

Fotokatalytické účinky oxidu titaničitého

Nina Janásová

Bakalářská práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Nina JANÁSOVÁ**
Osobní číslo: **T10595**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Fotokatalytické účinky oxidu titaničitého**

Zásady pro vypracování:

- 1. Zpracujte stručnou rešerši na téma fotokatalytické účinky oxidu titaničitého, testování jeho fotoindukčních vlastností a možnosti využití těchto vlastností v postupech ochrany životního prostředí.**
- 2. Pokuste se navrhnout způsob testování fotokatalytických účinků TiO₂ ve vodě pomocí modelového barviva Oranž II.**
- 3. Experimentálně ověřte účinky oxidu titaničitého (popřípadě jiných katalyzátorů) s použitím modelového barviva Oranž II.**
- 4. Získaná data přehledně zpracujte do bakalářské práce.**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01a.html.

[2] Články v českém jazyce z odborných časopisů např. *Chemické listy*.

[3] Články v angličtině z databáze *Web of Science* a další.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

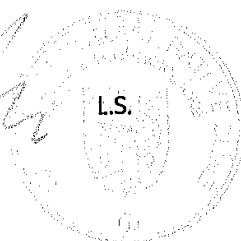
8. února 2013

Termín odevzdání bakalářské práce:

24. května 2013

Ve Zlíně dne 8. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: *JANÁŠOVÁ NINA*

Obor: *IOŽP*

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně *21.5.2013*

..... *Nina Janášová*

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výděлку jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výděлку dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou fotokatalytických účinků oxidu titaničitého. Jsou zde uvedeny informace o způsobu jeho úpravách, aplikace a využití jako fotokatalyzátoru s cennými vlastnostmi pro životní prostředí. Součástí bakalářské práce je i experimentální část, ve které byly otestovány fotokatalytické účinky oxidu titaničitého ve formě suspenze, na modelovém barvivu Acid orange 7 s využitím UV záření.

Klíčová slova: fotokatalýza, oxid titaničitý, Acid orange 7.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with isme of photocatalytic effect titanium dioxide. Trere are aferred informations about forms of its treatment, application and use as photocatalytis with valuace for the environment. One part of this thesis contains experimental section, which were tested photocatalytic effects of titanium dioxide in the form of suspension, on the model Acid orange 7 with using UV radiation.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, Acid orange 7.

Ráda bych poděkovala vedoucí své bakalářské práce paní Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za její čas, vstřícnost, a rady, které mně poskytla. Mé poděkování patří také paní Věře Zbrankové, která mně vycházela vstříc a byla pomocnou rukou při experimentální práci. Dále bych chtěla poděkovat všem ostatním, kteří mně poskytli potřebné informace a těm, kteří mně byli oporou po dobu mého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 DEFINICE FOTOKATALÝZY	12
1.1 DRUHY FOTOKATALYZÁTORŮ	13
1.1.1 Oxid titaničitý.....	13
1.1.2 Oxid zinečnatý.....	14
1.2 VYTVÁŘENÍ VELMI TENKÝCH VRSTEV	15
1.2.1 Příprava vrstev oxidu titanu metodou PECVD	16
1.2.2 Vytváření vícesložkové transparentní vrstvy TiO ₂ , SiO ₂	16
1.3 SAMOČISTÍCÍ VLASTNOSTI POVRCHU VRSTEV	17
1.4 CHARAKTERISTIKA ZDROJŮ ZÁŘENÍ POUŽÍVANÝCH VE FOTOKATALÝZE.....	17
1.4.1 Zdroje záření	18
1.4.1.1 Fotokatalytické reaktory	18
1.5 METODY TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY FOTOKATALYZÁTORŮ.....	19
1.5.1 ISO normy	20
2 APLIKACE FOTOKATALÝZY V OCHRANĚ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ	21
II PRAKTICKÁ ČÁST	23
3 MATERIÁL A METODY TESTOVÁNÍ	24
3.1 LÁTKY A POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ.....	24
3.1.1 Látky a chemikálie	24
3.1.2 Materiál	24
3.1.3 Zařízení.....	25
3.1.4 Spektrofotometr, Software	25
3.2 PŘÍPRAVA KALIBRAČNÍCH ROZTOKŮ ORANGE II A KALIBRAČNÍ KŘIVKY.....	25
3.3 METODA TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY OXIDU TITANIČITÉHO, S VYUŽITÍM ROZTOKU ORANGE II A UV ZÁŘENÍ	26
3.4 TESTOVÁNÍ VLIVU KONCENTRACE OXIDU TITANIČITÉHO NA FOTOKATALYTICKÉ ODSTRANĚNÍ BARVIVA ORANGE II.....	27
3.4.1 Testování vlivu oxidu titaničitého na úbytek AOII za působení denního světla.....	27
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	28
4.1 ABSORPČNÍ SPEKTRUM ZÁSOBNÍHO ROZTOKU ORANGE II A SESTAVENÍ KALIBRAČNÍ KŘIVKY ZÁSOBNÍ ROZTOK A KALIBRAČNÍ ROZTOKY	28
4.2 TESTOVÁNÍ VLIVU UV ZÁŘENÍ NA ODSTRANĚNÍ BARVIVA ORANGE II Z VODNÉHO ROZTOKU BEZ VYUŽITÍ FOTOKATALYZÁTORU	29
4.3 TESTOVÁNÍ FOTOAKTIVITY OXIDU TITANIČITÉHO POMOCÍ ORANGE II	31
4.3.1 Testování vlivu oxidu titaničitého na úbytek Orange II za působení denního světla.....	35
ZÁVĚR	36
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	37
SEZNAM OBRÁZKŮ	40

SEZNAM TABULEK.....	41
SEZNAM PŘÍLOH.....	42

ÚVOD

Žijeme v době, kdy chránit životní prostředí je již nutností. Je vedena řada výzkumů, nejen pro snahu vylepšovat technologie, tak aby byly co nejšetrnější pro naši Zemi, ale také pro nalezení nejvhodnějších způsobů, jak ji zbavit škod, které jsme sami napáchali. Řada z nich se zabývá právě fotokatalýzou. Jedná se o ne příliš starou metodu, díky které můžeme docílit ničení škodlivin, nacházejících se nejen v ovzduší a vodě, ale také v půdě, či v nás samých v podobě rakovinotvorných buněk. Fotokatalýza je děj, během kterého dochází vlivem ozařování k degradaci organických látek pomocí hydroxylových radikálů, které jsou „produktem“ fotokatalytického děje. Pro to, aby tento proces mohl fungovat je zapotřebí fotokatalyzátoru, který je spouštěčem všech potřebných dějů. Nejvíce využívaným a studovaným fotokatalyzátorem je oxid titaničitý – TiO_2 , kterým se zabývá i má bakalářská práce. Oxid titaničitý je v dnešní době běžně používanou látkou, která nachází široké uplatnění v různém odvětví průmyslu. Jeho fotokatalytické účinky mají nezanedbatelný přínos pro životní prostředí. Cílem mé práce bylo seznámit se s touto problematikou a otestovat si funkčnost oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru v praxi.

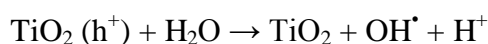
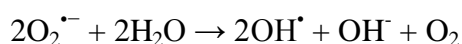
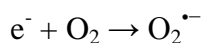
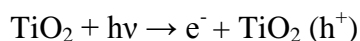
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DEFINICE FOTOKATALÝZY

Jedná se o fotochemickou reakci, která využívá fotokatalytických vlastností nano-částic v krystalické anatasové formě oxidu titaničitého. Princip fotokatalýzy je založený na oddělení elektrických center na kladné a záporné centrum a jejich následné sloučení, za přeměny světelné energie na teplo. Tyto centra jsou od sebe odděleny v katalyzátoru účinkem světla. To zda byly fotokatalytické procesy úspěšné, se zjistí podle kinetiky následných reakcí.

Fotokatalýza lze popsat jako fotogenerace páru elektron-díra, kdy po ozáření polovodiče světlem o vhodné vlnové délce (UVA) dochází k absorpci fotonu a přechodu elektronu z nevodivostního (valenčního) pásu do vodivostního. Kladně nabitá díra (h^+) reaguje s molekulou vody a tím dojde ke vzniku hydroxylového radikálu a protonu. Naopak elektron reaguje s molekulou kyslíku a protonem a tím dochází ke vzniku superoxidového radikálu.

Tento děj lze popsat těmito rovnicemi:

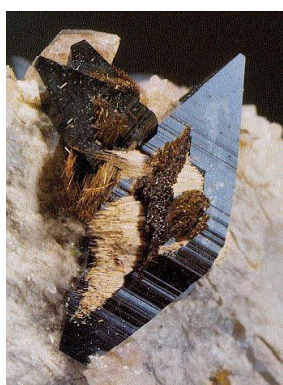


Následující reakce vedou k odbourání samotné organické látky. Hydroxylový radikál vytrhne z organické molekuly vodíkový atom, čímž vznikne organický radikál a voda. Takto vzniklý organický radikál dál reaguje s molekulou kyslíku a tím vznikne organický peroxo-radikál. Tímto se zaktivují dvě molekuly kyslíku. Následně dojde k reakci hydroxylového radikálu s organickým peroxo-radikálem a vznikne tak nestabilní organohydrotetraoxid, který se dále rozpadá nebo dále probíhá rozklad až na oxid uhličitý a vodu^{1,2}.

1.1 Druhy fotokatalyzátorů

1.1.1 Oxid titaničitý

Je nejznámějším fotokatalyzátorem, jiným názvem taky titanová běloba. Oxid titaničitý je zdravotně nezávadný, chemicky stálý a taky cenově dostupný. Fotokatalytické oxidy mohou být účinné proti mikroorganismům, toxickým látkám, ale také rozkládají organické polymery na látky méně toxické nebo netoxické. Nejčastěji TiO_2 slouží jako vysoce účinný bílý pigment. Také se využívá k výrobě titaničitých smaltů, jako složka do speciálních skel a glazur, jako nukleátor ve sklokeramice, při konstrukci senzorů, přípravě katalyzátorů, solárních článků atd. V přírodě se vyskytuje především ve třech krystalografických modifikacích: tetragonální anatas, rutil a rombický brookit.



Obr.1 Anatas



Obr.2 Rutil



Obr.3 Brookit

Tvar i velikost částic TiO_2 ovlivňuje vlastnosti této látky. Nanokrystaly TiO_2 ve formě anatasu mají velikost částic v rozsahu od pár nm do 30 nm a vykazují vyšší fotokatalytickou aktivitu než jeho ostatní formy. Tato skutečnost je dána například rozdílnou strukturou energetických pásů. Tyto energetické pásy nám říkají, jaké minimální množství energie je zapotřebí pro vybuzení elektronu z nevodivostního, neboli z valenčního pásu do vodivostního. U oxidu titaničitého ve formě anatasu je k tomu zapotřebí 3,2 eV, což se dá přirovnat UV světlu při vlnové délce 388 nm. U ostatních forem oxidu titaničitého je zapotřebí vyšší vlnové délky.

Přeskokem elektronů z valenčního do vodivostního pásu, může dojít ke vzniku fotokonduktivity, neboli ke vzniku elektrické vodivosti. Následně ve valenčním pásu vznikají tzv. „díry“, které zde vznikly nepřítomností elektronů.

Při fotokatalytické detoxikaci za vlhka, tyto díry reagují s vodou a dávají vznik hydroxylovým radikálům, díky kterým dochází k rozkladu toxických látek až na jejich mineralizaci.

Literatura uvádí, že pro vyvolání fotokatalytických účinků TiO_2 je sluneční energie nedostačující. Zdroj UV záření s maximem pod 385 nm, je zapotřebí z toho důvodu, že katalyzátor není schopen dobře absorbovat světlo o vyšších vlnových délkách. Výzkumnými pracemi bylo však zjištěno, že dojde-li k nahrazení několika atomů kyslíku v krystalové stavbě TiO_2 dusíkem nebo fluorem, zvýší se citlivost katalyzátoru vůči slunečnímu záření. To znamená, že oxid titaničitý je poté schopen absorbovat záření viditelného světla. Dále bylo zjištěno, že přítomnost oxidů kovů jako je: WO_3 , ZrO_2 , MoO_2 , CdS může také příznivě ovlivnit průběh fotokatalýzy. Zvýšením povrchu krystalů katalyzátoru se zabrání zpětnému sloučení nábojů z fotoexcitace^{3,4}. Při naší experimentální práci bylo zjištěno, že čistý oxid titaničitý vykazuje jistou účinnost i s využitím pouze slunečního záření.

1.1.2 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý patří mezi další významné fotokatalyzátory.

Jedná se také o fotoaktivní polovodič, který se svými fotokatalytickými vlastnostmi podobá oxidu titaničitému.

ZnO pohlcuje UV záření o vlnové délce kratší než 368 nm. Stejně jako oxid titaničitý umí vytvářet povrchově vázané hydroxylové radikály. Jeho fotokatalytický účinek je ovlivněn velikostí a tvarem částic, a měrným povrchem.

U obou fotokatalyzátorů – TiO_2 a ZnO ve formě anatasu, přidáných například do nátěrových barev, můžeme pozorovat samočistící efekt⁴.

1.2 Vytváření velmi tenkých vrstev

Nanesením oxidu titaničitého na inertní nosič získáme imobilizovanou formu fotokatalyzátoru. I přesto, že mobilizovaná forma fotokatalyzátoru neboli suspenze, jeví vyšší efektivitu, díky větší reakční ploše povrchu dispergovaných částic, je použití imobilizované formy výhodnější. Hlavní nevýhodou mobilizované formy je nutnost její separace v případě využití pro čištění vod. Aplikace samotného prášku na povrchy, je prakticky nemožná, z důvodu možnosti velmi rychlého vymývání.

Vrstvu oxidu titaničitého je možné nanést na jakýkoliv materiál, jako například sklo, keramické desky a obklady, skelná vata, polymery, vlna, mikrovlákna, papír, zeolity, beton nebo ocel.

Fotokatalytické vrstvy bývají obvykle nanášeny tiskařskými metodami. Jejich výhodou je dobrá reprodukovatelnost, nevýhodou je nutnost úpravy nanesené vrstvy.

Pro nanášení fotokatalytických vrstev se používají různá pojiva. Pojiva fotokatalytických vrstev, které jsou tvořeny z organických materiálů, často podléhají fotodestrukci. Proto jsou obvykle využívány anorganické pojiva a adheziva, které jsou tvořeny sloučeninami křemíku, titanu a zirkonu. Mezi odolnější pojiva patří například silikonové či fluorované polymery.

Vlastnosti substrátu, jako mikrostruktura, chemické složení či pnutí substrátu, mohou následně ovlivnit vlastnosti nanášených tenkých vrstev. Mezi nejvýznamnějšími vlastnosti tenkých vrstev TiO_2 patří například vysoká tvrdost, odolnost proti korozi a oděru, chemická inertnost, polovodičová vodivost a nízký koeficient tření. Tenké vrstvy TiO_2 mají dnes využití jako dekorační, otěruvzdorné, antifrakční a mechanicky odolné povlaky. Využívají se jako fotokatalytické, fotoaktivní, dielektrické, optické, ale i tribologické vrstvy.

Metody přípravy vrstev oxidu titaničitého mohou být rozděleny do dvou skupin: depozice z kapaliny a depozice z plynné fáze. První z nich obvykle zahrnuje srážecí metody, solvo-termální metody, sol-gel postupy, chemickou syntézu, mikroemulzní metody, syntézu spalováním nebo elektrochemickou syntézu. Z plynné fáze se tenké vrstvy oxidu titaničitého připravují depozicí chemickým napařováním (CDV), přičemž se tenká vrstva na povrchu substrátu vytváří v důsledku chemických procesů probíhajících v objemu plazmatu a přímo na rozhraní mezi plazmatem a povrchem substrátu.

Pro vytváření tenkých vrstev je několik metod. Jednou z nich je například plazmochemická depozice z plynné fáze – metoda PECVD (Plasma - Enhanced Chemical Vapor Deposition)^{5,6}.

1.2.1 Příprava vrstev oxidu titanu metodou PECVD

Metoda plazmochemické depozice z plynné fáze je založena na vytváření radikálů ze směsi par a plynů pomocí plazmového výboje a jejich následné reakci. Metoda PECVD je velice výhodná díky tomu, že dokáže za použití plazmového výboje aktivovat reakce, které vytváří povlaky i při pokojových teplotách. Vlastnosti povlaků jsou závislé na procesních parametrech. Vrstvy se nanáší v nízkotlakém planárním reaktoru s kapacitně vázaným vysokofrekvenčním výbojem o frekvenci 13,56 MHz.

Jako zdroj titanu jsou použity páry prekursoru titanu oxopropoxidu, které se vytváří ve výparníku s kapalinovým ohřevem. Z výzkumů fotokatalytických vlastností se zjistilo, že nejvhodnější depozice je při nízkém předpětí a vysoké hustotě plazmatu. U této metody se využívají depoziční zařízení využívající vysokofrekvenční generátor, vysokofrekvenční generátor umožňující předehřev substrátu, nebo depoziční zařízení využívající mikrovlnný generátor – MW downstream systém⁷.

1.2.2 Vytváření vícesložkové transparentní vrstvy TiO₂, SiO₂

Nejznámější metodou pro přípravu fotoaktivních vrstev je metoda sol-gel, kde se jako fotoaktivní materiál nejčastěji používá TiO₂ ve formě anatasu. Její výhodou je nízká reakční teplota a mírné reakční podmínky. Metoda sol-gel je založena na hydrolýze a následné polykondenzaci organických prekurzorů. Lze ji charakterizovat jako nízkoteplotní způsob přípravy skelných a sklo-krystalických materiálů cestou chemické polymerace. Vzniklý sol, je nejčastěji aplikován na povrchy namáčením či nástřikem. Vznikají tak velmi tenké povrchy o tloušťce v řádu stovek nm. Po nanesení solu na povrch, dochází k odpařování organického rozpouštědla, ve kterém byly rozpuštěné výchozí látky, a sol přechází na gel. Následuje vysušení a zhutnění gelu tepelnou úpravou^{8,9}.

1.3 Samočistící vlastnosti povrchu vrstev

Samočistící vlastnosti jsou jedním z důležitých technologických bodů, pro požadavky na samostatný povrch. Touto vlastností by došlo ke zvýšení hodnoty produktu a v nemalé řadě by měla pozitivní vliv na ochranu životního prostředí a vylepšení kvality života. Největším problémem je znečištění venkovních ploch, budov a jiných konstrukcí. Jedním z řešení je, pokrýt tyto povrchy právě fotokatalyticky aktivní vrstvou, díky které by docházelo k odbourání nečistot, jak v kapalně či pevné fázi, popřípadě by je přeměnila do takové formy, která je lépe odstranitelná v podobě organických sloučenin, lehce odstranitelných vodou.

Pro aplikaci do životního prostředí je vhodnou volbou fotokatalyzátoru krystalický film anatasu s organizovanou 3D mezoporozitou. V posledních letech byla vyvinuta metoda sol-gel pro přípravu mezoporézních filmů na bázi oxidů kovů s mechanismem, ve kterém se kombinuje.

EISA (evaporation-induced self-assembly) je proces blokového polymeru s charakterem molekulárních anorganických látek umožňující připravit mezoporézní filmy s dobrými mechanickými a optickými vlastnostmi. Tyto filmy jsou účinné především tehdy, je-li mechanismus fotokatalytického odbourávání založen na adsorpci reaktantu na povrchu vrstvy. Díky velkému povrchu, vzrůstá množství adsorbovaných sloučenin, a zvyšuje se účinnost odbourávání nežádoucích látek.

Také díky mezoporozitě dochází k rychlému transportu O_2 a H_2O , díky nimž lze fotokatalyticky odbourávat nečistoty. Často je ale tento transport blokován kompaktní vrstvou nečistot¹⁰.

1.4 Charakteristika zdrojů záření používaných ve fotokatalýze

Abychom mohli excitovat elektron z valenčního pásu do vodivostního pásu polovodičového fotokatalyzátoru, musíme zajistit zdroje záření o stejné nebo vyšší energii zakázaného pásu (jedná se o rozdíl energetických hladin vodivostního a valenčního pásu). Typ zdroje určuje rychlost fotokatalytických dějů, probíhajících na povrchu fotokatalyzátorů¹⁵.

1.4.1 Zdroje záření

Nejčastěji používaným zdrojem záření pro experimenty fotokatalytických dějů jsou vysokotlaké rtuťové výbojky nebo zářivky se speciálním luminoforem. Výbojky jsou výhodné z důvodu velké intenzity záření, a však jejich nevýhodou je, že při záření dochází k zahřívání zdroje, což může ovlivnit celý proces. Problém se zahříváním zdroje a následně vzorku, lze vyřešit využitím chladících plášťů, či vodních filtrů. Řešením je také umístění zdroje záření ve větší vzdálenosti od vzorku.

Při použití zářivkového zdroje, například fluorescenční výbojky, nelze dosáhnout tak velkých intenzit záření, ale neprodukují tolik tepla jako vysokotlaké výbojky. To umožňuje pracovat v menší vzdálenosti od zdroje. Nevýhodou zářivek i vysokotlakých výbojek je emise polychromatického záření, které v konečném důsledku může zkreslovat výsledky¹¹.

1.4.1.1 Fotokatalytické reaktory

Fotokatalytický reaktor je zařízení, jež má v sobě zabudován zdroj UV záření a dochází v něm k fotokatalytické reakci. Mnohá z těchto zařízení dokáží zachytávat produkty fyzikálně-chemických přeměn, ke kterým ve fotoreaktorech dochází. Fotoreaktory se dělí do tří skupin – dávkový reaktor (batch-reaktor), průtočný reaktor (flow-reaktor) a nepřetržitě průtočný míchaný reaktor. Jedná se nejčastěji o tvarované skleněné trubice, na nichž je nanášena fotokatalytická vrstva. Touto trubicí proudí upravovaná kapalina a zdroj záření je umístěn z vnější strany. Popřípadě pro experimentální práce, bývá zdroj UV záření zabudován uvnitř skleněné trubice. Typů fotoreaktorů je spousta, a každá organizace si většinou vytváří svá zařízení. Jsou to například anulární fotoreaktory či fotokatalytické dynamické cely¹. Fotoreaktory nachází praktické využití i v průmyslovém odvětví. V průmyslu se tyto fotoreaktory využívají k čištění a dezinfekci vody i vzduchu^{12, 13, 14}.

1.5 Metody testování fotokatalytické aktivity fotokatalyzátorů.

Nejvíce používanou metodou je fotokatalytická oxidace azobarviv ve vodném prostředí v UV-A záření. Tato metoda je založená na měření změn absorpčního spektra roztoků.

Azobarviva dokáží velmi dobře absorbovat světelné záření. Pro samotné testování stačí i jejich velmi nízké koncentrace. Jejich nevýhodou je, že dokáží absorbovat část světla, aniž by přitom muselo docházet právě k jeho fotokatalytické degradaci. Tento jev v konečném důsledku znemožňuje srovnávání rychlosti odbourávání jednotlivých druhů modelových barviv s odlišným absorpčním spektrem. Nejčastěji využívanými barvivy jsou Acid Orange 7 (AO7), Reactive Orange 16 (AO16) a Acid Yellow 11 (AY11). Díky svým vlastnostem je za nejvhodnější azobarvivo považováno AO7⁵.

Další z možností jak se dá testovat fotokatalytická aktivita je nanést na vrstvu oxidu titaničitého organické sloučeniny. Využívají se převážně mastné kyseliny – k. palmitová, k. stearová. Metoda je založená na sledování změny kontaktního úhlu smáčení vody tenké vrstvy kyseliny palmitové (nebo stearové), nanesené na fotokatalyticky aktivní vrstvě a ozařované za standardních podmínek. Pro testování je také velmi důležitý výběr správné intenzity a rozsah vlnových délek zdroje. Díky tomu se následně určuje rychlost fotokatalytických dějů na povrchu fotokatalyzátorů.

V literaturách existují rozporné názory o tom, zda vůbec lze objektivně stanovit kinetiku celé reakce. Téměř ve všech vědeckých pracích je uvedeno, že pro vyhodnocování efektivity fotodegradace, je nutno znát rychlost degradace nečistoty, rychlost fotoindukované změny hydrofilicity vrstvy oxidu titaničitého, a rychlost změny hydrofilicity neozářeného povrchu – neboli rychlost změny hydrofilního povrchu na hydrofobní, za tmy. Podle některých studií, je vyhodnocení samočisticího efektu za pomoci srovnávání kinetik heterogenních fotokatalytických reakcí prakticky nemožné a zobecnění výsledků již vůbec ne^{5, 14}.

Pro testování fotokatalytické aktivity fotokatalyzátorů je vytvořeno několik oficiálních metod, podle ISO a CEN norem. Organizace NANOPIN, jež se podílela na vytváření některých z těchto norem, byla v roce 2010 jako jediná na světě schopná, tyto testovací metody provádět^{15, 16}.

1.5.1 ISO normy

ISO 22197-1; 2007: Air purification (nitricoxide)

- Norma vyjadřující účinnost čištění vzduchu za pomoci polovodičových fotokatalytických materiálů.

ISO 27447; 2009: Antibacterialactivity

- Norma určující antibakteriální aktivitu polovodičových fotokatalytických materiálů.

ISO 27448; 2009: Self-cleaning (watercontactangle)

- Norma pro určení samočistící účinnosti polovodičových fotokatalytických materiálů.

ISO 10678; 2010: Methylene blue method

- Norma pro určení fotokatalytické aktivity tuhých povrchů ve vodném roztoku degradací methylenové modři.

ISO 10676; 2010: Fine ceramics (advancedceramics, advancedtechnicalceramics)

- Norma pro metodu testování účinnosti čištění vody pomocí polovodičových fotokatalytických materiálů, měřením schopnosti tvorby aktivního kyslíku^{15, 16}.

2 APLIKACE FOTOKATALÝZY V OCHRANĚ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ.

Možnosti využití fotokatalytických účinků TiO_2 se neustále rozšiřují. Jak již bylo zmíněno (1.2) vrstvy oxidu titaničitého je možné nanést téměř na jakýkoliv materiál¹⁷. Nejrozšířenější uplatnění nachází především ve stavebnictví a zdravotnictví.

Ve stavebnictví se nejčastěji využívá k ochraně omítek domů před znečištěním, kdy je díky přidavku oxidu titaničitého do cement/betonu či silikátových nátěrových hmot, zajištěno „samočisticích pochodů“. V interiérech se využívá jejich schopnosti poradit si se zápachy a mikroby. Nutností při aplikaci fotokatalyzátoru, je použití anorganických pigmentů. Při použití pigmentů organických, dochází k odbourávání barviva. V dnešní době se můžeme setkat například i s obrazy, které mají fotokatalytické účinky.

Oxid titaničitý jako fotokatalyzátor je v současnosti využíván pro čištění bazénových či průmyslových odpadních vod. Voda vyčištěná oxidem titaničitým nachází uplatnění i v mikroelektronice, kde jsou kladeny vysoké nároky na čistotu vody. Dále se využívá k remediaci půdy, kontaminované například halogenovanými uhlovodíky.

Ve zdravotnictví se využívá jeho antimikrobiálních účinků. Například česká firma COLORLAK, a. s., získala nominaci na Medical Fair Brno Award 2010 Europe, za tzv. FN® – AKTIVNÍ NANO STĚNU, kterou lze využít jako „čističku vzduchu“, díky své schopnosti rozkládat všechny organické částice. Výhoda použití oxidu titaničitého pro antimikrobiální účinky spočívá v tom, že bakterie je včetně usmrcení, také rozložena. Tohoto efektu při použití jiných mikrobicidních prostředků nelze dosáhnout. Oxid titaničitý jako fotokatalyzátor si poradí nejen s bakteriemi, ale i s viry, plísněmi a kvasinkami. Klinickým testováním prochází i degradace rakovinotvorných buněk¹². Jsou vedeny studie, kde se testuje zkombinování oxidu titaničitého s kovovými ionty stříbra, čímž může být zajištěno nepřetržitě sterilace povrchu, jak za použití UV záření, tak i za tmy, a to právě díky kovovým iontům stříbra^{12, 17}.

Ve světě se zdá být využití účinků oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru daleko rozšířenější než v České republice. Ve Francii například využívají fotokatalytických účinků i vinaři, pro odstranění korkového zápachu z vín¹⁸. V Japonských budovách jsou umístěné umělé rostliny, na jejichž povrchu se nachází aktivní vrstva oxidu titaničitého, a slouží zde jako čističky vzduchu. Další využití nachází i v pitevnách k odstranění jak mikrobů, tak i zápachu a v potravinářských závodech se využívá pro snížení koncentrace kyseliny octové z ovzduší výroben¹⁸. V posledních letech se našlo uplatnění i v úzkém okruhu oděvnictví, kdy britská návrhářka ve spolupráci s vědcem ze Sheffieldské univerzity přišla s ideou možnosti „čistit“ ovzduší od škodlivin, nošením tzv. „fotokatalytických oděvů“¹⁹.

Oxid titaničitý si dokáže poradit i s velmi závažnými ekologickými zátěži. Problémem však je umístění fotokatalyzátoru na místo znečištění tak, aby vůbec mohly být jeho vlastnosti využity.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

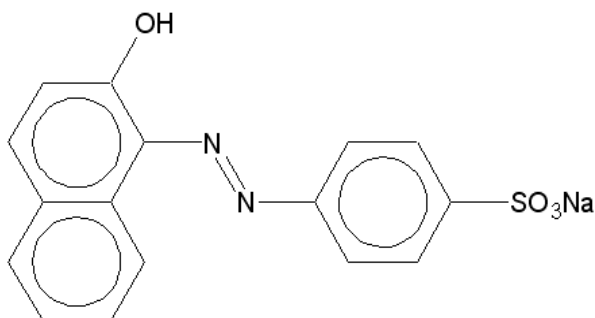
3 MATERIÁL A METODY TESTOVÁNÍ

Pro testování fotokatalytických účinků oxidu titaničitého byl použit vodný roztok azobarviva Oranže II (AOII), jehož úbytek po ozáření pod UV lampou byl stanoven spektrofotometricky při vlnové délce 480 nm.

3.1 Látky a použítá zařízení

3.1.1 Látky a chemikálie

- Orange II, Lachema Brno ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ – 350,32 g/mol, známý též jako Acid orange 7, 2 - naphthol orange, AOII)



Obr. 4 Acid orange 7

- Oxid titaničitý, Lachema Brno (TiO_2 - práškový – 79,88 g/mol, velikost částic 468 d.nm, PDI 0,336)
- Deionizovaná voda

3.1.2 Materiál

- Odměrné baňky
- Skleněný filtr FILAP (typ Z8, zadržovací schopnost částic 1,1 μ m)
- skleněné uzavíratelné váženky – propustnost UV nad 300nm. Propustnost byla proměřena na přístroji Unicam UV 500²⁰

3.1.3 Zařízení

- Analytické váhy
- magnetická míchačka
- Rtuťová výbojka RKV 400 W (Tesla, Česká republika, 365 nm, světelný tok 20 000 lumen)
- Spektrofotometr UNICAM UV 500, SPEKOL 11, kyvety
- Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments)

3.1.4 Spektrofotometr, Software

- Microsoft Word 2007
- Microsoft Excel 2007

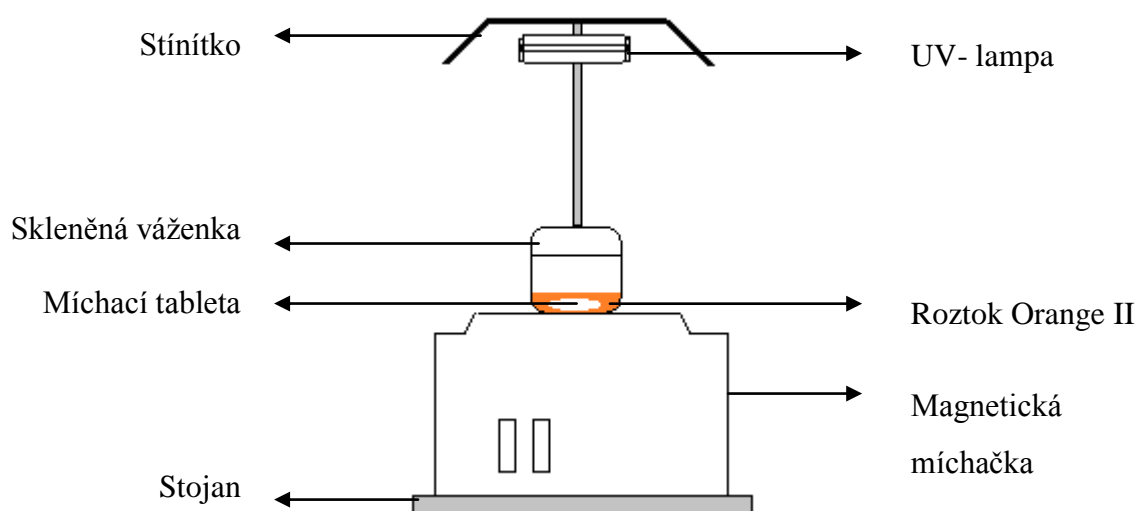
3.2 Příprava kalibračních roztoků Orange II a kalibrační křivky

Pro přípravu zásobního roztoku o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l bylo naváženo na analytických vahách 35 mg AOII. Navážka se smíchala s 1 l destilované vody v odměrné baňce. Z takto připraveného zásobního roztoku se připravily další roztoky o různých koncentracích, z nichž byla vyhotovena kalibrační křivka (Obr. 7). Koncentrace AOII v roztocích byla od $0,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l do $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Zbylý zásobní roztok byl převeden do hnědé zásobní láhve a uschován do skříňky bez přístupu světla, pro další využití při experimentální práci. U zásobního roztoku a roztoku o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l bylo změřeno absorpční spektrum (Obr. 6) na přístroji UNICAM UV 500. Absorbance kalibračních roztoků byla měřena při 480 nm, na přístroji SPEKOL 11 v 1cm kyvetách.

3.3 Metoda testování fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého, s využitím roztoku Orange II a UV záření

Pro testování fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého o jeho koncentraci $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l v roztoku, bylo využito azobarvivo Orange II (AOII) o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Vzorek AOII o objemu 50 ml byl převeden do uzavíratelné skleněné váženky. Ke vzorku bylo přidáno vypočtené množství práškového oxidu titaničitého (velikost částic 486 nm) a následně byl vystaven UV záření vlnové délky v oblasti 365 nm pod rtuťovou výbojkou RKV Tesla o výkonu 400 W, po dobu 60 minut. Ozařování probíhalo za stálého míchání na magnetické míchačce a vzdálenost UV-lampy od vzorku byla 25 cm.

Po 30 minutách byl odebrán vzorek (5 ml) a byla změřena teplota ozařovaného roztoku. Před následným měřením úbytku barviva AOII, za pomoci měření absorbance při vlnové délce 480 nm, bylo nutné nejprve z roztoku odstranit suspendovaný oxid titaničitý. K filtraci byl použit filtr ze skleněných vláken FILAP, typ Z8, se střední velikostí pór $1,0 \mu\text{m}$ a zachycovací schopností částic $1,1 \mu\text{m}$. Na následujícím obrázku (Obr. 5) je vyobrazeno schéma testovacího zařízení.



Obr. 5 Schéma zařízení pro ozařování vzorků UV- lampou

3.4 Testování vlivu koncentrace oxidu titaničitého na fotokatalytické odstranění barviva Orange II

Pro testování vlivu koncentrace oxidu titaničitého na fotokatalytickou oxidaci azobarviva byl zvolen roztok AOII o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. K 50 ml roztoku AOII bylo přidáno 7,7 mg práškové TiO_2 a následně se přidávalo vždy poloviční množství. Každý roztok byl převeden do skleněné uzavíratelné váženky, která byla posléze umístěna na magnetickou míchačku pod UV-lampu. Vzdálenost vzorku od UV-lampy byla 25 cm. Ozařování probíhalo v intervalu od 90 do 240 minut, v závislosti na použitém množství TiO_2 . Vzorky byly ozařovány za stálého míchání. Každých 30 minut byl odebrán vzorek (5 ml) a pokaždé byla změřena teplota ozařovaného roztoku. Vzorky byly filtrovány (viz postup 3.3) a změřeny na spektrofotometru. Ze získaných hodnot bylo provedeno grafické vyhodnocení (Obr. 11).

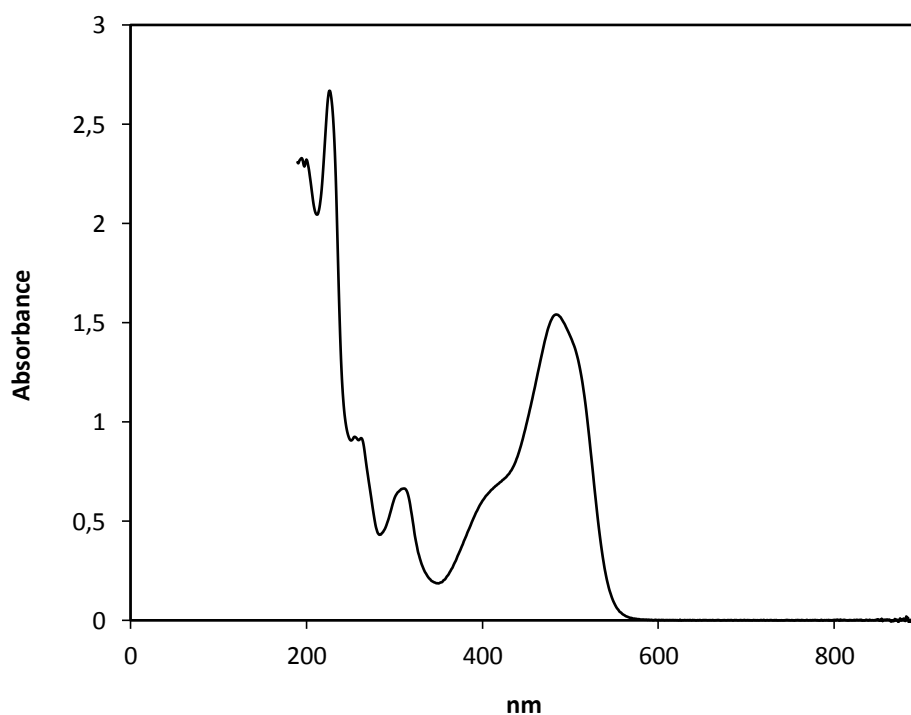
3.4.1 Testování vlivu oxidu titaničitého na úbytek AOII za působení denního světla

V dalším testování bylo využito denní světlo, nikoliv UV-lampa. Dva roztoky AOII o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l byly převedeny do 50ml odměrných baněk. Do jedné byla přidána prášková TiO_2 o koncentraci $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l a druhá zůstala beze změny. Takto připravené roztoky AOII byly umístěny k oknu a vystaveny dennímu světlu po dobu čtyř měsíců. Během této doby byly provedeny 4 měření. Získané hodnoty byly graficky vyhodnoceny (Obr. 12).

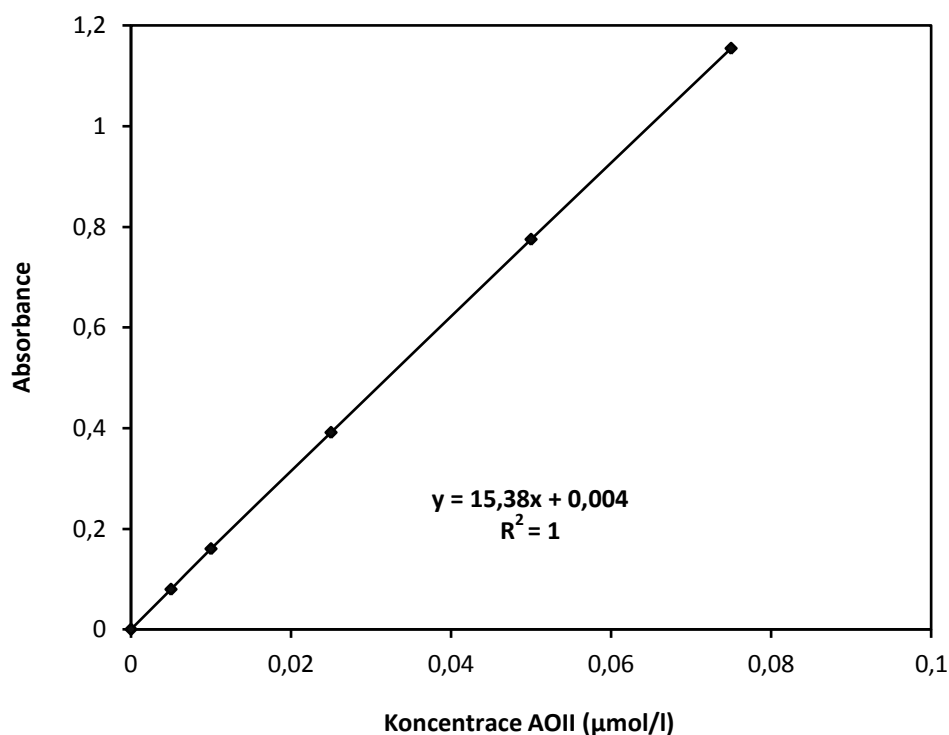
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Absorpční spektrum zásobního roztoku Orange II a sestavení kalibrační křivky

Absorbance zásobního roztoku AOII o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l při 480 nm byla 1,518. Tato hodnota zůstala téměř neměnná i při dalším měření. Hodnoty absorbancí se lišily v řádu tisícín. To, že nedocházelo k degradaci barviva v roztoku, přisuzujeme uschování zásobního roztoku v hnědé zásobní láhvi, a jeho uschování bez přístupu světla. Absorpční spektrum roztoku AOII o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l je uveden na obr. 6. Maximum absorbance bylo naměřeno při 480 nm a tato vlnová délka byla použita pro sestavení kalibrační křivky a k měřením úbytku barviva během testů. Kalibrační křivka je sestrojena při 480 nm v rozsahu koncentrací $1 \cdot 10^{-4}$ až $0,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l a je znázorněna na obr. 7.



Obr. 6 Absorpční spektrum zásobního roztoku AOII o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l



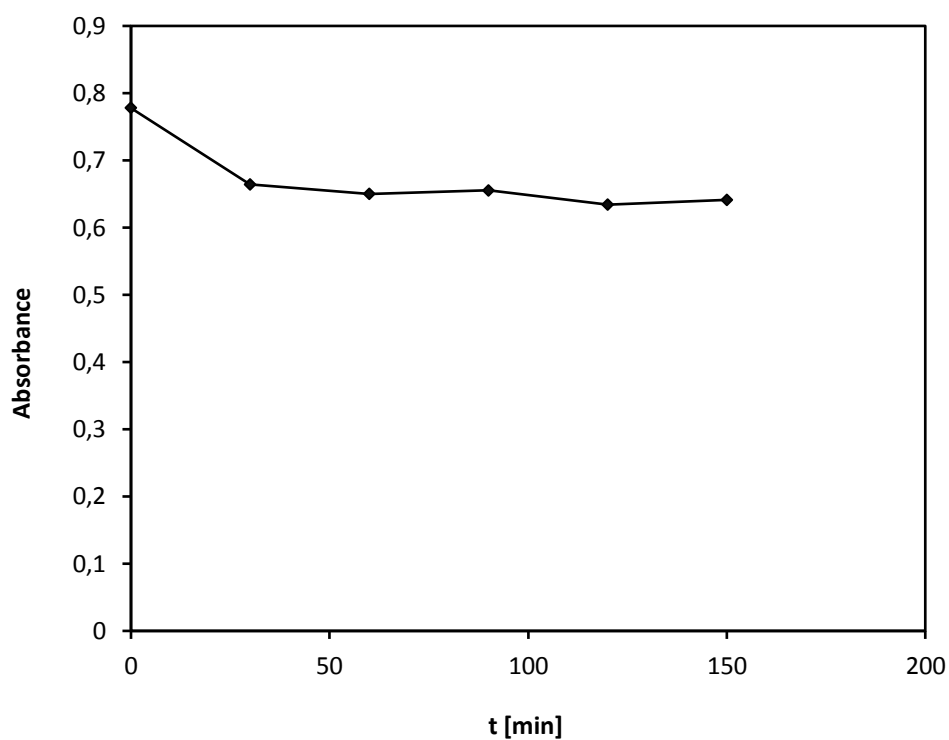
Obr. 7 Kalibrační křivka roztoků AOII sestavená při vlnové délce 480 nm

4.2 Testování vlivu UV záření na odstranění barviva Orange II z vodného roztoku bez využití fotokatalyzátoru

Tento test byl prováděn z důvodu zjištění stability samostatného diazového barviva v roztoku, při jeho vystavení UV záření. Z naměřených hodnot bylo zjištěno, že AOII je v roztoku poměrně stálé. Po 150 minutách klesla absorbance o více jak jednu desetinu. Během ozařování docházelo k zahřívání roztoku působením UV-lampy. Teplota roztoku vystoupala až k 50°C. Vlivem zahřívání UV-lampou se roztok při ozařování částečně odpařoval. Úbytek roztoku byl nepatrný, ale pravidelný. Potencionální chyby při odebrání vzorku, jeho manipulaci a následném měření, by měly být zanedbatelné. Na obr. 8 je znázorněn průběh úbytku absorbance AOII během ozařování po dobu 150 minut. Z průběhu grafu je zřejmá změna koncentrace z $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l na $4,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l což je cca 14 % během 30 minut a během 150 minut došlo k 17% úbytku barviva působením UV záření o vlnové délce 365 nm.

Tabulka 1 Vliv doby působení UV záření na odstranění AOII z vodného roztoku

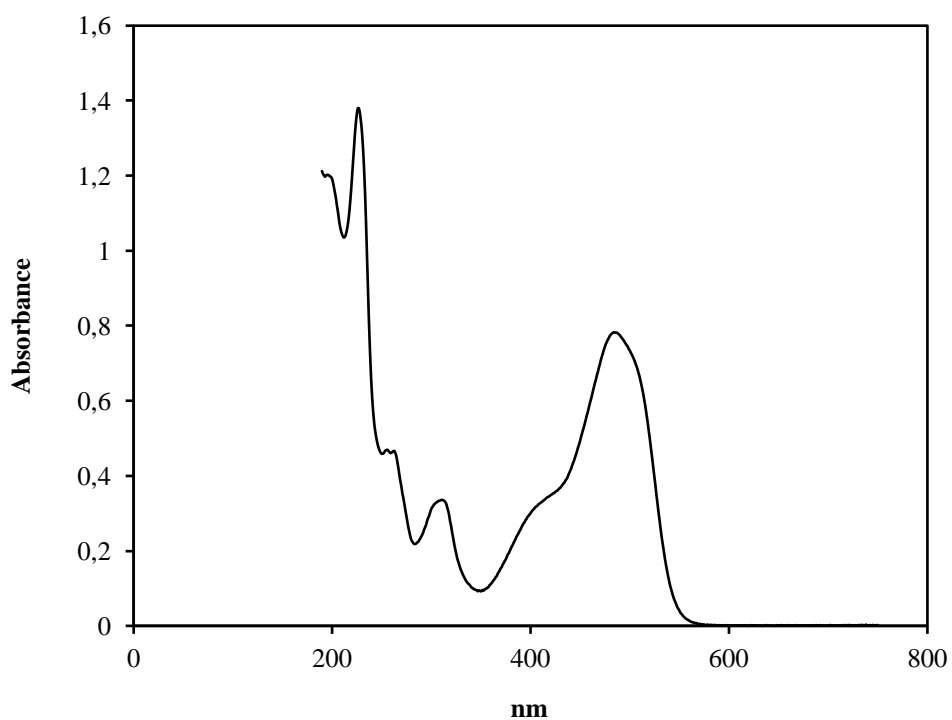
Doba expozice [min]	Koncentrace AO II [mol/l]
0	$5 \cdot 10^{-5}$
30	$4,3 \cdot 10^{-5}$
60	$4,19 \cdot 10^{-5}$
90	$4,2 \cdot 10^{-5}$
120	$4 \cdot 10^{-5}$
150	$4,1 \cdot 10^{-5}$

*Obr. 8 Úbytek absorbance roztoku AOII působením UV záření*

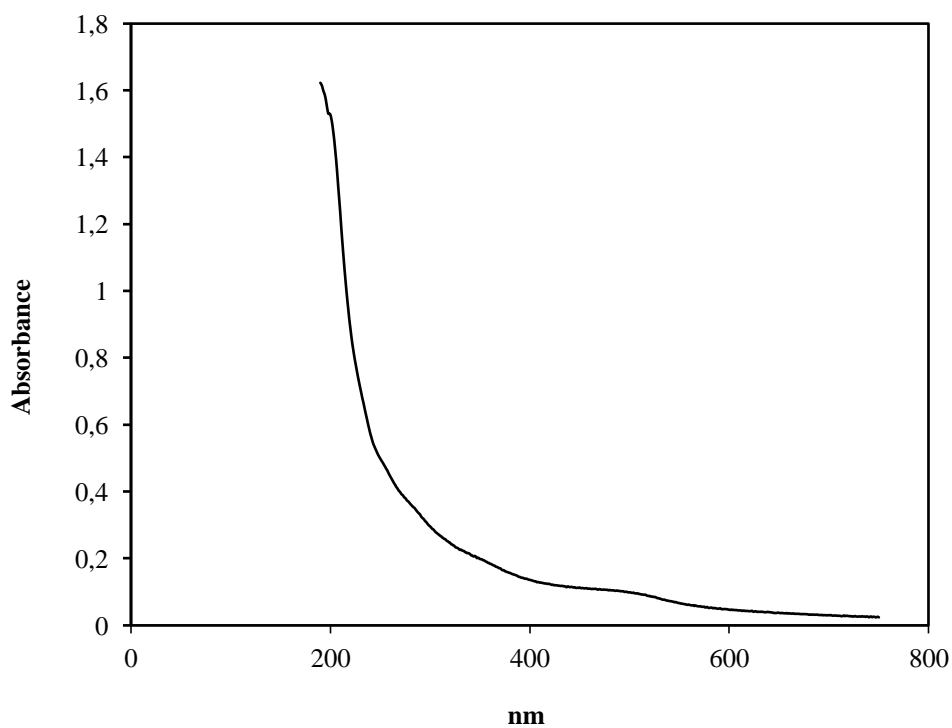
4.3 Testování fotoaktivity oxidu titaničitého pomocí Orange II

Doba potřebná k odbarvení AOII v roztoku se lišila v závislosti na množství TiO_2 , který byl do roztoku přidán. AOII se nám podařilo zcela degradovat u každé koncentrace TiO_2 . Lišila se pouze doba ozařování – s klesající koncentrací TiO_2 stoupala doba potřebná k úplné degradaci AOII z roztoku (Tabulka 3). Při koncentraci TiO_2 76 mg/l byla v prvních 30 minutách degradace mnohem účinnější než při koncentraci 154 mg/l. Úplná degradace AOII však v konečné fázi trvala u nižší koncentrace TiO_2 déle, než u koncentrace vyšší. To, že byla degradace u vyšší koncentrace TiO_2 prvních 30 minut méně účinná, mohlo být způsobeno právě větším množstvím rozptýleného TiO_2 , kvůli kterému mohlo docházet ke snížení průniku paprsků UV zdroje na povrch částic TiO_2 a tím docházelo k nižší aktivitě vytváření hydroxylových radikálů způsobujících rozklad barviva. Tento jev byl popsán ve vědeckém článku, kde se detailněji zabývali závislostí struktury TiO_2 na jeho aktivitě⁵. Pokud by zde však měl být striktně dodržen určitý trend, pak tuto studii nelze v tomto konkrétním případě brát v potaz. A to z důvodu, že při první koncentraci 264 mg/l byla účinnost degradace po 30 minutách 86 %. Tím se vylučuje teorie „vyšší koncentrace rozptýleného TiO_2 = menší dopad paprsků na povrch částic = nižší účinnost tvorby hydroxylových radikálů“. Jiný možný důvod pro tuto nesrovnalost se nám nepodařilo odhalit. Chyby při měření by měly být zanedbatelné.

Stejně jako u předchozích měření, docházelo k zahřívání roztoku vlivem záření UV-lampy. Konečné teploty roztoku byly až 50°C. Filtrace ozářeného roztoku, které bylo nutno před každým měřením provést, musely být při prvních dvou koncentracích TiO_2 v roztoku provedeny čtyřikrát za sebou, než došlo k jeho úplné separaci z roztoku. U vzorků s nižší koncentrací TiO_2 stačilo roztok přefiltrovat dvakrát, přičemž u nejnižší koncentrace byl vzorek již po prvním přefiltrování bez viditelné opalescence. Aby byla filtrace účinná, musela být prováděna přes dvě vrstvy skleněného filtru. Na Obr. 9 a Obr. 10 je vyobrazeno absorpční spektrum vzorku AOII ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) s TiO_2 o koncentraci $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l před a po ozáření UV-lampou. Všechny získané hodnoty absorbancí ozařovaného roztoku AOII, s odlišným množstvím TiO_2 v roztoku, jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 3) a pro srovnání jsou hromadně vyneseny do společného grafu (Obr. 11).



Obr. 9 Absorpční spektrum AOII o koncentraci $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, před ozářením



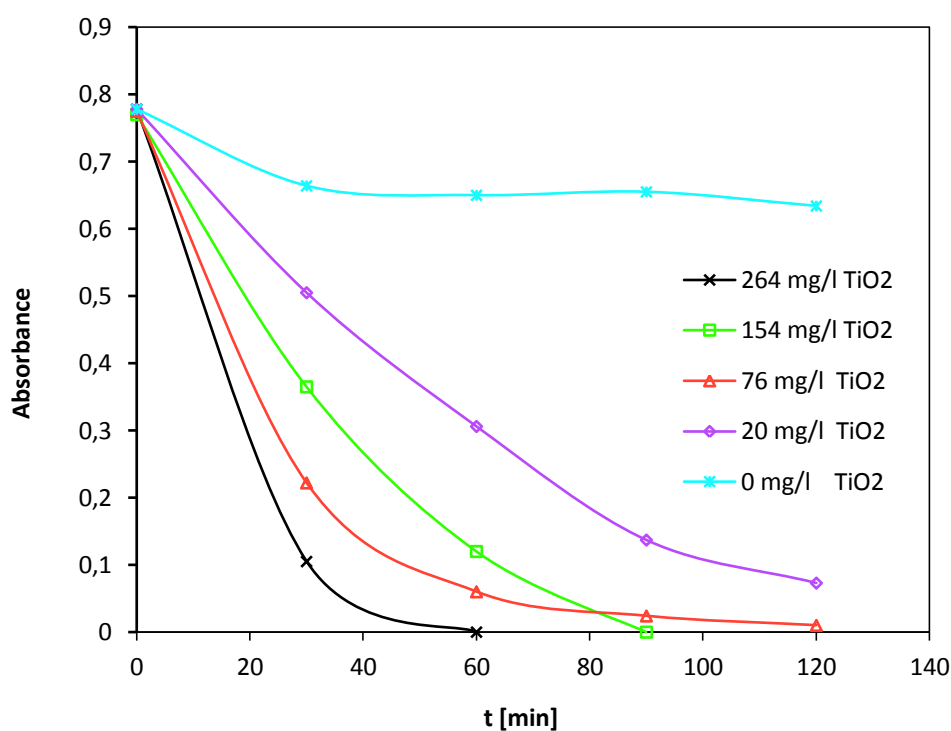
Obr. 10 Absorpční spektrum AOII o koncentraci $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, po 30 minutách působení UV záření, koncentrace TiO_2 $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Tabulka 2 V této tabulce je uveden vliv koncentrace TiO_2 na účinnost oxidace AOII. Hodnoty jsou vztažené k 30 minutám ozařování roztoku a byly vypočítány z koncentrací AOII v roztoku po 30 minutách ozařování, počáteční koncentrace AOII byla $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Množství TiO_2 v roztoku [mg/l]	Úbytek AO II [%]
264	86%
154	52%
76	71%
20	35%
0	14%

Tabulka 3 Vliv koncentrace TiO_2 na účinnost oxidace AOII

Množství TiO_2 v roztoku [mg/l]	Absorbance								
	Doba expozice [min]								
	0	30	60	90	120	150	180	210	240
264	0,775	0,105	0						
154	0,775	0,365	0,120	0					
76	0,775	0,222	0,060	0,024	0,010	0			
20	0,775	0,505	0,306	0,137	0,073	0,054	0,026	0,013	0
0	0,775	0,664	0,650	0,655	0,634	0,641			



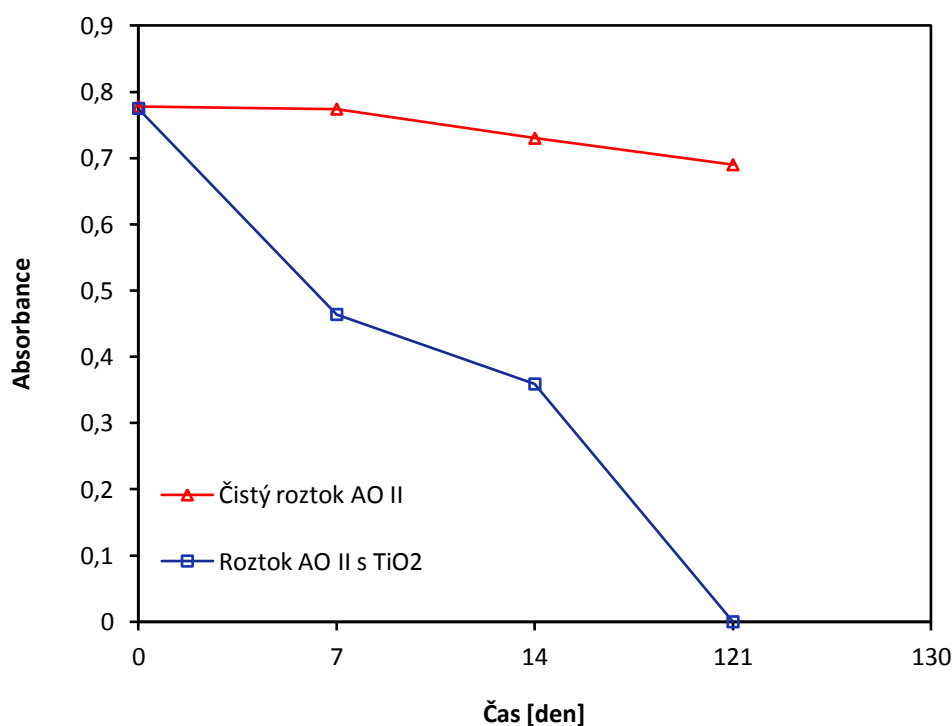
Obr. 11 Vliv koncentrace oxidu titaničitého na úbytek AOII , působením UV záření o 365 nm, koncentrace AOII $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Z grafu je zřejmé, že koncentrace fotokatalyzátoru má velký vliv na průběh degradace. A však i při jeho nejnižší koncentraci, která byla námi testována (20 mg/l), se podařilo azobarvivo z roztoku zcela degradovat. Můžeme tedy říct, že oxid titaničitý je velmi účinným fotokatalyzátorem, nezávisle na jeho stáří či tvaru částic.

Přesvědčili jsme se, že použití oxidu titaničitého ve formě suspenze v praxi může být velmi komplikované a to kvůli jeho obtížné separaci z roztoků. Při jeho nižších koncentracích, byla separace sice poměrně snadná, a však účinnost degradace se několikanásobně snížila. Právě z tohoto důvodu jsou vedeny studie a výzkumy na jeho vhodné použití v podobě tenkých vrstev aplikovaných na různé materiály.

4.3.1 Testování vlivu oxidu titaničitého na úbytek Orange II za působení denního světla

Při testování, kdy bylo využito jako zdroje záření pouze denního světla po dobu 4 měsíců, bylo zjištěno, že k degradaci barviva dochází i při vlnových délkách viditelného spektra. Vzorky byly umístěny na okenní parapet okna orientovaného na sever v období prosinec - duben. I přesto, že v tomto období nedosahovalo sluneční záření takových intenzit, tak již během dvou týdnů došlo k polovičnímu úbytku barviva AOII v roztoku. Počáteční koncentrace AOII byla $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, a vzorek obsahoval 256 mg/l práškového TiO_2 . Během čtyř měsíců bylo barvivo v roztoku zcela degradováno. Po dobu dvou měsíců, kdy nedocházelo k promíchávání suspenze, došlo k sedimentaci práškové TiO_2 v roztoku. Roztok byl po této době čirý a bez opalescence. V roztoku AOII bez obsahu TiO_2 došlo také k částečné degradaci barviva. Úbytek barviva byl znatelný i vizuálně, a jeho absorbance klesla téměř o jednu desetinu. K degradaci azobarviva došlo i přesto, že přes tabulové okenní sklo ani odměrné baňky nemá procházet UV záření. Získané hodnoty jsou vyneseny do grafu (Obr. 11).



Obr. 12 Průběh absorbancí roztoků AOII o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l s a bez přídavku TiO_2 v průběhu 4měsíční expozice na denním světle, množství TiO_2 256 mg/l

ZÁVĚR

Cílem mé práce bylo vytvoření stručné rešerše a otestování fotokatalytických účinků oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru. Pro testování fotokatalytických schopností oxidu titaničitého bylo zvoleno azobarvivo Acid orange 7 (AOII). I přesto, že námi použitý oxid titaničitý byl zhruba 30 let starý produkt, jeho účinnost byla vysoká. Velikost jeho částic byla změřena na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) a se pohybovala v rozsahu od 368.9 do 761.0 d.nm. Testování jeho fotokatalytických účinků se provádělo na zařízení skládající se ze rtuťové výbojky RKV 400 W jako zdroje záření, hliníkové clony, která bránila rozptylu světla mimo oblast ozařovaného vzorku, a magnetické míchačky, která zajistila přibližně rovnoměrné rozptýlení částic TiO_2 .

Při testování vlivu UV záření na odstranění barviva AOII z vodného roztoku bez použití fotokatalyzátoru (kap. 4.2), bylo zjištěno, že je toto barvivo poměrně stálé. Během 150 minut, kdy byl vzorek o zvolené koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l ozařován, došlo pouze k 17% poklesu jeho koncentrace v roztoku.

Během testování vlivu koncentrace fotokatalyzátoru na účinnost degradace (kap. 4.3), bylo potvrzeno, že s klesajícím množstvím fotokatalyzátoru se prodlužovala doba potřebná k úplné degradaci AOII z roztoku. Doba ozařování byla v rozmezí 60 až 240 minut, v závislosti na použitém množství fotokatalyzátoru. Značným problémem během testování bylo separování oxidu titaničitého z roztoku. U vyšších koncentrací bylo zapotřebí roztok filtrovat 4krát za sebou. U nejnižší koncentrace se roztok jevil bez opalescence již po prvním přefiltrování. U každého měření musely být použity 2 vrstvy skleněného filtru FILAP typu Z8. Během ozařování docházelo k zahřívání vzorků až na 50°C .

Při testování vlivu oxidu titaničitého na úbytek AOII za působení denního světla (kap. 4.4), bylo zjištěno, že k úplnému odbourání AOII je denní světlo dostačující. Odbourání barviva však trvalo značně déle, než pod UV lampou.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ¹ PŘIDAL, J. – PŘIDAL, J. – URBAN, A. Fotokatalyticky aktivní membránové separace – vývoj procesu a laboratorní techniky. *Chemické listy* [online]. Přijato 27. 6. 2006.[cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_722-729.pdf>.
- ² Fotokatalýza TiO₂. *Advanced technology group*. [online]. © 2008[cit. 2012-08-03]. Dostupné z:<<http://www.atg.cz/ndt-302>>.
- ³ ŠTENGL, V. Kouzelný oxid titaničitý. *Vesmír*. Anorganická chemie. [online]. 2008 [cit. 2013-02-01]. Dostupné z: <http://files.andula.webnode.cz/200000090-0df920ef30/V402-403_UACH.pdf>.
- ⁴ HOCHMANOVÁ, L. – VYTRÁSOVÁ, J. Vliv nanočástic TiO₂ A ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů. *Chemické listy* [online]. Přijato 4. 2. 2010. [cit. 2013-02-01]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf>.
- ⁵ KLUSOŇ, P. – HEJDA, S. – KOUDELKOVÁ, L. Lze objektivně srovnávat aktivitu heterogenních fotokatalyzátorů v kapalně fázi? *Chemické listy* [online]. Přijato 26. 5. 2011. [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_10_738-744.pdf>.
- ⁶ Stanovení fotoindukovaných vlastností (rozklad modelové látky Acid Orange 7). [online]. [cit. 2013-02-01]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/kat/download/lab2_stanoven_fotoindukovanych_vlastnosti.pdf>.
- ⁷ Kolouch, A., Hájková, P., Horáková, M. Příprava vrstev oxidu titanu metodou PECVD. In: *Nanomateriály a fotokatalýza*. KRÝSA, J. ISBN: 978-80-7080-005-8. 2007. s. 27-28. Dostupné z: <<http://www.nanopin.cz/pdf/sbornik07.pdf>>.
- ⁸ BRUS, J. – KOTLÍK, P. Sol-gel polykondenzace alkoxyasilanu, struktura a vlastnosti siloxanových materiálů. *Chemické listy* [online]. Přijato 28. 6. 1997 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_04_302-311.pdf>.
- ⁹ NOVOTNÁ, P. - KRÝSA, J. vícesložkové transparentní vrstvy tio₂, sio₂, pdms. In: *Nanomateriály a fotokatalýza*. KRÝSA, J. ISBN: 978-80-7080-005-8. 2007. s. 33-34. Dostupné z: <<http://www.nanopin.cz/pdf/sbornik07.pdf>>.

- ¹⁰ Kalousek, V. – Rathouský, J. Samočistící povrchy – Fotokatalytický rozklad kyseliny olejové. In: *Nanomateriály a fotokatalýza*. KRÝSA, J – KLUSOŇ, P. ISBN-978-80-7080-681-4. Praha: VŠCHT Praha, 2008. s. 53-55. Dostupné z: <<http://www.nanopin.cz/pdf/sbornik08.pdf>>.
- ¹¹ ZLÁMAL, M. – ZITA, J. - KRÝSA, J. Charakteristika zdrojů záření používaných ve fotokatalýze. In: *Nanomateriály a fotokatalýza*. KRÝSA, J – KLUSOŇ, P. ISBN-978-80-7080-717-0. Praha: VŠCHT Praha, 2009. s. 55-58. Dostupné z: <<http://www.nanopin.cz/pdf/sbornik09.pdf>>.
- ¹² LIPENSKÁ, M. Fotokatalytická inaktivace kvasinek v průtočném reaktoru. Diplomová práce 2008, VUT Brno. Dostupné z: <<https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/14039/MichaelaLipensk%C3%A1DP.pdf?sequence=1>>.
- ¹³ Konstrukce, testování a optimalizace pracovních podmínek různých typů laboratorních fotoreaktorů pro čištění vody a vzduchu. *Nanopin* [online]. ©2006 [cit.2013-02-01]. Dostupné z: <http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01a.html>.
- ¹⁴ Standardní metody testování fotoaktivity. *Nanopin* [online]. ©2006 [cit.2013-02-01]. Dostupné z: <http://www.nanopin.cz/cz/cz_page02.html>.
- ¹⁵ Standardní metody testování fotoaktivity. *Nanopin* [online]. ©2006 [cit.2013-02-01]. Dostupné z: <http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01a.html>.
- ¹⁶ Standardní testování fotokatalytické účinnosti. Chempoint [online]. © 2013 [cit.2013-02-01]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/standardni-testovani-fotokatalyticke-ucinnosti>>.
- ¹⁷ Reference. Unikátní čistička vzduchu – aktivní nanostěna [online]. © 2012 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <<http://www.aktivnistena.cz/reference/>>.
- ¹⁸ PŘIDAL, J. – PŘIDAL, J. European-Japanese Initiative on Photocatalytic Applications and Commercialization. *EPIJAC* [online]. 2003 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <<http://www.cschi.cz/EJIPAC.doc>>.
- ¹⁹ Catalytic clothing [online]. ©2013 [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: <<http://www.catalytic-clothing.org/home.html>>.
- ²⁰ VYSKOČILOVÁ, J. Katalytická oxidace DEHP peroxidem vodíku, Diplomová práce 2008, FT UTB Zlín.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AOII Acid orange 7

Z-average Hydrodynamický průměr

PDI Index polydisperzity

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Anatas	Obr. 2 Rutil	Obr. 3 Brookit	13
Obr. 4 Acid orange 7.....			24
Obr. 5 Schéma zařízení pro ozařování vzorků UV- lampou.....			26
Obr. 6 Absorpční spektrum zásobního roztoku AOII.....			28
Obr. 7 Kalibrační křivka roztoků AOII sestavená při vlnové délce 480 nm.....			29
Obr. 8 Úbytek absorbance roztoku AOII působením UV záření.....			30
Obr. 9 Absorpční spektrum AOII o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, před ozářením			32
Obr. 10 Absorpční spektrum AOII o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, po 30 minutách působení UV-záření, konc. TiO_2 $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l			32
Obr. 11 Vliv koncentrace oxidu titaničitého na úbytek AOII ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l), působením UV záření o 365 nm.....			34
Obr. 12 Průběh absorbancí roztoků AOII o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l s a bez přídatku TiO_2 v průběhu 4měsíční expozice na denním světle, množství TiO_2 256 mg/l.....			35

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Vliv doby působení UV záření na odstranění AOII z vodného roztoku.....	30
Tabulka 2 V této tabulce je uveden vliv koncentrace TiO_2 na účinnost oxidace AOII. Hodnoty jsou vztaženy k 30 minutám ozařování roztoku a byly vypočítány z koncentrací AOII v roztoku po 30 minutách ozařování, počáteční koncentrace AOII byla $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l	33
Tabulka 3 Vliv koncentrace TiO_2 na účinnost oxidace AOII.....	33

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I Size Distribution Report by Intensity

PŘÍLOHA P I: SIZE DISTRIBUTION REPORT BY INTENSITY

Size Distribution Report by Intensity

v2.1



Sample Details

Sample Name: TiO2_Dvorackova 3

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: StloukalP.dts	Dispersant Name: Water
Record Number: 1223	Dispersant RI: 1.330
Material RI: 2.50	Viscosity (cP): 0.8872
Material Absorbtion: 0.01	Measurement Date and Time: 6. května 2013 16:41:15

System

Temperature (°C): 25.0	Duration Used (s): 70
Count Rate (kcps): 186.2	Measurement Position (mm): 0.65
Cell Description: Disposable sizing cuvette	Attenuator: 3

Results

	Size (d.n...	% Intensity	Width (d.n...
Z-Average (d.nm): 468.0	Peak 1: 598.5	95.7	368.9
Pdl: 0.336	Peak 2: 4743	4.3	761.0
Intercept: 0.804	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality **Good**

