

VÍCEVRSTVÉ FILMY CEREM DOPOVANÉHO TiO₂ PRO FOTOKATALYTICKOU REDUKCI CO₂

MARTIN RELI^a, PENGWEI HUO^a, IVANA TROPPOVÁ^a, LENKA MATĚJOVÁ^a, ZDENĚK MATĚJ^b, STANISLAV DANIŠ^b, LUCIE OBALOVÁ^a a KAMILA KOČÍ^a

^a *Institut environmentálních technologií, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava*, ^b *Katedra fyziky kondenzovaných látek, Matematicko-fyzikální fakulta, Karlova univerzita, Ke Karlovu 5, Praha 121 16 kamila.koci@vsb.cz*

Došlo 14.11.16, přepracováno 2.5.17, přijato 13.6.17.

Klíčová slova: fotokatalýza, oxid uhličitý, oxid titaničitý, cer, tenké filmy

Úvod

Vysoká spotřeba energie charakteristická pro vyspělelou společnost a s tím související zvyšující se spotřeba fosilních paliv vyvolává obavy po celém světě. Není to jen z důvodu, že fosilní paliva spadají mezi neobnovitelné zdroje, které pomalu ale jistě docházejí, ale rovněž z důvodu, že jejich spalování má negativní dopady na čistotu ovzduší a přispívá ke globálním klimatickým změnám. Spalováním fosilních paliv v energetice vznikají emise znečišťujících látek, jako je oxid siřičitý, oxidy dusíku, ale zejména oxid uhličitý. Oxid uhličitý, který patří mezi tzv. skleníkové plyny, je v současné době snad nejvíce medializovaným plynem díky diskusím o změnách klimatu, jejich příčinách a případných následcích. Racionální přístup k problematice emisí oxidu uhličitého v duchu moderních trendů představuje snaha o jeho další materiálové využití. Fotokatalytická redukce CO₂, na rozdíl od jiných metod, nejenže odstraňuje CO₂, ale zároveň jej přeměňuje na užitečnější produkty jako je methan, methanol, kyselina mravenčí a jiné. Přestože se touto inovativní metodou, která byla poprvé provedena roku 1979 Inoue a spol.¹, vědci zabývají již více než 30 let, nebyla tato problematika stále ještě uspokojivě vyřešena.

Fotokatalytická redukce oxidu uhličitého je velmi složitá reakce, kde právě fotokatalyzátor hraje jednu z klíčových rolí. Byla zkoumána celá řada fotokatalyzátorů, např. oxidy kovů, sulfidy kovů, nekovové sloučeniny^{2–5}. Mezi nejvýznamnější parametry ovlivňující účinnost fotokatalyzátorů patří fázové složení a elektronová struktura použitého fotokatalyzátoru, a to zejména potenciály jeho vodivostního (CB) a valenčního (VB) elektronového pásu⁶.

Naše předchozí práce byly zaměřeny na přípravu oxidu titaničitého modifikovaného cerem v práškové formě, jejichž fotokatalytická aktivita byla testována pro fotokatalytickou redukci oxidu uhličitého⁷ a fotokatalytický rozklad amoniaku⁸, přičemž obě fotokatalytické reakce probíhaly v kapalně fázi. V takto modifikovaném oxidu titaničitém byl cer přítomen ve formě Ce³⁺ a Ce⁴⁺, který měl pozitivní vliv na separaci generovaných elektronů a děr⁹. Vzhledem k slibným výsledkům se suspendovanými fotokatalyzátory Ce/TiO₂ byl další výzkum zaměřen na vícevrstvé filmy cerem modifikovaného TiO₂. Vícevrstvé filmy Ce/TiO₂ jsou pro fotokatalytickou redukci oxidu uhličitého v plynné fázi studovány poprvé. Jednou z hlavních výhod reakce v plynné fázi je velmi jednoduchá recyklace použitého fotokatalyzátoru a manipulace s ním.

Experimentální část

Příprava vícevrstevných filmů Ce/TiO₂

Fotokatalyzátory TiO₂ s různými obsahy ceru (0; 6,3; 13 a 22,2 hm.%) byly připraveny metodou sol-gel řízenou v reverzně micelárním prostředí neionogenní povrchově aktivní látky Tritonu X-114 v cyklohexanu (HPLC kvalita). Soly oxidu titaničitého modifikovaného cerem byly připraveny podle následujícího postupu: v prvním kroku byl připraven roztok dusičnanu ceritého, kdy v bezvodém ethanolu (maximální obsah vody 0,2 obj.%) bylo při intenzivním míchání rozpuštěno odpovídající množství hexahydrátu dusičnanu ceritého. V dalším kroku byl smíchán cyklohexan s Tritonem X-114 a destilovanou vodou, následně byl do této směsi přidán roztok dusičnanu ceritého. Sol byl míchán po dobu 20 min. V posledním kroku byl do solu přidán isopropylalkoholát titaničitý (99,999%). Micelární sol oxidu titaničitého dopovaného cerem byl míchán dalších 20 min, čímž byl připraven homogenní žlutý transparentní sol.

Připravený sol byl ponechán v uzavřené láhvi odstát po dobu 4 hodin, následně pak za použití nanášecí techniky (COATER5; idLAB) byl sol nanesen na kruhová sklíčka (o průměru 6,2 cm). Parametry nanášení byly následující: rychlost ponoření 15 cm min⁻¹, doba setrvání v solu 60 s, rychlost vytažení 6 cm min⁻¹. Po nanesení byl vzorek vrstvy ponechán k zaschnutí na vzduchu v bezprašném prostoru po dobu 4 h a následně kalcinován při 450 °C po dobu 4 h. Nanesení vrstvy solu na kruhové sklíčko a kalcinace byly provedeny celkem 3× pro každý vzorek.

Charakterizace tenkých filmů Ce/TiO₂

Chemická analýza práškových ekvivalentů fotokatalyzátorů byla provedena na ARL 9400 XP sekvenčním WD-XRF spektrometru. Analyzované práškové vzorky byly slisovány do pelet o tloušťce 0,6 mm a průměru 25 mm bez jakéhokoliv pojiva a byly překryty 4 μm polypropylenového filmu.

Charakterizace fázového složení vícevrstvých filmů rentgenovou diffrakcí byla provedena v geometrii paprsku rovnoběžného s tenkým filmem a s RTG zrcadlem v primárním paprsku. Rovnoběžný RTG paprsek s $\text{CuK}\alpha$ zářením byl upravený pomocí Soller štěrbin a pomocí zrcadla dopadal na povrch vzorku pod konstantním úhlem ($0,5^\circ$). Měření bylo provedeno na difraktometru Panalytical X'Pert Pro MPD. Naměřená data byla vyhodnocena Rietveldovým fitovacím programem pro analýzu tenkých filmů – MSTRUCT¹⁰.

Tloušťka vícevrstvých TiO_2 filmů byla určena kombinací metod rentgenové reflexe (XRR) a rentgenové fluorescence (XRF). Pro určení tloušťky lze použít zeslabení intenzity vybuzené spektrální linie prvku substrátu nebo naopak nárůst intenzity spektrálních linií prvků tenké vrstvy. Pokud není známa tloušťka tenké vrstvy, je možné určit z intenzit spektrálních čar její plošnou hustotu (např. v mg cm^{-2}) a poté, ze znalosti skutečné hustoty (např. z rentgenové reflektivity), zjistit tloušťku. V našem případě byly hustoty TiO_2 filmů určeny pomocí rentgenové reflektivity, resp. z polohy tzv. Yoneda píků.

Chemické složení povrchu vícevrstvých filmů bylo stanoveno prostřednictvím rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) za použití hemisferického analyzátoru SPECS PHIBOS 100 s 5 kanálovým detektorem a zdrojem rentgenového záření SPECS XR50 vybaveným Al a Mg anodami.

Morfologie povrchu vícevrstvých filmů byla pozorována za použití skenovacího elektronového mikroskopu FEI QUANTA FEG 450.

Fotokatalytická redukce oxidu uhličitého

Fotokatalytická redukce oxidu uhličitého byla provedena v reakčním systému v plynné fázi, kde fotokatalyzátor ve formě tenkého filmu naneseného na kruhovém sklíčku byl umístěn na dně reaktoru (obr. 1). Jako zdroj záření byla použita 8 W Hg UV lampa (Pen-Ray) s maximální intenzitou při 254 nm, která byla umístěna na víku reaktoru s průzorem z křemenného skla. Čistý oxid uhličitý (čistota 99,998 %) byl nasycen vodní parou (relativní vlhkost $50 \pm 2,0$ % a laboratorní teplota) a byl přiveden do reaktoru. Průtok plynu byl regulován a udržován po

20 min z důvodu vytěsnění pokud možno veškerého vzduchu v reaktoru. Po 20 min byl reaktor utěsněn. Samotná fotokatalytická redukce byla spuštěna zapnutím UV lampy a reakční čas byl 0–10 hodin. Plynné vzorky byly odebírány každé 2 hodiny a okamžitě analyzovány na GC/BID s mikronáplňovou kolonou ShinCarbon ST. Pro ověření, že všechny detegované produkty pocházejí z fotokatalytické redukce oxidu uhličitého, byla provedena série slepých testů. Prvně bylo provedeno měření bez UV záření, další test byl proveden bez fotokatalyzátoru a poslední bez přítomnosti oxidu uhličitého. Všechny slepé pokusy byly negativní, žádné produkty nebyly detegovány, což potvrzuje, že všechny produkty pocházejí z fotokatalytické redukce oxidu uhličitého. Pro potvrzení reprodukovatelnosti byl každý experiment proveden 3×.

Výsledky a diskuse

Charakterizace vícevrstvých filmů Ce/TiO_2

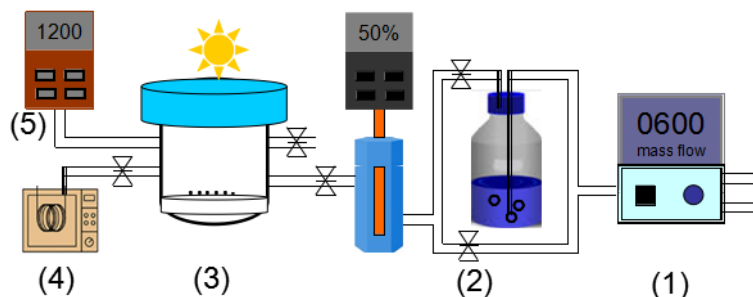
Skutečné obsahy ceru v bulku vícevrstvých filmů byly zjištěny rentgenovou fluorescencí a jsou uvedeny v tab. I. Největší odchylka od předpokládaného obsahu ceru byla zjištěna u fotokatalyzátoru 10 hm.% Ce/TiO_2 .

Prostřednictvím rentgenové fotoelektronové spektroskopie bylo stanoveno chemické složení povrchu filmů, které je uvedeno v tab. II a III.

Výskyt Na ve vrstvách lze přisuzovat difuzi Na^+ ze skla v důsledku kalcinace, a tento výsledek koresponduje s vlastními výsledky z rentgenové difrakce, kdy byl dete-

Tabulka I
Skutečné obsahy ceru v bulku připravených tenkých filmů

Fotokatalyzátor	Obsah Ce [hm.%]
TiO_2	-----
10 hm.% Ce/TiO_2	6,30
15 hm.% Ce/TiO_2	12,57
25 hm.% Ce/TiO_2	22,19



Obr. 1. Schéma reakčního systému pro fotokatalytickou redukci oxidu uhličitého: (1) hmotnostní průtokoměr, (2) úprava obsahu vlhkosti, (3) fotoreaktor, (4) plynový chromatograf, (5) tlakové čidlo

Tabulka II
Chemické složení povrchu připravených tenkých filmů

Fotokatalyzátor	atm. % stanoveného prvku					
	C	O	Ti	Ce	Si	Na
TiO ₂	35,1	46,3	12,1	0	1,9	4,6
10 hm.% Ce/TiO ₂	40,7	41,4	10,3	D	3,9	3,7
15 hm.% Ce/TiO ₂	40,3	43,0	10,7	1,1	0,8	4,0
25 hm.% Ce/TiO ₂	40,0	43,1	11,0	1,8	0,5	3,6

D – na hranici detegovatelnosti

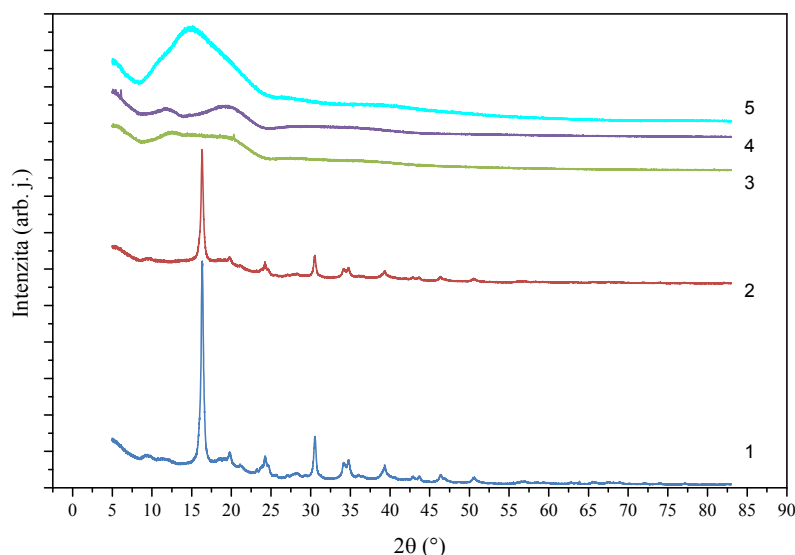
Tabulka III
Zastoupení Ce³⁺ a Ce⁴⁺ na povrchu připravených tenkých filmů

Fotokatalyzátor	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺
	[%]	[%]
15 hm.% Ce/TiO ₂	13	87
25 hm.% Ce/TiO ₂	32	68

gován i β-TiO₂ (zvýšené pozadí za pikem kolem 10° v difraktogramu) vznikající v důsledku přítomnosti Na⁺ ze skla. Výskyt Si lze vysvětlit přítomnými prasklinami/škrábanci ve vrstvách vzniklé v důsledku jejich kalcinace a manipulace. Povrchová kontaminace uhlíkem je v očekávaném rozsahu typickém pro vzorky uložené na vzduchu po delší dobu a zabalené v plastovém obalu. Co se týče množství Ce na povrchu filmů, to neodpovídá

předpokládanému teoretickému obsahu. Ve třívrstevném filmu 10 hm.% Ce/TiO₂ bylo povrchové množství Ce na hranici detegovatelnosti, u filmů 15 hm.% Ce/TiO₂ a 25 hm.% Ce/TiO₂ bylo stanovené povrchové množství Ce 1,1 a 1,8 atm.%. Tato množství Ce rovněž nekorrespondují s informací z bulku (tab. I), kdy stanovené obsahy Ce byly výrazně vyšší (tj. 6,3, 12,57 a 22,19 hm.%). Z výsledků XRF a XPS je tedy zřejmé, že v průběhu přípravy/re-kalcinace dochází v jednotlivých vrstvách filmů nejen k difuzi Na⁺ ze skla, ale i k difuzi iontů Ce ve filmech, a jejich dominantní množství bude koncentrováno v bulku jednotlivých vrstev filmů (neměřitelného pomocí XPS).

Co se týče množství Ce⁴⁺/Ce³⁺ na povrchu jednotlivých filmů, z výsledků v tab. III lze vidět, že s rostoucím obsahem Ce v bulku třívrstevných filmů roste na povrchu filmů množství Ce⁴⁺.



Obr. 2. Difraktogramy zkoumaných vícevrstevných filmů a čistého skla; 1 – TiO₂, 2 – 10 hm.% Ce/TiO₂, 3 – 15 hm.% Ce/TiO₂, 4 – 25 hm.% Ce/TiO₂, 5 – sklo

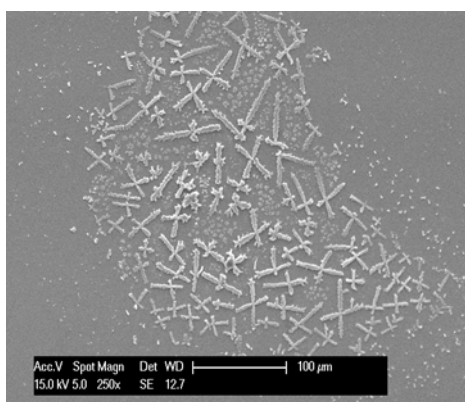
Na základě rentgenové difrakce bylo zjištěno, že hlavní fází oxidu titaničitého je anatas s hlavním difrakčním píkem okolo $2\theta = 16,3^\circ$ (obr. 2). Přítomna je rovněž fáze brookitu s difrakčním píkem kolem 20° . Na druhou stranu, zvýšené pozadí za píkem kolem 10° bylo identifikováno jako β -TiO₂ (monoklinická fáze). Na základě předchozí práce se předpokládá difuze Na⁺ iontů ze skla do vrstvy TiO₂, kde pak krystalizují soli Na-Ti-O_x (cit.¹¹), které jsou prekursori β -TiO₂. Tyto struktury jsou většinou nízko symetrické a často tvoří tyčinkovité útvary¹². 10 hm.% Ce/TiO₂ vykazuje velmi podobné fázové složení jako čisté TiO₂. Tenké filmy s vyšším obsahem ceru již však vykazují amorfni charakter (obr. 2). Matějová a spol. provedli rozsáhlou studii zaměřenou na práškové fotokatalyzátory Ce/TiO₂ a zjistili, že větší množství ceru způsobuje, že TiO₂ zůstává v amorfni stavu¹³.

Výsledky z XRD korespondují s výsledky z XPS. Na základě XPS byla odhalena difuze a pravděpodobně koncentrace většího množství Ce v bulku jednotlivých vrstev filmů TiO₂, což u filmů s vyšším obsahem Ce (15 hm.% Ce/TiO₂ a 25 hm.% Ce/TiO₂) vede k potlačení krystalizace, tj. filmy zůstávají amorfni.

Na základě měření rentgenové reflexe a rentgenové fluorescence byly stanoveny tloušťky vícevrstevných filmů TiO₂ (tab. IV). Vzhledem k faktu, že cerem dopované třívrstvé TiO₂ tenké filmy byly připraveny stejnou metodou, jen navíc za přídavku prekursoru Ce, lze předpokládat jejich přibližně stejnou tloušťku.

Tabulka IV
Tloušťka TiO₂ tenkých filmů

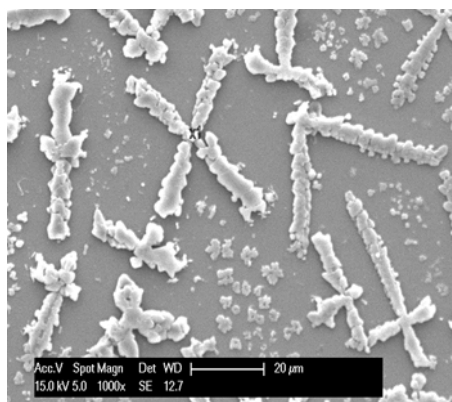
Počet vrstev	Tloušťka [nm]
1 vrstva	94
2 vrstvy	243
3 vrstvy	356



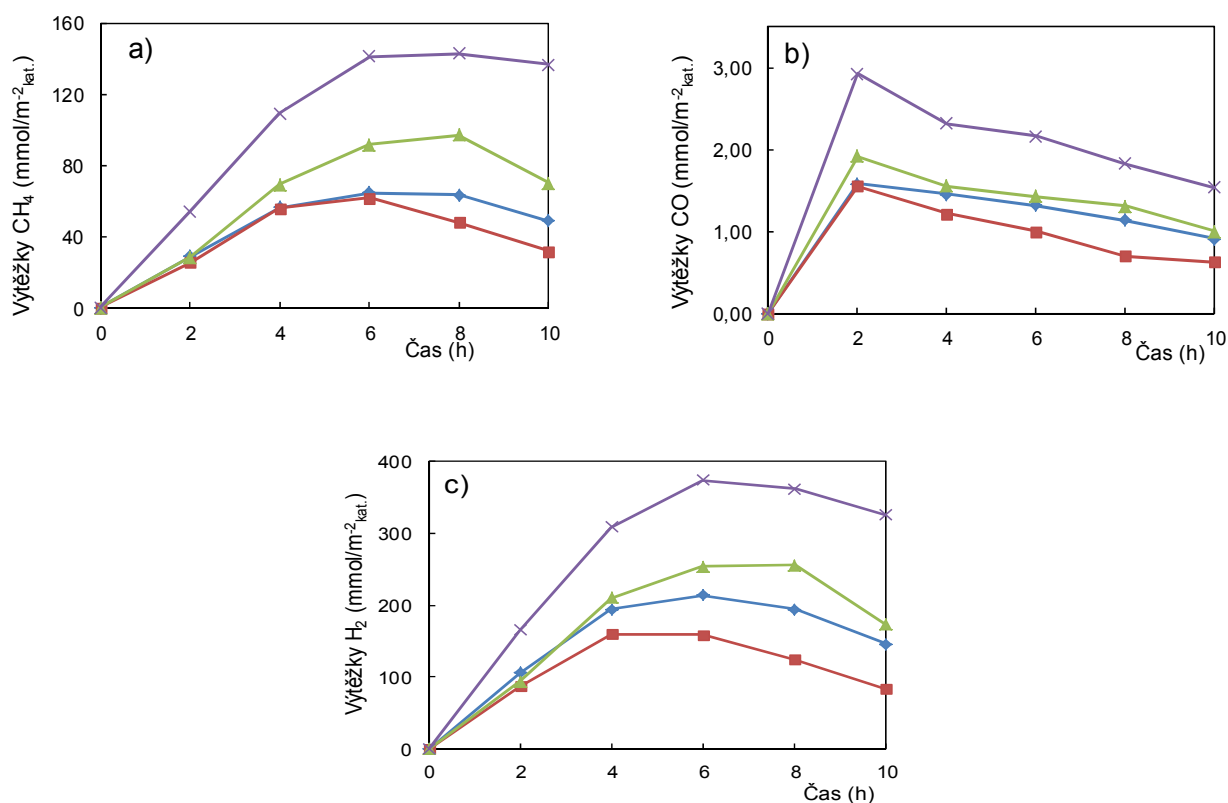
Na obrázku ze skenovací elektronové mikroskopie (obr. 3) pak lze vidět část povrchu vícevrstevného filmu TiO₂. Přítomné tyčinkovité útvary na povrchu filmu lze přisuzovat agregovaným nanočásticím identifikovaných krystalových struktur TiO₂, povrch vrstev tedy není dokonale hladký.

Fotokatalytická redukce oxidu uhličitého

Hlavními produkty fotokatalytické redukce oxidu uhličitého byl methan a v menším množství oxid uhelnatý. Rovněž byl detegován vodík, který pocházel z fotokatalytického rozkladu vody. Obr. 4 zobrazuje závislost výtěžků jednotlivých produktů (methan, oxid uhelnatý, vodík) na čase ozáření v přítomnosti jednotlivých Ce/TiO₂ fotokatalyzátorů v časovém intervalu 0–10 h. Z experimentálních dat je zřejmé, že dopování TiO₂ 10 hm.% ceru vede v porovnání s tenkým filmem TiO₂ ke snížení výtěžků všech produktů. Tyto výsledky jsou ve shodě s prací Matějové a spol.⁷, kteří se věnovali studiu fotokatalytické redukce oxidu uhličitého v přítomnosti práškových fotokatalyzátorů TiO₂ s různým obsahem ceru (0,28–10 hm.% Ce). Fotokatalyzátory s vyšším obsahem ceru (15 a 25 hm.%) vykazují výrazně vyšší fotokatalytickou aktivitu ve srovnání s čistým TiO₂. Výtěžky methanu jsou v přítomnosti 25 hm.% Ce/TiO₂ 3× vyšší než v případě vícevrstevného filmu TiO₂. Rovněž výtěžky vodíku jsou v přítomnosti 25 hm.% Ce/TiO₂ dvojnásobné ve srovnání s TiO₂. Výrazně vyšší aktivita tenkovrstevných fotokatalyzátorů s 20 a 25 hm.% ceru je pravděpodobně způsobena amorfni charakterem obou fotokatalyzátorů. Do nedávné doby se předpokládalo, že amorfni charakter fotokatalyzátoru díky tomu, že obsahuje velké množství defektů, které slouží jako centra pro rychlou rekombinaci elektronů a děr, snižuje aktivitu fotokatalyzátorů¹⁴. V současné době se však objevují studie, které tento názor vyvracejí^{15–17}. TiO₂ se čtyřmocným Ti se chová jako efektivní pohlcovač generovaných děr a zpomaluje tak rekombinaci nosičů náboje¹⁸. Aby bylo dosaženo požadovaného



Obr. 3. SEM snímky vícevrstevného filmu TiO₂



Obr. 4. Výtěžky a) methanu, b) oxidu uhelnatého a c) vodíku pocházejících z fotokatalytické redukce oxidu uhličitého v přítomnosti vícevrstvých filmů Ce/TiO₂; ♦ – TiO₂, ■ – 10 hm.% Ce/TiO₂, ▲ – 15 hm.% Ce/TiO₂, × – 25 hm.% Ce/TiO₂

účinku, musí být přítomen ještě druhý fotokatalyzátor popř. dopant umožňující zachytávat generované elektrony¹³. V našem případě přidavek velkého množství ceru (15 a 25 hm.%) způsobil potlačení krystalizace TiO₂ a vznik jeho amorfni formy, přičemž cer samotný zůstal v iontové formě (nejpravděpodobněji Ce⁴⁺)⁷, díky níž došlo k lepšímu zachytávání elektronů, jehož výsledkem byla vyšší fotokatalytická aktivita 15 hm.% a 25 hm.% Ce/TiO₂ fotokatalyzátorů.

Závěry

Fotokatalytická redukce oxidu uhličitého je slibná metoda, při které se oxid uhličitý přeměňuje na jiné užitečné látky, které je možné využít např. jako zdroj energie. Tato práce byla zaměřena na přípravu fotokatalyzátorů ve formě vícevrstvých filmů, které ve srovnání s práškovými fotokatalyzátory umožňují snadnější separaci fotokatalyzátoru od média, ve kterém reakce probíhá. Vícevrstvé filmy na bázi TiO₂ dopované cerem byly připraveny pomocí

sol-gel metody a jejich fotokatalytická aktivita byla testována ve vsádkovém reaktoru obsahujícím pouze plynnou fázi. Bylo zjištěno, že neaktivnější byly fotokatalyzátory s větším obsahem ceru (15 a 25 hm.%). Oba tyto filmy byly amorfni a vykazovaly více než dvakrát vyšší fotoaktivitu než vícevrstvý film TiO₂. Vysoká fotokatalytická aktivita amorfni filmů pravděpodobně souvisí s tím, že amorfni TiO₂ působí jako zachytávač generovaných děr a cer v iontové podobě (Ce⁴⁺) jako zachytávač elektronů, a tak dochází ke zpomalení rekombinace děr s elektrony. Vyšší fotoaktivita třívrstvého filmu 25 hm.% Ce/TiO₂ oproti třívrstvému filmu 15 hm.% Ce/TiO₂ spočívá právě ve vyšším obsahu Ce⁴⁺ iontů, které slouží jako zachytávače elektronů.

Práce vznikla s podporou Grantové agentury ČR, projekty č. 14-23274S a 14-35327J. Za provedenou XPS analýzu autorů děkují doc. Ing. Martinovi Kormundovi, Ph.D. z Univerzity J.E. Purkyně v Ústí nad Labem.

LITERATURA

- Inoue T., Fujishima A., Konishi S., Honda K.: *Nature* 277, 637 (1979).
- Das S., Wan Daud W. M. A.: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39, 765 (2014).
- Li K., An X., Park K. H., Khraisheh M., Tang J.: *Catal. Today* 224, 3 (2014).
- Low J., Cheng B., Yu J.: *Appl. Surf. Sci.* 392, 658 (2017).
- Yuan L., Xu Y.-J.: *Appl. Surf. Sci.* 342, 154 (2015).
- Hou W., Hung W. H., Pavaskar P., Goepfert A., Aykol M., Cronin S. B.: *ACS Catalysis* 1, 929 (2011).
- Matějová L., Kočí K., Reli M., Čapek L., Hospodková A., Peikertová P., Matěj Z., Obalová L., Wach A., Kuśtrowski P., Kotarba A.: *Appl. Catal. B* 152–153, 172 (2014).
- Reli M., Ambrozova N., Sihor M., Matejova L., Čapek L., Obalova L., Matej Z., Kotarba A., Koci K.: *Appl. Catal. B* 178, 108 (2015).
- Xiong Z., Zhao Y., Zhang J., Zheng C.: *Fuel Process. Technol.* 135, 6 (2015).
- Matěj Z., Kužel R.: *MStruct - program/library for MicroStructure analysis by powder diffraction*. Karlova Univerzita. Praha 2009.
- Matějová L., Cieslarová M., Matěj Z., Daniš S., Peikertová P., Šihor M., Lang J., Matějka V.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16, 504 (2016).
- Wang Y., Chan S. L. I., Amal R., Shen Y. R., Kiatkittipong K.: *Proceedings of Denver X-ray Conference*, str. 92. Denver, 2011.
- Matějová L., Valeš V., Fajgar R., Matěj Z., Holý V., Šolcová O.: *J. Solid State Chem.* 198, 485 (2013).
- Jensen H., Joensen K. D., Jørgensen J.-E., Pedersen J. S., Søgaard G.: *J. Nanopart. Res.* 6, 519 (2004).
- Buddee S., Wongnawa S., Sirimahachai U., Puetpai-boon W.: *Mater. Chem. Phys.* 126, 167 (2011).
- Zhang Z., Maggard P. A.: *J. Photochem. Photobiol. A* 186, 8 (2007).
- Krylova G., Na C.: *J. Phys. Chem. C* 119, 12400 (2015).
- Yu H., Chen W., Wang X., Xu Y., Yu J.: *Appl. Catal. B* 187, 163 (2016).

M. Reli^a, P. Huo^a, I. Troppová^a, L. Matějová^a, Z. Matěj^b, S. Daniš^b, L. Obalová^a, and K. Kočí^a
^a*Institute of Environment Technology, VŠB-TU Ostrava,*
^b*Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague):*
Multilayer Films of Cerium Doped TiO₂ for Photocatalytic Reduction of CO₂

Carbon dioxide, generated largely from combustion of fossil fuels, is one of the most discussed gases of present time. It is one of the major greenhouse gases and also the most abundant and not utilized carbon source. This work is focused on photocatalytic reduction of carbon dioxide to not only reduce its emissions, but also to convert it into more useful products like methane, methanol, formic acid and others. The photocatalytic reduction of CO₂ was carried out in the gas phase in the presence of cerium doped TiO₂ photocatalysts in the form of multilayer films. All the prepared photocatalysts were characterized by available methods; the products of the reaction were methane, carbon monoxide and hydrogen, which originated from the photocatalytic water splitting. The photocatalysts with higher amount of cerium (15 and 25 wt.%) were the most active. Both these samples were amorphous and showed more than twice as high photoactivity compared to multilayer film of TiO₂. Such a high photocatalytic activity of amorphous samples is probably connected to lower recombination rate of electrons and holes due to amorphous TiO₂ acting as hole scavenger and the cerium in ion form (Ce⁴⁺) acting as electron scavenger.