

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA TEXTILNÍ**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Liberec 2008**

**Martina Poláková**

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
FAKULTA TEXTILNÍ

Obor: 3106T 002 Chemická technologie textilní

Katedra textilní chemie

**METODY MĚŘENÍ FOTOKATALYTICKÉHO JEVU NA  
ČÁSTICÍCH TiO<sub>2</sub>**

**MEASURING METHODS OF PHOTOCATALYTIC  
EFFECT WITH PARTICLES OF TiO<sub>2</sub>**

Martina Poláková

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant: Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Rozsah práce

Počet stran textu: 89

Počet stran příloh: 4

Počet grafů: 22

Počet obrázků: 41

Počet tabulek: 18

V Liberci, dne 10.5.2008

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 10.5. 2008

.....

Poláková Martina

## **PODĚKOVÁNÍ**

V první řadě bych chtěla poděkovat panu Doc. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce a panu Doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za cenné připomínky k experimentální části. Dále bych ráda poděkovala Davidu Barkovi za pomoc při grafické úpravě této práce a nakonec celé své rodině za psychickou oporu během celého studia.

## ANOTACE

Tato diplomová práce je zaměřena na hledání vhodné metody měření fotokatalytického jevu na částicích oxidu titaničitého.

V teoretické části je obecně popsána fotokatalýza, vlastnosti a využití oxidu titaničitého a některé již použité metody testování fotokatalytického jevu.

V experimentální části jsou popsány chemikálie, přístroje a použité metody. Tato část je zaměřena na optimalizaci separace částic oxidu titaničitého od testovaného roztoku. K testování byla na základě předchozích zkušeností vybrána dvě kyselá barviva s různou velikostí molekul. Práce je dále zaměřena na vývoj metodiky testování fotokatalytického jevu na roztoku manganistanu draselného.

Výsledková část diskutuje dosažené výsledky.

## ANNOTATION

This thesis targets the quest for suitable measuring method of Photocatalytic effect with particles of titanium dioxide.

The theoretical part describes photocatalysis, properties and utilization of  $\text{TiO}_2$  and some testing method of Photocatalytic effect.

The experimental part describes using methods, chemicals and apparatuses. This part is targeted the optimizing the separation of  $\text{TiO}_2$  particles from the testing solution. Two acid dyes with different molecule's size were chosen for testing on the basis of previous experience. The thesis is also targeted the development of the testing the Photocatalytic effect with a solution of permanganate potassium

The results of the experiments are involved in the evaluation part.

## KLÍČOVÁ SLOVA

*Fotokatalytický jev*

*UV záření*

*Oxid titaničitý*

*Kyselá barviva*

*Manganistan draselný*

*Procento degradace barviva*

*Procento degradace manganistanu draselného*

## KEY WORDS

*Photocatalytic effect*

*UV radiation*

*Titanium dioxide*

*Acid dyes*

*Permanganate potassium*

*Ratio of dye degradation*

*Ratio of permanganate potassium degradation*

# OBSAH

1	ÚVOD .....	11
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	12
2.1	FOTOKATALÝZA .....	12
2.1.1	Co je to fotokatalýza .....	12
2.1.2	Světlo .....	13
2.1.3	Využití fotokatalýzy .....	13
2.1.3.1	Samočistící a samostrerilizující materiály .....	14
2.1.3.2	Superhydrofilní materiály .....	15
2.1.3.3	Čištění vzduchu.....	16
2.1.3.4	Ošetření a čištění vody.....	16
2.1.4	Testování fotokatalytického jevu.....	17
2.1.5	Možné využití fotokatalýzy v textilním průmyslu.....	18
2.2	OXID TITANIČITÝ .....	20
2.2.1	Krystalické formy .....	20
2.2.2	Fyzikální a mechanické vlastnosti TiO <sub>2</sub> .....	22
2.2.3	Použití .....	22
2.2.4	TiO <sub>2</sub> jako pigment.....	23
2.2.4.1	Kryvost.....	24
2.2.4.2	Redukce odstínu.....	24
2.2.4.3	Lesk.....	24
2.2.5	TiO <sub>2</sub> jako fotokatalyzátor.....	25
2.2.6	Výroba .....	27
2.2.7	Metoda nanášení TiO <sub>2</sub> .....	28
2.2.7.1	Přímá metoda .....	28
2.2.7.2	Metoda sol-gel .....	28
2.3	VYUŽITÍ TEXTILÍ JAKO NOSIČŮ TiO <sub>2</sub> .....	29
2.3.1	Skleněná vlákna .....	29
2.3.2	Polyesterová vlákna .....	31
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	32
3.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	32
3.1.1	Degussa P25.....	32
3.1.2	Použitá barviva .....	33
3.1.2.1	Kyselá barviva .....	33
3.1.2.2	Reaktivní barviva.....	37
3.1.3	Manganistan draselný .....	39
3.1.4	Kyselina sírová .....	41
3.1.5	Peroxid vodíku.....	42
3.1.6	Síran manganatý .....	43
3.1.7	Uhličitan sodný.....	44
3.1.8	Hydroxid sodný.....	45



3.2	POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ .....	46
3.2.1	UV zářič .....	46
3.2.2	Magnetické míchadlo .....	47
3.2.3	Ultrazvuková lázeň .....	47
3.2.4	Ultrazvukový homogenizátor .....	48
3.2.5	Spektrofotometry .....	48
3.2.6	pH metr .....	49
3.3	USPOŘÁDÁNÍ EXPERIMENTŮ .....	50
3.4	POPIS EXPERIMENTŮ .....	50
3.4.1	Testování fotokatalytické aktivity na roztocích kyselých barviv .....	52
3.4.2	Testování fotokatalytické aktivity na roztoku manganistanu draselného .....	52
3.4.3	Testování fotokatalytického efektu sklíček potažených tenkou vrstvou s obsahem TiO <sub>2</sub> .....	54
3.4.4	Pasivace oxidu titaničitého .....	56
4	VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ .....	57
4.1	ORIENTAČNÍ POKUSY .....	57
4.1.1	Slepý pokus bez TiO <sub>2</sub> .....	57
4.1.2	Potvrzení fotokatalytického účinku vzorku TiO <sub>2</sub> .....	58
4.2	OPTIMALIZACE SEPARACE ČÁSTIC OXIDU TITANIČITÉHO Z ROZTOKU .....	58
4.2.1	Separace pomocí filtrů na bázi acetátu .....	58
4.2.1.1	Orientační pokus .....	58
4.2.2	Separace pomocí působení odstředivé síly .....	59
4.2.3	Separace pomocí filtru ze skleněných vláken .....	59
4.2.3.1	Orientační pokus .....	59
4.2.3.2	Vliv pH roztoku na výsledek filtrace .....	60
4.3	VLIV DISPERGACE ČÁSTIC TiO <sub>2</sub> .....	61
4.4	TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉHO JEVU NA ROZTOCÍCH KYSELÝCH BARVIV .....	61
4.4.1	Testování na roztocích Egacidové oranže II .....	62
4.4.1.1	Vliv délky působení UV záření a koncentrace roztoku barviva .....	62
4.4.2	Testování na roztocích Midlonové žlutě 2R 200 .....	63
4.4.2.1	Vliv délky působení UV záření a koncentrace barviva .....	63
4.4.2.2	Vliv množství TiO <sub>2</sub> .....	64
4.4.2.3	Rozklad Midlonové žlutě 2R 200 .....	65
4.5	TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉHO JEVU NA ROZTOCÍCH MANGANISTANU DRASELNÉHO .....	67
4.5.1	Orientační pokus .....	67
4.5.2	Vliv koncentrace roztoku KMnO <sub>4</sub> při standardním dispergování .....	68
4.5.3	Vliv koncentrace roztoku KMnO <sub>4</sub> při dispergování na ultrazvukovém homogenizátoru .....	69
4.5.4	Vliv množství TiO <sub>2</sub> .....	72

4.5.5	Porovnání výsledků získaných titrací a měřením absorbance .....	73
4.5.6	Rozklad manganistanu draselného vlivem UV záření.....	75
4.5.6.1	Korekce dat .....	76
4.6	TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY SKLÍČEK POTAŽENÝCH TENKOU VRSTVOU S OBSAHEM TiO <sub>2</sub> .....	82
4.7	PASIVACE OXIDU TITANIČITÉHO .....	83
5	ZÁVĚR .....	85
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	87

# 1 ÚVOD

Fotokatalýza se v poslední době stává známým pojmem a mnoho produktů využívajících fotokatalytického jevu je komercializováno. Mezi mnoha kandidáty na fotokatalyzátory je oxid titaničitý téměř jediný vhodný pro průmyslové využití již nyní. Je to díky tomu, že oxid titaničitý má nejvyšší účinnost své fotoaktivity, nejvyšší stabilitu a nejnižší cenu. Nejvýznamněji je dnes používán jako bílý pigment. Během let bylo dokázáno, že oxid titaničitý není škodlivý lidem ani životnímu prostředí.

Na povrchu částic oxidu titaničitého probíhají dva typy reakcí. První je fotodegradace adsorbovaných látek a druhá je hydrofilní přeměna samotného oxidu titaničitého. Tyto procesy samostatně jsou známé z 20. století. Předpokládá se, že to co probíhá na povrchu oxidu titaničitého, je podobné procesu, kterým rostliny získávají svoji energii a udržují svoje životní aktivity. Právě oxid titaničitý se jeví jako výborný fotokatalyzátor, jehož skutečná síla spočívá v jeho víceúčelovém využití. Oxid titaničitý jako fotokatalyzátor vyniká svými antimikrobiálními účinky, ale zanedbatelné není ani jeho další využití v samočisticích materiálech, při ničení rakovinných buněk, v čištění vzduchu či vod. To otvírá zcela nové možnosti použití oxidu titaničitého.

Fotokatalytická technologie je pro dnešní průmysl stále atraktivnější, protože světové znečištění životního prostředí dospělo tak daleko, že je uznáváno jako vážný problém, na nějž je potřeba se zaměřit. Celý svět si již uvědomil, že maximální zisk, tj. postavení ekonomie na první místo, přináší globální destrukci životního prostředí. Ale stále více lidí věří, že průmysl by v budoucnosti mohl nabídnout výrobky a služby, které jsou v harmonii se životním prostředím.

V souladu s tímto novým přístupem se začínají v průmyslu vyvíjet výrobky, které mají fotokatalytické vlastnosti. Proces fotokatalýzy je stále ve stádiu výzkumu, ale už nyní se ukazuje, že je to vhodná cesta k tomu, aby se díky efektivnímu využití těchto procesů udržovalo naše životní prostředí čisté. [1, 2]

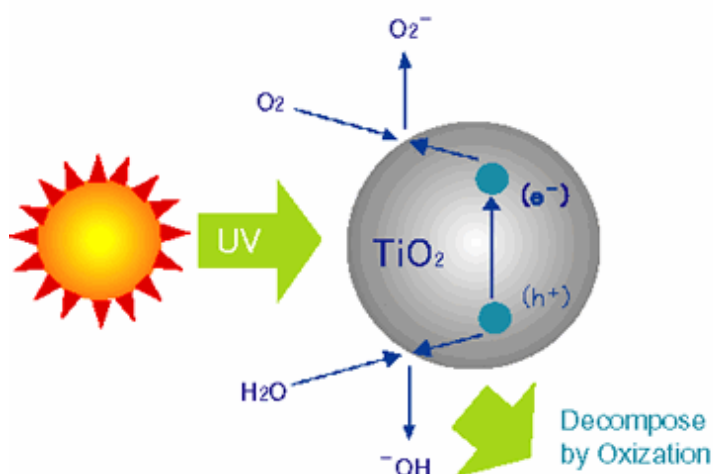
## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 FOTOKATALÝZA

#### 2.1.1 Co je to fotokatalýza

Po chemické stránce je fotokatalýza urychlení fotoreakce přítomností katalyzátoru. Energie ve formě světla je absorbována katalyzátorem a přeměněna na energii chemickou, která způsobuje změny na molekulách v blízkosti katalyzátoru. Katalyzátor je taková látka, která urychluje chemickou reakci, její aktivační energii a vznik produktů, ale sama se při reakci nespotebovává.

Fotokatalytická aktivita závisí na schopnosti katalyzátoru vytvářet pár elektron-díra, který vyvolá vznik volných radikálů (hydroxylové ionty  $\cdot OH$ ) zúčastňujících se sekundárních reakcí. Komerční aplikace tohoto procesu se nazývá metoda AOP (Advanced Oxidation Process). [3]



Obrázek 1: Fotokatalýza: vznik páru elektron – díra [4]

## 2.1.2 Světlo

Světlo je velmi důležité pro náš život. Bez něho by neexistoval svět takový jaký známe. Ohříváme se slunečním světlem. Jsme schopni vidět, protože naše oči mají mechanismus citlivý na světlo. Avšak fotokatalytické technologie využívají světlo odlišným způsobem.

Světlo je elektromagnetické záření, které je charakterizováno vlnovou délkou. Lidské oči jsou však citlivé jen na velmi malou část spektra, a to v rozmezí 400 až 700 nm. Při dopadu světla na povrch látky je část energie pohlcena atomy povrchu a dojde k jeho zahřátí. Při fotokatalýze je právě tato absorbovaná energie využita.

Při fotokatalytických procesech se používá místo viditelného záření ultrafialové (UV), jehož energie je vyšší a jeho vlnová délka je kratší než 400 nm. UV záření je součástí slunečního spektra, ale je obsaženo jen ve velmi malém množství. I během dne nepřesáhne 1 % z celkového výkonu. Ozón a kyslík v atmosféře propustí na zemský povrch jen asi třetinu UV záření. Z toho 99 % je dlouhovlnné UVA (315 – 400 nm).

Účinně lze UV záření využít jen za pomoci látek s fotokatalytickými vlastnostmi např. částic oxidu titaničitého. [5]

## 2.1.3 Využití fotokatalýzy

Technologie využívající sluneční energii by mohly udržovat naše životní prostředí čisté. Funkce fotokatalyzátorů jsou velice rozmanité. Tato technologie může zabránit zašpinění a zčernání skleněných krytů v tunelech vlivem emisí z motorových vozidel, pláště budov by mohly být umyty jen deštěm. Při jejím použití nedochází k zamlžení čelních skel, zrcadel či brýlí. Fotokatalyzátory také vykazují výborné baktericidní a dezodorizační efekty. [2]

V praktickém životě tedy má fotokatalýza veliké uplatnění. Jedná se například o:

- Samočistící a samosterilizující materiály odolné proti špíně, skvrnám a bakteriím. Dnes se již využívají keramické obklady ve zdravotnických zařízeních s těmito vlastnostmi.

- Protizamlžující účinek – superhydrofilnost. Aplikace vrstev fotokatalyzátoru zabraňuje zamlžení skel či zrcátek automobilů, v domácnosti pak zabraňuje například zamlžování zrcadel v koupelnách.
- Čištění vzduchu. Čističky vzduchu pro průmysl i domácnosti.
- Ošetření a čištění vody. Odstranění nečistot a barviv z odpadních vod.
- Samočisticí skleněné kryty světel v tunelech, okna výškových budov

### 2.1.3.1 *Samočisticí a samostrerilizující materiály*

Koupelny, kuchyně a operační sály nemocnic nejsou původním domovem bakterií a virů. Pocházejí zvenčí a zůstávají na místě, kde se můžou množit. Pokud najdou vhodné místo k množení, jejich počet narůstá exponenciálně. Fotokatalyzátor může být velmi účinný v kontrole bakterií a virů, kdy je jich ještě relativně malý počet a nezačnou se nekontrolovaně množit.

Seznam běžných předmětů, jež vyžadují odolnost vůči poskvrnění a současně zachování lesku, je rozsáhlý. Stálým problémem jsou skvrny a nánosy na záchodových mísách. Při aplikaci fotokatalytického povlaku na povrchu zůstává keramika čistší. V zachycovací části záchodové mísy se močovina rozkládá bakteriemi a vzniká amoniak a pevné produkty rozkladu. Právě tyto produkty znečišťují spolu s ostatními organickými látkami povrch keramiky. Při použití antibakteriálního fotokatalytického povrchu je zabráněno rozmnožování bakterií a pevné produkty rozkladu se netvoří. Současně je zabráněno znečištění mísy organickým materiálem, protože se přímo fotokatalyticky rozkládá.

Kuchyně je další místo v domě, kde dochází k rychlému znečištění. Ať už se jedná o keramické obklady například za sporákem nebo povrch digestoře. Snadné odstranění lepivé vrstvy za pomoci pouhého vnitřního osvětlení místnosti je teoreticky možné.

Skleněné a dlaždicové exteriéry budov a vnější plochy karoserií aut je možné čistit snadněji. Ulpělá špína může být smyta deštěm nebo ostříkána vodou. [2]

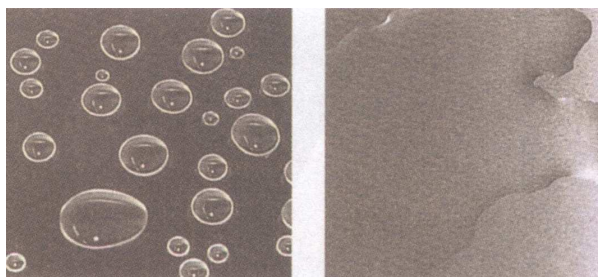
### 2.1.3.2 Superhydrofilní materiály

V našem prostředí bude povrch materiálu vodu do jisté míry odpuzovat. Stupeň vodní odpudivosti látky lze vyjádřit hodnotami kontaktního úhlu vodní kapky s povrchem. Nejsou známy téměř žádné látky, které by vykazovaly nižší úhel než  $10^\circ$ . Výjimkou jsou některé látky absorbující vodu a povrchy, které byly aktivovány mýdlem nebo podobnými činidly. Ty však tuto vlastnost neudrží dlouhodobě.

Tenký film, který je tvořen oxidem titaničitým jako fotokatalyzátorem a vhodnými aditivami, vykazuje počáteční úhel smáčení pro vodu několik desítek stupňů. Pokud je však tento povrch vystaven UV záření, úhel smáčení pro vodu se zmenšuje, jinak řečeno voda má snahu se rozprostřít do plochy, místo aby se sbalila do kuliček. Nakonec dosáhne úhel smáčení téměř nulové hodnoty. V tomto stupni je schopnost povrchu odpuzovat vodu minimální, tzv. jedná se o superhydrofilnost.

Povrch udrží úhel smáčení několik málo stupňů jen den nebo dva, i když není vystaven UV světlu. Potom se úhel smáčení začne zvětšovat a povrch se stává hydrofobním. Superhydrofilnost může být obnovena pouhým vystavením povrchu UV záření. Tento typ fotokatalyzátoru je jediným známým praktickým superhydrofilním materiálem, který vykazuje stabilní vlastnosti, které jsou dlouhodobé při opakovaném osvětlení UV světlem.

Tento jev je v současné době přisuzován tvorbě „kyslíkových defektů“ na povrchu oxidu titaničitého. Atomy kyslíku jsou vytěsněny a v důsledku toho, se oxidační stav zbývajících atomů titanu změní. Jakmile se přestane povrch osvětlovat, zmizí superhydrofilnost samotného titaničitého fotokatalyzátoru. Zkombinuje-li se fotokatalyzátor s nějakou látkou, která je schopna vodu zadržet ve své struktuře, účinek povrchu přetrvává dokonce i bez osvětlení. [2]



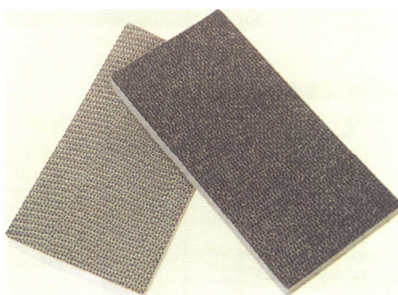
Obrázek 2: Hydrofobní a hydrofilní povrch. [2]

### 2.1.3.3 Čištění vzduchu

Znečištění vzduchu, zvláště jeho znečištění oxidy dusíku ze spalování uhlovodíků je velký problém hlavně v městských oblastech. Mechanismus odstraňování oxidů dusíku fotokatalyzátorem není jednoduchý. Předpokládá se, že oxid dusnatý ve vzduchu oxiduje, pokud je fotokatalyzátor vystaven světlu. Přechodně poté vzniká oxid dusičitý, který je nakonec přeměněn na kyselinu dusičnou, která je velkým problémem, protože se hromadí na povrchu fotokatalyzátoru a musí se odstraňovat.

Rozsah koncentrací znečišťujících látek ve vzduchu, které lze účinně odstranit, je od 0,01 ppm do 10 ppm. Nejnižší koncentrace odpovídají normálnímu životnímu prostředí, nejvyšších se dosahuje v dálničních tunelech.

Použití fotokatalyzátoru pro čištění venkovního vzduchu předpokládá využití přirozené energie ze slunečního záření. Základním předpokladem je, že katalyzátor by měl být nanesen na ploše, aby povrch mohl být plně vystaven světlu. [2]



Obrázek 3: Filtrační elementy pro čističky vzduchu s obsahem  $\text{TiO}_2$  [2]

### 2.1.3.4 Ošetření a čištění vody

Úpravu vody lze rozdělit do více skupin, jako úprava pitné vody, průmyslové a zemědělské odpadní vody, vody v plaveckých bazénech a mnoho dalších.

Poté, co se oxid titaničitý přidá k upravované vodě, může být voda čištěna ozařováním světlem. Prášek oxidu titaničitého však zůstává suspendován ve vodě a proto se musí použít filtrace nebo nějaká jiná operace jeho odstranění, což je nejen obtížné ale i drahé.



Čištění vody světlem by bylo vhodné v případě látek, pro než ještě nejsou známy metody k jejich úplnému odstranění a jež lze jen obtížně rozložit již zavedenými metodami. [2]

#### **2.1.4 Testování fotokatalytického jevu**

Princip všech metod testování fotokatalytického jevu je velmi obdobný. Základem je přítomnost fotokatalyzátoru, nejpoužívanější je čistý nebo upravený oxid titaničitý ve formě prášku nebo nanesený v tenké vrstvě na vhodný nosič, a zdroj UV záření. Cílem je dosáhnout určitého stupně degradace testované látky, ať už se jedná o roztoky barviv nebo pesticidy, mikroorganismy či nečistoty obsažené ve vodě. Průběh je sledován, aby nedošlo k nežádoucímu ozáření testovaného vzorku ještě před samotným experimentem a vyhodnocením.

##### ***Dezinfekce a detoxikace***

Fotokatalytická oxidace se jeví jako vhodná metoda k dezinfekci a detoxikaci pitné a odpadní vody. Po UV ozáření částic  $\text{TiO}_2$  vznikají OH radikály, které jsou pro mikroorganismy „toxické“ a tak reaktivní, že oxidují organické látky. Jako model detoxikace lze použít kyselinu galovou a jako model desinfekce mikroorganismy, např. *Escherichia coli*, *Salmonella esterica*, či *Pseudomonas aeuroginosa*. Po ozáření UV je sledován úbytek množství mikroorganismů v testovaném roztoku. U organických látek se sleduje jejich koncentrace v závislosti na čase působení UV světla. Provedené testy prokázaly, že k dezinfekci a degradaci organických nečistot ve vodě dochází. [29, 30]

##### ***Odbourání pesticidů***

V moderním zemědělství se běžně používají různé pesticidy nebo insekticidy. Jejich toxicita je zřejmá a jejich odbourání složité. Zde se nachází řešení a to ve formě fotokatalytických reakcí. K testování lze zvolit pesticid obsahující aktivní přísady jako například *methidathion* nebo *methyl parathion*. Sleduje se vznik sloučenin při rozpadu

testovaného pesticidu a jejich toxicita v závislosti na čase. Bylo prokázáno, že k úplné mineralizaci (degradaci) dochází po 7 – 8 hodinách ozařování UV světlem. [31, 32]

### ***Testování fotokatalytického efektu nosičů s TiO<sub>2</sub>***

Fotokatalytický efekt vykazují i různé materiály, na jejichž povrch je nanášena tenká vrstva s obsahem oxidu titaničitého, nejčastěji metodou sol-gel. Může se jednat o fólie či skleněné destičky (popř. keramické). Dobré výsledky vykazuje testování na roztocích organických barviv. Zde se sleduje zbylé množství barviva a zabarvení roztoku. Odbarvení roztoku je způsobeno rozbitím azových vazeb a vznikem nebarevných hydrazosloučenin. Rychlost degradace barviv se řídí množstvím použitého oxidu titaničitého, koncentrací roztoku barviva a molekulovou hmotností barviva. Na základě provedených pokusů k úplné degradaci barviv dochází po několika hodinách. [33, 34]

## **2.1.5 Možné využití fotokatalýzy v textilním průmyslu**

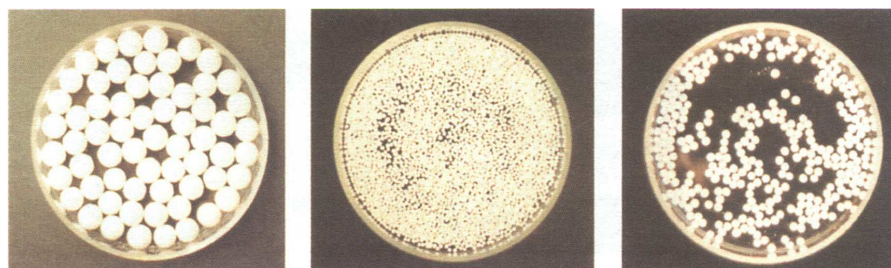
Využití procesu fotokatalýzy v textilním průmyslu se může ubírat dvěma směry. Ekologické využití by fotokatalyzátory našly při čištění odpadních vod od toxických látek a organických barviv. Druhým směrem by mohla být výroba samočisticích (popř. i antibakteriálních) textilií.

### ***Čištění odpadních vod***

Během textilních procesů, zejména barvení, potiskování textilií, se do odpadních vod dostávají mnohé látky. S nedostatečně využitým barvivem se do odpadů dostávají i veškeré přísady barvicí lázně. Likvidace a odstraňování těchto látek z odpadních vod je zdoluhavý a drahý proces zahrnující mechanické, chemické i biologické metody.

Fotokatalytické procesy nabízejí úplně novou a mnohem jednodušší cestu k odstraňování těchto látek. Jediné co je k tomu potřeba je UV záření a přítomnost fotokatalyzátoru. Dnes se již pracuje na přípravě takového fotokatalyzátoru, jehož funkce by fungovaly i při viditelném světle. Stačí oxid titaničitý nadopovat atomy

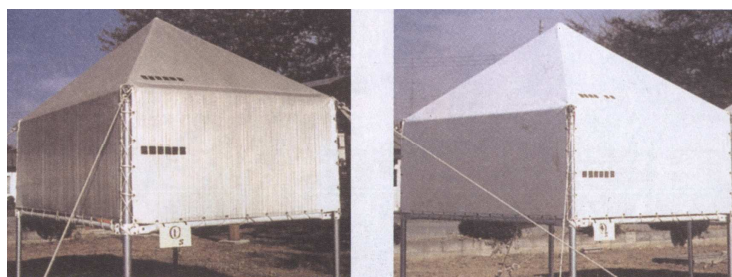
dusíku a denní světlo by stačilo k účinné fotokatalýze. Zatím velkým problémem zůstává separace částic oxidu titaničitého, ale i to již je součástí vědeckého zkoumání. Byly vyrobeny například keramické kuličky potažené vrstvou s obsahem oxidu titaničitého a testování k čištění vody. (viz. obrázek 4). [25, 35, 36, 37]



Obrázek 4: Kuličky pokryté  $\text{TiO}_2$  k čištění vody [2]

### *Samočistící textilie*

Pokud by se našla nějaká vhodná metoda tvorby vrstev oxidu titaničitého na nosič, při které by fixace neprobíhala při vysokých teplotách (100-500 °C), samočistící textilie by přestaly být pouhou hudbou budoucnosti. Počet vhodných textilních materiálů jako nosičů je malý. Vysoké teploty snesou skleněná nebo polyesterová vlákna, aniž by došlo k jejich poškození, ale v hojně míře používaná vlákna jako bavlna nebo vlna tak vysoké teploty nevydrží. Fotokatalýza by především našla velké využití u textilií, které se nedají čistit konvenčním způsobem jako je praní. Zde by k čištění stačilo denní světlo a déšť. Řada pokusů již byla provedena, ale výzkum v tomto směru je stále ještě na počátku. [2, 13, 38, 39]



Obrázek 5: Stan s fotokatalytickou vrstvou (omyto deštěm)

## 2.2 OXID TITANIČITÝ

Oxid titaničitý je chemická sloučenina titanu a kyslíku. Jedná se o bílý prášek hojně používaný jako pigment do nátěrových hmot, barvivo v potravinářství nebo jako účinná látka v kosmetických přípravcích.

Vhodně upravený oxid titaničitý působí v přítomnosti UV záření jako fotokatalyzátor. Oproti jiným fotokatalyzátorům má několik výhod:

- poměrně nízká cena
- netoxičita
- chemická stabilita
- nerozpustnost ve vodě
- vhodné optické a elektronové vlastnosti [6]

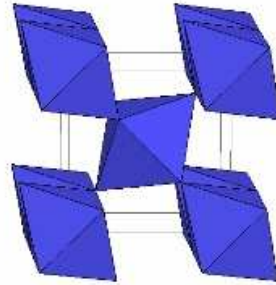
### 2.2.1 Krystalické formy

V přírodě se vyskytuje v několika minerálních formách:

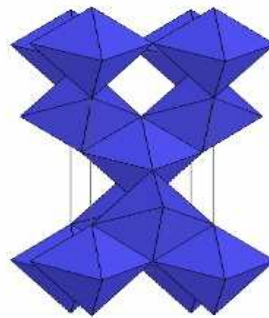
- Rutil (čtverečný minerál)
- Anatas (čtverečný minerál)
- Brookit (kosočtverečný minerál)

Forma	Index lomu	Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	Krystalická struktura
Rutil	2,903	4,26	tetragonální
Anatas	2,49	3,84	tetragonální

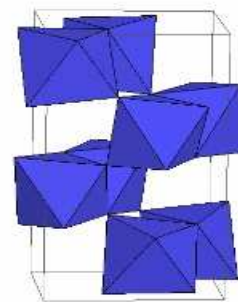
Tabulka 1: Vlastnosti rutilu a anatasu [7]



Obrázek 6: Rutil [8, 40]



Obrázek 7: Anatas [8, 40]



Obrázek 8: Brookit [8, 40]

## 2.2.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti TiO<sub>2</sub>

Molární hmotnost	79,87 g.mol <sup>-1</sup>
Hustota	4,23 g.cm <sup>-3</sup>
Teplota tání	1870 °C
Teplota varu	2972 °C
Pórovitost	0 %
Modul pevnosti v ohybu	140 MPa
Pevnost v tlaku	630 MPa
Houževnatost v lomu	3,2 MPa.m <sup>-1/2</sup>
Modul pružnosti ve smyku	90 GPa
Modul pružnosti	230 GPa
Měrný odpor (25 °C)	10 <sup>12</sup> ohm.cm
Měrný odpor (700 °C)	2,5 . 10 <sup>4</sup> ohm.cm
Permitivita (1 MHz)	85
Ztrátový činitel (1 MHz)	5 . 10 <sup>-4</sup>
Izolační pevnost	4 kV.mm <sup>-1</sup>
Tepelná roztažnost (RT-1000 °C)	9 . 10 <sup>-6</sup>
Tepelná vodivost (25 °C)	11,7 WmK <sup>-1</sup>
Index lomu	2,7
Rozpustnost ve vodě	nerozpustný
Rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech	nerozpustný

Tabulka 2: Vlastnosti oxidu titaničitého [8]

## 2.2.3 Použití

Oxid titaničitý je velmi často používán jako bílý pigment z důvodu výrazného jasů a velmi vysokého indexu lomu ( $n = 2,7$ ). Výhodou jeho použití jako pigmentu jsou i jeho UV rezistentní vlastnosti. Pohlcuje UV záření a přeměňuje ho na teplo. Jeho vysoká odrazivost, jas a barevná stálost ho předurčují také jako vhodný materiál

pro použití ve formě tenkých povlaků na speciální optice jako jsou např. dielektrická zrcadla.

Oxid titaničitý v práškové formě výrazně rozptyluje světlo a má vysokou opacitu. Proto je používán jako pigment zajišťující bělost a neprůhlednost barev, povlaků, plastů, papíru, inkoustu, potravin, kosmetiky a léčiv.

TiO<sub>2</sub> je také používán jako polovodič pro přeměnu sluneční energie na elektrickou (zejména v solárních článcích), fotokatalytickou sterilizaci, léčbu nádorových onemocnění, ale i jako katalyzátor v organické syntéze.

V přítomnosti UV záření funguje TiO<sub>2</sub> jako fotokatalyzátor. Pokud je TiO<sub>2</sub> nadopován atomy dusíku funguje jako katalyzátor již v přítomnosti viditelného záření.

Během fotokatalytické reakce vrstva TiO<sub>2</sub> absorbuje UV záření a dochází k vygenerování párů „elektron – díra“, které reagují s přítomným kyslíkem a vodou za vzniku hydroxylových radikálů (OH) a superoxidových anionů (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Tyto látky následně způsobí rozklad organických látek a mikroorganismů. Z toho důvodu je přidáván do nátěrů, cementů, okenních skel, glazur dlaždiček a jiných materiálů, které mají samočisticí a dezinfekční (antibakteriální, protiplísňové a antivirové) schopnosti.

Jeho fotokatalytické vlastnosti ho také předurčují jako materiál vhodný k čištění odpadních vod a vzduchu od škodlivin a nečistot. [6, 8, 9, 40]

## 2.2.4 TiO<sub>2</sub> jako pigment

V současné době je oxid titaničitý nejvíce používaný jako pigment. Výborné optické vlastnosti pigmentů titanové běloby jsou založeny na faktu, že jsou to čisté, bílé substance (prášek), jejichž index lomu je oproti jiným bezbarvým substancím (včetně diamantu) podstatně lepší, tedy výborný. Jen pro představu voda má index lomu 1,33, diamant 2,42 a TiO<sub>2</sub> 2,49 pro anatas a 2,903 pro rutil. Následkem toho je, že krystaly titanové běloby mají extrémně vysoký rozptyl světla. Jsou schopné odrazit téměř každé viditelné světlo s jakoukoli vlnovou délkou, které na ně dopadne. Nejlepší optické vlastnosti lze získat pouze takovými krystaly, které mají tu správnou velikost, perfektní strukturu a jsou extrémně čisté.

### **2.2.4.1 Kryvost**

Kryvost je jednou z velmi důležitých funkcí nátěru. Často je potřeba určitá neprůhlednost nebo neprůsvitnost, která je u papíru nebo tenké vrstvy plastu, tedy maximální nepropustnost světla. Krycí síla je dána právě vysokým indexem lomu světla a je závislá na velikosti částic. Optimalizovaná velikost částic je pro víceúčelové nátěrové hmoty 250 – 300 nm, pro speciální matné odstíny 350 – 400 nm, 170 – 180 nm pro aplikace s nižší kapacitou koncentrace pigmentu jako je např. výroba plastů nebo papíru.

Ostatní optické vlastnosti, jako redukce odstínu nebo lesklost nátěru úzce vyplývají z kryvosti.

### **2.2.4.2 Redukce odstínu**

Je to optická schopnost pigmentu zjasnit černou nebo barevnou směs. Redukce odstínu je lepší, čím je směs jasnější. Podtón (odstín) je také úzce spojen s velikostí částic pigmentu. Čím jsou částice menší, tím je podtón modřejší. A čím jsou částice větší, tím je podtón žlutější.

### **2.2.4.3 Lesk**

Lesk nátěru souvisí s intenzitou světla, které vnímáme při odrazu dopadajícího světla z jeho povrchu. Nátěr je lesklejší, čím intenzivnější je odrazové světlo. S leskem je také spjata ostrost formovaného obrazu. Míra lesku je ovlivněna povrchovými nerovnostmi, které jsou jednou z funkcí částic pigmentu. Čím jsou částice pigmentu větší, tím je nižší lesk povrchového nátěru. Tedy pokud je velikost částic větší než 0,5  $\mu\text{m}$ , lesklost nátěrů a inkoustů se zhorší. [10]



### 2.2.5 TiO<sub>2</sub> jako fotokatalyzátor

Stavební jednotkou látek jsou atomy. Ty jsou složeny z jadra, kde se vyskytují protony a neutrony, a z elektronového obalu, kde se pohybují elektrony. Elektrony se vyskytují na různých „drahách“. Počet elektronů na stejné úrovni je omezen. Na úplném kraji se pohybují valenční elektrony. Ty jsou odpovědné za vazby mezi atomy.

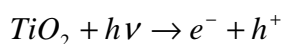
Pokud se váže málo atomů, energie elektronů je rozptýlena. Pokud však počet vázaných atomů roste, energie se plynule přesouvá do určitého pásma, resp. energetického pásu. Oblast mezi dvěma energetickými pásy, kde se nevyskytují elektrony, se nazývá zakázaný pás a dalo by se říci, že se jedná o určitou díru. Mezi pásy plné elektronů je jeden s nejvyšší energetickou hladinou, kterému se říká valenční pás, a pak také vodivostní pás. Hodnota energie zakázaného pásu je rozdíl energií valenčního a vodivostního pásu.

Tato „díra“ je pro elektrony jako zeď, kterou musejí překonat, pokud se mají uvolnit. K překonání této mezery je potřebná určitá energie. Pouze elektrony, které překonají tuto mezeru a dosáhnou vodivostního pásu, se mohou volně pohybovat.

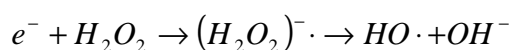
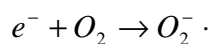
Energie zakázaného pásu rozhoduje o tom, jakou energii musí mít použité záření. Pro rutil jde o záření s vlnovou délkou maximálně 413 nm a pro anatas záření s vlnovou délkou maximálně 388 nm. Energie zakázaného pásu je hodnota 3,2 eV pro anatas a 3,0 eV pro rutil. Po ozáření oxidu titaničitého světlem o energii vyšší nebo rovnou šířce zakázaného pásu, dochází k přenosu elektronu z valenčního do vodivostního pásma. Ve stejnou chvíli vznikají kladně nabitě díry, jejichž počet se rovná počtu přesunutých elektronů. Tedy vznikají páry elektron – díra. Tento proces závisí jen na energii použitého záření, ne na jeho intenzitě.

U polovodičů skládajících se z různých atomů je proces vytvoření valenčního a vodivostního pásu komplikovaný. Pokud je energie zakázaného pásu příliš velká, elektrony z valenčního pásu nejsou schopny přeskočit do vodivostního. Může však dojít k excitaci elektronů díky dodání energie. Fotoexcitovaný stav je však nestabilní a vratný. To ale neplatí pro oxid titaničitý. Jeho fotoexcitovaný stav je velmi stabilní a právě to z něho dělá výborný fotokatalyzátor.[11]

Proces fotokatalýzy lze shrnout do následujících rovnic:

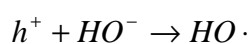
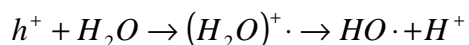


Takto vygenerovaný elektron reaguje následovně:

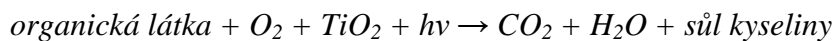


Nejprve vzniká superoxidový radikálový aniont  $O_2^- \cdot$ , ze kterého v kyselém prostředí vzniká radikál  $HOO \cdot$ . Jeho rekombinací vzniká peroxid vodíku. Ten se redukuje na hydroxylový radikál  $HO \cdot$  a aniont  $OH^-$ . Organická látka  $RX$  se rozkládá na radikál  $R \cdot$  a aniont  $X^-$ .

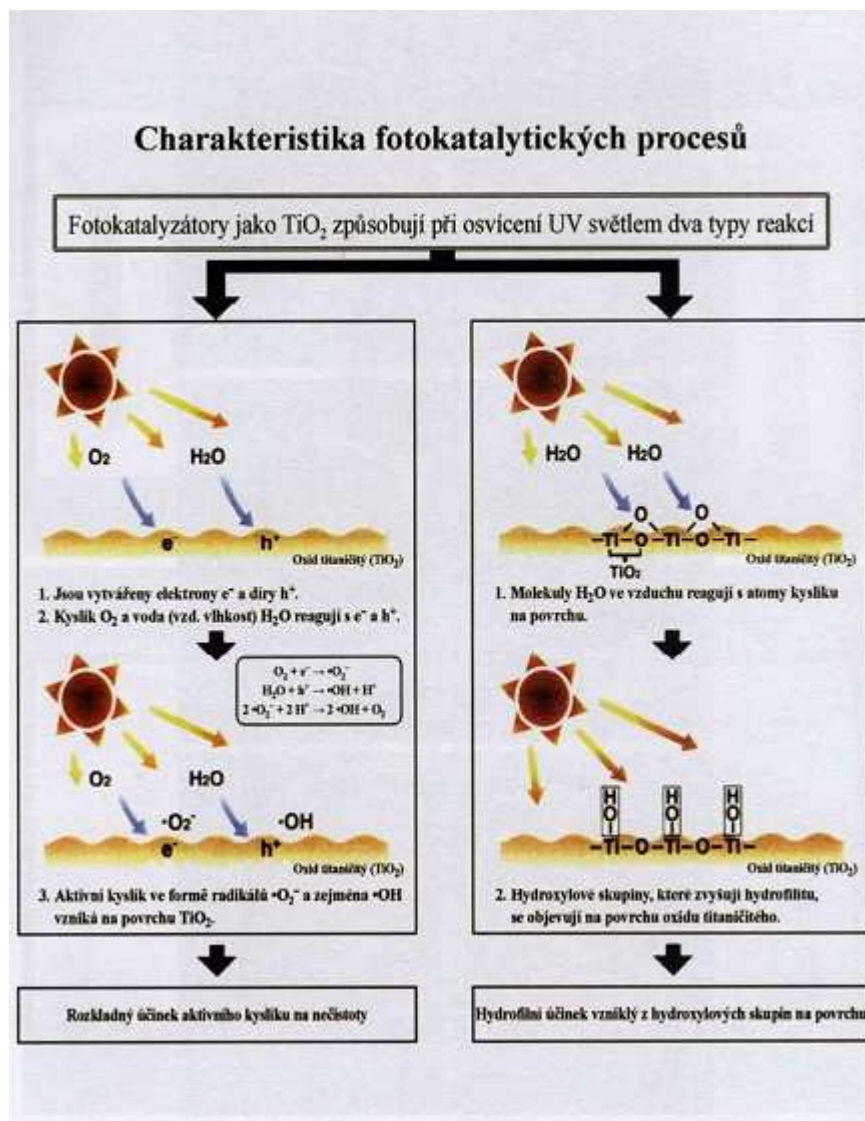
Díra generovaná ve valenčním pásu se zúčastňuje těchto reakcí:



Proces fotomineralizace organických sloučenin s využitím fotokatalyzátorů lze sumárně vyjádřit následující rovnicí:



[6]



Obrázek 9: Fotokatalýza na částicích  $\text{TiO}_2$  [2]

## 2.2.6 Výroba

Při použití chloridové metody je surová ruda obsahující nejméně 90 %  $\text{TiO}_2$  redukována uhlíkem při 950 °C a následně oxidována chlorem na kapalný chlorid titaničitý  $\text{TiCl}_4$ . Ten je následně přečištěn destilací a při 1000 – 1400 °C je pomocí kyslíku zpět přeměněn na oxid titaničitý.

Síranová metoda je vhodná pro rudy s nižším obsahem titanu a rudy znečištěné železem. Jako zdroj titanu je zde používán ilmenit. Ten je vyluhován v koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu železitého  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a oxidu – síranu titaničitého  $\text{TiOSO}_4$ . Síran železitý je zredukován železnými hoblinami na síran železnatý  $\text{FeSO}_4$ ,

který je po zahuštění ochlazen a odfiltrován.  $\text{TiOSO}_4$  je následně hydrolyzován varem a přeměněn na rutil či anatas. Jemné vyloučené krystalky jsou promyty a poté kalcinovány při 800 – 900 °C. [12]

## **2.2.7 Metoda nanášení $\text{TiO}_2$**

### **2.2.7.1 *Přímá metoda***

Jedná se o nejjednodušší metodu tvorby filmu  $\text{TiO}_2$  na nosiči. Nosič s nanesenou suspenzí prášku je nutné nechat až den na vzduchu, aby vrstva ztuhla a pak dochází ke stabilizaci v peci při teplotách 100 až 550°C. V tomto procesu se využívá ethanolové suspenze.

Další možností je využití vodní suspenze oxidu titaničitého. Zde je však nutná dispergace částic (až 30 minut) na ultrazvuku. Malé množství takto připravené suspenze se nanáší na skleněnou destičku a stabilizuje při 100°C po dobu 15 minut. Tento proces se několikrát opakuje, až je dosaženo požadované tloušťky vrstvy. Těto metody je nejčastěji využito na sklo, křemenná a skleněná vlákna. [13, 14]

### **2.2.7.2 *Metoda sol-gel***

První patent na přípravu oxidových vrstev touto metodou pochází z roku 1939. Chránil postup výroby antireflexních vrstev na fotografické čočky. V šedesátých letech 20. století se výzkum věnoval studiu probíhajícími dějů i přípravě vrstev z oxidů křemičitého a titaničitého. Od konce sedmdesátých let nastal prudký nárůst zájmu o metodu sol-gel a rozšiřovalo se využití této metody v průmyslové praxi. Vedle sklářského a keramického průmyslu začaly materiály ve formě vrstev, vláken, monolitických materiálů a prášků připravených metodou sol-gel využívat i jiné průmyslové sektory, jako např. optika, mikroelektronika a další. V současné době je metodě sol-gel věnována značná pozornost.

Pod pojmem „metoda sol-gel“ lze chápat skupinu postupů přípravu oxidických a příbuzných materiálů, jejichž společnými znaky jsou homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následně na gel při zachování jejich homogenity. Podle výchozích surovin lze postupy přípravy rozdělit do dvou skupin. První vychází z alkoxidů a druhý ze stabilizovaných vodných solů oxidů. Ze solu částečným odpařením rozpouštědla vzniká gel. Vysoušením je převeden na xerogel, ze kterého je při dalším teplotním zpracování získán výsledný produkt (vrstvy, vlákna, a jiné).

Pro nanášení solů na substráty se používá řada technik. Jejich výběr závisí na velikosti a tvaru substrátu a technologických požadavcích. Nejvíce se používá technika vytahování (dip-coating) a odstředování (spin-coating).

Technika dip-coating je proces, při kterém je substrát nejprve ponořen do solu a poté z něho vytahován konstantní rychlostí za daných podmínek. Vytahování se dá rozdělit do tří kroků: ponoření substrátu do solu; vytažení; dokončení a odpařování rozpouštědla z povrchu. Během tepelného zpracování dochází k přeměně gelu na xerogel a následně na amorfni nebo krystalickou vrstvu.

Technika spin-coating je proces, při kterém substrát rotuje kolem své osy, která by měla být kolmá na nanášenou plochu. Lze rozdělit do 4 kroků: nanesení, radiální tok solu, úlet přebytečných kapek, hydrolýza a odpařování rozpouštědla. Vzniká rovnoměrná tloušťka vrstvy, ale tato technika se dá použít jen na relativně malé plochy.

Připravené vrstvy se od sebe značně liší tloušťkou (běžně 20 až 150 nm, ve speciálních případech až 3 μm) a porozitou podle konkrétních podmínek. [15]

## **2.3 VYUŽITÍ TEXTILIÍ JAKO NOSIČŮ $\text{TiO}_2$**

### **2.3.1 Skleněná vlákna**

Skleněná vlákna jsou jedním ze sklářských výrobků, jehož využití v technické i každodenní praxi se stále rozšiřuje. Oproti masivnímu sklu mají vlákna především vyšší pevnost v tahu a mohou se použít pro výrobu moderních kompozitních materiálů.

Sklo je odolné proti ohni a mnoha chemikáliím, má poměrně vysokou pevnost v tahu a nízký modul pružnosti. Vlhkost však pevnost vláken snižuje a odolnost proti trvalému namáhání a pevnost v oděru je rovněž nízká. Průměrná hmotnost je asi  $2500 \text{ kg/m}^3$ , bod tání až přes  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , dlouhodobě snáší sklo teploty až  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

K výrobě textilního vlákna se používají tři druhy skla. Všechny obsahují nejméně 50 % oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ), obsahem ostatních chemických prvků se jednotlivé druhy liší. Například E-sklo obsahuje 55 %  $\text{SiO}_2$ , 18 %  $\text{CaO}$ , 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4,6 %  $\text{MgO}$  a jiné prvky s podíly pod 5 %. Vlákná z E-skla jsou vhodná jako elektroizolační materiál. S-sklo snáší teploty přes  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  a je méně pružné. C-sklo je mimořádně odolné proti chemikáliím.

Skleněná vlákna jsou tradičním výrobkem českého průmyslu a vyrábějí se ve formě stříže nebo nekonečných vláken vhodných pro další využití ve stavebních, chemických i konstrukčních odvětvích průmyslu. Nejčastěji se vyrábí metodou sol/gel: z disperze se těkáním rozpouštědla tvoří gel. Tepelným zpracováním za současného prodloužení se vytváří kompaktní struktura, což je skleněné vlákno.

Vlákno se dodává na příklad jako hladký nebo tvarovaný filament v tloušťce 400 – 4000 tex (s průměrem jednotlivých vláken od  $6 \text{ } \mu\text{m}$ ) nebo jako skaná příze 400 – 2000 tex, případně s mosazným nebo chromovým jádrem. Příze se zpracovávají například na tkaniny ve všech základních vazbách s váhou 600 - 1300  $\text{g/m}^2$ , tloušťkou 0,8 - 2 mm, bod tání až  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ve tkaninách se též kombinuje osnova nebo útek s přízemí z aramidových nebo uhlíkových vláken. Z tkanin se šijí ochranné oděvy, především pro extrémně horké provozy (hutníci, svářeči). Tkaniny nebo paralelně ložené filameny (jednosměrné svazky) se vkládají jako armatury do kompozit a stavebních hmot. Ze skleněných vláken se také zhotovují izolace proti žáru nebo chemickým vlivům ve formě rohoží (soudržnost je zajištěna lisováním nebo prošíváním vrstvy vláken) a hadic, stuh a šňůr.

V roce 2005 bylo v Evropě tímto způsobem zhotoveno přes milion tun kompozit (tyto plasty obsahují cca. 50 % váhového množství skleněných vláken), které se používají na nejrůznější účely: od nárazníků na auta, přes čluny, vrtule větrných elektráren, až k mostům pro chodce. Pro srovnání: V tomto období spotřeboval evropský textilní průmysl zhruba 5 milionů tun syntetických vláken.

Skleněné vlákno je díky své vysoké pevnosti a tepelné odolnosti vhodné k nanášení částic pigmentu  $\text{TiO}_2$ . [16 - 18]

### 2.3.2 Polyesterová vlákna

Vzhledem ke svým univerzálním vlastnostem zaujímají polyesterová vlákna mezi vlákny ze syntetických polymerů výsadní postavení.

Polymer se vytváří polykondenzací tereftalové kyseliny a ethylenglykolu a zvláknuje se z taveniny. Polyesterová vlákna jsou ve formě hedvábí i stříže. Vedle standardních vláken se vyrábí celá řada modifikovaných vláken s pozměněnými vlastnostmi, se sníženou žmolkovitostí, sráživá, nesráživá a další.

Polyesterová vlákna mají velkou elasticnost, značnou odolnost vůči oděru a vynikající odolnost vůči působení světla a slunečních paprsků. Vyznačují se velmi nízkou navlhavostí a velkým sklonem ke vzniku elektrostatického náboje. Významná je jejich výborná tepelná odolnost. Teplota měknutí je 230 – 250 °C, teplota tání je 250 – 285 °C. Bez poškození snesou krátkodobé působení teploty 200 °C. Vůči působení kyselin jsou vlákna odolná, silné zásady je rozkládají jen na povrchu, nevnikají dovnitř. Jsou stálá v běžných rozpouštědlech používaných při čištění.

Polyesterová vlákna mají široké a univerzální použití při výrobě oděvních výrobků, bytového textilu, i v technické oblasti. Polyesterové hedvábí se používá při výrobě hedvábnických tkanin pro dámské ošacení (šaty, halenky) a hedvábnických pletenin na lehké svrchní ošacení. Uplatňuje se také při výrobě sportovního ošacení, krajek, záclon, šicích nití atd. Polyesterová stříž se používá hlavně ve směsích s jinými druhy vláken. Ve směsi s vlnou se používá prakticky v celé oblasti vlnářských textilií, ve směsi s bavlnou v oblasti bavlnářských textilií.

Pro matování polyesteru se nejčastěji používá 20 % disperze titanové běloby ethylenglykolu. Koloristické vlastnosti vláken jsou ovlivněny typem a množstvím titanové běloby. Ta je tím účinnější, čím je odraz viditelného záření z povrchu vláken lepší.

Polyesterová vlákna mají poměrně vysokou tepelnou odolnost (200 °C) a jsou také vhodná k tvorbě fotokatalytických vrstev TiO<sub>2</sub>. [17, 19]

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

#### 3.1.1 Degussa P25

P 25 je prášek  $\text{TiO}_2$ , který obsahuje anatas a rutil v přibližném poměru 3:1. Částice anatasu i rutilu tvoří samostatné aglomeráty. Velikost částic se pohybuje okolo hodnot 85 nm (anatas) a 25 nm (rutil). Soudí se, že částice anatasu s velkým aktivním povrchem jsou účinné při rozkladu nečistot ve vzduchu a vodě. Právě velký aktivní povrch je důležitý, protože koncentrace nečistot bývá obvykle nízká. Na druhou stranu, pro štěpení vody, což je důležitý proces pro přeměnu světelné energie na chemickou, je účinný malý aktivní povrch částic rutilu. P 25 má poměrně velký aktivní povrch, přibližně  $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Vyrábí se ze surové rudy obsahující nejméně 90 %  $\text{TiO}_2$ , která je redukována uhlíkem při  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  a následně oxidována chlorem na kapalný chlorid titaničitý  $\text{TiCl}_4$ . Ten je přečištěn destilací a při teplotě vyšší jak  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  za přídavku kyslíku a vodíku je zpět přeměněn na  $\text{TiO}_2$ . Pro odstranění  $\text{HCl}$ , která vzniká při reakci jako vedlejší produkt, se používá přečištění parou. Výsledný produkt obsahuje 99,5 %  $\text{TiO}_2$ . Je složen ze směsi anatasu a rutilu, a malého množství amorfního  $\text{TiO}_2$ . [20]



Obrázek 10: Oxid titaničitý

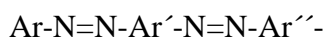


## 3.1.2 Použitá barviva

### 3.1.2.1 Kyselá barviva

Obě používaná kyselá barviva patří do chemické třídy azobarviv. Jedná se o nejpočetnější a nejdůležitější skupinu organických barviv, zahrnující všechny odstíny od žluté po černou. Azobarviva vynikají nad ostatními typy barviv jednoduchostí aplikace a různorodostí vlastností a odstínů. Azobarvivy lze barvit téměř všechny druhy přírodních, chemických a syntetických vláken, plastů, usní, papíru, výrobků z pryže a dalších.

Molekula azobarviva obsahuje jednu nebo několik azoskupin, poutajících další skupiny:

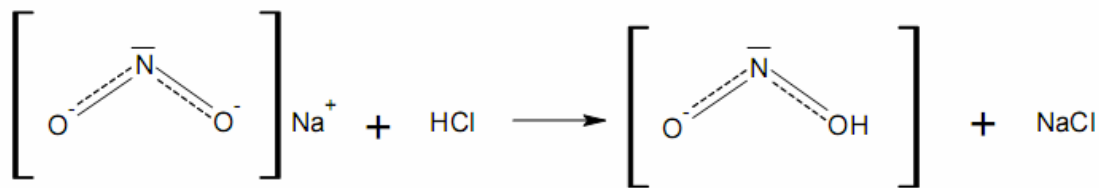


Pro azobarviva je typický snadný redukční rozklad azoskupiny za vzniku hydrazo sloučenin –NH-NH- (přeruší se konjugovaný systém dvojných vazeb), které se návazně redukují na aminoskupiny. To je provázeno většinou úplným odbarvením.

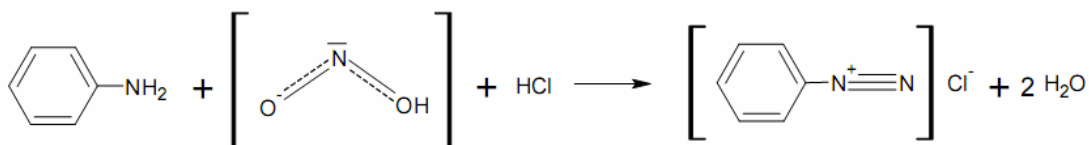
Pro přípravu většiny azobarviv se používají dvě následné reakce. Diazotace primárních aromatických aminů (aktivních komponent) a kopulace získané diazoniové soli s aromatickými nebo heteroaromatickými sloučeninami, které obsahují elektrondonorové substituenty nebo i jiné reakce schopné komponenty.

### ***DIAZOTACE***

Jedná se o reakci primárního aminu s kyselinou dusitou v prostředí minerální kyseliny, která vede k tvorbě diazoniových solí. V praxi se místo kyseliny dusité, která je nestálá, používá její sodná sůl.



Obrázek 11: Vznik kyseliny dusité [41]

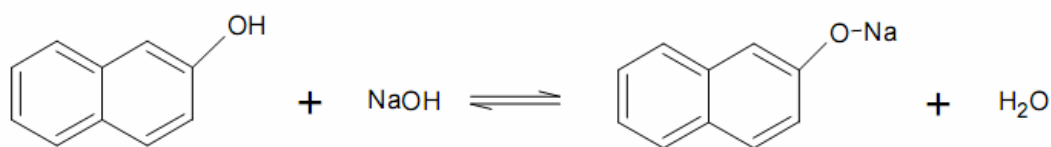


Obrázek 12: Diazotace primárního aromatického amin [41]

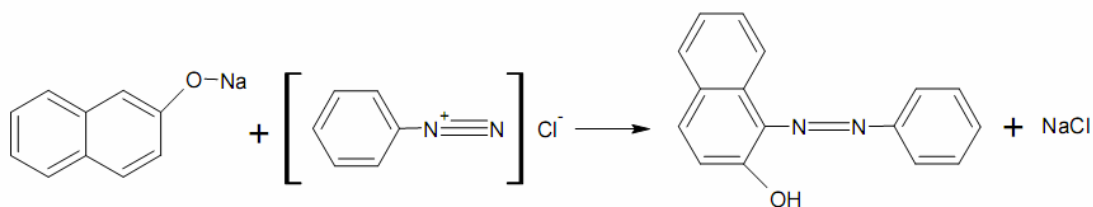
### KOPULACE

Jedná se o reakci diazokationtu se sloučeninami, v nichž je substituován atom vodíku nebo jiný substituent na atomu uhlíku, která vede ke tvorbě azosloučeniny.

Sloučenina, s níž diazokationt reaguje, je tzv. pasivní komponenta. Nejčastěji se jako kopulační složky používají naftoly, naftylaminy, fenoly a jejich deriváty, které obsahují methylové, methoxylové, hydroxylové, karboxylové a sulfonové skupiny, popř. další sloučeniny.



Obrázek 13: Rozpuštění β naftolu pomocí hydroxidu sodného [41]



Obrázek 14: Kopulace za vzniku nerozpustného azového barviva [41]

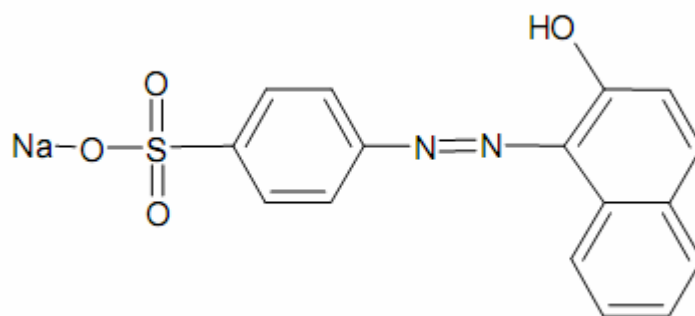
## ***EGACIDOVÁ ORANŽ II***

C. I. Name: Acid Orange 7

C. I. No.: 155 10

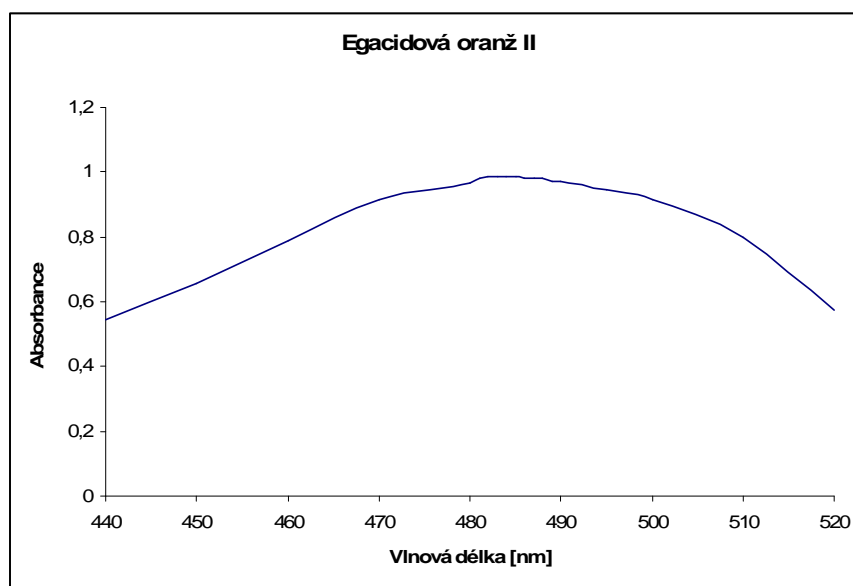
CAS No.: 633-96-5

Chemická třída: Azobarvivo



Obrázek 15: Egacidová oranž II [41]

Proměřené absorpční maximum: **482,5 nm**



Graf 1: Absorpční maximum

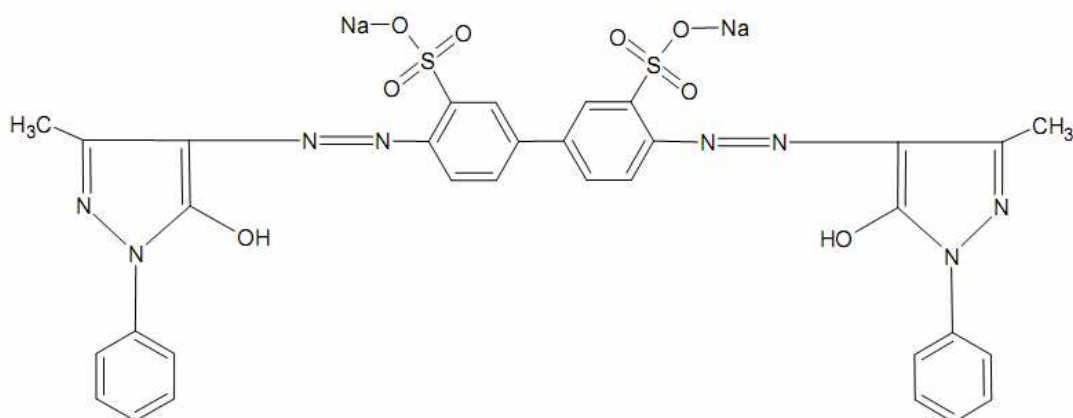
## MIDLONOVÁ ŽLUŤ 2R 200

C. I. Name: Acid Yellow 42

C. I. No.: 229 10

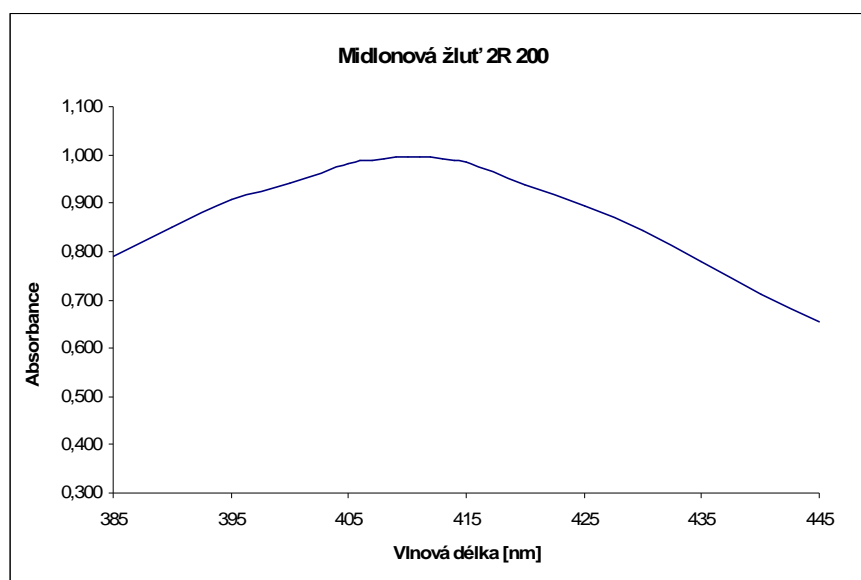
CAS No.: 6375-55-9

Chemická třída: Azobarvivo



Obrázek 16: Midlonová žlut' 2R 200 [41]

Proměřené absorpční maximum: **411 nm**.



Graf 2: Absorpční maximum

### 3.1.2.2 *Reaktivní barviva*

V posledních letech se stala přední třídou barviv pro celulózová vlákna. Český barvářský průmysl je na trh uvádí pod obchodním názvem Ostazin. Vyznačují se vysokou brilancí odstínů, dobrou egalizační schopností a výbornými mokřými stálostmi. Jejich aplikace je při barvení i tisku jednoduchá a jsou vhodná jak pro celulózová vlákna, tak i pro vlákna živočišná a polyamidová.

Molekula reaktivního barviva obsahuje:

- barvonosnou část – *chromogen*
- solubilizační skupiny – *sulfoskupiny* – zajišťují rozpustnost ve vodě
- můstek – obstarává spojení chromogenu s nosičem reaktivního atomu
- reaktivní systém – skupina nesoucí reaktivní atom a zajišťuje vznik vazby mezi barvivem a vláknem
- reaktivní atom nebo skupina – při barvicím procesu reagují s primárními hydroxylovými skupinami celulózy

Reaktivní barviva představují skupinu barviv schopnou tvořit chemické vazby s primárními hydroxylovými skupinami celulózy formou nukleofilní substituce nebo formou nukleofilní adice.

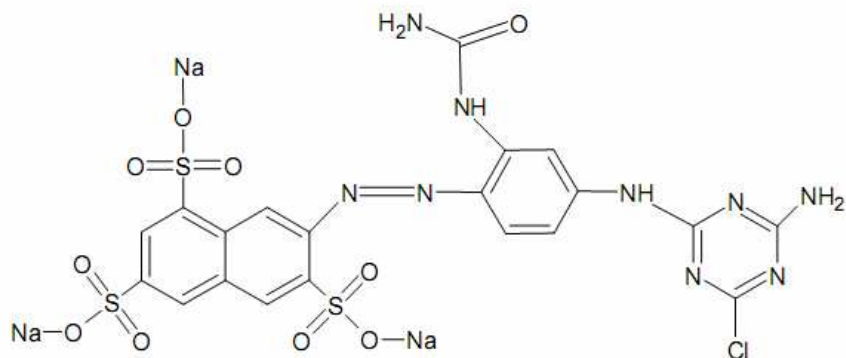
### **OSTAZINOVÁ ŽLUŤ H-R**

C. I. Name: Reactive orange 12

C. I. No.: 13248

CAS No.: 70161-14-7

Chemická třída: Reaktivní azobarvivo



Obrázek 17: ostazinová žluť H-R [41]

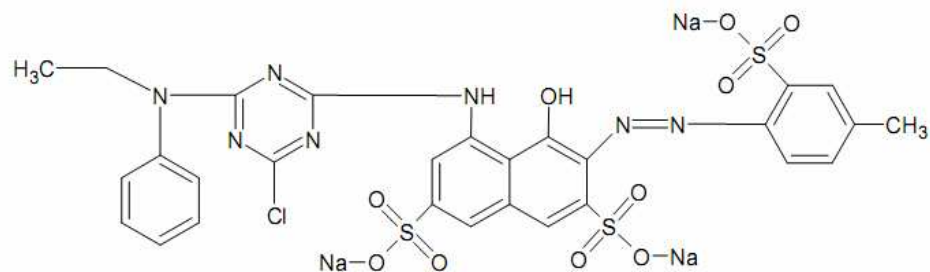
### **OSTAZINOVÁ ČERVENĚ H-3B**

C. I. Name: Reactive red 45:1

C. I. No.: 18209:1

CAS No.: 73816-74-7

Chemická třída: Reaktivní azobarvivo



Obrázek 18: Ostazinová červeně H-3B [41]

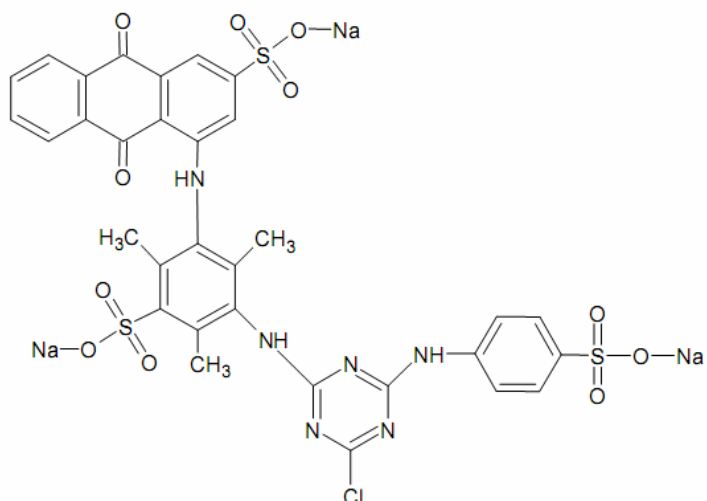
## OSTAZINOVÁ MODŘ H-3R

C. I. Name: Reactive blue 49

C. I. No.: 621526

CAS No.: 72927-99-2

Chemická třída: Reaktivní azobarvivo

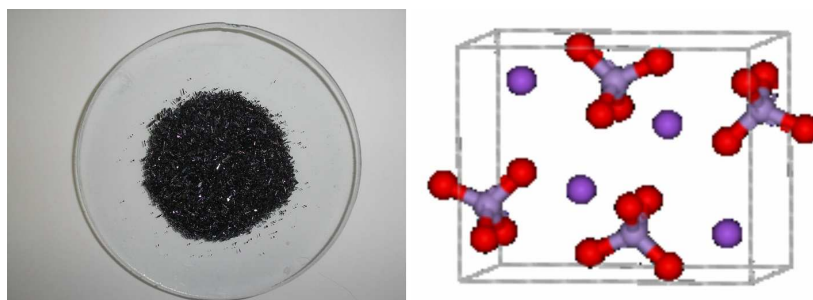


Obrázek 19: Ostazinová modř H-3R[41]

[20 - 24]

### 3.1.3 Manganistan draselný

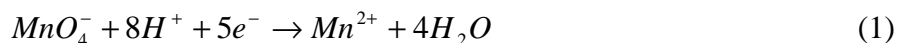
Manganistan draselný,  $\text{KMnO}_4$ , s triviálním názvem hypermangan, je sloučenina manganu s šedofialovými krystaly, která se velmi dobře rozpouští ve vodě za vzniku růžového roztoku.



Obrázek 20: Manganistan draselný [40]

Je to silné oxidační činidlo, které se v analytické chemii používá jako jedno ze základních oxidometrických činidel pro redoxní titrace, v lékařství se využívá jako dezinfekce.

V textilním průmyslu své místo našel také díky svým oxidačním účinkům. Využívá se pro stanovení chemické spotřeby kyslíku. CHSK je mírou obsahu organických látek schopných oxidace za definovaných reakčních podmínek. Oxidace probíhá v kyselém prostředí:



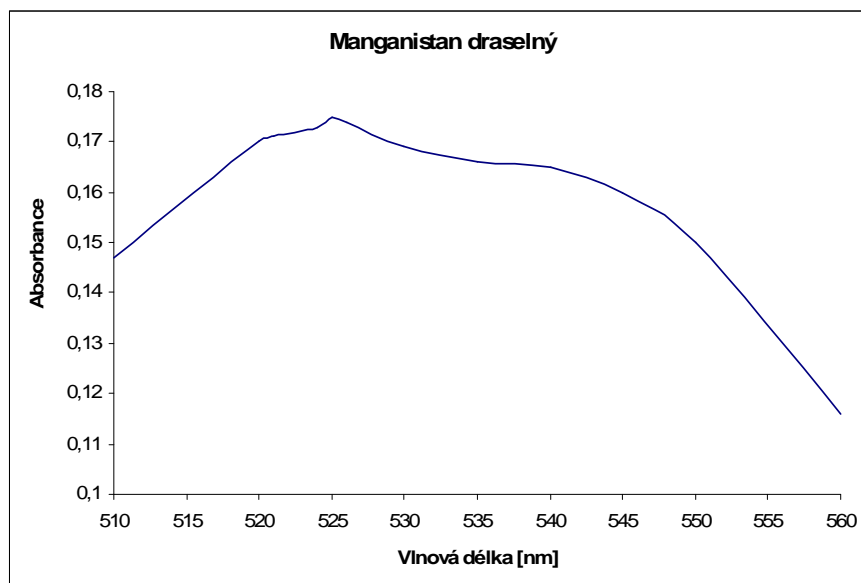
**Identifikace:** Registrační číslo CAS 7722-64-7

**Vlastnosti:**

Molární hmotnost	158,04 g/mol
Teplota tání	270°C (543 K)
Teplota rozkladu	270°C (543 K)
Hustota	2,703 g/cm <sup>3</sup>
Rozpustnost ve vodě	6,38 g/100 ml při 20°C
Krystalová struktura	kosočtverečná

**Tabulka 1: Vlastnosti manganistanu draselného**

Proměřené absorpční maximum: **525 nm**.



**Graf 3: Absorpční maximum**

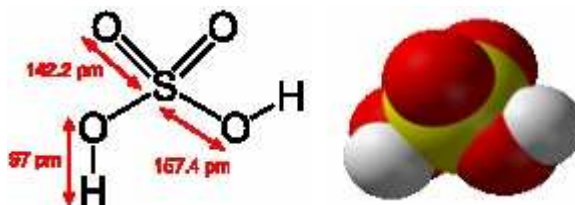
[24, 25]



### 3.1.4 Kyselina sírová

Kyselina sírová je silná dvojsytná kyselina. Je jednou z nejdůležitějších průmyslově ve velkém množství vyráběných chemikálií. V koncentrovaném stavu je to hustá olejnatá kapalina neomezeně mísitelná s vodou. Ředění této kyseliny je silně exotermní proces. Koncentrovaná (96–98 %) má silné dehydratační a oxidační účinky (zvláště za horka). Je velmi nebezpečnou žíravinou, způsobuje dehydrataci (zuhelnatění) organických látek. Zředěná kyselina oxidační schopnosti nemá a reaguje s neušlechtilými kovy za vzniku vodíku a síranů. Je hygroskopická, tj. pohlcuje vodní páry. Kyselina sírová je velmi reaktivní, reaguje téměř se všemi kovy kromě olova, zlata, platiny a železa, 20 % vodný roztok nereaguje s mědí. Kyselina sírová tvoří dva typy solí – sírany a hydrogensírany. Některé její soli tvoří hydráty.

Použití kyseliny sírové je velmi široké. Používá se zejména při výrobě průmyslových hnojiv, chemikálií, plastů, léčiv, barviv, výbušnin, v papírenském průmyslu, v textilním průmyslu, při výrobě syntetických vláken, při úpravě rud, při zpracování ropy, jako náplň do olověných akumulátorů, při sušení a odvodňování látek.



Obrázek 21: Kyselina sírová [40]

**Identifikace:** Registrační číslo CAS 7664-93-9

**Vlastnosti:**

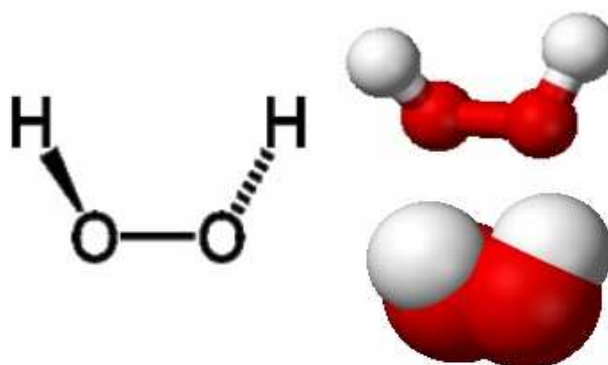
Molární hmotnost	98,07848 g/mol
Teplota tání	10,4 °C
Teplota varu	310 – 335 °C (1013 hPa, 98 % kyselina)
Hustota	1,835 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Rozpustnost ve vodě	Neomezená mísitelnost (exotermní reakce)

Tabulka 2: Vlastnosti kyseliny sírové

[24]

### 3.1.5 Peroxid vodíku

Peroxid vodíku je čirá kapalina, o něco viskóznější než voda. Má silné oxidační ale i redukční vlastnosti a často se používá jako dezinfekce (3 % vodný roztok). Je oxidující, korozivní, 30-ti a více procentní vodný roztok je relativně snadno výbušný za vzniku velkého množství kyslíku, je nehořlavý. Je silnější kyselina než voda, poskytuje soli hydrogenperoxydů ( $\text{HO}_2^-$ ) a peroxydů ( $\text{O}_2^{2-}$ ).



Obrázek 22: Peroxid vodíku [40]

**Identifikace:** Registrační číslo CAS 7722-84-1

**Vlastnosti:**

Molární hmotnost	34,0147 g/mol
Hustota	1,4 g/cm <sup>3</sup>
Teplota tání	- 11 °C
Bod varu	150,2 °C
Rozpustnost	Ve vodě nekonečně mísitelný

Tabulka 3: Vlastnosti peroxidu vodíku

[24]

### 3.1.6 Síran manganatý

Síran manganatý je v bezvodém stavu téměř bílý, z roztoku krystaluje růžový pentahydrát označovaný jako manganatá skalice a je velmi dobře rozpustný ve vodě. Slouží jako výchozí surovina pro elektrolytickou přípravu čistého manganu. Připravuje se rozpouštěním oxidu manganičitého v horké koncentrované kyselině sírové nebo reakcí oxidu manganičitého se síranem železnatým.



Obrázek 23: Síran manganatý

**Identifikace:** Registrační číslo CAS 7785-87-7

**Vlastnosti:**

Molární hmotnost	151,004 g/mol
Hustota	1,835 g/cm <sup>3</sup>
Teplota tání	117 °C
Teplota varu	Rozkládá se
Rozpustnost ve vodě	762 g/1000 ml

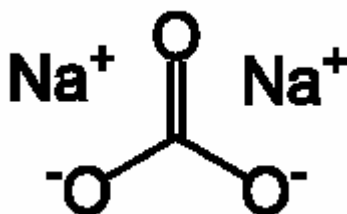
Tabulka 4: Vlastnosti síranu manganatého

[24]

### 3.1.7 Uhličitan sodný

Uhličitan sodný neboli soda je v bezvodém stavu bílý prášek tající při 851 °C. Lze ho považovat za sodnou sůl kyseliny uhličitě. Ve vodě se snadno rozpouští za uvolnění hydratačního tepla. Krystalizací za laboratorní teploty lze získat nejdůležitější hydrát tzv. Glauberovu sůl ( $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Vodné roztoky sody jsou silně zásadité z důvodu hydrolytického štěpení.

Soda se používá při výrobě skla, papíru a detergentů. Časté je i použití jako prostředku pro vytvoření zásaditého prostředí. V domácnosti je soda používána jako změkčovač vody. Váže ionty hořčíku a vápníku za vzniku patřičných nerozpustných uhličitanů. Bez jejího použití by bylo nutné použít nadbytečné množství pracího prostředku. Soda je často používána ve fotografických procesech jako pH regulátor k zajištění stabilního zásaditého prostředí nutného pro správnou funkci vývojek.



Obrázek 24: Uhličitan sodný [40]

**Identifikace:** Registrační číslo CAS 497-19-8

**Vlastnosti:**

Molární hmotnost	106,0 g/mol
Teplota tání	851 °C
Teplota varu	rozkládá se

Tabulka 5: Vlastnosti uhličitanu sodného

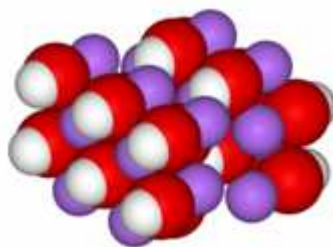
[24]

### 3.1.8 Hydroxid sodný

Hydroxid sodný je silně zásaditá anorganická sloučenina. V čistém stavu je to pevná bílá látka ve formě peciček, lístečků nebo granulí, silně hygroskopická a pohlcující oxid uhličitý ze vzduchu; proto musí být uchovávána v hermeticky uzavřených obalech. Ve vodném roztoku jsou molekuly hydroxidu sodného plně disociovány na sodné ionty a hydroxylové anionty. Vodný roztok hydroxidu sodného je bezbarvá čirá viskózní kapalina, který při teplotě pod 10 °C krystalizuje. Bezvodý NaOH je bílá krystalická nebo amorfnní látka. Dobře se rozpouští v ethanolu, methanolu a ve vodě, je nerozpustný v diethyletheru. Při rozpouštění se uvolňuje značné množství tepla.

Hydroxid sodný má velice široké použití v chemickém průmyslu (výroba mýdel a dalších povrchově aktivních látek, příprava dalších sloučenin sodíku, jako reakční složka při organických a anorganických syntézách), v textilním průmyslu, v průmyslu zpracování celulózy a výroby papíru, v hutnictví a hliníkárenství, ve vodárenství při úpravách pitné vody. V potravinářském průmyslu se užívá při zpracování tuků a olejů, ale také jako desinfekční činidlo pro vymývání strojů. V domácnostech se dá užít při čištění odpadních potrubí. V chemických laboratořích se používá kalibrovaný roztok hydroxidu sodného jako titrační činidlo při kvantitativním stanovování obsahu kyselin ve vzorcích.

Hydroxid sodný není sice hořlavý ani výbušný, ale je to velmi silná žíravina a zdraví škodlivá látka.



Obrázek 25: Hydroxid sodný [40]

**Identifikace:** Registrační číslo CAS 1310-73-2

**Vlastnosti:**

Molární hmotnost	39,9971 g/mol
Hustota	2,13 g/cm <sup>3</sup>
Teplota tání	318,4 °C
Teplota varu	1390 °C
Rozpustnost ve vodě	1087 g/l (20 °C)

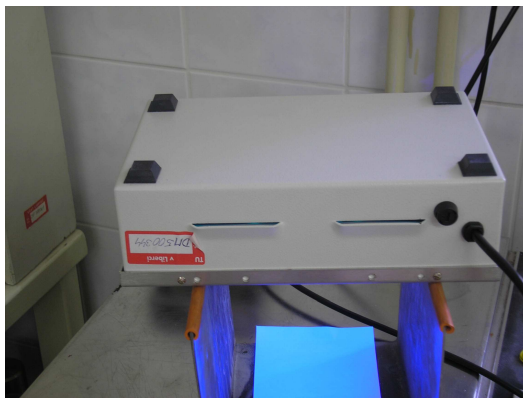
**Tabulka 6: Vlastnosti hydroxidu sodného**

[24]

## 3.2 POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ

### 3.2.1 UV zářič

Jako zdroj UV záření byl použita lampa firmy Bandelin, D – 69168 Wieslich, typ N – 36 K, která poskytuje záření o vlnové délce 254 nm, s výkonem 4 x 6 Wattů.



**Obrázek 26: UV zářič**

### 3.2.2 Magnetické míchadlo

Během ozařování bylo nutné zabránit sedimentaci částic oxidu titaničitého na dno zkoušeného roztoku. Toho bylo docíleno za použití magnetického míchadla firmy Heidolph, MR Hei-Mix S.



Obrázek 27: Magnetické míchadlo

### 3.2.3 Ultrazvuková lázeň

Ultrazvuková lázeň byla použita k rozdispergování částic  $\text{TiO}_2$ . Jedná se o přístroj Tesla UC 006 DM1.



Obrázek 28: Ultrazvuková lázeň

### 3.2.4 Ultrazvukový homogenizátor

Alternativou k ultrazvukové lázni byl ultrazvukový homogenizátor firmy Bandelin, Sonopuls HD 3200, jehož účelem byla také dispergace částic  $\text{TiO}_2$ .



Obrázek 29: Ultrazvukový homogenizátor

### 3.2.5 Spektrofotometry

Pro běžné měření absorbance výsledných roztoků byl využit spektrofotometr SPEKOL 11 firmy Carl Zeiss Jena.



Obrázek 30: Spektrofotometr



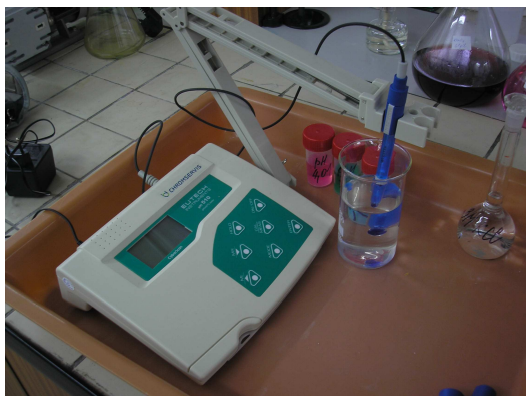
Pro stanovování absorpčních maxim a sledování celého průběhu UV VIS spekter byl použit spektrofotometr firmy Hewlett Packard, Diode array spektrofotometr 8452 A.



Obrázek 31: UV VIS spektrofotometr

### 3.2.6 pH metr

Pro změření pH roztoku barviva, který bylo nutné mírně alkalizovat, byl použit pH metr Cyberscan firmy Chromservis.



Obrázek 32: pH metr

### 3.3 USPOŘÁDÁNÍ EXPERIMENTŮ

Pro testování fotokatalytického jevu byly zvoleny různé metody. Ale stejným kritériem bylo procento degradace barviva, resp. procento degradace manganistanu draselného.

Všechny pokusy probíhaly na Petriho misce o průměru 9 cm, která byla umístěna na magnetické míchadlo 4,5 cm pod UV zářič. Bylo důležité, aby byla miska umístěna doprostřed zářiče.



Obrázek 33: Uspořádání pokusů

### 3.4 POPIS EXPERIMENTŮ

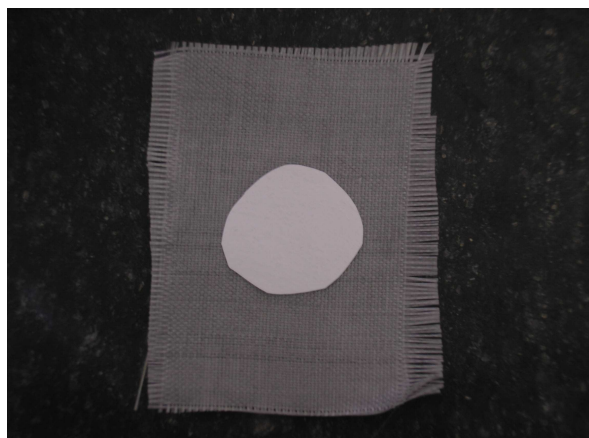
Průběh pokusu: K barevnému roztoku o objemu 20 ml byl přidán oxid titaničitý v definovaném množství. Dispergace částic  $\text{TiO}_2$  byla prováděna na ultrazvukové lázni nebo pomocí ultrazvukového homogenizátoru. Po expozici UV zářením bylo nutné zkoumaný roztok filtrovat z důvodu zakalení přítomností částic oxidu titaničitého. Následovalo stanovení absorbance roztoku. Při metodě s manganistanem draselným filtrace nebyla nutná, roztok se titroval i s částicemi oxidu titaničitého.

Roztok byl v maximální míře chráněn před účinky UV a VIS světla v laboratoři, které by mohlo způsobit nedefinovatelný rozklad barviva ve vzorku.

K filtraci byly použity dva druhy filtrů. Filtr na bázi acetátu měl velikost pórů 0,12  $\mu\text{m}$ . Filtr ze skleněných vláken byl účinný pro částice o velikosti 0,2 – 2  $\mu\text{m}$ , ale 99 % účinnost měl na částice o velikosti 0,6  $\mu\text{m}$ . Před tento filtr byla ještě vložena tkanina ze skleněných vláken, která měla za účel roztok předfiltrvat.



**Obrázek 34: Filtr na bázi acetátu**



**Obrázek 35: Filtr a tkanina ze skleněných vláken**



**Obrázek 36: Průběh filtrace na fritě pomocí vývěvy**

### 3.4.1 Testování fotokatalytické aktivity na roztocích kyselých barviv

Byla používána dvě kyselá barviva Egacidová oranž II (azobarvivo) a Midlonová žluť 2R 200 (diazobarvivo). Při výběru barviv byl brán zřetel na velikost molekul. Oranž má poměrně malou molekulu, naopak žluť má molekulu poměrně velikou.

Byl připraven zásobní roztok barviv o koncentraci 1 g/l navážením 0,1 g barviva do odměrné baňky a doplněn na 100 ml. Ze zásobního roztoku pak byly připraveny tři roztoky o koncentraci 0,01; 0,05 a 0,1 g/l. Bylo proměřeno absorpční maximum, viz kapitola 3.1.2.1.

Do Petriho misky bylo dáno 20 ml roztoku barviva a přidáno definované množství oxidu titaničitého. Po určitých časových úsecích byla proměřována absorbance zbylého roztoku a z ní poté vypočítáno procento degradace barviva.

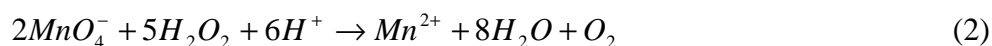
Pro filtraci částic  $\text{TiO}_2$  byly použity dva druhy filtrů. Membránové acetátové filtry a filtry ze skleněných vláken.

Přítomnost částic  $\text{TiO}_2$  v roztoku během ozařování vede k postupnému rozkladu molekul barev a tím k odbarvení roztoku. Proto lze tuto metodu testování fotokatalýzy vyhodnocovat pomocí časové závislosti procenta degradace barviva.

### 3.4.2 Testování fotokatalytické aktivity na roztoku manganistanu draselného

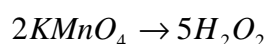
K testování byl zvolen manganistan draselný. Byl připraven zásobní roztok o koncentraci 1 g/l navážením 1 g do odměrné baňky a doplněn destilovanou vodou do 1000 ml. Z něho byly připraveny roztoky o koncentraci 0,1 a 0,5 g/l.

Pro vyhodnocování byl navržen postup s obdobným principem jako při stanovování koncentrace peroxidu vodíku titrací manganistanem draselným. S manganistanem draselným reaguje peroxid vodíku v kyselém prostředí za vzniku soli manganaté a za vývoje molekulárního kyslíku:



Při ozařování v kyselém prostředí za přítomnosti částic oxidu titaničitého dochází k rozkladu manganistanu draselného a vzniká peroxid vodíku. Roztok byl titrován peroxidem vodíku, jehož množství je úměrné degradovanému manganistanu draselnému. Procento degradace manganistanu draselného bylo vypočítáno z objemu spotřebovaného peroxidu vodíku.

Roztok peroxidu vodíku používaný při titraci byl velmi zředěný. Jeho koncentrace byla volena tak, aby se při titraci jeho spotřeba pohybovala okolo 12 ml. Výpočet koncentrace použitého roztoku peroxidu vodíku vychází z rovnice (2).



tedy 1 ml 0,02 M  $KMnO_4$  odpovídá 0,001701 g  $H_2O_2$ . [26]

Koncentrace  $H_2O_2$  se zjišťovala v roztoku o objemu 82 ml.

Spotřeba 0,02 M  $KMnO_4$  byla 2,1 ml.

2,1 ml 0,02 M  $KMnO_4 \approx 0,0035721$  g  $H_2O_2$

0,0035721 g ..... 82 ml

0,044..... 1000ml

Koncentrace  $H_2O_2$  byla 0,044 g/l

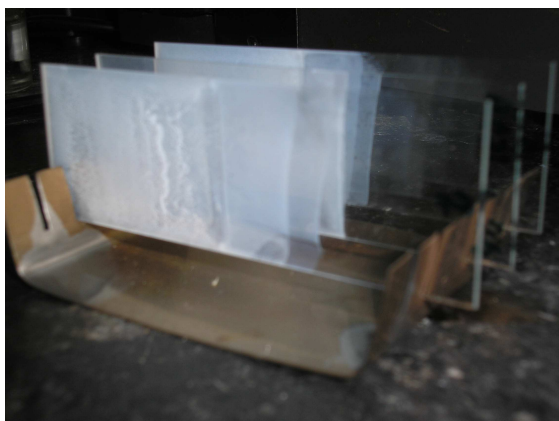
Koncentrace roztoku peroxidu vodíku používaného na titraci se pohyboval řádově v setinách g/l.

Uspořádání testu bylo obdobné jako v případě syntetických barviv. Testování probíhalo na Petriho misce, kam bylo přidáno 10 ml zkoumaného roztoku manganistanu draselného, 10 ml 10 % kyseliny sírové a pár kapek síranu manganatého jako katalyzátoru a definovaného množství oxidu titaničitého. Miska byla umístěna pod UV zářič a v určitých časových okamžicích byl zjišťován úbytek manganistanu draselného titrací peroxidem vodíku.

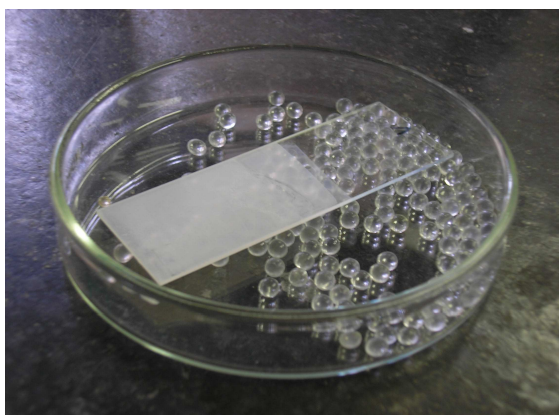
Pro srovnání byla proměřena i absorbance výsledných roztoků. Pro toto měření bylo nutné roztok filtrovat. Proměřené absorpční maximum manganistanu draselného je uvedeno v kapitole 3.1.3

### 3.4.3 Testování fotokatalytického efektu sklíček potažených tenkou vrstvou s obsahem $\text{TiO}_2$

K otestování fotokatalytického efektu povrstvených sklíček oxidem titaničitým byla zvolena metoda s manganistanem draselným. Testování probíhalo na Petriho misce, ale nedocházelo k míchání roztoku, aby nebyla vrstva odřena. Na dno misky byly dány drobné skleněné kuličky, aby byl roztok rovnoměrně rozložen kolem celého sklíčka. Množství roztoku bylo zvýšeno na 30 ml, aby byly nad sklíčkem ještě asi 2 mm roztoku. Miska byla umístěna pod UV zářič a v určitých časových okamžicích bylo zjišťováno procento degradace manganistanu draselného titrací peroxidem vodíku.



Obrázek 37: Sklíčka s vrstvou oxidu titaničitého



Obrázek 38: Uspořádání pro testování sklíček



Obrázek 39: Testované sklíčko v roztoku  $\text{KMnO}_4$

### **PARAMETRY SKLÍČEK:**

#### **Sklíčko 1 (označeno číslem 1)**

Příprava: namočeno do roztoku AC2/2Z (zředěný roztok 1:4 IPA), po vytažení necháno 5 min hydrolyzovat a smočeno v roztoku  $\text{TiO}_2$ , připraveného rozmícháním 0,8 g  $\text{TiO}_2$  v 50 ml IPA. Shluky nanočástic v roztoku byly před nanesením rozptýleny ultrazvukem – 3 min.

#### **Sklíčko 2 (označeno číslem 2)**

Příprava: namočeno do roztoku AC2/2Z (zředěný roztok 1:4 IPA), po vytažení necháno 15 s hydrolyzovat a smočeno v roztoku  $\text{TiO}_2$ , připraveného rozmícháním 0,8 g  $\text{TiO}_2$  v 50 ml IPA. Shluky nanočástic v roztoku byly před nanesením rozptýleny ultrazvukem – 3 min.

#### **Sklíčko 3 (označeno popiskem: AC2/2Z + $\text{TiO}_2$ )**

Příprava: namočeno do roztoku AC2/2Z +  $\text{TiO}_2$ , připraveného rozmícháním 0,8 g  $\text{TiO}_2$  v 50 ml AC2/2Z (zředěný roztok 1:4 IPA). Shluky nanočástic v roztoku byly před nanesením rozptýleny ultrazvukem – 3 min.

AC2/2: 3,81 g sušiny/100 ml roztoku → AC2/2Z (zředěný roztok 1:4 IPA) → AC2/2Z 0,762 g sušiny/100 ml roztoku

Pro sklíčko 3: 50 ml roztoku 0,381 g sušiny → 0,8 g  $\text{TiO}_2$   
1,0 g sušiny → 2,0 g  $\text{TiO}_2$

### 3.4.4 Pasivace oxidu titaničitého

Byla snaha také se pokusit oxid titaničitý pasivovat. Na jeho reaktivní koncové OH skupiny vznikající ve vodném prostředí bylo nutné navázat skupiny, které by bránily fotokatalytickému účinku. Byla vybrána tři reaktivní barviva, která s OH skupinami reagují a vážou se pevnou kovalentní vazbou.

Barvicí lázeň s poměrem 1:20 o objemu 20 ml obsahovala 0,125 g barviva, 20 g/l uhličitanu sodného a 4 ml/l 32% hydroxidu sodného. Do lázně se přidal 1 g oxidu titaničitého. Roztoky se ponechaly 60 minut v termostatu nastaveném na 60 °C. Bylo nutné po 10 minutách rozdispergovat částice  $\text{TiO}_2$  za pomoci ultrazvuku.

Během několika dní probíhalo promývání oxidu titaničitého destilovanou vodou a následná filtrace. Zfiltrovaný  $\text{TiO}_2$  byl sušen při 60 °C po dobu 60 minut.

Fotokatalytická aktivita takto upraveného oxidu titaničitého byla testována na roztoku manganistanu draselného.



Obrázek 40: Pasivovaný oxid titaničitý



## 4 VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ

### 4.1 ORIENTAČNÍ POKUSY

#### 4.1.1 Slepý pokus bez TiO<sub>2</sub>

Nejprve bylo sledováno působení UV záření na roztok barviva bez přídavku TiO<sub>2</sub>. Roztok Egacidové oranže II o koncentraci 0,01 g/l byl vystaven záření po dobu 5, 10 a 20 min a byla měřena jeho absorbance. Absorbance původního roztoku byla 0,476.

*Výsledky:*

Doba působení UV [min]	Absorbance A	PDB [%]
5	0,482	-1,3
10	0,486	-2,1
20	0,499	-4,8

**Tabulka 7: PDB roztoku Egacidové oranže II o koncentraci 0,01 g/l**

*Vyhodnocení:*

Nárůst absorbance byl způsoben odpařováním vody z Petriho misky. Bylo tedy nutné úbytek hmotnosti kontrolovat a v případě potřeby byla miska doplněna destilovanou vodou. Doplnění misky destilovanou vodou bylo použito u všech dalších pokusů.

#### 4.1.2 Potvrzení fotokatalytického účinku vzorku TiO<sub>2</sub>

Do Petriho misky bylo k 20 ml roztoku Egacidové oranže II o koncentraci 0,05 g/l přidáno 0,1 g oxidu titaničitého a miska se nechala 5 min ozařovat pod UV lampou.

##### *Výsledky:*

Původní roztok:  $A_0 = 1,980$

Roztok po ozáření:  $A_1 = 0,674$ , PDB = 65,9 %

Roztok před měřením absorbance ředěn a zpět přepočítán na danou koncentraci.

##### *Vyhodnocení:*

Byl potvrzen fotokatalytický účinek vzorku TiO<sub>2</sub>. Došlo ke snížení absorbance testovaného roztoku Egacidové oranže II přítomností oxidu titaničitého a UV záření.

## 4.2 OPTIMALIZACE SEPARACE ČÁSTIC OXIDU TITANIČITÉHO Z ROZTOKU

### 4.2.1 Separace pomocí filtrů na bázi acetátu

#### 4.2.1.1 *Orientační pokus*

Roztok Egacidové oranže II o koncentraci 0,01 g/l bez přídavku a s přídavkem TiO<sub>2</sub> byl zkušebně filtrován, aniž by předem došlo k ozáření.

Množství testovaných látek: 20 ml roztoku oranže II; 0,1 g TiO<sub>2</sub>

Doba působení UV záření: 0 min

### **Výsledky:**

Původní roztok:	A = 0,440
Filtrace bez TiO <sub>2</sub> :	A = 0,401, ztráta barviva na filtru 8,9 %
Filtrace s TiO <sub>2</sub> :	A = 0,389, ztráta barviva na filtru 11,6 %

### **Vyhodnocení:**

Ztráta barviva na filtru se pohybuje okolo 10 %. To by značně zkreslovalo výsledky. K separaci byl zvolen jiný postup.

## **4.2.2 Separace pomocí působení odstředivé síly**

K separaci byla použita laboratorní odstředivka MLW T23 s 2000 ot./min. Připravené roztoky Egacidové oranže II o různých koncentracích s obsahem oxidu titaničitého byly v odstředivce ponechány po dobu 20, 40 a 60 minut.

### **Vyhodnocení:**

Tento způsob separace částic TiO<sub>2</sub> byl shledán jako nevhodný. K separaci za experimentálních podmínek nedocházelo.

## **4.2.3 Separace pomocí filtru ze skleněných vláken**

### **4.2.3.1 Orientační pokus**

K separaci byl zvolen filtr ze skleněných vláken. 20 ml roztoku Egacidové oranže II o koncentraci 0,01 g/l bez a s přídavkem 0,1 g TiO<sub>2</sub> bylo přefiltrováno přes filtr ze skleněných vláken. Roztok nebyl ozářen UV.

### **Výsledky:**

Původní roztok:	A = 0,440
Filtrace bez TiO <sub>2</sub> :	A = 0,435, ztráta barviva na filtru 1,2 %
Filtrace s TiO <sub>2</sub> :	A = 0,411, ztráta barviva na filtru 6,6 %

### **Vyhodnocení:**

Ztráta barviva na filtru ze skleněných vláken je jen 1,2 %. To je již zanedbatelná chyba. Ale dochází k adsorpci barviva na částice TiO<sub>2</sub> při filtraci a ztráta barviva tím narůstá. Tento problém je řešen v kapitole 4.2.3.2.

#### **4.2.3.2 Vliv pH roztoku na výsledek filtrace**

20 ml roztoku Egacidové oranže II o koncentraci 0,01 g/l s obsahem 0,1 g TiO<sub>2</sub> bylo bez ozáření okyseleno 1 ml koncentrované kyseliny octové a paralelně alkalizováno přídatkem 0,1 g sody. Následovala filtrace a měření absorbance.

### **Výsledky:**

Původní roztok:	A = 0,440
Okyselený roztok:	A = 0,412, ztráta barviva = 6,4 %
Alkalizovaný roztok:	A = 0,432, ztráta barviva = 1,8 %

### **Vyhodnocení:**

Alkalizovaný roztok vykazoval mnohem lepší výsledky. S přídatkem sody došlo ke ztrátě pouze 1,8 % barviva, z větší části na filtru a částečně při adsorpci na částice TiO<sub>2</sub>.

Pro další experimenty byl zvolen následující postup. Roztok barviva s definovaným množstvím TiO<sub>2</sub> po dispergaci a ozáření byl filtrován přes filtr ze skleněných vláken. Těsně před filtrací byl do roztoku přidán 1 ml zásobního roztoku

sody o koncentraci 10 g/l. Výsledná koncentrace sody v roztoku barviva byla 0,5 g/l a pH takto upraveného roztoku bylo 10,35.

### 4.3 VLIV DISPERGACE ČÁSTIC $\text{TiO}_2$

K dispergaci částic oxidu titaničitého byla použita ultrazvuková lázeň a souběžně ultrazvukový homogenizátor. Do roztoku Egacidové oranže II o koncentraci 0,01 g/l a objemu 20 ml byl přidán 1 g  $\text{TiO}_2$ . Dispergace na ultrazvukové lázni probíhala 1,5 minuty a na ultrazvukovém homogenizátoru probíhala 30 vteřin. Po dispergaci byly roztoky filtrovány přes filtr ze skleněných vláken.

#### *Vyhodnocení:*

Dispergace na ultrazvukovém homogenizátoru byla nevhodná. Částice  $\text{TiO}_2$  se staly příliš malými a separace nebyla možná.

Pro další experimenty na kyselých barvivech byla k dispergaci částic  $\text{TiO}_2$  použita ultrazvuková lázeň.

### 4.4 TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉHO JEVU NA ROZTOCÍCH KYSELÝCH BARVIV

K 20 ml roztoku barviva o koncentracích 0,01; 0,05 a 0,1 g/l bylo přidáno 0,1 g  $\text{TiO}_2$  a umístěno pod UV zářič. Vše probíhalo na Petriho misce a byla kontrolována hmotnost před a po ozařování.

Množství testovaných látek:	20 ml roztoku barviva; 0,1 g $\text{TiO}_2$
Doba působení UV záření:	
Pro koncentraci barviva 0,01 g/l:	0, 1, 2, 4, 6, 8 min
Pro koncentraci barviva 0,05 g/l:	0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60 min
Pro koncentraci barviva 0,1 g/l:	0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 min

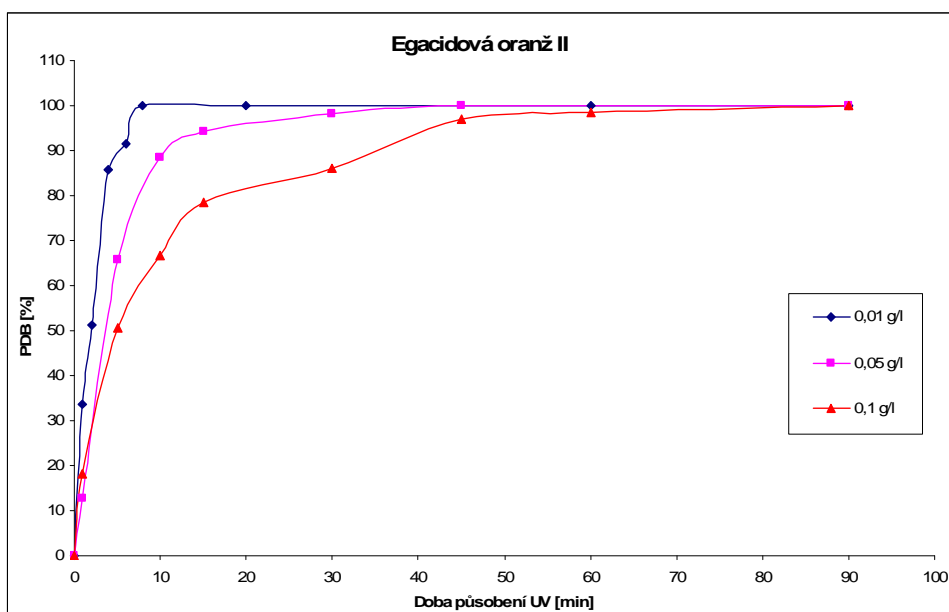
## 4.4.1 Testování na roztocích Egacidové oranže II

### 4.4.1.1 Vliv délky působení UV záření a koncentrace roztoku barviva

Výsledky:

Koncentrace barviva					
0,01 g/l		0,05 g/l		0,1 g/l	
Čas [min]	PDB [%]	Čas [min]	PDB [%]	Čas [min]	PDB [%]
0	0	0	0	0	0
1	33,7	1	12,6	1	18,0
2	51,2	5	65,9	5	50,5
4	85,7	10	88,4	10	66,8
6	91,6	15	94,1	15	78,5
8	100,0	30	98,2	30	86,0
-	-	45	100,0	45	96,9
-	-	-	-	60	98,46
-	-	-	-	90	100,0

Tabulka 8: PDB pro různé koncentrace Egacidové oranže II



Graf 4: PDB pro různé koncentrace Egacidové oranže II

Vyhodnocení:

Poločas rozkladu barviva v roztoku s nejnižší koncentrací je 2 minuty. U koncentrace 0,05 g/l se barvivo z poloviny odbouralo do 5 minut a u koncentrace 0,1 g/l se polovina barviva odbourala po 5 minutách.

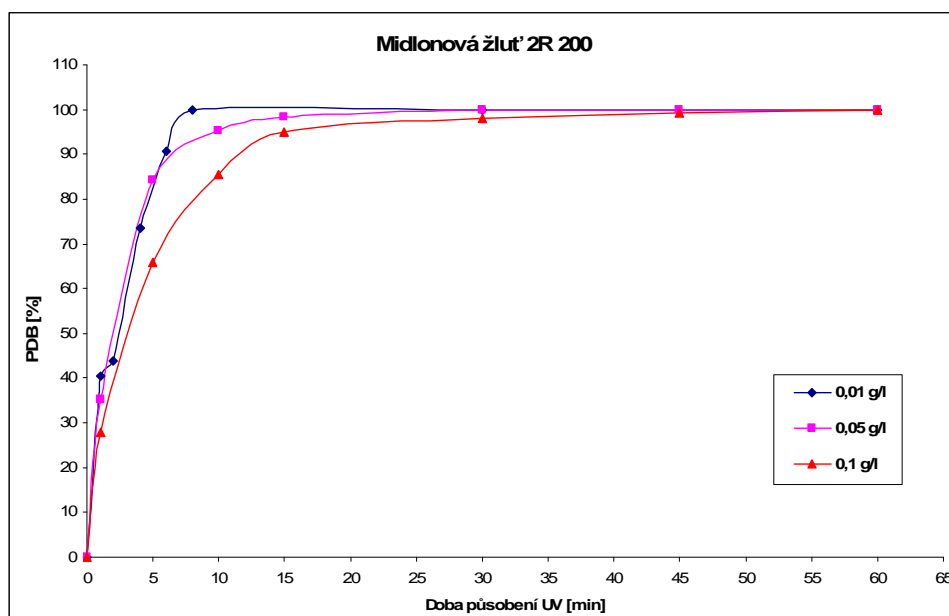
## 4.4.2 Testování na roztocích Midlonové žlutě 2R 200

### 4.4.2.1 Vliv délky působení UV záření a koncentrace barviva

Výsledky:

Koncentrace barviva					
0,01 g/l		0,05 g/l		0,1 g/l	
Čas [min]	PDB [%]	Čas [min]	PDB [%]	Čas [min]	PDB [%]
0	0	0	0	0	0
1	40,4	1	35,3	1	27,9
2	43,7	5	84,4	5	66,0
4	73,5	10	95,2	10	85,6
6	90,6	15	98,4	15	95,0
8	100,0	30	100,0	30	98,0
-	-	-	-	45	99,2
-	-	-	-	60	100,0

Tabulka 9: PDB pro různé koncentrace Midlonové žlutě 2R 200.



Graf 5: PDB pro různé koncentrace Midlonové žlutě 2R 200

**Vyhodnocení:**

Poločas rozkladu barviva se pro obě nižší koncentrace pohybuje do 5 minut. U koncentrace 0,1 g/l se z poloviny barvivo rozložilo po 5 minutách.

#### 4.4.2.2 Vliv množství $\text{TiO}_2$

Pro testování byla zvolena Midlonová žlut' 2R 200 o koncentraci 0,01 g/l a tři různé navážky oxidu titaničitého.

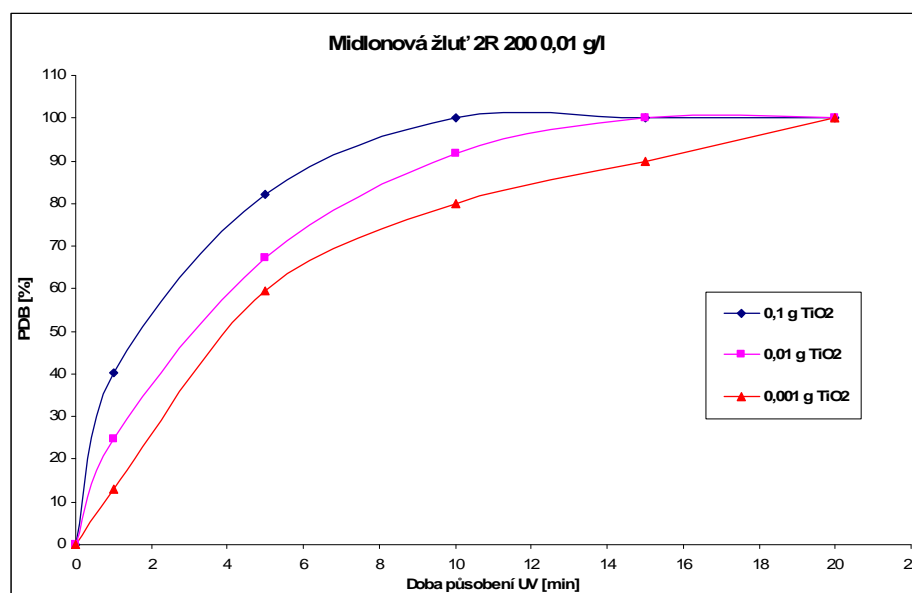
Množství testovaných látek:

Roztok barviva	20 ml
Navážky $\text{TiO}_2$	0,1 g; 0,01 g; 0,001 g
Doba působení UV záření:	0, 1, 5, 10, 20 min

**Výsledky:**

Čas [min]	Množství $\text{TiO}_2$		
	0,1 g	0,01 g	0,001 g
	PDB [%]		
0	0	0	0
1	40,4	24,8	13,0
5	82,0	67,3	59,4
10	100,0	91,6	79,8
15	100,0	100,0	89,9
20	100,0	100,0	100,0

Tabulka 10: PDB pro různá množství  $\text{TiO}_2$



Graf 6: Porovnání PDB při různých navážkách  $\text{TiO}_2$

**Vyhodnocení:**

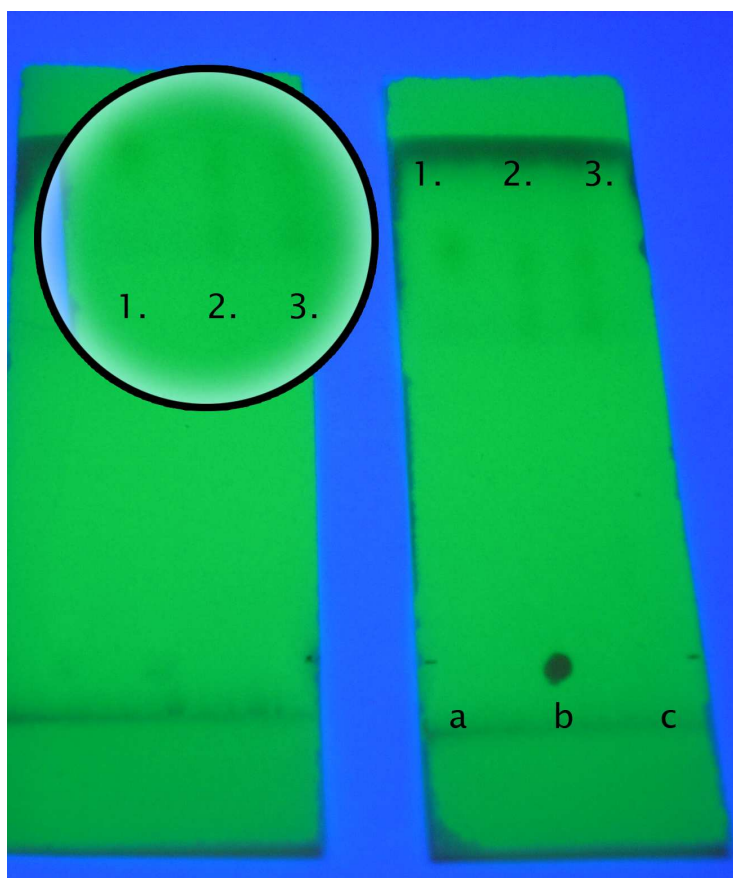
Z výsledků je zřejmé, že rychlost degradace barviva klesá s klesajícím množstvím  $\text{TiO}_2$  v roztoku. Rozdíly však nejsou příliš vysoké, k testování by bylo možné použít i jen 0,001 g oxidu titaničitého.



#### 4.4.2.3 Rozklad Midlonové žlutě 2R 200

Midlonová žluť je diazobarvivo. Jeho rozklad by mohl být jiný než u Egacidové oranže II díky dvěma azoskupinám. Proto byla provedena chromatografie u roztoku o koncentraci 0,1 g/l před ozáření a po 30 minutách ozařování. Dále bylo proměřeno spektrum na UV VIS spektrofotometru pro stejný roztok před a po 30 minutách ozařování.

*Výsledky chromatografie:*

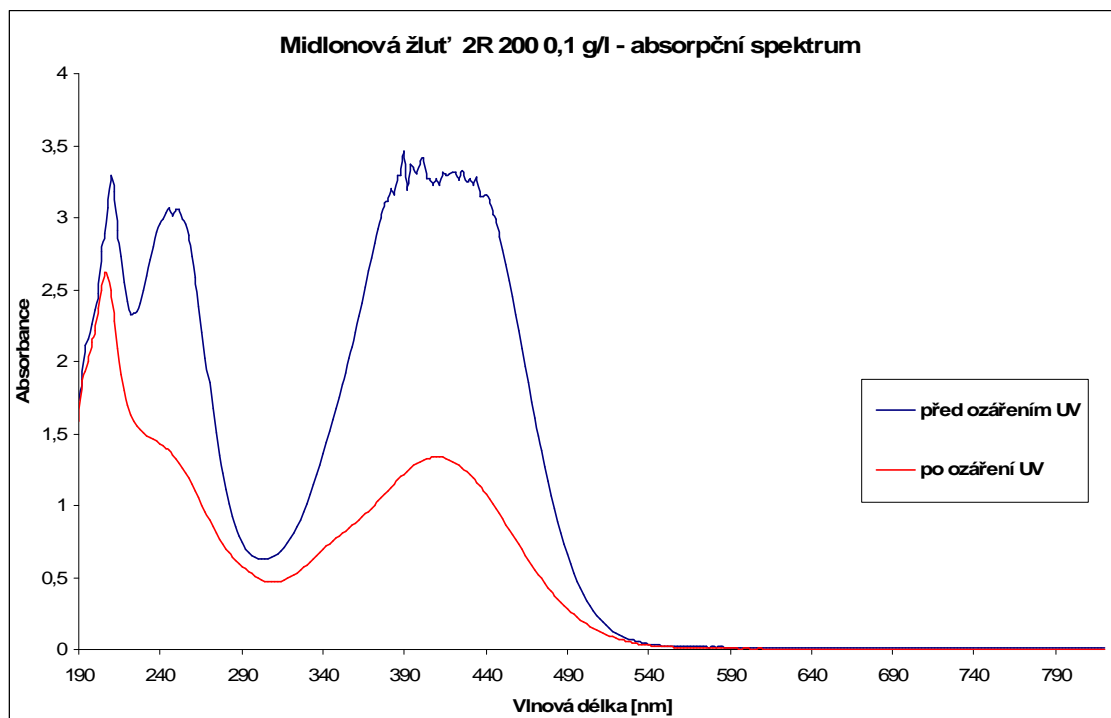


**Obrázek 41:** Výsledek chromatografie, pro lepší názornost zvýrazněno pod UV lampou

Na obrázku 41 je znázorněn výsledek chromatografie. Jsou patrné tři svislé linie a, b, c. Linie a je pro původní roztok. Linie b je pro ozářený roztok, který nebyl filtrován. Linie c je pro ozářený a filtrovaný roztok.

Na liniích b a c je patrná protáhlá skvrna (2, 3), která by mohla signalizovat postupný rozklad dvou azoskupin v molekule barviva. Chromatografická směs, však nedokázala přesně oddělit obě skvrny, proto se objevila jedna protáhlá skvrna. Odlišnost od skvrny 1 na linii a, je zřejmá.

### Výsledky z UV VIS spektrofotometru:



**Graf 7: Absorpční spektrum Midlonové žlutě 2R 200 o koncentraci 0,1 g/l před a po 30 minutách ozáření UV světlem**

V grafu 7 je vykresleno spektrum Midlonové žlutě 2R 200 před a po 30 minutách ozáření. V UV oblasti je v rozmezí 190 až 280 nm patrné, že křivka před ozářením má dvě maxima a po ozáření jen jediné. Při vhodnějším zředění roztoků barviv by mohla být pravděpodobně prokázána i změna polohy absorpčního maxima ve viditelné oblasti světla. Prokázala se postupná degradace barviva.

### **Porovnání rychlosti degradace Egacidové oranže II a Midlonové žlutě 2R 200**

Tato dvě barviva byla vybrána na základě velikosti molekul. Srovnáním rychlosti rozkladu barviv byla prokázána závislost rychlosti degradace barviva na velikosti molekuly. Molekula Midlonové žlutě je větší a strukturně komplikovanější (má dvě azoskupiny) - rychlost její degradace byla vyšší než u Egacidové oranže II. Pro přesnější závěry bylo testováno příliš málo barviv a svou roli hraje i neznámá čistota testovaných barviv.

## 4.5 TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉHO JEVU NA ROZTOCÍCH MANGANISTANU DRASELNÉHO

Dalším postupem testování fotokatalýzy navrženým v rámci této diplomové práce byl rozklad manganistanu draselného. Úkolem bylo zjistit, zda je tato metoda použitelná pro širší testování fotokatalytického jevu

### 4.5.1 Orientační pokus

Rozklad  $\text{KMnO}_4$  v přítomnosti částic  $\text{TiO}_2$  a UV záření byl vyzkoušen na roztoku o koncentraci 1 g/l. K 10 ml roztoku  $\text{KMnO}_4$  bylo přidáno 10 ml 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pár kapek  $\text{MnSO}_4$  a 0,1 g  $\text{TiO}_2$ . Petriho miska byla umístěna pod UV lampu a nechala se 10 min ozařovat.

Množství testovaných látek:	10 ml $\text{KMnO}_4$ ; 10 ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,1 g $\text{TiO}_2$
Doba působení UV záření:	10 min

#### *Výsledky:*

Spotřeba $\text{H}_2\text{O}_2$ bez ozáření:	14,2 ml
Spotřeba $\text{H}_2\text{O}_2$ po ozáření:	6,6 ml $\approx$ PD = 53,5 %

#### *Vyhodnocení:*

Bylo ověřeno, že v přítomnosti  $\text{TiO}_2$  dochází k degradaci  $\text{KMnO}_4$  v testovaném roztoku. Spotřeba peroxidu vodíku se snížila.

#### 4.5.2 Vliv koncentrace roztoku $\text{KMnO}_4$ při standardním dispergování

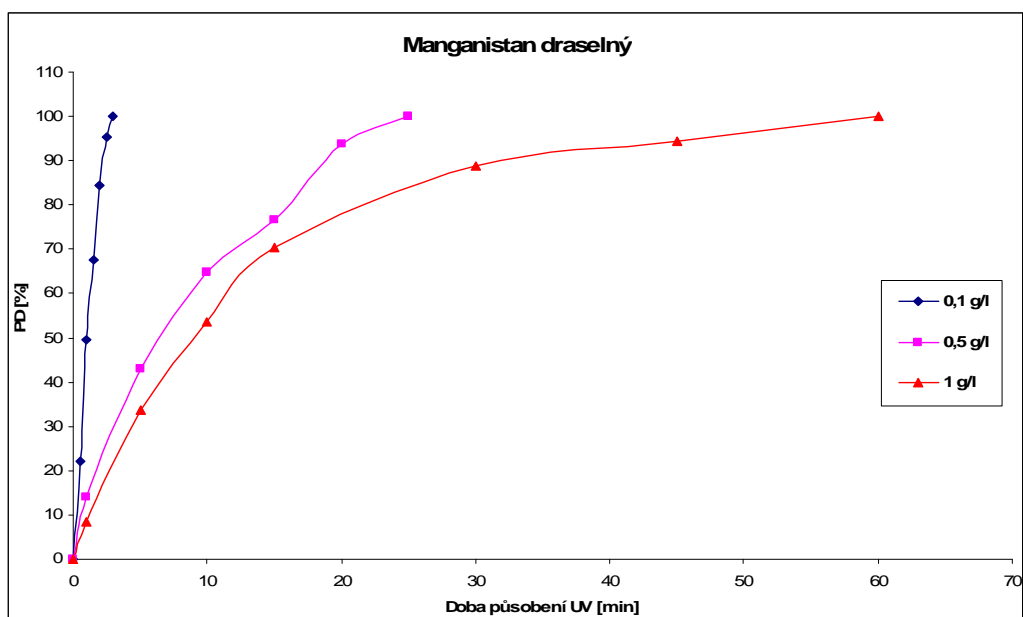
Byly připraveny roztoky manganistanu draselného s různými koncentracemi a byla sledována degradace  $\text{KMnO}_4$  pomocí titrace peroxidem vodíku. K roztoku bylo přidáno 0,1 g  $\text{TiO}_2$ .

Množství testovaných látek:	10 ml $\text{KMnO}_4$ ; 10 ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,1 g $\text{TiO}_2$
Doba působení UV záření:	
pro koncentraci 0,1 g/l:	0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4 min
pro koncentraci 0,5 g/l:	0, 1, 5, 10, 15, 20, 30 min
Pro koncentraci 1 g/l:	0, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 45 min

*Výsledky:*

Koncentrace $\text{KMnO}_4$					
0,1 g/l		0,5 g/l		1 g/l	
Čas [min]	PD [%]	Čas [min]	PD [%]	Čas [min]	PD [%]
0	0	0	0	0	0
0,5	22,0	1	14,1	1	8,5
1	49,6	5	43,0	5	33,8
1,5	67,7	10	64,8	10	53,5
2	84,3	15	76,8	15	70,4
2,5	95,30	20	93,7	30	88,7
3	100,0	25	100,0	45	94,4
-	-	-	-	60	100,0

Tabulka 11: PD pro různé koncentrace  $\text{KMnO}_4$



Graf 8: PD pro různé koncentrace KMnO<sub>4</sub>

### Vyhodnocení:

Poločas rozkladu manganistanu draselného v roztoku s nejnižší koncentrací je 1 minuta, s koncentrací 0,5 g/l je přibližně 7 minut a s koncentrací 1 g/l je 10 minut.

### 4.5.3 Vliv koncentrace roztoku KMnO<sub>4</sub> při dispergování na ultrazvukovém homogénizátoru

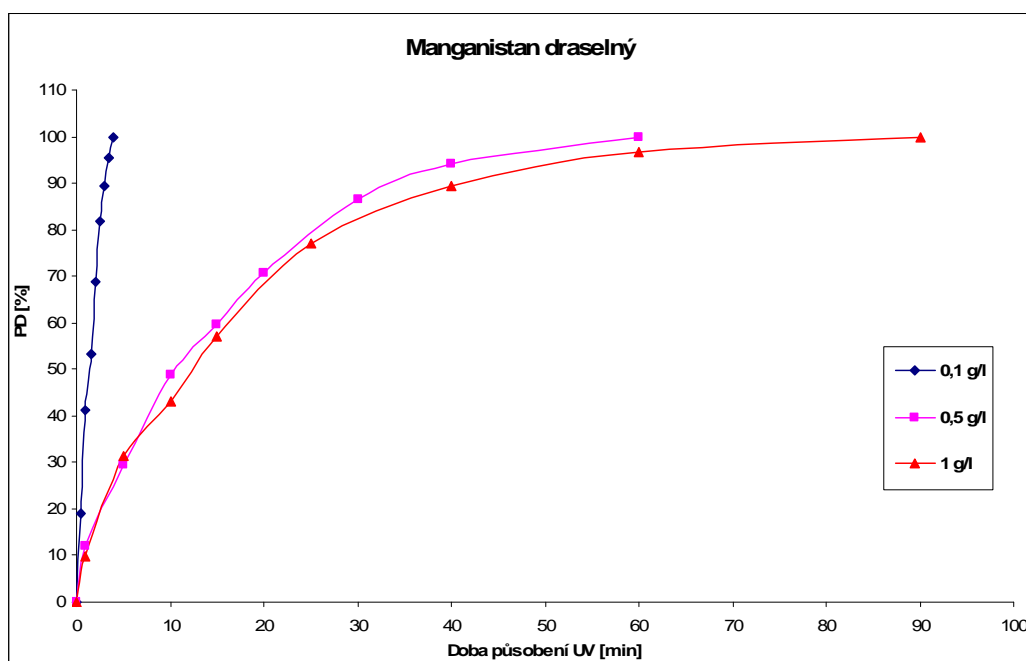
Pro srovnání byla dispergace částic TiO<sub>2</sub> provedena i na ultrazvukovém homogénizátoru. K roztokům KMnO<sub>4</sub> s různými koncentracemi bylo přidáno 0,1 g TiO<sub>2</sub> a byla sledována degradace KMnO<sub>4</sub> pomocí titrace peroxidem vodíku.

Množství testovaných látek:	10 ml KMnO <sub>4</sub> ; 10 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,1 g TiO <sub>2</sub>
Doba působení UV záření:	
pro koncentraci 0,1 g/l:	0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 min
pro koncentraci 0,5 g/l:	0, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 min
Pro koncentraci 1 g/l:	0, 1, 5, 10, 15, 25, 40, 60, 90 min

### Výsledky:

Koncentrace $\text{KMnO}_4$					
0,1 g/l		0,5 g/l		1 g/l	
Čas [min]	PD [%]	Čas [min]	PD [%]	Čas [min]	PD [%]
0	0	0	0	0	0
0,5	19,1	1	12,2	1	9,9
1	41,2	5	29,5	5	31,4
1,5	53,4	10	48,9	10	43,0
2	68,7	15	59,7	15	57,0
2,5	81,7	20	70,7	25	76,9
3	89,3	30	86,5	40	89,3
3,5	95,4	40	94,0	60	96,7
4	100,0	60	100,0	90	100,0

Tabulka 12: PD pro různé koncentrace  $\text{KMnO}_4$



Graf 9: PDB pro různé koncentrace  $\text{KMnO}_4$

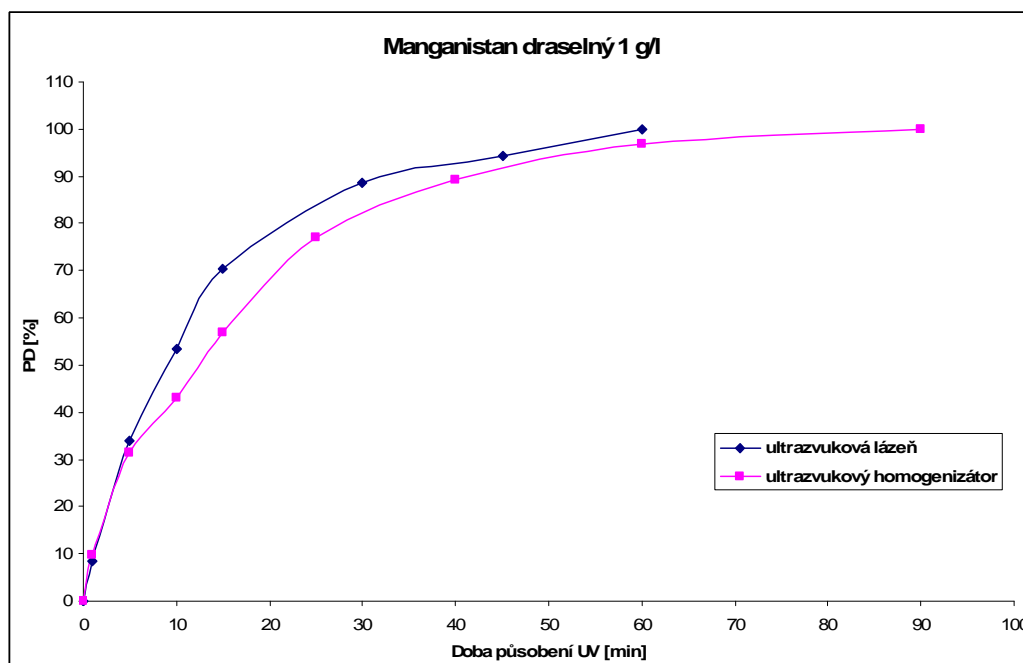
### Vyhodnocení:

Při použití ultrazvukového homogemizátoru pro dispergaci částic došlo ke zpomalení degradace a její průběh je mnohem plynulejší. Může to být způsobeno lepším rozbitím shluků částic  $\text{TiO}_2$ .

K odbourání poloviny množství  $\text{KMnO}_4$  došlo u nejnižší koncentrace po 1,5 minutě, u koncentrace 0,5 g/l po 10 minutách a u koncentrace 1 g/l pak po 12 minutách. Srovnání s poločasem degradace v kapitole 4.5.2 je uvedeno v tabulce

Koncentrace $\text{KMnO}_4$	Poločas degradace v minutách	
	Ultrazvuková lázeň	Ultrazvukový homogenizátor
0,1 g/l	1	1,5
0,5 g/l	6	10
1 g/l	9	12

Tabulka 13: Srovnání poločasu degradace pro dvě metody dispergování částic  $\text{TiO}_2$



Graf 10: Srovnání způsobu dispergace částic  $\text{TiO}_2$  na roztoku  $\text{KMnO}_4$  o koncentraci 1 g/l

Pro další testování na roztocích manganistanu draselného byl zvolen postup dispergace na ultrazvukovém homogenizátoru, z důvodu kratších časů dispergace a lepšího rozptýlení částic  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.5.4 Vliv množství TiO<sub>2</sub>

Vliv různého množství oxidu titaničitého bylo testováno na roztoku KMnO<sub>4</sub> o koncentraci 0,1 g/l.

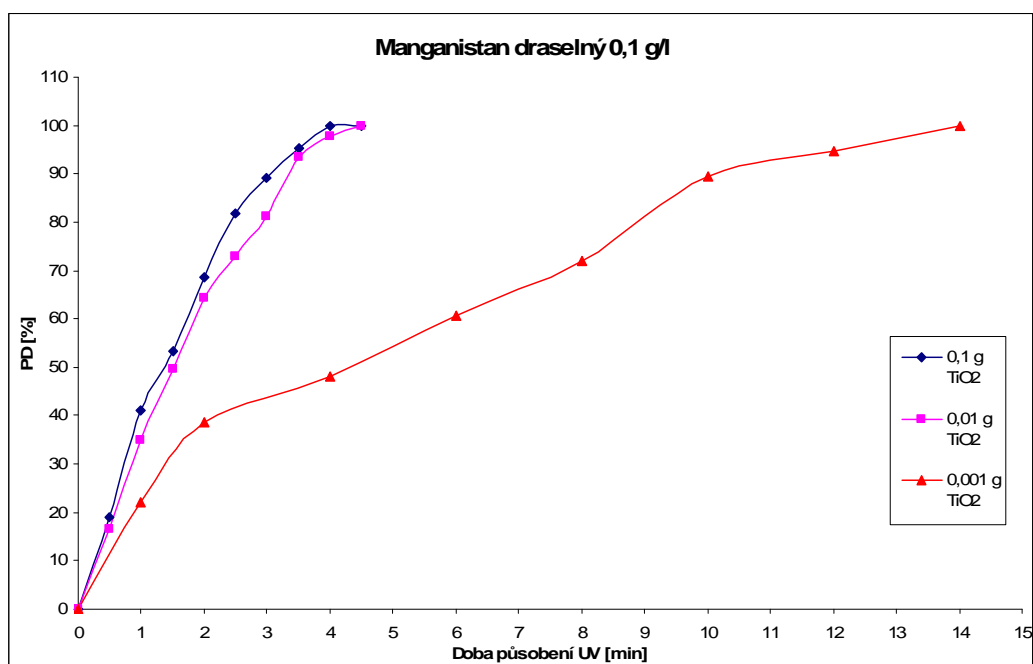
Množství testovaných látek:	10 ml KMnO <sub>4</sub> ; 10 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Množství TiO <sub>2</sub> :	0,1 g; 0,01 g; 0,001 g
Doba působení UV záření:	
pro 0,1 g TiO <sub>2</sub> :	0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5, 4 min
pro 0,01 g TiO <sub>2</sub> :	0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5, 4, 4,5 min
pro 0,001 g TiO <sub>2</sub> :	0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 min

*Výsledky:*

Množství TiO <sub>2</sub>					
0,1 g		0,01 g		0,001 g	
Čas [min]	PD [%]	Čas [min]	PD [%]	Čas [min]	PD [%]
0	0	0	0	0	0
0,5	19,1	0,5	16,4	1	22,2
1	41,2	1	35,0	2	38,5
1,5	53,4	1,5	49,6	4	48,2
2	68,7	2	64,2	6	60,7
2,5	81,7	2,5	72,8	8	71,9
3	89,3	3	81,3	10	89,6
3,5	95,4	3,5	93,5	12	94,8
4	100,0	4	97,8	14	100,0
-	-	4,5	100,0	-	-

Tabulka 14: PD pro různou navážku TiO<sub>2</sub>





Graf 11: PD pro různé navážky TiO<sub>2</sub>

#### Vyhodnocení:

Měření na manganistanu draselném v tomto případě poskytuje trochu odlišné výsledky narozdíl od experimentů na barvivech. V případě dvou vyšších navážek TiO<sub>2</sub> se všechno záření přeměnilo na peroxid vodíku a rychlost procesu rozkladu KMnO<sub>4</sub> je za dané intenzity záření maximální, proto křivky nevykazují velké odchylky. V případě nejnižší navážky, však zřejmě dochází k částečné spotřebě energie na rozklad nečistot a k průchodu záření systémem bez absorpce - tím dochází ke snížení tvorby peroxidu vodíku a tím i k pomalejšímu odbarvování manganistanu draselného v reakční směsi. Je zřejmé, že k plnému využití dopadajícího záření by postačovala i navážka 0,01 g TiO<sub>2</sub>.

#### 4.5.5 Porovnání výsledků získaných titrací a měřením absorbance

Pro srovnání byl souběžně proveden pokus s roztokem manganistanu draselného o koncentraci 0,1 g/l, kde již ozářený roztok byl filtrován přes filtr ze skleněných vláken a poté byla změřena jeho absorbance.

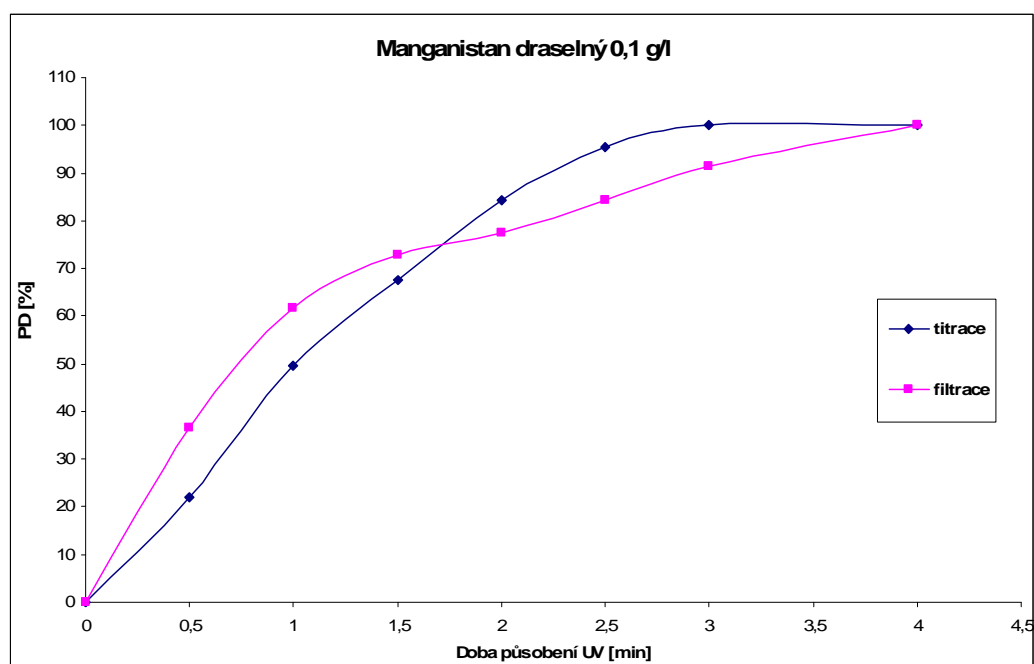
Množství testovaných látek: 10 ml KMnO<sub>4</sub>; 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 g TiO<sub>2</sub>

Doba působení UV záření: 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4 min

### Výsledky:

Čas [min]	Postup	
	titrace	filtrace
	PD [%]	
0	0	0
0,5	22,0	36,7
1	49,6	61,6
1,5	67,7	72,7
2	84,3	77,4
2,5	95,30	84,2
3	100,0	91,5
4	100,0	100,0

Tabulka 15: Porovnání PD v závislosti na způsobu měření



Graf 12: Porovnání různých postupů měření

### Vyhodnocení:

Je zde porovnání dvou reálných experimentálních křivek. Filtrační postup separace částic TiO<sub>2</sub> z roztoku je komplikovaný proces. Může se projevit působení dopadajícího světla v průběhu filtrace, a to může ovlivňovat přesnost výsledků.

#### 4.5.6 Rozklad manganistanu draselného vlivem UV záření.

Byl testován vliv roztok manganistanu draselného bez přídavku oxidu titaničitého. K testu byly použity tři roztoky manganistanu draselného o koncentracích 0,1; 0,5; 1 g/l.

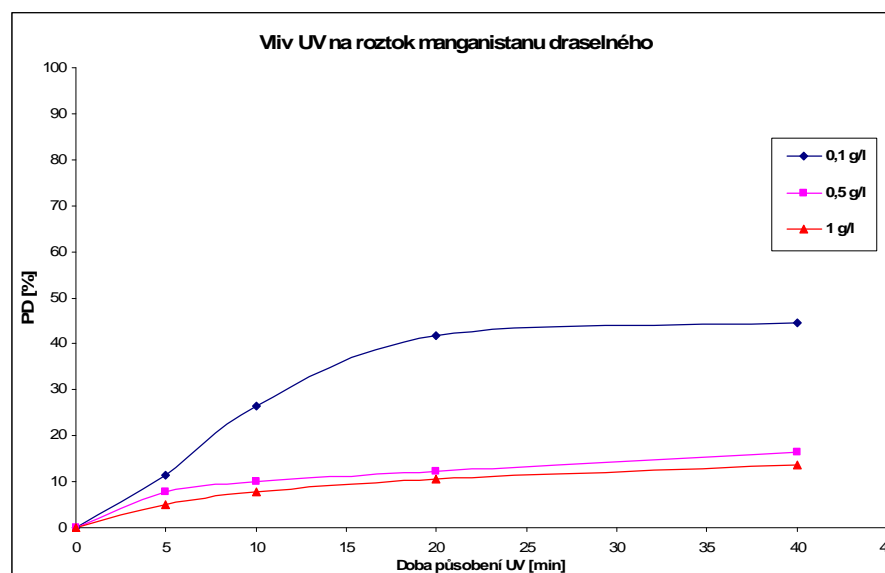
Množství testovaných látek: 10 ml  $\text{KMnO}_4$ ; 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Doba působení UV záření: 0, 5, 10, 20, 40 min

**Výsledky:**

Čas [min]	PD $\text{KMnO}_4$ [%]		
	Koncentrace $\text{KMnO}_4$		
	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l
0	0	0	0
5	11,5	7,9	4,9
10	26,6	10,1	7,8
20	41,7	12,2	10,7
40	44,6	16,5	13,7

Tabulka 16: PD manganistanu draselného o různých koncentracích



Graf 13: Vliv UV záření na roztok manganistanu draselného bez přídavku  $\text{TiO}_2$

**Vyhodnocení:**

Jak je patrné z grafu 17 samotný manganistan draselný bez přídavku  $\text{TiO}_2$  se částečně rozkládá při působení UV záření. Nejvíce se rozkládá v roztoku s nejnižší koncentrací. Bylo potřeba provést korekci dat.

### 4.5.6.1 *Korekce dat*

Manganistan draselný je silné oxidační činidlo, které je v kyselém prostředí schopné rozkládat řadu látek. V rámci této práce byl zvolen k testování fotokatalýzy pomocí částic oxidu titaničitého. Proces fotokatalýzy je však velmi složitý a ještě málo prozkoumaný. Dá se jen na základě zkušeností a experimentů odhadovat co se děje při fotochemických rozkladech. V této kapitole je uveden jeden pohled na celý proces a je v ní naznačena korekce dat získaných z experimentu.

Energie ve formě UV záření dopadá na roztok obsahující manganistan draselný o definované koncentraci, kyselinu sírovou, stopové množství síranu manganatého, částice oxidu titaničitého a destilovanou vodu. Tato energie se z části rozptýlí nebo projde roztokem bez užitku. Z další části je absorbována v roztoku a manganistan draselný je spotřebováván na rozklad organických nečistot obsažených ve vodě. I když se jedná destilovanou vodu, nemusí být zcela čistá. Zbytek energie je absorbován na částicích oxidu titaničitého a ta je využita na fotokatalytický rozpad manganistanu draselného.

Nedá se přesně určit, která reakce, jestli fotokatalytický rozklad, nebo spotřeba  $\text{KMnO}_4$  na rozklad organických nečistot, probíhá dříve, nebo zda to jsou reakce, které probíhají souběžně. Z tohoto důvodu byl matematický model kinetiky reakce zvolen.

Jako nejlépe vyhovující byl model kinetiky prvního řádu. Reakce prvního řádu jsou charakterizovány tím, že reakční rychlost je za dané teploty přímo úměrná koncentraci (tj. první mocnině koncentrace) pouze jediné výchozí látky, tedy

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c$$

Tuto diferenciální rovnici je potřeba vyřešit:

$$-\frac{dc}{c} = k \cdot dt \qquad \text{separace proměnných}$$

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt$$

integrace v příslušných mezích,

kde  $c_0$  je počáteční koncentrace pro  $t = 0$

**Řešení:**

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k \cdot t$$

nebo

$$c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Koncentrace výchozí látky tedy klesá exponenciálně s časem. Je zřejmé, že závislost  $\log(c/c_0)$  na čase je při reakci prvního řádu přímková. [27, 28]

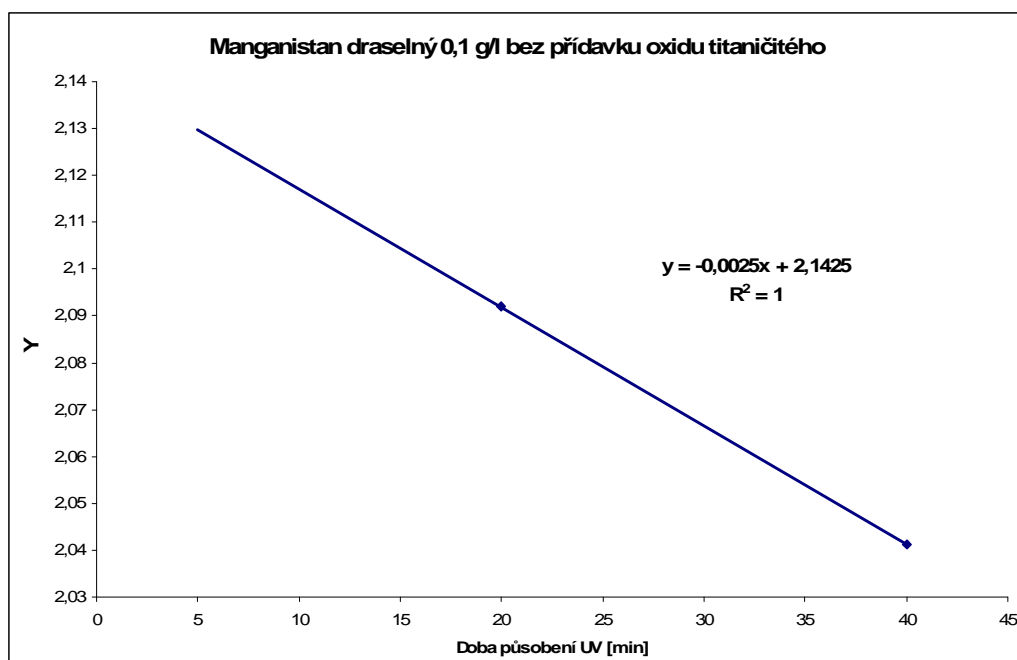
V našem případě je však konstanta  $k$  rovna součtu:

$$k = (k_1 + k_2), \text{ kde}$$

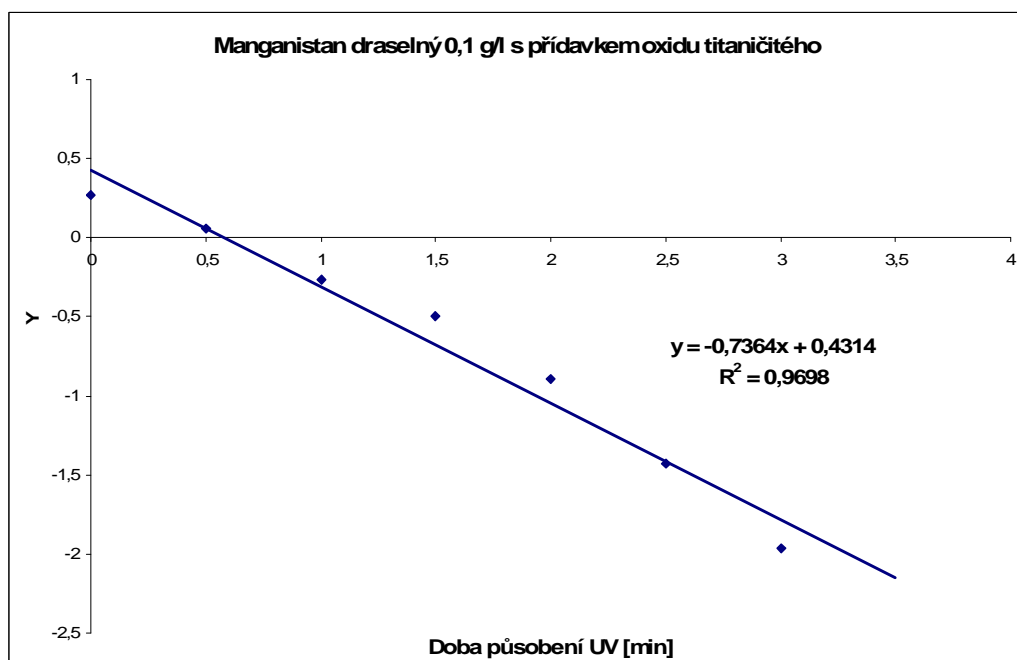
- $k_1$  je rychlostní konstanta rozkladu samotného  $\text{KMnO}_4$
- $k_2$  je rychlostní konstanta rozkladu  $\text{KMnO}_4$  přítomností  $\text{TiO}_2$
- $k$  je rychlostní konstanta procesu probíhajícího během experimentů

Konstanty  $k$  a  $k_1$  byly zjištěny experimentálně. Konstantu  $k_2$  bylo třeba vypočítat a pomocí ní upravit data.

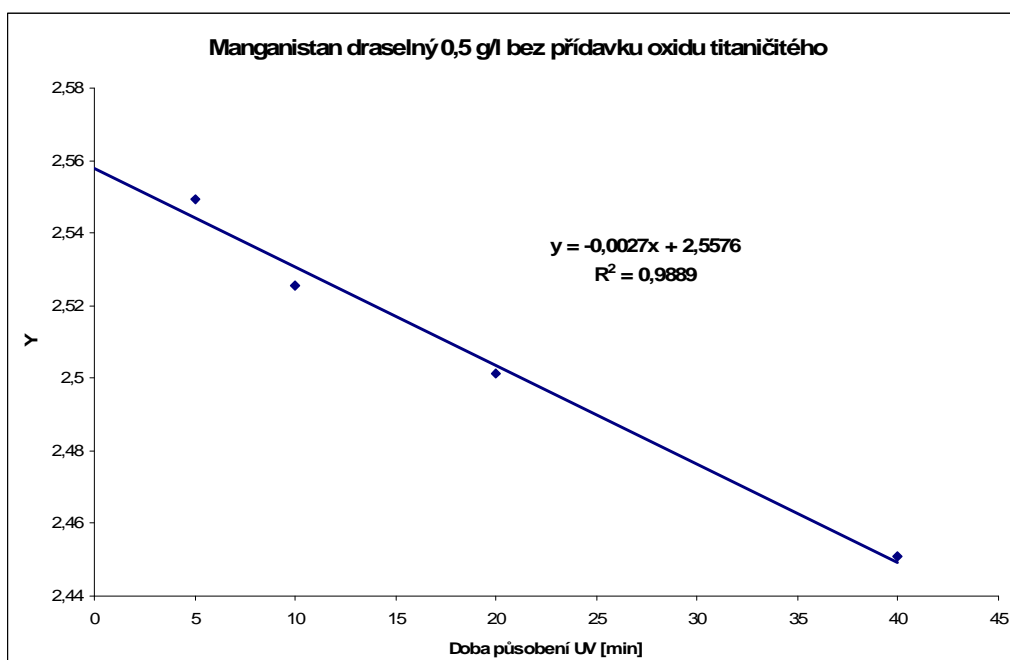
V grafech osa y:  $Y = \log(\text{spotřeba } \text{H}_2\text{O}_2)$



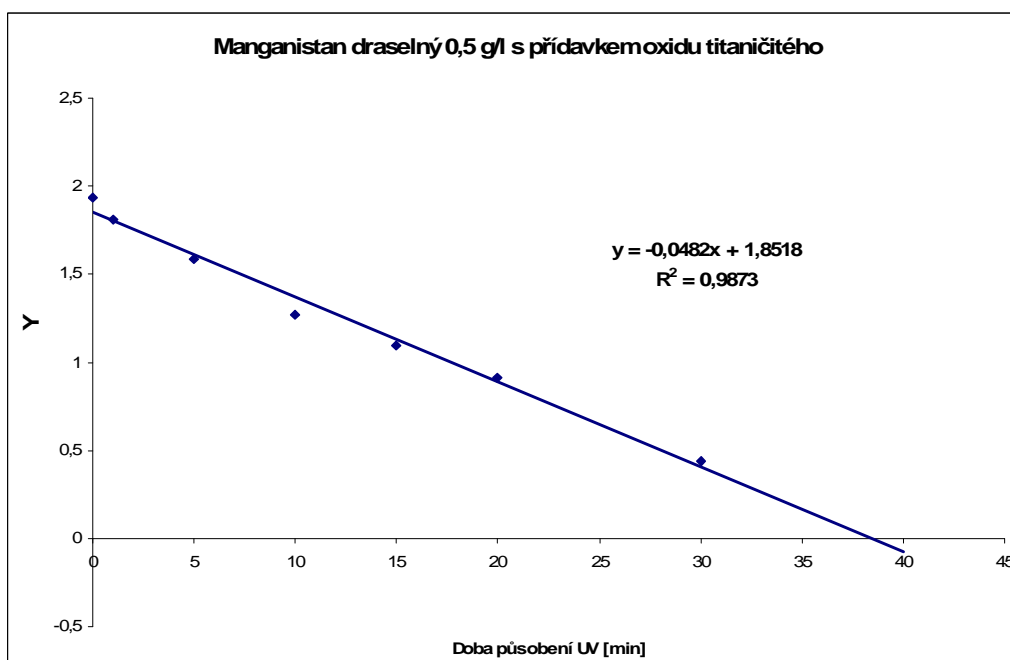
**Graf 14: Závislost log (spotřeba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na čase v případě roztoku o koncentraci 0,1 g/l**



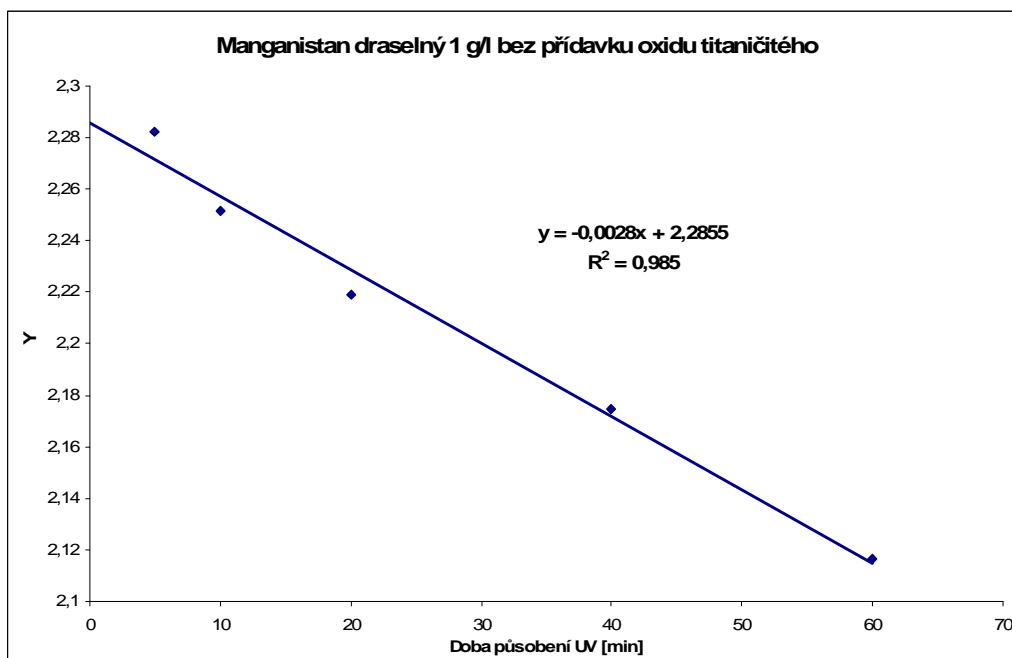
**Graf 15: Závislost log (spotřeba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na čase v případě roztoku o koncentraci 0,1 g/l**



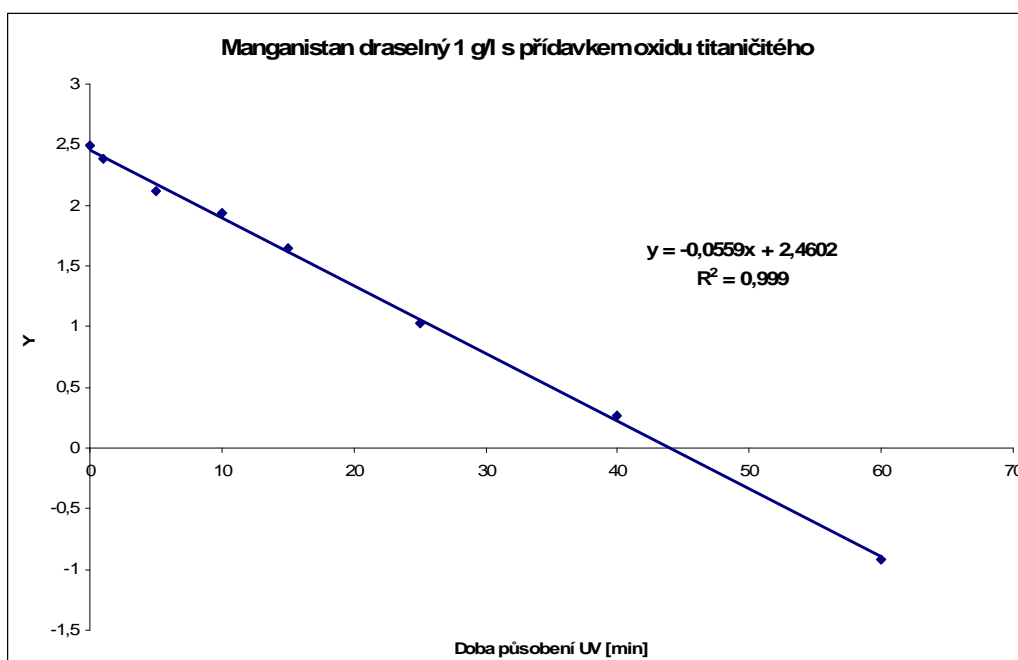
**Graf 16: Závislost log (spotřeba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na čase v případě roztoku o koncentraci 0,5 g/l**



**Graf 17: Závislost log (spotřeba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na čase v případě roztoku o koncentraci 0,5 g/l**



**Graf 18:** Závislost log (spotřeba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na čase v případě roztoku o koncentraci 1 g/l



**Graf 19:** Závislost log (spotřeba H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na čase v případě roztoku o koncentraci 1 g/l

Do grafů byly vyneseny závislosti log (spotřeby H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na čase pro jednotlivé koncentrace KMnO<sub>4</sub> a pro reakce bez a s přídavkem oxidu titaničitého. Směrnice přímk jsou hledané rychlostní konstanty.



Konstanta  $k_1$  je pro všechny tři koncentrace přibližně stejná:

$$k_1 = 0,0027$$

Konstanta  $k$  je pro různé koncentrace  $\text{KMnO}_4$  jiná:

$$0,1 \text{ g/l: } k = 0,7364$$

$$0,5 \text{ g/l: } k = 0,0482$$

$$1 \text{ g/l: } k = 0,0559$$

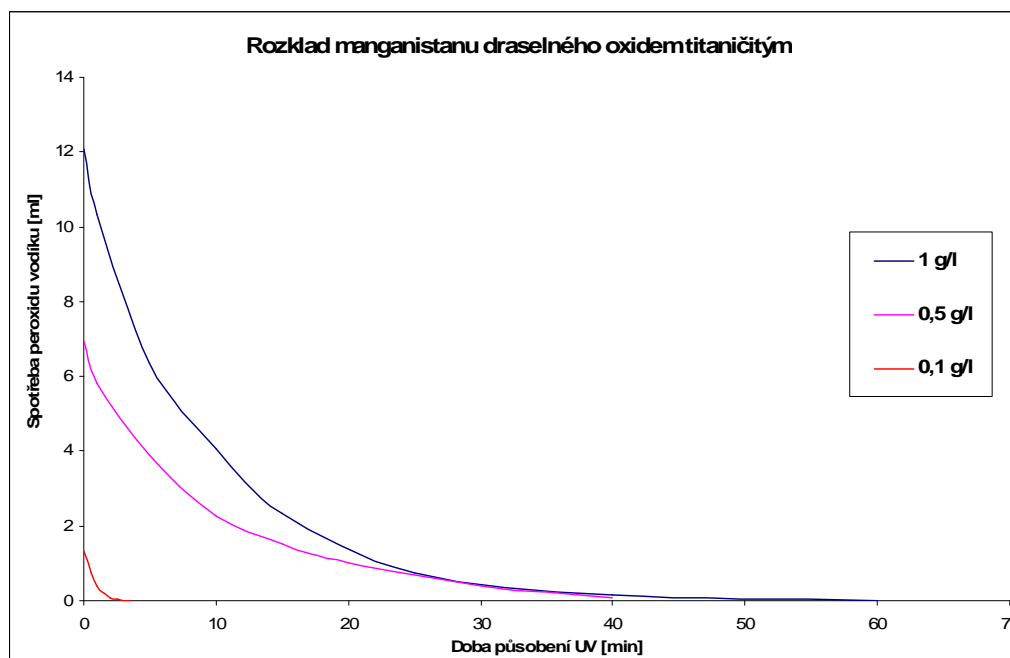
Vypočtená konstanta  $k_2$ :

$$0,1 \text{ g/l: } k_2 = 0,7313$$

$$0,5 \text{ g/l: } k_2 = 0,0455$$

$$1 \text{ g/l: } k_2 = 0,0532$$

Ke korekci byly použity vypočítané konstanty  $k_2$ , které byly dosazeny zpět do rovnic přímek jednotlivých koncentrací. Zpětným odlogaritmováním bylo dosaženo opravených hodnot spotřeby peroxidu vodíku a byl z nich vykreslen graf (20)



Graf 20: Spotřeba peroxidu vodíku pro různé koncentrace  $\text{KMnO}_4$  po korekci

### Vyhodnocení:

Z grafu 20 je zřejmé, že rozklad manganistanu draselného není lineární, ale má exponenciální průběh. Byla zde jen naznačena možná korekce naměřených dat.

## 4.6 TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY SKLÍČEK POTAŽENÝCH TENKOU VRSTVOU S OBSAHEM TiO<sub>2</sub>

Testování probíhalo na roztoku KMnO<sub>4</sub> o koncentraci 0,1 g/l standardně na Petriho misce pod UV lampou.

Množství testovaných látek: 15 ml KMnO<sub>4</sub>; 15 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Doba působení UV záření: 0, 5, 10, 20, 40 min

Plocha sklíček:

Sklíčko 1: 2 x 12,25 cm<sup>2</sup>

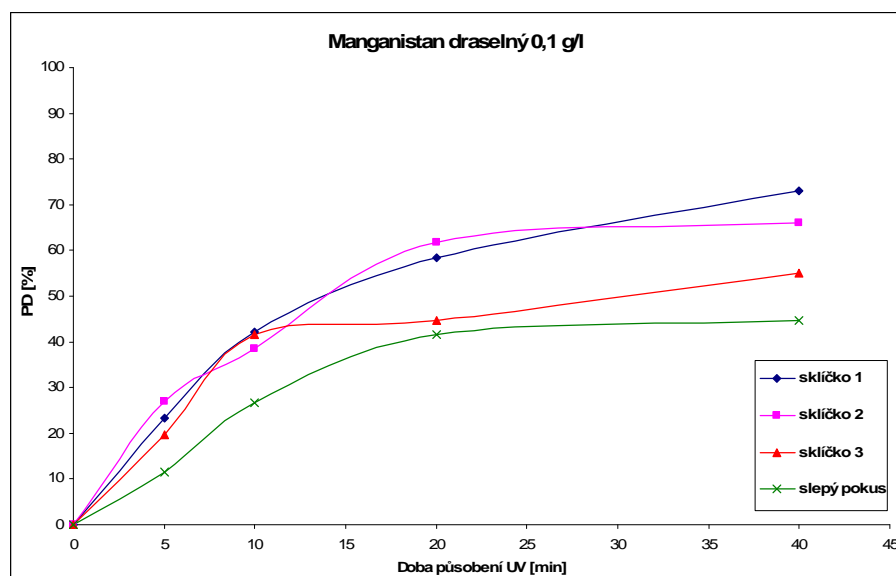
Sklíčko 2: 2 x 13,25 cm<sup>2</sup>

Sklíčko 3: 2 x 13,5 cm<sup>2</sup>

**Výsledky:**

Čas [min]	PD KMnO <sub>4</sub> [%]		
	Sklíčko 1	Sklíčko 2	Sklíčko 3
0	0	0	0
5	23,4	26,9	19,8
10	42,1	38,6	41,6
20	58,4	61,9	44,7
40	73,1	66,0	55,0

Tabulka 17: PD manganistanu draselného



Graf 21: PD manganistanu draselného na různých sklíčkách s vrstvou TiO<sub>2</sub>

### **Vyhodnocení:**

V grafu 25 jsou pro srovnání všechny tři křivky PD pro testovaná sklíčka s tenkou vrstvou s obsahem TiO<sub>2</sub> a křivka slepého pokusu degradace KMnO<sub>4</sub> bez přídavku oxidu titaničitého. Je patrné, že fotokatalytická aktivita sklíček není příliš vysoká, ale sklíčka 1 a 2 vykazují přibližně stejnou aktivitu.

Tento test prokázal, že na roztocích manganistanu draselného lze testovat fotokatalytickou aktivitu jak samotného prášku, tak i nosičů s tenkou vrstvou TiO<sub>2</sub>.

## **4.7 PASIVACE OXIDU TITANIČITÉHO**

Vzorky „pasivovaného“ oxidu titaničitého (viz kap. 3.4.4) byly testovány na roztoku manganistanu draselného o koncentraci 0,1 g/l.

Označení pasivovaného TiO<sub>2</sub>:

TiO<sub>2</sub> (1) ≈ Ostazinová žluť H – R

TiO<sub>2</sub> (2) ≈ Ostazinová červeň H – 3B

TiO<sub>2</sub> (3) ≈ Ostazinová modř H – 3R

TiO<sub>2</sub> (4) ≈ neupravený prášek

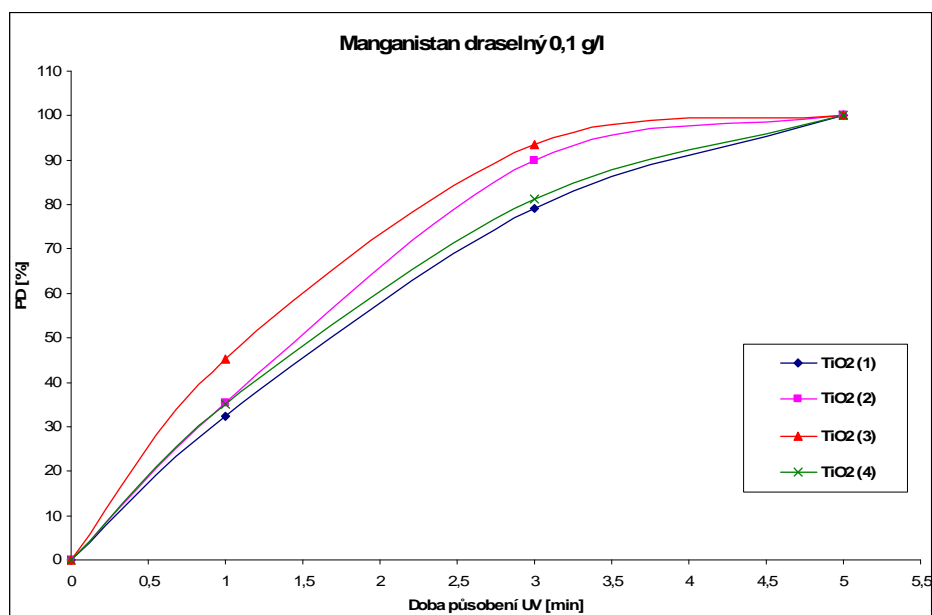
Množství testovaných látek: 10 ml KMnO<sub>4</sub>; 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01 g TiO<sub>2</sub>

Doba působení UV záření: 0, 1, 3, 5 min

### **Výsledky:**

Čas [min]	PD KMnO <sub>4</sub> [%]			
	TiO <sub>2</sub> (1)	TiO <sub>2</sub> (2)	TiO <sub>2</sub> (3)	TiO <sub>2</sub> (4)
0	0	0	0	0
1	32,4	35,3	45,3	35,0
3	79,1	89,9	93,5	81,3
5	100,0	100,0	100,0	100

Tabulka 18: PD KMnO<sub>4</sub> pomocí různě pasivovaného TiO<sub>2</sub>



**Graf 22: PD  $\text{KMnO}_4$  pomocí pasivovaného  $\text{TiO}_2$**

***Vyhodnocení:***

Při srovnání fotokatalytické aktivity upraveného oxidu titaničitého a neupraveného (graf 26), je zřejmé, že k pasivaci nedošlo. Pouze vzorek upravený Ostazinovou žlutí H – R vykazuje minimální snížení aktivity. Manganistan draselný je zcela degradován při použití všech vzorků již po 5 minutách.

Pro úspěšnou pasivaci by bylo zřejmě nutné použít jiný postup.

## 5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce byla optimalizace metody testování fotokatalytického jevu na roztocích kyselých barviv a vývoj nové metody testování na roztocích manganistanu draselném.

Všechny testy probíhaly na Petriho misce a výrazným zlepšením bylo nepřetržité míchání testovaného roztoku během ozařování UV světlem a tím bylo zamezeno sedimentaci částic oxidu titaničitého.

Eliminace chyb byla zaměřena na separaci částic oxidu titaničitého od roztoku barviv. Filtry na bázi acetátu se jeví jako velmi nevhodné kvůli částečné adsorpci barviva na filtr. Další metodou separace bylo působení odstředivé síly na laboratorní odstředivce. Ani tato metoda nebyla shledána vhodnou. K separaci byl zvolen filtr ze skleněných vláken, u kterého k adsorpci částic na filtr téměř nedocházelo a přidávkem roztoku sody před filtrací se eliminovala adsorpce barviva na částice oxidu titaničitého.

Sledovaným kritériem u všech testů bylo procento degradace, které se počítalo ze změny absorbance. Byla sledována rychlost degradace, vliv doby působení UV záření, koncentrace roztoků a množství oxidu titaničitého.

Barviva k testování byla vybrána tak, aby se velikost jejich molekul značně lišila. Egacidová oranž II má velmi malou molekulu. Oproti tomu Midlonová žluť 2R 200 má molekulu poměrně velkou. Vliv velikosti molekuly barviva na rychlost degradace byl prokázán. Molekula Midlonové žlutě je větší a strukturně komplikovanější (má dvě azoskupiny) a degradovala se rychleji než Egacidová oranž II.

Midlonová žluť 2R 200 je diazobarvivo a byl sledován jeho rozklad na UV VIS spektrofotometru. K rozkladu azoskupin dochází postupně.

Dalším směrem této práce byl vývoj nové metody testování fotokatalytického jevu. Jako standard byl zvolen roztok manganistanu draselného. V tomto případě nevznikají radikály (jako u barviv), ale peroxid vodíku, který rozkládá manganistan draselný. Zbylé množství manganistanu draselného byl titrován zředěným roztokem peroxidu vodíku. Z této spotřeby pak bylo vypočítáno procento degradace manganistanu draselného. Bylo prokázáno, že tato metoda je vhodná k testování fotokatalytického jevu.

Oproti jiným metodám má hned několik výhod. Degradace probíhá mnohem rychleji než u roztoků barviv. Roztok není nutné filtrovat, přítomnost částic oxidu titaničitého při titraci nevádí a tím není výsledek ovlivněn osvětlením během filtrace. Nevýhodou je jistě citlivost této metody na přesnost při titraci a také samovolný rozklad manganistanu draselného v roztoku s velmi nízkou koncentrací z důvodu jeho částečného spotřebování na oxidaci nečistot ve vodě. Tato metoda se jeví jako perspektivní pro další testování.

Jediné zlepšení by mohlo být vedeno ve směru měření on-line, a to při sledování elektrochemického potenciálu. Ten se během fotokatalytického rozkladu manganistanu draselného mění – narůstá množství peroxidu vodíku.

Fotokatalytické reakce mají velkou budoucnost díky jejich vysoké účinnosti a snadné dostupnosti potřebné energie. Jejich největší přínos by mohl být v ekologii, při čištění vod či vzduchu, ale i ve všech oblastech lidského života. Výzkum již pokročil a díky nadopování oxidu titaničitého atomy dusíku lze k fotokatalytickým reakcím využít i viditelnou oblast světelného záření jako zdroje energie. Široké využití fotokatalytických reakcí by mohlo lidem přinést kvalitnější život na Zemi.

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Hashimoto; K., Irie, H.; Fujishima, A.: *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, vol. 44, str. 8269, ISSN: 1347 – 4065
- [2] Fujishima, A; Hashimoto; K.; Watanabe, T.: *TiO<sub>2</sub> fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80 – 903113 – 3 – 4
- [3] Dostupné z <http://dev.nsta.org/evwebs/1952/photocatalysis.htm> [cit. 2008-03-12]
- [4] dostupné z <http://www.export-japan.com/marketing/titernal/tio2.html> [cit. 2008-03-12]
- [5] Zeman, G.: *Ultraviolet Radiation*, Health Physics Society. [cit. 2008-03-12]. Dostupné z <http://www.hps.org/hpspublications/articles/uv.html>
- [6] Soldán, M.: *Viužitie fotokatalytických vlastností TiO<sub>2</sub>*. Katedra enviromentálneho a bezpečnostného inžinierstva, Materiálovo-technologická fakulta STU, 2002. [cit. 2008-01-15]. Dostupné z <http://web.mtf.stuba.sk/sk/casopis/archiv/text.php>
- [7] University of Colorado. Mineral Structure and Property Data. [cit. 2008-02-10]. Dostupné z [ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html](http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html)
- [8] Titanium dioxide – Titania. [cit. 2008-02-10]. Dostupné z <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1179>
- [9] Hájková, P.; Špatenka, P.: *Studium vlivu vlastností TiO<sub>2</sub> vrstev na fotokatalytický rozklad mikroorganismů a steroidních hormonů*. Přehledový text k projektu FRVŠ 2048/G1. Liberec 2007. Katedra materiálů, fakulta strojní, TU Liberec.
- [10] Dostupné z <http://koltex.cz/titanc2.htm>
- [11] Titanium-Oxide Photocatalyst, Three Bond Technical News, 2004. vol. 62
- [12] Cornu, C. J. G.: *Photocatalysis under periodic illumination*. California Institute of Technology Pasadena. California 2002
- [13] Čeppan, M. a spol.: *A study of photoelectrochemical deposition of organic layers on sol-gel TiO<sub>2</sub> surfaces*. Chemistry Papers, vol. 4, 1997
- [14] Hilmi, A.; Luong, J.H.T.; Nguyen, A.: *Utilization of TiO<sub>2</sub> deposited on glass plates for removal of metals from aqueous wastes*. Chemosphere 38, vol. 4, 1999.
- [15] Exnar, P.: *Metoda sol-gel*. Liberec 2006. ISBN 80-7372-063-9

- [16] Grégr, J.: *Skleněná vlákna: historie a současnost*. Czechdesign.cz. [cit. 2008-04-06]. Dostupné z <http://www.czechdesign.cz/index.php?status=c&clanek=34&lang=1>
- [17] Militký, J.: *Textilní vlákna: Klasická a speciální*. Liberec 2002. ISBN 80-7083-644-X
- [18] Dostupné z [http://www.hko.de/index.php?option=com\\_content&task=view&id=22&Itemid=71&lang=de](http://www.hko.de/index.php?option=com_content&task=view&id=22&Itemid=71&lang=de) [cit. 2008-04-06]
- [19] Dostupné z <http://www.obleceni.cz/clanky/polyesterova-vlakna.php>
- [20] Ohno, T. a kol.: *Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*. Journal of Catalyst 203, 2001.[cit. 2008-02-10] Dostupné z <http://www.idealibrary.com>
- [21] Borodkin, V. F.: *Chemie organických barviv*. Praha 1987, SNTL.
- [22] Kryštůfek, J.;Pastrnák, R.: *Barvení textilií: návody na cvičení*. Liberec 2004.
- [23] Bezpečnostní list Egacidová oranž II. [cit. 2008-02-10]. Dostupné z [www.synthesia.cz](http://www.synthesia.cz)
- [24] Klikorka, J.,Hájek, B., Votinský, J.: *Obecná a anorganická chemie*. Praha 1989. SNTL/ALFA,
- [25] Machaňová, D.; Prášil, M.: *Ekologické aspekty textilních procesů*. Liberec 2005. ISBN 80-7083-921-X.
- [26] Machaňová, D.: *Předúprava textilií: návody na cvičení*. Liberec 2006. ISBN
- [27] Brdička, R. a kol.: *Úvod do fyzikální chemie*. Praha 1972, SNTL.
- [28] Kellö, V. a kol.: *Fyzikálná chémia*. Bratislava 1975, ALFA
- [29] Gummy, D. a kol.: *Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study*. Solar Energy 80, 2005.
- [30] Robertson, J. M. C. a kol.: *A comparison of the effectiveness of TiO<sub>2</sub> photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic microorganisms*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 175, 2005.
- [31] García-Rippol, A. a kol.: *Increased biodegradability of Ultracid in aqueous solutions with solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis*. Chemosphere 68, 2007
- [32] Kim, T. a kol.: *Degradation mechanism and the toxicity assessment in TiO<sub>2</sub> photocatalysis and photolysis of parathion*. Chemosphere 62, str. 926 – 933, 2006.



- [33] Mozia, S.; Tomaszewska, M.; Morawski, A. W.: *Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation – Effectiveness of removal of three azo dyes from water*. Catalysis Today 129, str. 3 – 8, 2007.
- [34] Bouras, P.; Stathatos, E.; Lianos, P.: *Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental 73, str. 51-59, 2007.
- [35] Alinsafi, A. a kol.: *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*. Dyes and Pigments 74, STR. 439-445, 2007.
- [36] Pekakis, P. A.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D.: *Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis*. Water Research 40, str. 1276-1286, 2006.
- [37] Prieto, O. a kol.: *Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO<sub>2</sub>*. Solar Energy 79, str. 376-383, 2005.
- [38] Qian, L.; Hinestroza, J. P.: *Applications of Nanotechnology for high performance textiles*. Journal of Textile and Apparel, Technology and Management 4, 2004.
- [39] Wong. Y. W. H. a kol.: *Selected applications of nanotechnology in textiles*. AUTEX Research Journal 6, 2006.
- [40] Obrázky dostupné na <http://cs.wikipedia.org>
- [41] Chemické vzorce a rovnice kresleny v programu ACD/ChemSketch 10.0, který je ve formě demo verze volně a zdarma stažitelný na <http://www.slunecnice.cz/sw/acd-chemsketch/>

# Příloha

## POUŽITÉ POJMY

**Fotokatalytický efekt** – Je zde chápán jako schopnost částic oxidu titaničitého rozkládat testované roztoky barviv a manganistanu draselného za přítomnosti UV záření.

**TiO<sub>2</sub>** – Vzorek oxidu titaničitého Degussa P 25.

**UV záření** – Ultrafialové záření o vlnové délce 254 nm poskytované UV lampou firmy Bandelin.

**Procento degradace barviva** – Vyjadřuje stupeň degradace barviva v procentech. O kolik se změnila absorbance roztoku.

$$PDB = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \cdot 100$$

A<sub>0</sub> absorbance roztoku barviva před ozářením UV

A<sub>1</sub> absorbance roztoku barviva po ozáření UV

**Procento degradace manganistanu draselného** – Vyjadřuje stupeň degradace manganistanu draselného v procentech. O kolik se změnila koncentrace KMnO<sub>4</sub> v roztoku.

$$PD_{KMnO_4} = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \cdot 100$$

V<sub>0</sub> objem spotřebovaného peroxidu vodíku při titraci před ozářením UV

V<sub>1</sub> objem spotřebovaného peroxidu vodíku při titraci po ozáření UV

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Fotokatalýza: vznik páru elektron – díra [4] .....	12
Obrázek 2: Hydrofobní a hydrofilní povrch. [2].....	15
Obrázek 3: Filtrační elementy pro čističky vzduchu s obsahem TiO <sub>2</sub> [2] .....	16
Obrázek 4: Kuličky pokryté TiO <sub>2</sub> k čištění vody [2].....	19
Obrázek 5: Stan s fotokatalytickou vrstvou (omyto deštěm).....	19
Obrázek 6: Rutil [8, 40] .....	21
Obrázek 7: Anatas [8, 40] .....	21
Obrázek 8: Brookit [8, 40] .....	21
Obrázek 9: Fotokatalýza na částicích TiO <sub>2</sub> [2] .....	27
Obrázek 10: Oxid titaničitý.....	32
Obrázek 11: Vznik kyseliny dusité [41] .....	34
Obrázek 12: Diazotace primárního aromatického amin [41].....	34
Obrázek 13: Rozpuštění β naftolu pomocí hydroxidu sodného [41] .....	34
Obrázek 14: Kopulace za vzniku nerozpustného azového barviva [41].....	34
Obrázek 15: Egacidová oranž II [41].....	35
Obrázek 16: Midlonová žluť 2R 200 [41] .....	36
Obrázek 17: ostazinová žluť H-R [41].....	38
Obrázek 18: Ostazinová červeň H-3B [41].....	38
Obrázek 19: Ostazinová modř H-3R[41].....	39
Obrázek 20: Manganistan draselný [40] .....	39
Obrázek 21: Kyselina sírová [40] .....	41
Obrázek 22: Peroxid vodíku [40].....	42
Obrázek 23: Síran manganatý .....	43
Obrázek 24: Uhličitan sodný [40].....	44
Obrázek 25: Hydroxid sodný [40] .....	45
Obrázek 26: UV zářič .....	46
Obrázek 27: Magnetické míchadlo .....	47
Obrázek 28: Ultrazvuková lázeň.....	47
Obrázek 29: Ultrazvukový homogenizátor .....	48
Obrázek 30: Spektrofotometr.....	48
Obrázek 31: UV VIS spektrofotometr .....	49
Obrázek 32: pH metr.....	49
Obrázek 33: Uspořádání pokusů.....	50
Obrázek 34: Filtr na bázi acetátu .....	51
Obrázek 35: Filtr a tkanina ze skleněných vláken .....	51
Obrázek 36: Průběh filtrace na fritě pomocí vývěvy .....	51
Obrázek 37: Sklíčka s vrstvou oxidu titaničitého .....	54
Obrázek 38: Uspořádání pro testování sklíček .....	54
Obrázek 39: Testované sklíčko v roztoku KMnO <sub>4</sub> .....	55
Obrázek 40: Pasivovaný oxid titaničitý .....	56
Obrázek 41: Výsledek chromatografie, pro lepší názornost zvýrazněno pod UV lampou .....	65

## Seznam grafů

Graf 1: Absorpční maximum .....	35
Graf 2: Absorpční maximum .....	36
Graf 3: Absorpční maximum .....	40
Graf 4: PDB pro různé koncentrace Egacidové oranže II .....	62
Graf 5: PDB pro různé koncentrace Midlonové žlutě 2R 200.....	63
Graf 6: Porovnání PDB při různých navážkách $\text{TiO}_2$ .....	64
Graf 7: Absorpční spektrum Midlonové žlutě 2R 200 o koncentraci 0,1 g/l před a po 30 minutách ozařování UV světlem.....	66
Graf 8: PD pro různé koncentrace $\text{KMnO}_4$ .....	69
Graf 9: PDB pro různé koncentrace $\text{KMnO}_4$ .....	70
Graf 10: Srovnání způsobu dispergace částic $\text{TiO}_2$ na roztoku $\text{KMnO}_4$ o koncentraci 1 g/l .....	71
Graf 11: PD pro různé navážky $\text{TiO}_2$ .....	73
Graf 12: Porovnání různých postupů měření .....	74
Graf 13: Vliv UV záření na roztok manganistanu draselného bez přídavku $\text{TiO}_2$ .....	75
Graf 14: Závislost log (spotřeba $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na čase v případě roztoku o koncentraci 0,1 g/l.....	78
Graf 15: Závislost log (spotřeba $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na čase v případě roztoku o koncentraci 0,1 g/l.....	78
Graf 16: Závislost log (spotřeba $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na čase v případě roztoku o koncentraci 0,5 g/l.....	79
Graf 17: Závislost log (spotřeba $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na čase v případě roztoku o koncentraci 0,5 g/l.....	79
Graf 18: Závislost log (spotřeba $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na čase v případě roztoku o koncentraci 1 g/l.....	80
Graf 19: Závislost log (spotřeba $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na čase v případě roztoku o koncentraci 1 g/l.....	80
Graf 20: Spotřeba peroxidu vodíku pro různé koncentrace $\text{KMnO}_4$ po korekci .....	81
Graf 21: PD manganistanu draselného na různých sklíčkách s vrstvou $\text{TiO}_2$ .....	82
Graf 22: PD $\text{KMnO}_4$ pomocí pasivovaného $\text{TiO}_2$ .....	84

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Vlastnosti manganistanu draselného .....	40
Tabulka 2: Vlastnosti kyseliny sírové.....	41
Tabulka 3: Vlastnosti peroxidu vodíku.....	42
Tabulka 4: Vlastnosti síranu manganatého .....	43
Tabulka 5: Vlastnosti uhličitanu sodného.....	44
Tabulka 6: Vlastnosti hydroxidu sodného .....	46
Tabulka 7: PDB roztoku Egacidové oranže II o koncentraci 0,01 g/l .....	57
Tabulka 8: PDB pro různé koncentrace Egacidové oranže II.....	62
Tabulka 9: PDB pro různé koncentrace Midlonové žlutě 2R 200.....	63
Tabulka 10: PDB pro různá množství TiO <sub>2</sub> .....	64
Tabulka 11: PD pro různé koncentrace KMnO <sub>4</sub> .....	68
Tabulka 12: PD pro různé koncentrace KMnO <sub>4</sub> .....	70
Tabulka 13: Srovnání poločasu degradace pro dvě metody dispergování částic TiO <sub>2</sub> ...	71
Tabulka 14: PD pro různou navážku TiO <sub>2</sub> .....	72
Tabulka 15: Porovnání PD v závislosti na způsobu měření .....	74
Tabulka 16: PD manganistanu draselného o různých koncentracích .....	75
Tabulka 17: PD manganistanu draselného.....	82
Tabulka 18: PD KMnO <sub>4</sub> pomocí různě pasivovaného TiO <sub>2</sub> .....	83