(12):1045-50.
- [101S] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Oplustil F. Zirconium Doped Titania: Destruction of Warfare Agents and Photocatalytic Degradation of Orange 2 Dye. *The Open Process Chemistry Journal*. 2008;1:1-7.
- [103S] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N, Marikova M, Oplustil F, et al. Zirconium doped nano-dispersed oxides of Fe, Al and Zn for destruction of warfare agents. *Materials Characterization*. 2010;61:1080-8.
- [104S] Stengl V, Bakardjieva S, Subrt J, Vecerníkov E. Characteristic of hydrous iron (III) oxides prepared by homogeneous precipitation of iron (III) sulphate with urea. *Solid State Sciences*. 2005;7(4):367-74.
- [105S] Bludská J, Cerný Z, Stengl V, Ústav anorganické chemie AV ČR v.v.i., Způsob výroby nanodispersních oxidů pro degradaci vojenských otravných látek, CZ200800003-A3., 2009.
- [106S] Stengl V, Grygar TM, Velická J, Henych J, Bakardjieva S. Impact of Ge⁴⁺ Ion as Structural Dopant of Ti⁴⁺ in Anatase: Crystallographic Translation, Photocatalytic Behavior, and Efficiency under UV and VIS Irradiation. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012(Article ID 252894):11.
- [107S] Stengl V, Grygar TM, Oplustil F, Nemec T. Ge⁴⁺ doped TiO₂ for stoichiometric degradation of warfare agents. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;227-228(0):62-7.
- [108S] Stengl V, Grygar TM, Oplustil F, Olsanska M. Decontamination of Sulfur Mustard from Printed Circuit Board Using Zr-Doped Titania Suspension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013 2013/03/06;52(9):3436-40.
- [109S] Bludská J, Cerný Z, Stengl V, Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Způsob výroby fotokatalyticky aktivního oxidu titaničitého pro viditelnou oblast světelného spektra, CZ301406-B6, 2009.
- [114S] Houskova V, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Kalendova A, Oplustil F. Nanostructure materials for destruction of warfare agents and eco-toxins prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide: Part 1 - zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007 May-Jun; 68(5-6):716-20.
- [115S] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Houskova V, Lang K. Visible-light photocatalytic activity of TiO₂/ZnS nanocomposites prepared by homogeneous hydrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008 Apr;110(2-3):370-8.
- [116S] Stengl V, Bakardjieva S, Houskova V, Petrova N, Kalvachev Y. TiO₂/ZnS Nanocomposites – Characterization and Visible-Light Photocatalytic Activity. In: K. Hadjiivanov VV, S. Mintova, G. Vayssilov, ed. *Advanced Micro - and Mesoporous Materials*. Sofia 2007:74-86.

- [117S] Houskova V, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N. Photoactive materials prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide: Part 2 - TiO₂/ZnO nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008 Jul;69(7):1623-31.
- [118S] Osterlund L, Stengl V, Mattsson A, Bakardjieva S, Andersson PO, Oplustil F. Effect of sample preparation and humidity on the photodegradation rate of CEES on pure and Zn doped anatase TiO₂ nanoparticles prepared by homogeneous hydrolysis. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2009 Apr;88(1-2):194-203.
- [119S] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N, Oplustil F. Photocatalytic Decomposition of 3,3-Dimethyl-2-butyl methylphosphonofluoridate on Titania. In: K. Hadjiivanov VV, S. Mintova, G. Vayssilov, ed. *Current Issues in Organic Chemistry*. Sofia: Heron Press 2010:163-78.
- [120S] Stengl V, Oplustil F, Nemec T. In³⁺-doped TiO₂ and TiO₂/In₂S₃ Nanocomposite for Photocatalytic and Stoichiometric Degradations. *Photochemistry and Photobiology*. 2012 Mar-Apr;88(2):265-76.
- [123S] Stengl V, Kralova D. TiO₂/ZnS/CdS Nanocomposite for Hydrogen Evolution and Orange II Dye Degradation. *International Journal of Photoenergy*. 2011;2011:1-14.
- [125S] Cerný Z, Bludská J, Stengl V, Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Způsob přípravy nanočásticového AgCl, CZ303637-B6, 2012
- [126S] Stengl V, Kralova D, Oplustil F, Nemec T. Mesoporous manganese oxide for warfare agents degradation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012 Jul;156:224-32.
- [127S] Stengl V, Bludská J, Oplustil F, Nemec T. Mesoporous titanium-manganese dioxide for sulphur mustard and soman decontamination. *Materials Research Bulletin*. 2011 Nov;46(11):2050-6.
- [128S] Stengl V, Grygar TM, Bludská J, Oplustil F, Nemec T. Mesoporous iron-manganese oxides for sulphur mustard and soman degradation. *Materials Research Bulletin*. 2012;47(12):4291-9.
- [129S] Cerný Z, Stengl V, Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Způsob výroby fotokatalyticky aktivního monodisperzního oxidu titaničitého, CZ200800139-A3; CZ301006-B6, 2008.
- [130S] Stengl V, Bakardjieva S. Molybdenum-Doped Anatase and Its Extraordinary Photocatalytic Activity in the Degradation of Orange II in the UV and vis Regions. *JPhysChemC*. 2010;114:19308–17.
- [131S] Stengl V, Velická J, Marikova M, Matys Grygar T. New Generation Photocatalysts: How Tungsten Influences the Nanostructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ in the UV and Visible Regions. *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2011 Oct;3(10):4014-23.
- [135S] Stengl V, Matys Grygar T. The Simplest Way to Iodine-Doped Anatase for Photocatalysts Activated by Visible Light. *International Journal of Photoenergy*. 2011.
- [142S] Stengl V, Subrt J, Karas M, Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Způsob delaminace vrstevnatých minerálů a materiálů, CZ290420-B6. 2000.
- [143S] Stengl V. Preparation of Graphene by Using an Intense Cavitation Field in a Pressurized Ultrasonic Reactor. *Chemistry – A European Journal*. 2012;18(44):14047-54.
- [144S] Stengl V, Bakardjieva S, Grygar TM, Bludská J, Kormunda M. TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. *Chemistry Central Journal*. 2013;7(1):1-12.
- [145S] Stengl V, Popelkova D, Vlacil P. TiO₂-Graphene Nanocomposite as High Performance Photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011 Dec;115(51):25209-18.

[153S] Houskova V, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Kalendova A, Oplustil F. Zinc oxide prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide, its destruction of warfare agents, and photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry A*. 2007 May;111(20):4215-21.

Seznam použité literatury

- [1] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N. Photocatalytic degradation of acetone and butane on mesoporous titania layers. *New Journal of Chemistry*. 2010;34(9):1999-2005.
- [2] Utamapanya S, Klabunde KJ, Schlup JR. Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide. *Chemistry of Materials*. 1991;3(1):175-81.
- [3] Znaidi L, Chhor K, Pommier C. Batch and semi-continuous synthesis of magnesium oxide powders from hydrolysis and supercritical treatment of $Mg(OCH_3)_2$. *Materials Research Bulletin*. 1996;31(12):1527-35.
- [4] Stengl V, Bakardjieva S, Marikova M, Bezduška P, Subrt J. Magnesium oxide nanoparticles prepared by ultrasound enhanced hydrolysis of Mg-alkoxides. *Materials Letters*. 2003 Aug;57(24-25):3998-4003.
- [5] Abedini R, Mousavi SM. Preparation and enhancing of materials using ultrasound technique: polymers, catalysts and nano- structure particles. *Petroleum & Coal*. 2010;52(2):81- 98.
- [6] Mizushima Y, Hori M. Preparation of heat-resistant alumina aerogels. *Journal of Materials Research*. 1993;8(11):2993-9.
- [7] Mizushima Y, Hori M. Preparation and properties of alumina-organic compound aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994;170(3):215-22.
- [8] Stengl V, Bakardjieva S, Marikova M, Subrt J, Oplustil F, Olsanska M. Aerogel nanoscale aluminium oxides as a destructive sorbent for mustard gas. *Ceramics-Silikaty*. 2003;47(4):175-80.
- [9] Stengl V, Bakardjieva S, Marikova M, Subrt J, Oplustil F, Olsanska M. Aerogel nanoscale magnesium oxides as a destructive sorbent for toxic chemical agents. *Central European Journal of Chemistry*. 2004 Jan;2(1):16-33.
- [10] Stengl V, Bakardjieva S, Subrt J, Szatmary L. Titania aerogel prepared by low temperature supercritical drying. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006 Apr;91(1-3):1-6.
- [11] Gordon L. Precipitation from Homogeneous Solution. *Analytical Chemistry*. 1952;24(3):459-62.
- [12] Shaw WHR, Bordeaux JJ. The Decomposition of Urea in Aqueous Media. *Journal of the American Chemical Society*. 1955;77(18):4729-33.
- [13] Subrt J, Stengl V. Preparation of acicular $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite). *Journal of Materials Science Letters*. 1993 Jun;12(11):836-8.
- [14] Subrt J, Stengl V, Skokanek M. Decomposition of Ferrihydrite prepared from $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ aqueous-solutions under varying pH. *Thermochimica Acta*. 1992 Dec;211:107-19.
- [15] Subrt J, Bohacek J, Stengl V, Grygar T, Bezduška P. Uniform particles with a large surface area formed by hydrolysis of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ with urea. *Materials Research Bulletin*. 1999 Apr;34(6):905-14.
- [16] Stengl V, Subrt J, Bezduška P, Marikova M, Bakardjieva S. Homogeneous precipitation with urea - An easy process for making spherical hydrous metal oxides. In: Sajgalik P, Drabik M, Varga S, eds. *Solid State Chemistry V* 2003:121-6.
- [17] Towe KM, Bradley WF. Mineralogical constitution of colloidal hydrous ferric oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1967;24(3):384-&.

- [18] Russell JD. Infrared spectroscopy of Ferrihydrite - evidence for the presence of structural hydroxyl-groups. *Clay Minerals*. 1979;14(2):109-14.
- [19] Murad E, Schwertmann U. The Mossbauer spectrum of Ferrihydrite and its relations to those of other iron-oxides. *American Mineralogist*. 1980;65(9-10):1044-9.
- [20] Cudennec Y, Lecerf A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006 Mar;179(3):716-22.
- [21] Manivannan A, Constantinescu AM, M.S. S. Synthesis Of CoFe_2O_4 nanoparticles via ferrihydrite route. *Mat Res Soc Symp Proc* 2001;658:GG6.32.1-GG6..6.
- [22] Gloter A, Zbinden M, Guyot F, Gaill F, Colliex C. TEM-EELS study of natural ferrihydrite from geological-biological interactions in hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters*. 2004;222(3-4):947-57.
- [23] Wagner GW, Bartram PW, Koper O, Klabunde KJ. Reactions of VX, GD, and HD with nanosize MgO . *Journal of Physical Chemistry B*. 1999 Apr;103(16):3225-8.
- [24] Stengl V, Marikova M, Bakardjieva S, Subrt J, Oplustil F, Olsanska M. Reaction of sulfur mustard gas, soman and agent VX with nanosized anatase TiO_2 and ferrihydrite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005 Jul;80(7):754-8.
- [25] Danek O, Stengl V, Bakardjieva S, Murafo N, Kalendova A, Oplustil F. Nanodispersive mixed oxides for destruction of warfare agents prepared by homogeneous hydrolysis with urea. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007 May-Jun;68(5-6):707-11.
- [26] Stengl V, Bakardjieva S, Subrt J, Oplustil F, Olsanska M. Nanodisperse oxides and hydroxides for destruction of warfare agents. *Chemicke Listy*. 2007;101(12):1045-50.
- [27] Stengl V, Bakardjieva S, Murafo N, Oplustil F. Zirconium Doped Titania: Destruction of Warfare Agents and Photocatalytic Degradation of Orange 2 Dye. *The Open Process Chemistry Journal*. 2008;1:1-7.
- [28] Shi JL, Gao JH. Preparation of spherical zirconium salt particles by homogeneous precipitation. *Journal of Materials Science*. 1995 Feb;30(3):793-9.
- [29] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafo N, Marikova M, Oplustil F, et al. Zirconium doped nanodispersed oxides of Fe, Al and Zn for destruction of warfare agents. *Materials Characterization*. 2010;61:1080-8.
- [30] Stengl V, Grygar TM, Oplustil F, Nemec T. Sulphur mustard degradation on zirconium doped Ti-Fe oxides. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;In Press, Corrected Proof.
- [31] Stengl V, Bakardjieva S, Subrt J, Vecerníkov E. Characteristic of hydrous iron (III) oxides prepared by homogeneous precipitation of iron (III) sulphate with urea. *Solid State Sciences*. 2005;7(4):367-74.
- [32] Bakardjieva S, Subrt J, Stengl V, Dianez MJ, Sayagues MJ. Photoactivity of anatase-rutile TiO_2 nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2005 Jun;58(3-4):193-202.
- [33] Bludská J, Cerný Z, Stengl V, inventors; Ustav Anorganické Chem Av Cr, assignee. Nanodisperse oxides preparing method for degradation of military suffocants, involves utilizing aqueous solutions to hydrolyze metal sulphate or mixture of metal sulphates with urea or hexamethylene tetraamine patent CZ200800003-A3. 2009.

- [34] Stengl V, Matys Grygar T, Velicka J, Henych J, Bakardjieva S. Impact of Ge⁴⁺ Ion as Structural Dopant of Ti⁴⁺ in Anatase: Crystallographic Translation, Photocatalytic Behavior, and Efficiency under UV and VIS Irradiation. *Journal of Nanomaterials*. 2012.
- [35] Stengl V, Matys Grygar T, Oplustil F, Nemec T. Ge⁴⁺ doped TiO₂ for stoichiometric degradation of warfare agents. *Journal of Hazardous Materials*. 2012 Aug;227:62-7.
- [36] Stengl V, Houskova V, Murafa N, Bakardjieva S. Synthesis of mesoporous titania by homogeneous hydrolysis of titania oxo-sulfate in the presence of cationic and anionic surfactants. *Ceramics-Silikáty*. 2010;54(4):368-78.
- [37] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Houskova V. Hydrothermal Synthesis of Titania Powders and Their Photocatalytic Properties. *Ceramics-Silikaty*. 2008;52(4):278-90.
- [38] Stengl V, Kralova D. Photoactivity of brookite–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;129:794– 801.
- [39] Bludská J, Cerný Z, Stengl V, inventors; Vvi Inst Inorganic Chem Acad Sci; Ustav Anorganické Chem Av Cr, assignee. Producing photocatalytically active titanium oxide for UV and visible region of light spectrum, comprises hydrolyzing titanyl sulfate in water environment at specific temperature and drying acquired product up to specific temperature patent WO2009082989-A1; CZ200800004-A3; CZ301406-B6. 2009.
- [40] Jung KY, Park SB, Jang HD. Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄. *Catalysis Communications*. 2004 Sep;5(9):491-7.
- [41] Hong I. VOCs degradation performance of TiO₂ aerogel photocatalyst prepared in SCF drying. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2006 Nov;12(6):918-25.
- [42] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N. Synthesis of Mesoporous Titania by Homogeneous Hydrolysis of Titania Oxosulfate in the Presence of Cationic and Anionic Surfactants. In: K. Hadjiivanov VV, S. Mintova, G. Vayssilov, ed. *Current Issues in Organic Chemistry*. Sofia: Heron Press 2010:149-62.
- [43] Stengl V, Bakardjieva S, Subrt J, Vecernikova E, Szatmary L, Klementova M, et al. Sodium titanate nanorods: Preparation, microstructure characterization and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2006 Mar;63(1-2):20-30.
- [44] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Vecernikova E, Subrt J, Balek V. Preparation and characterization of titania based nanowires. *Journal of Nanoparticle Research*. 2007 Jun;9(3):455-70.
- [45] Zheng JW, Bhattacharyya A, Wu P, Chen Z, Highfield J, Dong ZL, et al. The Origin of Visible Light Absorption in Chalcogen Element (S, Se, and Te)-Doped Anatase TiO₂ Photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010 Apr;114(15):7063-9.
- [46] Štengl V, Bakardjieva S, Bludská J. Se and Te-modified titania for photocatalytic applications. *Journal of Materials Science*. 2011;46(10):3523-36.
- [47] Stengl V, Ageorges H, Ctibor P, Murafa N. Atmospheric plasma sprayed (APS) coatings of Al₂O₃-TiO₂ system for photocatalytic application. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2009;8(5):733-8.
- [48] Ctibor P, Stengl V, Zahalka F, Murafa N. Microstructure and performance of titanium oxide coatings sprayed by oxygen-acetylene flame. *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2011;10(3):403-7.

- [49] Tsuyumoto I, Uchikawa H. Nonstoichiometric orthorhombic titanium oxide, TiO_2 -[delta] and its thermochromic properties. *Materials Research Bulletin*. 2004;39(11):1737-44.
- [50] Cernea M, Valsangiacom C, Trusca R, Vasiliu F. Synthesis of iron-doped anatase- TiO_2 powders by a particulate sol-gel route. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2007 Aug;9(8):2648-52.
- [51] Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*. 2007 Jul;107(7):2891-959.
- [52] Stengl V, Subrt J, Bakardjieva S, inventors; Ustav Anorganicke Chem Av Cr, assignee. Photo-catalytic active composition consists of magnetite covered by a layer of photo-catalytic titanic oxide manufacture is by hydrolysis of titanium oxide patent CZ200102718-A3; CZ293952-B6. 2004.
- [53] Mattsson A, Lejon C, Stengl V, Bakardjieva S, Oplustil F, Andersson PO, et al. Photodegradation of DMMP and CEES on zirconium doped titania nanoparticles. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2009 Nov;92(3-4):401-10.
- [54] Houskova V, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Tyrpekl V. Photocatalytic properties of Ru-doped titania prepared by homogeneous hydrolysis. *Central European Journal of Chemistry*. 2009 Jun;7(2): 259-66.
- [55] Houskova V, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Tyrpekl V. Efficient gas phase photodecomposition of acetone by Ru-doped Titania. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2009 Jul;89(3-4):613-9.
- [56] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO_2 nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2009 Mar;114(1):217-26.
- [57] Stengl V, Ratajsky P, inventors; Rokospol as; Ustav Anorganicke Chem Av Cr, assignee. Agent for surface finishing of object and structure e.g. building structure, is formed by precursor which is hydrolysis product of respective metal soluble salt in medium of silicates, silicic esters, siloxanes or silicon alkoxides patent WO2008148363-A2; CZ200700395-A3; WO2008148363-A3; CZ301227-B6. 2007.
- [58] Stengl V, Subrt J, Bakardjieva S, Kalendova A, Kalenda P. The preparation and characteristics of pigments based on mica coated with metal oxides. *Dyes and Pigments*. 2003;58(3):239-44.
- [59] Subrt J, Stengl V, Safarik J, Weissner P, inventors; Ustav Anorganicke Chem Av Cr, assignee. Manufacture of surface coloured mica pigment comprising boiling mica and inorganic compound of reducing metal, and adding urea patent CZ9603458-A3; CZ290170-B6. 1999.
- [60] Stengl V, Subrt J, inventors; Ustav Anorganicke Chem Av Cr, assignee. Colored mica pigments mother of pearl type consists of chlorination of mica carrier by ultra sound and sulfate of transient metal is added patent CZ200002813-A3; CZ293906-B6. 2000.
- [61] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N. Photocatalytic Activity of Boron-Modified Titania under UV and Visible-Light Illumination. *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2010 Feb;2(2):575-80.
- [62] Stengl V, Subrt J, inventors; Ustav Anorganicke Chem Av Cr, assignee. Production of apatite and apatite composite with photo catalytically active titanium employs ammonium hydrogen phosphate and calcium derivatives - No Abstract patent CZ200303371-A3; CZ297702-B6. 2007.
- [63] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Subrt J, Mest'ankova H, Jirkovsky J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent titanium dioxide particles. *Materials Chemistry and Physics*. 2007 Sep;105(1):38-46.

- [64] Stengl V, Subrt J, Prusek F, Hyncica P, inventors; Ustav Anorganicke Chem Av Cr; Ctc Ap As, assignee. Photoactive transparent titanium pigment production has hot hydrolysis of titanium chloride (TiCl_3) e.g. in the presence of glycol patent CZ200600212-A3; CZ299787-B6. 2006.
- [65] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N, Havlin V. Optically Transparent Titanium Dioxide Particles Incorporated in Poly(hydroxyethyl methacrylate) Thin Layers. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008 Dec;112(50):19979-85.
- [66] Havlin V, Kocar A, Ratajsky P, Stengl V, inventors; Ustav Anorganicke Chem Av Cr; Havlin V; Rokospol As, assignee. Production of transparent photocatalytically active titanium oxide particles comprises hydrolysis of e.g. titanium chloride in polyhydroxyethylmethacrylate (HEMA) patent CZ200600270-A3; CZ300800-B6. 2006.
- [67] Vacassy R, Scholz SM, Dutta J, Plummer CJG, Houriet R, Hofmann H. Synthesis of controlled spherical zinc sulfide particles by precipitation from homogeneous solutions. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998 Oct;81(10):2699-705.
- [68] Nomura T, Kousaka Y, Alonso M, Fukunaga M. Precipitation of zinc sulfide particles from homogeneous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000 Mar;223(2):179-84.
- [69] Houskova V, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Kalendova A, Oplustil F. Nanostructure materials for destruction of warfare agents and eco-toxins prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide: Part 1 - zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007 May-Jun;68(5-6):716-20.
- [70] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N, Houskova V, Lang K. Visible-light photocatalytic activity of TiO_2/ZnS nanocomposites prepared by homogeneous hydrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008 Apr;110(2-3):370-8.
- [71] Stengl V, Bakardjieva S, Houskova V, Petrova N, Kalvachev Y. TiO_2/ZnS Nanocomposites – Characterization and Visible-Light Photocatalytic Activity. In: K. Hadjiivanov VV, S. Mintova, G. Vayssilov, ed. *Advanced Micro - and Mesoporous Materials*. Sofia 2007:74-86.
- [72] Houskova V, Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N. Photoactive materials prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide: Part 2 - TiO_2/ZnO nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008 Jul;69(7):1623-31.
- [73] Osterlund L, Stengl V, Mattsson A, Bakardjieva S, Andersson PO, Oplustil F. Effect of sample preparation and humidity on the photodegradation rate of CEES on pure and Zn doped anatase TiO_2 nanoparticles prepared by homogeneous hydrolysis. *Applied Catalysis B-Environmental*. 2009 Apr;88(1-2):194-203.
- [74] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N, Oplustil F. Photocatalytic Decomposition of 3,3-Dimethyl-2-butyl methylphosphonofluoridate on Titania. In: K. Hadjiivanov VV, S. Mintova, G. Vayssilov, ed. *Current Issues in Organic Chemistry*. Sofia: Heron Press 2010:163-78.
- [75] Stengl V, Oplustil F, Nemec T. $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ nano-composites for photocatalytic and stoichiometric degradations. *Photochemistry and Photobiology*. under review.
- [76] Lee MK, Shih TH, Ho CL, Lee HC, Yen CF, Tu HF, et al. Photocatalyses of nano-scaled ZnSe/TiO_2 and ZnS/TiO_2 heterojunctions. In: Pan W, Gong JH, eds. *High-Performance Ceramics V, Pts 1 and 2* 2008:1474-6.

- [77] Stengl V. Závěrečná zpráva projektu FI-IM5/231 Realizace nových nanostruktur z nanodispersních oxido-bisulfidů Ti, Cd, Zn jako aktivní materiály pro degradaci bojových otravných látek;; 2010.
- [78] Stengl V, Kralova D. TiO₂/ZnS/CdS Nanocomposite for Hydrogen Evolution and Orange II Dye Degradation. International Journal of Photoenergy. 2011;2011:1-14.
- [79] Yasukawa A, Kamiuchi K, Yokoyama T, Ishikawa T. Preparation of lead-calcium hydroxyapatite solid solutions by a wet method using acetamide. Journal of Solid State Chemistry. 2002 Jan;163(1):27-32.
- [80] Cerny Z, Bludska J, Stengl V, inventors; Způsob přípravy nanočásticového AgCl. 2012.
- [81] Stengl V, Kralova D, Oplustil F, Nemec T. Mesoporous manganese oxide for warfare agents degradation. Microporous & Mesoporous Materials. under review.
- [82] Stengl V, Bludska J, Oplustil F, Nemec T. Mesoporous titanium-manganese dioxide for sulphur mustard and soman decontamination. Materials Research Bulletin. 2011;In Press, Corrected Proof.
- [83] Stengl V, Matys Grygar T, Bludska J, Oplustil F, Nemec T. Mesoporous iron-manganese oxides for sulphur mustard and soman degradation. Materials Research Bulletin. 2012 Dec;47(12):4291-9.
- [84] Stengl V, Grygar TM, Bludska J, Oplustil F, Nemec T. Mesoporous iron-manganese oxides for sulphur mustard and soman degradation. Materials Research Bulletin. 2012;47(12):4291-9.
- [85] Cerny Z, Stengl V, inventors; Ustav Anorganické Chem Av Cr, assignee. Fabrication of photocatalytic monodisperse titanium dioxide (TiO₂) utilizes hydrogen peroxide and Ti(OH)₄.xH₂O hydrolysate in aqueous suspension to form a dissociatable transparent gel with temperature and atmosphere control patent CZ200800139-A3; CZ301006-B6. 2008.
- [86] Stengl V, Houskova V, Bakardjieva S, Murafa N, Bezdicka P. Niobium and tantalum doped titania particles. Journal of Materials Research. 2010;25(10):2015-24
- [87] Stengl V, Bakardjieva S. Molybdenum-Doped Anatase and Its Extraordinary Photocatalytic Activity in the Degradation of Orange II in the UV and vis Regions. JPhysChemC. 2010;114:19308–17.
- [88] Stengl V, Velicka J, Marikova M, Grygar TM. New Generation Photocatalysts: How tungsten influence the nanostructure and photocatalytic activity of TiO₂ in UV and VIS regions. under review.
- [89] Cheng HM, Ma JM, Zhao ZG, Qi LM. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. Chemistry of Materials. 1995 Apr;7(4):663-71.
- [90] Aruna ST, Tirosch S, Zaban A. Nanosize rutile titania particle synthesis via a hydrothermal method without mineralizers. Journal of Materials Chemistry. 2000;10(10):2388-91.
- [91] Pottier A, Chaneac C, Tronc E, Mazerolles L, Jolivet JP. Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media. Journal of Materials Chemistry. 2001;11(4):1116-21.
- [92] Stengl V, Matys Grygar T, Henych J, Kormunda M. Hydrogen peroxide route to Sn-doped titania photocatalysts. Chemistry Central Journal. 2012 Oct;6.
- [93] Stengl V, Grygar TM. Simplest way to iodine-doped anatase for photocatalysts activated by visible light. under review
- [94] Stengl V, Popelkova D, Vlacil P. TiO₂-Graphene Nanocomposite as High Performance Photocatalysts. Journal of Physical Chemistry C. 2011 Dec;115(51):25209-18.
- [95] Stengl V, Bakardjieva S, Grygar TM, Bludska J, Kormunda M. TiO₂-Graphene Oxide Nanocomposite as Advanced Photocatalytic Materials. Chemistry Central Journal. 2013;7(41):1-12.

- [96] Boehm HP, Setton R, Stumpp E. Nomenclature and terminology of graphite-intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*. 1994 Sep;66(9):1893-901.
- [97] Stengl V, Vlacil P. Preparation of graphene by using intense cavitation field in high pressure ultrasonic reactor. *Carbon*. under review.
- [98] Pan J, Liu G, Lu GQ, Cheng H-M. On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO₂ Crystals. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(9):2133-7.
- [99] Pan J, Wu X, Wang L, Liu G, Lu GQ, Cheng H-M. Synthesis of anatase TiO₂ rods with dominant reactive {010} facets for the photoreduction of CO₂ to CH₄ and use in dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*. 2011;47(29):8361-3.
- [100] Wen PH, Itoh H, Tang WP, Feng Q. Single nanocrystals of anatase-type TiO₂ prepared from layered titanate nanosheets: Formation mechanism and characterization of surface properties. *Langmuir*. 2007 Nov;23(23):11782-90.

Ostatní publikace autora:

- [1] A. Mattsson, C. Lejon, S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Osterlund, Characterisation, phase stability and surface chemical properties of photocatalytic active Zr and Y co-doped anatase TiO₂ nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 199 (2013) 212-223.
- [2] P. Ctibor, V. Stengl, I. Pis, T. Zahoranova, V. Nehasil, Plasma sprayed TiO₂: The influence of power of an electric supply on relations among stoichiometry, surface state and photocatalytic decomposition of acetone, *Ceramics International*, 38 (2012) 3453-3458.
- [3] P. Ctibor, Z. Pala, J. Sedlacek, V. Stengl, I. Pis, T. Zahoranova, V. Nehasil, Titanium Dioxide Coatings Sprayed by a Water-Stabilized Plasma Gun (WSP) with Argon and Nitrogen as the Powder Feeding Gas: Differences in Structural, Mechanical and Photocatalytic Behavior, *Journal of Thermal Spray Technology*, 21 (2012) 425-434.
- [4] P. Ctibor, V. Stengl, F. Zahalka, N. Murafa, Microstructure and performance of titanium oxide coatings sprayed by oxygen-acetylene flame, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10 (2011) 403-407.
- [5] P. Ctibor, H. Ageorges, V. Stengl, N. Murafa, I. Pis, T. Zahoranova, V. Nehasil, Z. Pala, Structure and properties of plasma sprayed BaTiO₃ coatings: Spray parameters versus structure and photocatalytic activity, *Ceramics International*, 37 (2011) 2561-2567
- [6] V. Stengl, V. Housková, S. Bakardjieva, N. Murafa and P. Bezdicka (2010). Niobium and tantalum doped titania particles. *Journal of Materials Research*, 25, pp 2015-2024. doi:10.1557/JMR.2010.0252.
- [7] M. Vijay, V. Selvarajan, P.V. Ananthapadmanabhan, K.P. Sreekumar, V. Stengl, F. Bondioli, Bactericidal effects of reactive thermal plasma synthesized titanium dioxide photocatalysts, (2010) *Journal of Physics: Conference Series*, 208, art. no. 012143
- [8] V. Stengl, H. Ageorges, P. Ctibor, N. Murafa, Atmospheric plasma sprayed (APS) coatings of Al₂O₃-TiO₂ system for photocatalytic application, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8 (2009) 733-738.
- [9] N. Murafa, V. Stengl, J. Subrt, S. Bakardjieva, V. Houskova, Microscopic Investigation of the Morphology of Various Photocatalytic Active Nanostructures, *Microscopy and Microanalysis*, 15 (2009) 1336-1337.
- [10] N. Murafa, V. Stengl, V. Houskova, Monodispersed Spindle-like Particles of Titania, *Microscopy and Microanalysis*, 15 (2009) 1036-1037.
- [11] V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, F. Opluštil, L. Österlund, A. Mattsson and PO Andersson (2009). Warfare Agents Degradation on Zirconium Doped Titania. *Microscopy and Microanalysis*, 15 (Suppl. 2) , pp 1038-1039. doi:10.1017/S1431927609097360.
- [12] Z. Cerny, I. Jakubec, P. Bezdicka, V. Stengl, PREPARATION OF PHOTOCATALYTIC LAYERS BASED ON GEOPOLYMER, in: H.T. Lin, K. Koumoto, W.M. Kriven, E. Garcia, I.E. Reimanis, D.P. Norton, T. Ohji, A. Wereszczak (Eds.) *Developments in Strategic Materials*, 2009, pp. 113-121.
- [13] S. Bakardjieva, V. Stengl and J. Subrt (2008). Modeling of Periodic Ordered Nanostructures: Shape-evolution and Shape-Control During Precipitation of Inorganic Precursors and Urea. *Microscopy and Microanalysis*, 14 (Suppl. 2) , pp 358-359. doi:10.1017/S1431927608082731.

- [14] V. Houskova, A. Kalendova, V. Stengl, S. Bakardjieva, Synthesis and properties of morphologically interesting particles of zincite and periclase, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007) 1198-1202.
- [15] O. Danek, V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafo, A. Kalendova, F. Oplustil, Nanodispersive mixed oxides for destruction of warfare agents prepared by homogeneous hydrolysis with urea, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007) 707-711.
- [16] S. Bakardjieva, V. Stengl, J. Subrt, V. Tyrpekl and J Brown (2007). Photocatalytic Activity of Rare Earth Doped TiO₂ Nanoparticles. *Microscopy and Microanalysis*, 13 (Suppl. 02) , pp 650-651. doi:10.1017/S1431927607073278.
- [17] S. Bakardjieva, V. Stengl, J. Subrt, V. Houskova, P. Kalenda, Photocatalytic efficiency of iron oxides: Degradation of 4-chlorophenol, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007) 721-724.
- [18] J. Subrt, V. Stengl, S. Bakardjieva, L. Szatmary, Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea, *Powder Technology*, 169 (2006) 33-40.
- [19] J. Lukac, S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmary, J. Subrt, Hydrous aluminium-oxides prepared by homogeneous precipitation from aluminium(III)sulphate with urea, *Ceramics-Silikaty*, 50 (2006) 22-26.
- [20] S. Bakardjieva, V. Stengl, L. Szatmary, J. Subrt, J. Lukac, N. Murafo, D. Niznansky, K. Cizek, J. Jirkovsky, N. Petrova, Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 1709-1716.
- [21] V. Balek, N. Todorova, C. Trapalis, V. Stengl, E. Vecernikova, J. Subrt, Z. Malek, G. Kordas, Thermal behavior of Fe₂O₃/TiO₂ mesoporous gels, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80 (2005) 503-509.
- [22] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M.J. Dianez, M.J. Sayagues, Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Applied Catalysis B-Environmental*, 58 (2005) 193-202.
- [23] S. Bakardjieva, V. Stengl, J. Subrt, E. Vecernikova, Characteristic of hydrous iron (III) oxides prepared by homogeneous precipitation of iron (III) sulphate with urea, *Solid State Sciences*, 7 (2005) 367-374.
- [24] J. Krysa, M. Keppert, J. Jirkovsky, V. Stengl, J. Subrt, The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst, *Materials Chemistry and Physics*, 86 (2004) 333-339.
- [25] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, F. Oplustil, M. Olsanska (2004). Magnesium Oxide Nanoparticles as Destructive Sorbent for Toxic Agents. *Microscopy and Microanalysis*, 10 (Suppl. 02) , pp 476-477. doi:10.1017/S1431927604881479.
- [26] P. Kalenda, A. Kalendova, V. Stengl, P. Antos, J. Subrt, Z. Kvaca, S. Bakardjieva, Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings*, 49 (2004) 137-145.
- [27] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, E. Vecernikova, P. Bezdictka, Comparison of photocatalytical properties of anatase and rutile TiO₂ in degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution, in: P. Sajgalik, M. Drabik, S. Varga (Eds.) *Solid State Chemistry V*, 2003, pp. 7-12.
- [28] A. Kalendova, P. Tamchynova, V. Stengl, J. Subrt, Behaviour of surface-treated mica and other pigments with lamellar particles in anticorrosive coatings, *Macromolecular Symposia*, 187 (2002) 367-376.

- [29] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, L.A. Perez-Maqueda, M.A. Alario-Franco, Characterization of photocatalytically active TiO₂ by electron microscopy, 2001.
- [30] J. Subrt, J. Bohacek, V. Stengl, T. Grygar, P. Bezduška, Uniform particles with a large surface area formed by hydrolysis of Fe₂(SO₄)₃ with urea, Materials Research Bulletin, 34 (1999) 905-914.
- [31] T. Mitsuhashi, A. Watanabe, V. Balek, E. Klosova, J. Malek, J. Subrt, V. Stengl, In-situ monitoring of microstructure changes during the heating of amorphous ruthenia by means of Emanation Thermal Analysis, Materials Letters, 39 (1999) 46-50.
- [32] M. Nejezchleba, A. Klarikova, J. Subrt, V. Stengl, K. Zaveta, M. Marysko, Formation of hexagonal ferrite particles from the disordered Fe₂O₃-BaO-B₂O₃ system, Journal De Physique Iv, 7 (1997) 537-538.
- [33] J. Subrt, V. Stengl, PREPARATION OF ACICULAR ALPHA-Fe₂O₃ (HEMATITE), Journal of Materials Science Letters, 12 (1993) 836-838.
- [34] J. Subrt, V. Stengl, M. Skokanek, DECOMPOSITION OF FERRIHYDRITE PREPARED FROM Fe(NO₃)₃ AQUEOUS-SOLUTIONS UNDER VARYING PH, Thermochemica Acta, 211 (1992) 107-119.
- [35] M. Dratovsky, C. Novak, V. Petricek, V. Stengl, THE STRUCTURE OF THE COMPOUNDS Na₂As₂Zr₂O₈ AND ITS RELATIONSHIP TO THE STRUCTURE OF Na₂Mo₂O₇, Na₂W₂O₇, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 54 (1989) 645-652.

Publikace, které jsou podkladem disertace jsou označeny sufixem [S] a jejich čísla jsou shodná s čísly v Seznamu použité literatury v disertaci

Celkový počet publikací je 87, celkový počet citací je 895, podrobná citační analýza je přiložena

