

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

VŠB-Technická univerzita Ostrava

CENTRUM NANOTECHNOLOGIÍ

Studijní obor: Chemická metalurgie

DISERTAČNÍ PRÁCE

Ostrava, září 2011

Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková



Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

VŠB-Technická univerzita Ostrava

CENTRUM NANOTECHNOLOGIÍ



DISERTAČNÍ PRÁCE

Příprava a vlastnosti nanočástic oxidů přechodných kovů na kaolinitové matrici

Preparation and properties of transition metal oxide nanoparticles on the kaolinite matrix

Doktorand: Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková

Studijní obor: Chemická metalurgie

Školitel: Prof. RNDr. Pavla Čapková, DrSc.

Konzultant: Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.

Ostrava, září 2011

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: **Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková**

Název disertační práce: ***Příprava a vlastnosti nanočástic oxidů přechodných kovů na kaolinitové matici***

Název disertační práce anglicky: ***Preparation and properties of transition metal oxide nanoparticles on the kaolinite matrix***

Fakulta: **Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství**

Studijní obor: **Chemická metalurgie**

Školitel: **prof. RNDr. Pavla Čapková, DrSc.**

Konzultant: **Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.**

Rok obhajoby: **2011**

Klíčová slova v češtině: **Kaolinit, TiO₂, Kompozit, Fotokatalytická aktivita**

Klíčová slova v angličtině: **Kaolinite, TiO₂, Composite, Photoactivity**



Já, Kateřina Mamulová Kutláková prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracovala samostatně. Veškerou literaturu a ostatní prameny, z nichž jsem při přípravě disertační práce čerpala, řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Ostravě, září 2011

Podpis

Poděkování

Ráda bych na tomto místě poděkovala všem, kteří jakýmkoliv způsobem přispěli k vytvoření této disertační práce. Poděkování patří především prof. RNDr. Pavle Čapkové, DrSc., školitelce disertační práce, za odborné vedení a všestrannou pomoc. Dále bych chtěla poděkovat konzultantovi disertační práce Ing. Vlastimilu Matějkovi, Ph.D., za vytvoření dobrých pracovních podmínek, praktické rady a metodické vedení práce. Chtěla bych vyjádřit své hluboké poděkování všem svým kolegům a kamarádům z Centra nanotechnologií. Bez jejich vědecké i osobní podpory by tato práce nikdy nevznikla. Jmenovitě bych pak ráda poděkovala svým kolegům za jejich cenné rady a diskuze k disertační práci, doc. Mgr. Janě Kukutschové, Ph.D., Ing. Lucii Neuwirthové, Ph.D., Ing. Jonáši Tokarskému, Ph.D. a Mgr. Pavlíně Peikertové.

Nakonec poděkování největší patří mé rodině za jejich pochopení, povzbuzení a především za jejich důvěru během dlouhé cesty k získání akademického titulu Ph.D.

Tato práce vznikla s finanční podporou výzkumných projektů MPO FT-TA4/025, GAČR 205/08/0869 a MSM 6198910016.

Abstrakt disertační práce

Příprava nanokompozitů kaolinit/TiO₂ probíhala hydrolyzou směsi kaolinu s titanyl sulfátem, vybrané vzorky nanokompozitů kaolinit/TiO₂ byly dopovány mědí. Postup přípravy nanokompozitů byl optimalizován z hlediska dosažení maximální fotokatalytické aktivity při minimální energetické a materiálové náročnosti. Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu titaničitého v takto připravených kompozitech představoval požadované množství TiO₂. Fixací oxidu titaničitého na povrchu kaolinitu získáváme kompozit typu kaolinit/TiO₂, jehož tepelnou úpravou získáváme kompozit metakaolinit/TiO₂. Kompozity modifikované různými navrženými způsoby hydrolyzy byly následně charakterizovány použitím kombinací metod rentgenové fluorescenční spektrofotometrie, infračervené spektroskopie, Ramanovy spektroskopie, difúzně reflektanční spektroskopie, skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakční analýzy. Molekulární modelování s využitím empirických silových polí v modelovacím prostředí „*Materials Studio*“ bylo použito jako doplňková metoda studia struktury a vlastností těchto nanokompozitů.

Klíčová slova: Kaolinit, TiO₂, Kompozit, Fotokatalytická aktivita

Dissertation Abstract

Preparation of nanocomposites kaolinite/TiO₂, using hydrolysis of titanyl sulfate in the presence of kaolin was addressed. Copper-doping has been carried out for selected samples of nanocomposites. The preparation procedure has been optimized in order to achieve the maximum photoactivity by minimum energy and material saving. A variable (kaolinite)/(titanyl sulfate) ratio has been used in order to achieve the desired TiO₂ content in prepared nanocomposites. Calcination of the composites at 600 °C led to the transformation of the kaolinite to metakaolinite and to origination of metakaolinite/TiO₂ composites. The prepared samples were investigated using X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray powder diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and diffuse reflectance spectroscopy in the UV-VIS region. Structural ordering of TiO₂ on the kaolinite particle surface was modeled using empirical force field atomistic simulations in the „*Materials Studio*“ modeling environment. Photodegradation activity of the composites prepared was evaluated by the discoloration of Acid Orange 7 aqueous solution.

Keywords: Kaolinite, TiO₂, Composite, Photoactivity

Obsah

- I. Úvod (10)
- II. Teoretická část (15)
 - II. 1. Fotokatalýza oxidu titaničitého (15)
 - II. 1. 1. Úvod (15)
 - II. 1. 2. Historický průlom- Fotolytický rozklad vody za použití TiO_2 elektrody (15)
 - II. 1. 3. Oxidačně-redukční reakce (16)
 - II. 1. 4. Aplikace heterogenní fotokatalýzy (17)
 - II. 1. 5. Měření fotoaktivity v praxi (17)
 - II. 2. Oxid titaničitý (19)
 - II. 2. 1. Úvod (19)
 - II. 2. 2. Oxid titaničitý a jeho vlastnosti (19)
 - II. 2. 3. Oxid titaničitý jako pigment (21)
 - II. 2. 4. Oxid titaničitý jako fotokatalyzátor (22)
 - II. 2. 5. Dopování oxidu titaničitého (24)
 - II. 3. Struktura a klasifikace jílových minerálů (26)
 - II. 3. 1. Úvod (26)
 - II. 3. 2. Fylosilikáty (26)
 - II. 3. 3. Minerály skupiny serpentinu-kaolinu (30)
 - II. 3. 4. Kaolinit (33)
 - II. 3. 5. Kaolinit jako matrice pro ukotvení nanočástic oxidu titaničitého (35)
- III. Praktická část (37)
 - III. 1. Přístrojové vybavení a použité metody pro charakterizaci syntetizovaných fotokatalyzátorů (37)
 - III. 1. 1. Úvod (37)
 - III. 1. 2. Stanovení výsledného obsahu TiO_2 titračně (37)
 - III. 1. 3. Stanovení výsledného obsahu TiO_2 pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (38)
 - III. 1. 4. Infračervená spektrofotometrie (38)
 - III. 1. 5. UV-VIS a DRS (difúzně reflektanční) spektrofotometrie (39)
 - III. 1. 6. Rentgenová prášková difrakční analýza (39)
 - III. 1. 7. Ramanova spektroskopie (39)
 - III. 1. 8. Metoda pro stanovení výsledné fotoaktivity připravených kompozitů (40)

- IV. Praktická část- optimalizace laboratorních postupů přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂ (42)
 - IV. 1. Optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI15 (42)
 - IV. 1. 1. Úvod (42)
 - IV. 1. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI15 (43)
 - IV. 1. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia (46)
 - IV. 1. 4. Shrnutí, vliv klíčových parametrů hydrolýzy (51)
 - IV. 1. 5. Reprodukovatelnost optimálního postupu přípravy KATI15/90(150)KV (52)
 - IV. 2. Optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI16 (55)
 - IV. 2. 1. Úvod (55)
 - IV. 2. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI16 (55)
 - IV. 2. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia (57)
 - IV. 2. 4. Vliv klíčových parametrů hydrolýzy, shrnutí optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI16 (60)
 - IV. 3. Optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI11 (61)
 - IV. 3. 1. Úvod (61)
 - IV. 3. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI11 (61)
 - IV. 3. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia (63)
 - IV. 3. 4. Posouzení vlivu odparu ředící vody na výtěžnost oxidu titaničitého během hydrolýzy (67)
 - IV. 3. 5. Shrnutí optimalizace postupu přípravy KATI11 (68)
- V. Praktická část- dopování kompozitu kaolinit/TiO₂ (70)
 - V. 1. Dopace kompozitu KATI12 mědí (70)
 - V. 1. 1. Úvod (70)
 - V. 1. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI12 dopovaného mědí (70)
 - V. 1. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia (72)
 - V. 1. 4. Shrnutí dopace kompozitu KATI12 mědí (76)
- VI. Studium struktury a adhezních sil nanokompozitu KATI (78)
- VII. Diskuze a závěry (80)

- VIII. Použitá literatura (85)
- IX. Seznam obrázků a schémat (87)
- X. Seznam tabulek (89)
- XI. Seznam použitých zkratk (91)
- XII. Publikační činnost (92)
- XIII. Příloha (95)

I. Úvod

Tato disertační práce se zaměřuje na výzkum a vývoj fotokatalyzátorů na bázi vrstevnatých silikátů modifikovaných nanočásticemi oxidu titaničitého (TiO_2). Nanočástice TiO_2 jsou v tomto případě přímo vyrostlé na vhodné silikátové matici a jejich ukotvení tak eliminuje případná environmentální rizika nanočástic při technologiích přípravy i při praktickém využívání těchto materiálů [1]. Kaolinit je hlavní složkou průmyslově využívané horniny s názvem kaolín. Patří mezi známé jílové minerály, které představují vhodné nosiče pro pěstování nanočástic fotokatalyticky aktivního oxidu titaničitého na jejich povrchu. Kompozity typu kaolinit/ TiO_2 mohou potenciálně nacházet využití v mnoha průmyslových odvětvích, například ve stavebním průmyslu [2], jakožto funkční plnivo do samočisticích stavebních a nátěrových hmot, plnivo do plastů a medium pro degradaci organických polutantů z odpadních vod a plynů.

Fotokatalýza oxidu titaničitého se začala systematicky sledovat u nás, v České republice, od roku 1995. Tento nadějný objev 20. století, vykazující výrazný synergický efekt spolupůsobení světelného záření a vybraného polovodiče, slibuje totiž nesmírné možnosti všestranného využití v praktickém životě. Obor titanové fotokatalýzy je perspektivní především proto, že přispívá ke zlepšení životního prostředí a v jeho víceúčelovém využití [3]. Díky svým unikátním vlastnostem je oxid titaničitý stále více aplikován v různých oborech lidské činnosti. Jde například o fotokatalytický antibakteriální efekt (antibakteriální povrchy na sanitární keramiku, do nemocničních sálů apod.) [4, 5], samočisticí, samosterilizující materiály odolné proti špíně, skvrnám a bakteriím, protizamlžující, samočisticí účinek (superhydrofilnost- zpětná zrcátka automobilů, okna budov, konstrukční materiály apod.), fotokatalytické čištění vody a vzduchu (dezodorace) [6, 7]. Jako další možné aplikace, lze třeba zmínit vývoj zušlechtěných antikoročních povrchů ocelí nebo objev, že na principu TiO_2 fotokatalýzy lze postavit i vysoce citlivé detektory radiačního záření, které mohou mít i řadu výhod oproti těm dnes běžně používaným [3]. Tento výčet zdaleka nekončí, ale i předchozí aplikace poukazují na velikou perspektivu TiO_2 .

Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení, či vypálení [8]. Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnatou strukturou. Jílové minerály patří mezi nejrozšířenější minerály v horninovém systému zemské kůry. Jsou podstatnou částí půdního horizontu, který je zásadní pro vývoj lidstva a také jednou z prvních surovin, kterou se lidstvo naučilo využívat.

Kromě keramického průmyslu a stavebnictví se uplatňují v papírenství, gumárenství, při výrobě plastů, ve farmacii či kosmetice, dále jako selektivní sorbenty a katalyzátory, nové prvky pro optoelektroniku či nové konstrukční materiály [9]. Významnou vlastností jílových minerálů je také schopnost modifikace jejich vrstevnaté struktury pomocí procesu interkalace. Další neméně významnou předností jílových minerálů je jejich nízká cena ve srovnání s cenou jiných látek obdobných vlastností. Zkrácený přehled možností využití jílových minerálů v nanotechnologiích, využívajících jejich charakteristické vrstevnaté struktury, prostoru v mezivrstvích a povrchových vlastností dokazuje, že jílové minerály jsou velmi perspektivní materiály s širokými možnostmi průmyslových, farmaceutických, biologických a environmentálních aplikací [10-12].

Jako vhodný nosič pro ukotvení nanočástic fotokatalyticky aktivního oxidu titaničitého byl v této práci použit výhradně kaolinit. Fotokatalytická aktivita nanočástic TiO_2 ukotvených na kaolinitové matici je podstatně vyšší, než fotokatalytická aktivita čistého oxidu titaničitého připraveného stejným způsobem. Další výhodou technologie ukotvení nanočástic TiO_2 je, že vylučuje jakákoliv environmentální rizika, protože nanočástice oxidu titaničitého jsou na jílové matici pevně ukotvené. Kaolinit je minerál, který patří mezi tzv. jílové minerály do podskupiny kaolinitu. Jak již bylo řečeno, je hlavní složkou průmyslově využívané horniny s názvem kaolín [9]. Kaolín je bílá nebo světlá, kaolinitem bohatá jílová hornina, která je vhodná v surovém stavu nebo po úpravě plavením, tříděním v proudu vzduchu, mletím, flotací, ultraflotací, chemickým bělením nebo elektromagnetickou separací k použití na výrobu porcelánu, obkladaček, papíru (jako plnidlo nebo pro úpravu povrchu), žáruvzdorného zboží, gumy, keramických a skleněných vláken (izolace, zpevnění plastů) aj. [13]. Použití kaolínu vychází z jeho bílé barvy, jemného zrna, snadné dispergovatelnosti, chemické inertnosti a hlavně nízké ceny [14]. Spotřeba kaolínu ve světě neustále roste a tato surovina má i velmi dobré perspektivy do budoucnosti.

Předmětem výzkumu disertační práce bylo optimalizovat přípravu nanokompozitu kaolinit/ TiO_2 s cílem dosáhnout maximální fotokatalytický efekt a jeho posun z UV do viditelné oblasti spektra. Cílem první části této práce bylo provedení optimalizace laboratorních postupů přípravy kompozitu kaolinit/ TiO_2 . Hlavním kritériem této optimalizace bylo prozkoumat vliv klíčových parametrů hydrolyzy směsi kaolínu s titanyl sulfátem (TiOSO_4) na výtěžnost oxidu titaničitého během reakce. Klíčové parametry, jejichž vliv na průběh hydrolyzy bylo třeba vysledovat, byla délka varu při hydrolyze, stupeň a způsob ředění během reakčního procesu.

Pro posouzení kvality syntetizovaných fotokatalyzátorů a jejich vzájemné porovnání byly nezbytné standardní metody testování fotoaktivity těchto práškových materiálů. Za tímto účelem byla u všech připravených kompozitů zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Acid Oranž 7 (A07, Oranž II). Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky.

Rozšíření světelné citlivosti fotokatalyzátorů na bázi oxidu titaničitého do viditelné oblasti je jednou ze zásadních podmínek jejich širšího uplatnění v praxi. Současné dopování oxidu titaničitého je jednou z možností, jak poměrně levně připravit aktivní fotokatalyzátor tohoto typu. Posunem aktivace do oblasti viditelného spektra by odpadlo využití speciálních UV lamp. Šanci by tak dostaly nejen klasické zdroje záření v místnostech, ale také běžné denní světlo. Díky tomu by pak stoupla účinnost nejrůznějších aplikací (např. solárních článků, samočisticích a nemlživých skel). Dopování oxidu titaničitého různými přechodnými kovy (měď, stříbro, železo apod.) a nekovovými prvky (dusík, uhlík apod.) významně ovlivňuje výslednou fotokatalytickou aktivitu u takto připravených vzorků, ve srovnání s nedopovaným TiO_2 [15, 16]. Druhá část této práce byla tedy zaměřena na dopování kompozitu kaolinit/ TiO_2 mědí s cílem určit, jak se dopace projeví u nanočástic TiO_2 ukotvených na kaolinitové matici, kde lze očekávat přerozdělení nábojových hustot. Byl testován vliv dopace kompozitu mědí na jeho fotodegradační aktivitu a vliv na její posun do viditelné oblasti. Taková studie dosud publikována nebyla a v tomto ohledu tedy bylo dosaženo originálních výsledků.

Výsledný obsah TiO_2 v připravených kompozitech byl stanoven titračně, a rovněž pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie. Kompozity modifikované různými navrženými způsoby hydrolýzy byly následně charakterizovány použitím kombinací metod infračervené spektroskopie, Ramanovy spektroskopie, difúzně reflektanční spektroskopie, skenovací elektronové mikroskopie a rentgenové práškové difrakční analýzy. Molekulární modelování s využitím empirických silových polí v modelovacím prostředí „*Materials Studio*“ bylo použito jako doplňková metoda studia struktury a vlastností těchto nanokompozitů.

Disertační práce svým tematickým zaměřením navazuje na disertační práci kolegyně Ing. Lucie Neuwirthové, Ph.D., která svou disertaci s názvem „*Fotokatalyzátory na bázi jílových minerálů (Photocatalysts based on the clay minerals)*“ [45] úspěšně obhájila v roce 2009. V předložené disertační práci byla původní metodika přípravy nanokompozitů modifikována a optimalizována tak, že celý proces laboratorního postupu přípravy byl časově zkrácen o 90 %. Dále byly nalezeny souvislosti mezi klíčovými parametry reakce, obsahem TiO₂ a výslednou fotokatalytickou aktivitou připravených kompozitů. Práce dále přinesla nové poznatky z oblasti dopace oxidu titaničitého mědí.

Výsledky disertační práce jsou obsaženy v šesti výzkumných zprávách v rámci projektu MPO FT-TA4/025 „*Nanomateriály nové generace a jejich průmyslové aplikace*“. Dále jsou předmětem řady publikací a konferenčních příspěvků. Rozsáhlé výsledky z této problematiky se také podařilo publikovat v zahraničním vysoce impaktovaném časopise Journal of Hazardous Materials (IF= 4.144) v práci s názvem „*Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂*“ [48], která je součástí přílohy A této disertační práce.

-
- [1] R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt, M. Boller: *Environmental Pollution* **156** (2008) 233-239.
- [2] V. Matějka, P. Kovář, P. Bábková, J. Příkryl, K. Mamulová Kutláková, P. Čapková: *Nanotechnology in Construction* **3** (2009) 309-314.
- [3] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: *Fundamentals and Applications, TiO₂ Photocatalysis*, Tokyo (1999).
- [4] R. Dastjerdi, M. Montazer: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **79** (2010) 5-18.
- [5] O. Akhavan, E. Ghaderi: *Surface & Coatings Technology* **204** (2010) 3676-3683.
- [6] A. R. Khataee, M. B. Kasiri: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **328** (2010) 8-26.
- [7] J. M. Langridge, R. J. Gustafsson, P. T. Griffiths, R. A. Cox, R. M. Lambert, R. L. Jones: *Atmospheric Environment* **43** (2009) 5128-5131.
- [8] F. A. Bergaya: *Microporous and Mesoporous Materials* **107** (2008) 141-148.
- [9] Z. Weiss, M. Kužvart: *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*, Praha (2005).
- [10] S. Vreysen, A. Maes: *Applied Clay Science* **32** (2006) 283-290.
- [11] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, A. Daoud: *Materials Characterization* **59** (2008) 1613-1622.
- [12] E. Dvininov, E. Popovici, R. Pode, L. Coheci, P. Barvinschi, V. Nica: *Journal of Hazardous Materials* **167** (2009) 1050-1056.

- [13] H. H. Murray: *Applied Clay Science* **17** (2000) 207-221.
- [14] H. H. Murray: *Clay Minerals* **34** (1999) 39-49.
- [15] H. S. Park, D. H. Kim, S. J. Kim, K. S. Lee: *Journal of Alloys and Compounds* **415** (2006) 51-55.
- [16] X. Chen, S. S. Mao: *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891-2959.
- [45] L. Neuwirthová: *Fotokatalyzátory na bázi jílových minerálů*, Disertační práce v oboru „Materiálové vědy a inženýrství“, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství (2009) 84.
- [48] K. Mamulová Kutláková, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěšková, A. Kovářová, B. Smetana, J. Kukutschová, P. Čapková, V. Matějka: *Journal of Hazardous Materials* **188** (2011) 212-220.

Poznámky:

plasticita (vaznost, je důležitá vlastnost jílu, schopnost vytvářet s vodou tvárné těsto)

interkalace (jde o modifikaci struktury, při níž se do vhodné hostitelské struktury vpraví atomy, molekuly nebo komplexní ionty jiné látky)

II. Teoretická část

II. 1. Fotokatalýza oxidu titaničitého

II. 1. 1. Úvod

Vědecké zkoumání fotokatalýzy započalo asi v 70 letech dvacátého století. Od té doby se směr výzkumu několikrát změnil. Světové znečištění životního prostředí dospělo tak daleko, že je uznáváno jako vážný problém, na nějž je zapotřebí se bezprostředně zaměřit. Tedy jedním z pohledů, který se ukázal nejzajímavějším, je aplikace fotokatalýzy při čištění životního prostředí. Doposud provedené studie prokázaly, že efektivní využití této technologie využívající sluneční energie může udržet životní prostředí čisté [3].

Tato technologie může například zabránit zašpinění a zčernání skleněných krytů lamp v dálničním tunelu vlivem emisí z motorových vozidel. Použití této technologie zabraňuje zamlžení čelních skel, zrcadel a brýlí vodní párou. Fotokatalyzátory také vykazují úžasné baktericidní a dezodorační efekty. Tyto příklady ukazují, jak rozdílné mohou být funkce fotokatalyzátorů. Očekává se, že vývoj fotokatalytické technologie se proto stane velkým průmyslovým odvětvím. Zájem o aplikaci polovodičové fotokatalýzy je dokumentován v řadě přehledných článků, např. [17-19].

II. 1. 2. Historický průlom- Fotolytický rozklad vody za použití TiO_2 elektrody

V historii vědy bylo učiněno mnoho důležitých vynálezů, které byly důsledkem šťastných náhod. Také objev, že voda může být rozložena bez elektřiny pouze využitím slunečního záření, byl produktem šťastné náhody. Jeden z autorů knihy *Fundamentals and Applications, TiO_2 Fotokatalysis* (1999) získal monokrystal polovodiče, oxidu titaničitého, ve formě rutilu. Diamantovou pilou rozřezal krystal TiO_2 na tenké disky a použil je jako elektrody. S diskem oxidu titaničitého jako jednou elektrodou a s platinou jako elektrodou druhou vytvořil úplný elektrochemický obvod. Když byl povrch TiO_2 elektrody vystaven světlu z xenonové lampy, na povrchu obou elektrod se objevily bubliny plynu. Výsledky chromatografické analýzy plynů ukázaly, že plyn vytvořený na povrchu oxidu titaničitého byl kyslík, zatímco plyn vznikající na platinové elektrodě byl vodík [3].

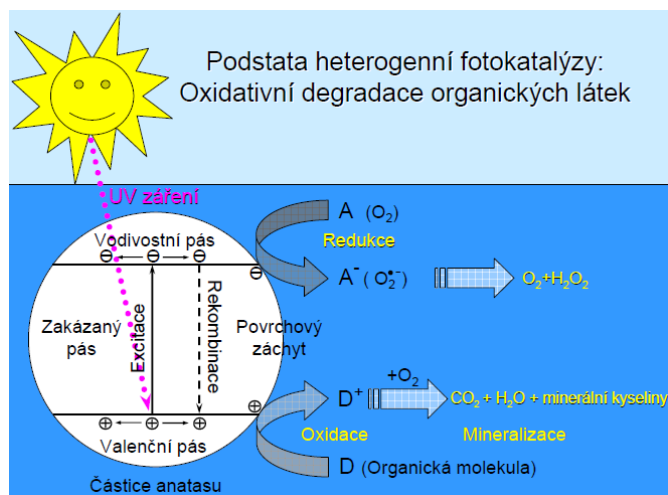
Jinými slovy, voda se rozkládá na kyslík a vodík! Samotný oxid titaničitý se přitom nerozkládal a jeho povrchové vlastnosti se neměnily dokonce i po několikadenním vystavení světlu. Doposud nebyly objeveny žádné polovodiče, které by předčily TiO_2 ve všech jeho vlastnostech (např. ve stabilitě a účinnosti).

II. 1. 3. Oxidačně-redukční reakce (reakční mechanismus)

Při použití fotokatalyzátoru pro čištění životního prostředí probíhají reakce vždy v přítomnosti vzdušného kyslíku. Proto zde existuje možnost zapojení kyslíku do reakčního mechanismu. Reakce startuje při vystavení oxidu titaničitého světlu. Poté co je světlo absorbováno oxidem titaničitým, vznikají dva typy nosičů nábojů- elektrony a díry. Ve většině materiálů, jež jsou elektricky vodivé (tj. v kovech), dochází k bezprostřední rekombinaci těchto elektronů a děr [20]. Na polovodičích jako je TiO_2 však existují po delší časové období. Poměr rychlosti rekombinace (elektronů a děr) k rychlosti tvorby párů elektron-díra je dobrým indikátorem maximální účinnosti fotokatalytické reakce.

Jednou z charakteristik oxidu titaničitého je, že oxidační potenciál děr je větší než redukční potenciál excitovaných elektronů. Na povrchu katalyzátoru je přibližně jedna vrstva těsně přiléhajících molekul vody. Když jsou tyto adsorbované molekuly zoxidovány děrami, vytváří se hydroxylové radikály ($\cdot\text{OH}$), jež mají vysoký oxidační potenciál. Hydroxylové radikály pak mohou reagovat s organickými sloučeninami. Z počátku se tvoří nestabilní molekuly, které mají jeden nespárovaný elektron. Přítomný molekulární kyslík má také nespárované elektrony, a proto ochotně reaguje s těmito volnými radikály. Vznikající organické peroxidové radikály (obsahující nespárovaný elektron a nyní také dva kyslíky) se mohou zúčastnit řetězových reakcí. Organické sloučeniny se v krátké době úplně rozloží, přemění se na oxid uhličitý a vodu.

Mezitím jsou elektrony, které vznikají ve formě párů elektron-díra, rovněž nuceny reagovat. Tyto elektrony jsou použity k tomu, že zredukují (tj. přidají) elektrony rozpuštěnému vzdušnému kyslíku za vzniku anionu superoxidového radikálu ($\cdot\text{O}_2^-$). Anion superoxidu reaguje s peroxidovými radikály zmíněnými v předchozím odstavci. Výsledný nestabilní produkt obsahuje nyní přinejmenším čtyři kyslíky a může se rozložit za vzniku molekuly oxidu uhličitého. Na obrázku 1 je znázorněna podstata heterogenní fotokatalýzy.

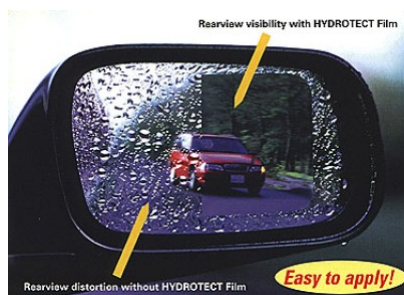


Obrázek 1. Podstata heterogenní fotokatalýzy (oxidativní degradace organických látek).

II. 1. 4. Aplikace heterogenní fotokatalýzy (Obrázek 2):

- samočisticí a nerosící se sklo,
- samočisticí a desinfekční povrchové úpravy keramických obkladů,
- samočisticí barvy a stavební hmoty,
- čištění a desinfekce vody,
- čištění a desinfekce vzduchu.

Využití fotokatalýzy v praxi je podrobněji popsáno v kapitole II. 2. 4. Oxid titaničitý jako fotokatalyzátor.



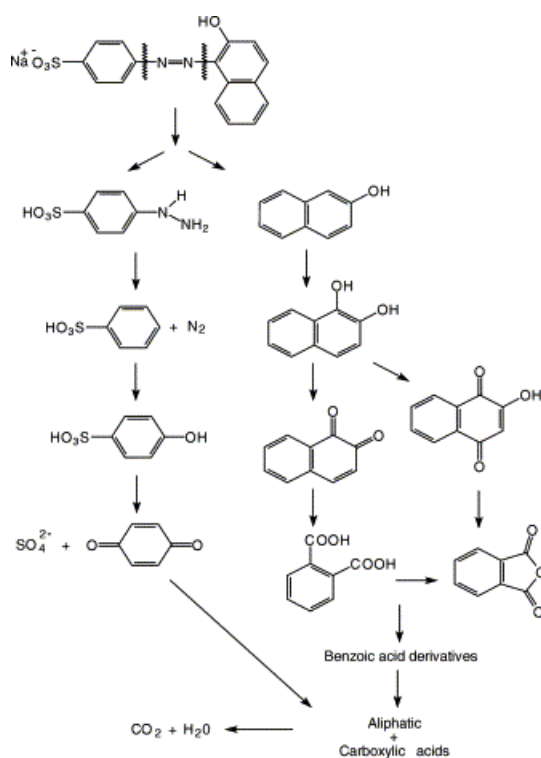
Obrázek 2. Vlastnosti vysoce smáčivých povrchů.

II. 1. 5. Měření fotoaktivity v praxi

Pro měření fotoaktivity se často používají různá barviva, např. Acid Oranž 7 (A07, Oranž II), Methylenová Modř (MB), Rhodamin B (RhB) apod. Vývoj metodiky hodnocení fotokatalytické účinnosti, a to zejména oddělení efektu fotodegradace organického barviva a čisté sorpce barviva na povrchu kompozitu, byl významným dílčím výsledkem práce [45].

Acid Oranž 7 je nejvíce stabilní a poskytuje tak nejobektivnější informace o fotokatalytickém rozkladu. Na obrázku 3 je znázorněn rozklad barviva Acid Oranže 7 (Oranž II) i s některými jeho meziproducty. Nejsou zde znázorněny všechny, literatura uvádí, že meziproductů při rozkladu barviva AO7 je celkem 22 [21].

Oranž II má maximální absorpenci při 485 nm, toto maximum odpovídá dvojné vazbě mezi dusíky v azoskupině a právě tato vazba je při degradaci štěpena jako první. Absorbance meziproductů degradace Oranže II při vlnové délce 485 nm je minimální, což v kombinaci s předchozími vlastnostmi umožňuje přímé měření koncentrace Oranže II pomocí VIS spektrofotometrie.



Obrázek 3. Fotokatalytický rozklad barviva Acid Oranže 7 (Oranž II) i s některými jeho meziproducty.

[3] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: *Fundamentals and Applications, TiO₂ Photocatalysis*, Tokyo (1999).

[17] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley: *Chemical Society Reviews* **22** (1993) 417-434.

[18] P. Pichat: *Catalysis Today* **19** (1994) 313-334.

[19] M. R. Hofmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann: *Chem Rev.* **95** (1995) 69-96.

[20] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **20** (2005) 1-26.

[21] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis: *Applied Catalysis B: Environmental* **49** (2004) 1-14.

[45] L. Neuwirthová: *Fotokatalyzátory na bázi jílových minerálů*, Disertační práce v oboru „Materiálové vědy a inženýrství“, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství (2009) 84.

II. Teoretická část

II. 2. Oxid titaničitý

II. 2. 1. Úvod

Titan je jedním z nejrozšířenějších kovů zemské kůry. Nejstabilnější, a tedy nejrozšířenější sloučeninou titanu jsou jeho oxidy, zejména oxid titaničitý (TiO_2). V roce 1791 zkoumal William Gregor, chemik amatér, magnetický písek pocházející z řeky Hellfordu (Cornwall), ze kterého za použití magnetu vybral černý materiál (nyní nazývaný ilmenit). Rozpouštěním v kyselině chlorovodíkové jej zbavil železa a zbytek, který získal, se jen obtížně rozpouštěl v koncentrované kyselině sírové, byl znečištěný oxid titaničitý. Čtyři roky poté, co Gregor studoval říční písek, německý chemik M. H. Klaproth objevil nezávisle tentýž oxid ve vzorku rudy, kterou nyní známe pod názvem rutil [22].

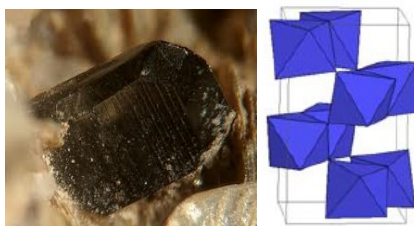
Oxid titaničitý má ve svých různých krystalových modifikacích a morfologických formách užitečné vlastnosti pro aplikace a tyto jsou příznivě propojeny s jeho dostupností, cenou, stabilitou a relativní nezávadností v přírodním prostředí. Typ oxidu titaničitého, který je používán jako pigment, se liší od toho, který se používá jako fotokatalyzátor. V obou případech má TiO_2 jeden soubor vlastností. Oxid titaničitý je polovodič a je chemicky aktivován světelnou energií.

II. 2. 2. Oxid titaničitý a jeho vlastnosti

Oxid titaničitý se může vyskytovat ve třech modifikacích:

- brookitová- je obvykle přítomna pouze v minerálech, má ortorombickou krystalickou strukturu, tato fáze však není příliš stabilní a zatím není známo její širší využití (obrázek 4),
- anatasová- je stabilní při nižších teplotách, má tetragonální krystalickou strukturu (obrázek 5),
- rutilová- je stabilní při vysokých teplotách a má tetragonální krystalickou strukturu (obrázek 6).

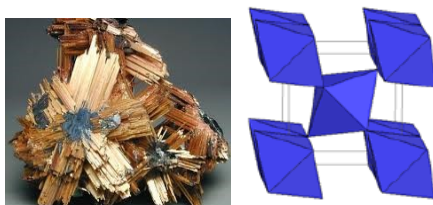
V každé ze tří forem má titan koordinační číslo šest. Ve struktuře rutilu založené na poněkud deformovaném nejtěsnějším hexagonálním uspořádání kyslíkových atomů je polovina oktaedrických dutin obsazena atomy titanu. Na rozdíl od rutilu krystalová struktura anatasu a brookitu odpovídá kubickému uspořádání kyslíkových atomů s atomy titanu obsazujícími opět polovinu oktaedrických mezer [22, 33].



Obrázek 4. Krystalová modifikace oxidu titaničitého- ortorombický brookit.



Obrázek 5. Krystalová modifikace oxidu titaničitého- tetragonální anatas.



Obrázek 6. Krystalová modifikace oxidu titaničitého- tetragonální rutil.

Oxid titaničitý se strukturou anatasu vykazuje obvykle vyšší fotoaktivitu než ostatní typy TiO_2 . Jedna z příčin, že anatasová forma oxidu titaničitého je více fotoaktivní než forma rutilová, spočívá v rozdílech jejich struktur energetických pásů. Pro anatas je energie zakázaného pásu 3,2 eV (elektronvolt), což odpovídá UV světlu o vlnové délce 388 nm, zatímco energie zakázaného pásu pro rutil je 3,0 eV, což odpovídá fialovému světlu o vlnové délce 413 nm. Energie zakázaného pásu pro polovodič označuje minimum světelné energie potřebné k přeskoku elektronů z valenčního pásu (VB) do pásu vodivostního (CB). Ve valenčním pásu pak vzniknou díry, které jsou způsobeny nepřítomností elektronů. Tyto díry mohou reagovat s vodou a vytvořit tak vysoce reaktivní hydroxylový radikál. Obojí, díry a hydroxylové radikály, jsou velmi silná oxidační činidla, jichž lze využít k oxidaci většiny organických materiálů [23].

Energie valenčního pásu pro anatas i rutil mají velmi nízkou hodnotu v energetickém diagramu, což znamená, že díry ve valenčním pásu (a tím i hydroxylové radikály) mají vysoký oxidační potenciál. Energie vodivostního pásu pro rutil je blízká potenciálu, který je nutný pro elektrolytickou redukci vody na plynný vodík.

Pro anatas je však v energetickém pásu vyšší (o 0,2 eV), což znamená, že elektrony mají vyšší redukční schopnost. Může tedy probíhat velmi důležitá reakce zahrnující elektrolytickou redukci molekulárního kyslíku na superoxid, který je při degradaci organických sloučenin téměř tak důležitý jako díry a hydroxylové radikály.

II. 2. 3. Oxid titaničitý jako pigment (obrázek 7)

Tento jemný bílý prášek patří mezi nejkvalitnější dostupné bílé pigmenty. Od TiO_2 používaného jako fotokatalyzátor se liší, neboť jeho částice jsou deaktivovány inertními povlaky. Uplatňuje se při výrobě barev, ve sklářském a keramickém průmyslu, přidává se do kvalitního papíru a plastických hmot. Vzhledem k tomu, že je titanová běloba chemicky stabilní a zdravotně nezávadná, používá se i v potravinářském průmyslu k bělení mléka, přidává se do žvýkaček, omáček, sýrů a zubních past [16].

Význam oxidu titaničitého jako pigmentu spočívá v jeho mimořádně vysokém indexu lomu ve viditelné části spektra. Přitom velké krystaly jsou průhledné, zato ale jemné částice rozptylují světlo tak silně, že mohou být využity k vytvoření vysoce neprůhledných vrstev. Kromě zmíněných optických vlastností je TiO_2 též chemicky odolný, a proto vytlačil olovenou bělobu $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ která, je-li vystavena účinkům atmosféry, černá vznikajícím sulfidem olovnatým PbS . Další její nevýhoda spočívá v její jedovatosti [22].

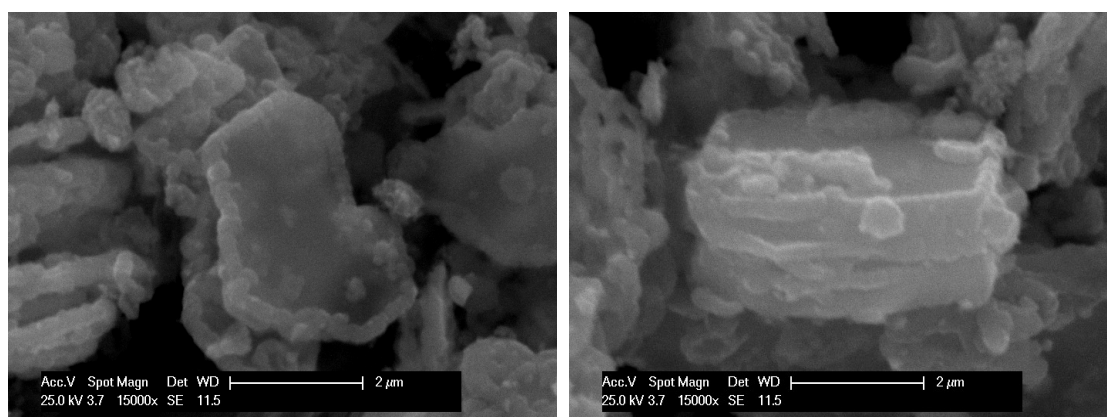


Obrázek 7. Proč používat právě oxid titaničitý.

II. 2. 4. Oxid titaničitý jako fotokatalyzátor

Nově syntetizované materiály na bázi TiO_2 mohou mít oproti běžné titanové bělobě unikátní vlastnosti. Byly vyvinuty syntetické postupy, které vedou k rozmanitým nanostrukturním formám oxidu titaničitého. Ukázalo se, že morfologické parametry těchto produktů, jako jsou tvar a velikost částic, včetně rozptylu těchto parametrů významně ovlivňují jejich výsledné vlastnosti. Důležitou podmínkou je, aby velikost částic anatasu byla pouhých několik nanometrů ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Jen tehdy, má-li anatas vysokou hodnotu tzv. specifického povrchu, se docílí vysokého katalytického účinku. Pro získání vysoké reaktivity se tedy předpokládá, že částice by měly být co nejmenší a jejich povrch co možná největší. Na obrázku 8 jsou znázorněny snímky nanočástic TiO_2 na kaolinitové matrici ze skenovacího elektronového mikroskopu. Při přípravě oxidu titaničitého pro fotokatalytické použití může být řízen rozměr primárních částic, které určují skutečný povrch, změnou podmínek hydrolýzy. Hydrolýza zahrnuje reakci výchozího materiálu, kterým může být např. titanyl sulfát [24, 25] nebo chlorid titaničitý [26] aj. Podrobný popis postupu přípravy oxidu titaničitého bude uveden v praktické části disertační práce.

Jedním z nejpoužívanějších komerčních typů fotokatalytického oxidu titaničitého se stal P-25. Vyráběn firmou Nippon Aerosil v licenci německé společnosti Degussa. P-25 je směsí 70 % anatasu a 30 % rutilu. Pro katalýzu je jeho použití omezeno na výzkumné a vývojové práce.



Obrázek 8. SEM částic TiO_2 na kaolinitové matrici [48].

Co se stane, vystaví-li se oxid titaničitý světlu? Na povrchu oxidu titaničitého probíhá intenzivní proces, který může vést k rozkladu a destrukci rozličných materiálů, např. organických barviv [27], pesticidů [28], oxidů dusíku [29]. Jak naznačuje výraz „fotokatalyzátor“, nastává tato rozkladná reakce, když je světlo využito katalytickým působením oxidu titaničitého. Fotokatalytická reakce neproběhne, pokud není příslušná látka v přímém styku s povrchem TiO_2 . Reakce rovněž neproběhne, není-li povrch osvětlen. Podrobnější popis fotokatalytických reakcí je uveden v II. 1. Fotokatalýza oxidu titaničitého.

Díky svým unikátním vlastnostem je oxid titaničitý stále více aplikován v různých oborech lidské činnosti:

Fotokatalytický antibakteriální efekt

S exponenciálním nárůstem pohybu lidí přes země, oceány a kontinenty, podporovaným zvýšenou životní úrovní a pokroky v dopravní technologii, je hrozba infekčních nemocí znovu reálná. Problém infekcí, jimiž se lidé nakazí v důsledku špatných hygienických podmínek v nemocnicích a jiných veřejných zařízeních, zůstává nevyřešen. Proto jsou v lékařských kruzích tématem vážných diskuzí možnosti, jak se zbavit škodlivých bakterií a virů. Jako jedna z možných cest je využít fotokatalytický účinek oxidu titaničitého.

Byla vyvinuta technika nanášení tenkých filmů oxidu titaničitého na povrch různých stavebních materiálů (tabulové sklo, keramické dlaždice). Bylo zjištěno, že dokonce velmi tenké filmy mohou být ještě fotokatalyticky aktivní a účinně tak usmrcovat přítomné bakterie a viry, rovněž bránit růstu plísní a vykazovat dezodorační efekty [30, 31].

Fotokatalytické čištění vzduchu a vody

Jednou z dalších vlastností fotokatalyzátoru TiO_2 je jeho silný destruktivní (rozkladný) účinek, jehož podstatou je oxidační proces. Podrobný popis tohoto procesu je obsahem kapitoly II. 1. 3. Oxidačně-redukční reakce (reakční mechanismus). Oxid titaničitý je schopný při ozařování UV světlem rozložit téměř všechny organické sloučeniny [23].

Znečištění vzduchu, obzvláště jeho znečištění oxidy dusíku ze spalování uhlovodíků, je vážné především v městských oblastech. Funkčnost fotokatalytického čištění vody a vzduchu byla prokázána mnoha laboratorními studiemi publikovanými v odborné literatuře. Jde o fotokatalytické degradace vybraných škodlivin, a to jak sloučenin rozpuštěných ve vodě (např. pesticidů [28] nebo jiných cizorodých látek zatěžujících životní prostředí včetně jejich degradačních meziproduktů), tak složek obsažených ve vzduchu (plynných a těkavých polutantů, např. oxidů dusíku [29]).

Samočisticí účinek, superhydrofilnost

Mezi další fotoaktivní vlastnost TiO_2 , která je indukovaná UV zářením, patří superhydrofilicita, čili vysoká smáčivost povrchu. Tento objev s sebou přinesl nové možnosti využití. Například to jsou nemlživé povrchy (zpětná zrcátka u automobilů, zrcadla v koupelnách apod.), protože díky vysoké smáčivosti se na skle s vrstvou oxidu titaničitého vytvoří tenký průhledný vodní film a další vodní kapky deště, či z vlhkosti ve vzduchu nemají kde kondenzovat.

Jedinečnost TiO_2 je také v tom, že vykazuje současně jak hydrofilní, tak fotokatalytické účinky. Tato možnost našla uplatnění především při přípravě tzv. samočisticích povrchů [32]. Konkrétní využití našly tyto samočisticí povrchy například ve stavebnictví, v konstrukčních materiálech, dále se tyto povrchy dají použít na okna budov apod.

Tento výčet zdaleka nekončí, ale i předchozí aplikace poukazují na velikou perspektivu TiO_2 .

II. 2. 5. Dopování oxidu titaničitého

Od objevu fotoaktivních vlastností oxidu titaničitého uplynulo už více než 30 let, přesto je tento materiál stále středem pozornosti v mnoha laboratořích po celém světě. Jedním z důvodů stálého zájmu je především nemožnost aktivace povrchu viditelným zářením. Povrch TiO_2 se dá prozatím aktivovat UV zářením, což je pro některé aplikace nepraktické nebo zcela nevhodné. Rozšíření světelné citlivosti fotokatalyzátorů na bázi oxidu titaničitého do viditelné oblasti je jednou ze zásadních podmínek jejich širšího uplatnění v praxi.

Posunem aktivace do oblasti viditelného spektra by odpadlo využití speciálních UV lamp. Šanci by tak dostaly nejen klasické zdroje záření v místnostech, ale také běžné denní světlo. Díky tomu by pak stoupla účinnost nejrůznějších aplikací (samočisticích a nemlživých skel, solárních článků [49] apod.). Současné dopování oxidu titaničitého je jednou z možností, jak poměrně levně připravit aktivní fotokatalyzátor tohoto typu. Dopování oxidu titaničitého různými kovovými (měď, stříbro, železo apod.) a nekovovými (dusík, uhlík apod.) prvky významně ovlivňuje výslednou fotokatalytickou aktivitu u takto připravených vzorků, ve srovnání s nedopovaným TiO_2 [15, 16].

-
- [15] H. S. Park, D. H. Kim, S. J. Kim, K. S. Lee: *Journal of Alloys and Compounds* **415** (2006) 51-55.
- [16] X. Chen, S. S. Mao: *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891-2959.
- [22] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements* Pergamon Press Plc (1984).
- [23] J. M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard: *Journal of Hazardous Materials* **146** (2007) 624-629.
- [24] K. Mamulová Kutláková, V. Matějka, J. Kukutschová, P. Kovář, P. Čapková: *ChemZi* **5/9** (2009) 151 ISSN 1336-7242.
- [25] K. Mamulová Kutláková, V. Matějka: *Nanomaterials and Nanotechnology Meeting* **1** (2008) 43 ISBN 978-80-7329-190-7.
- [26] Q. Zhang, L. Gao: *Res Chem Intermed* **35** (2009) 281-286.
- [27] F. Han, V. S. Rao Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu: *Applied Catalysis A: General* **359** (2009) 25-40.
- [28] M. V. Phanikrishna Sharma, G. Sadanandam, A. Ratnamala, V. D. Kumari, M. Subrahmanyam: *Journal of Hazardous Materials* **171** (2009) 626-633.
- [29] Z. Wu, H. Wang, Y. Liu, Z. Gu: *Journal of Hazardous Materials* **151** (2008) 17-25.
- [30] J. Mungkalasiri, L. Bedel, F. Emieux, J. Doré, F. N. R. Renaud, F. Maury: *Surface & Coatings Technology* **204** (2009) 887-892.
- [31] S. A. Amin, M. Pazouki, A. Hosseinnia: *Powder Technology* **196** (2009) 241-245.
- [32] M. Gohin, E. Allain, N. Chemin, I. Maurin, T. Gacoin, J. P. Boilot: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2010) In Press, Corrected Proof.
- [33] U. Diebold, N. Ruzycski, G. S. Herman, A. Selloni: *Catalysis Today* **85** (2003) 93-100.
- [48] K. Mamulová Kutláková, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěšková, A. Kovářová, B. Smetana, J. Kukutschová, P. Čapková, V. Matějka: *Journal of Hazardous Materials* **188** (2011) 212-220.
- [49] Yanwei Zhang, Jing Zhang, Peiqing Wang, Guangtao Yang, Qiang Sun, Jun Zheng, Yuejin Zhu: *Materials Chemistry and Physics* **123** (2010) 595-600.

II. Teoretická část

II. 3. Struktura a klasifikace jílových minerálů

II. 3. 1. Úvod

Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení, či vypálení. Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnatou strukturou. Kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota (například krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofanu, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku) [9].

Jílové minerály patří mezi nejrozšířenější minerály v horninovém systému zemské kůry. Jsou podstatnou částí půdního horizontu, který je zásadní pro vývoj lidstva a také jednou z prvních surovin, které se lidstvo naučilo využívat. Jílové minerály patří k přírodním nano-materiálům, jejichž strukturu lze dle potřeby modifikovat a následně technologicky využít. Mezi ně patří nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály, jako například minerály skupiny alofanu, hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a které se vytvrzují po vysušení, či vypálení [34].

Kromě keramiky a stavebnictví se uplatňují v papírenství, gumárenství, při výrobě plastů, ve farmacii či kosmetice, dále jako selektivní sorbenty a katalyzátory, nové prvky pro optoelektroniku či nové konstrukční materiály. Významnou vlastností jílových minerálů je také schopnost modifikace jejich vrstevnaté struktury pomocí procesu interkalace. Další neméně významnou předností jílových minerálů je jejich nízká cena ve srovnání s cenou jiných látek obdobných vlastností. Zkrácený přehled možností využití jílových minerálů v nanotechnologiích, využívajících jejich charakteristické vrstevnaté struktury, prostoru v mezivrstvích a povrchových vlastností dokazuje, že jílové minerály jsou velmi perspektivní materiály s širokými možnostmi průmyslových, farmaceutických, biologických a environmentálních aplikací [10-12].

II. 3. 2. Fylosilikáty (vrstevnaté silikáty)

Základní strukturní a krystalochemické vlastnosti jílu jsou dokumentovány v řadě přehledných prací, např. [35, 36].

Mezi základní koordinační polyedry, z nichž jsou vybudovány struktury fylosilikátů patří tetraedry $[\text{MO}_4]^{m-}$ a oktaedry $[\text{NO}_6]^{n-}$. Jako M jsou označeny centrální kationty tetraedrů, a kromě nejčastějšího Si^{4+} jimi mohou být také např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} .

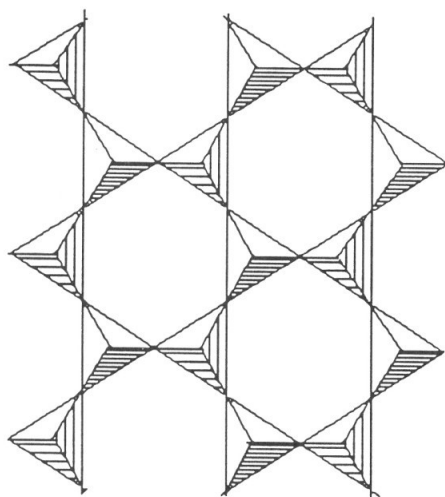
Centrální kationty oktaedrů jsou označeny jako N a mohou jimi být Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ atd. Ve fylosilikátech vystupují některé anionty oktaedrů nejen jako O^{2-} , ale také OH^- , či F^- .

Planární fylosilikáty

Obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením M_2O_5 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}\dots$), kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb, nebo skupinami kationtů s koordinační sférou, či jednotlivými kationty. Společně tak vytváří základní jednotku struktury. Jako mezivrstvi je označován prostor mezi dvěma vrstvami [9].

Tetraedrická síť (obrázek 9)

Dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů, v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy, a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů, mají v idealizovaném případě hexagonální uspořádání. Vzhledem k tomu, že všechny bazální kyslíky jsou společné pro tři nejbližší tetraedry, lze chemické složení vyjadřující poměr kation/anion v tetraedrické síti vyjádřit jako M_2O_5 . Ve struktuře fylosilikátů samostatná tetraedrická síť neexistuje, ale vždy je poměrně těsně spojena se sítí oktaedrů přes rovinu vrcholových tetraedrických kyslíků.



Obrázek 9. Schéma tetraedrické sítě složené z tetraedrů SiO_4 . Symetrie sítě je hexagonální.

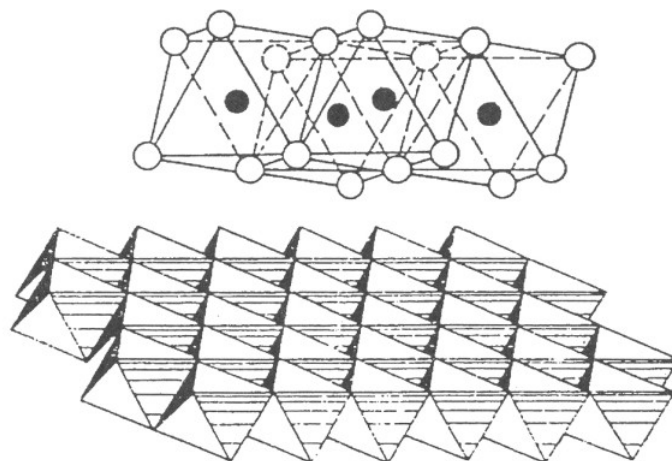
Oktaedrická síť (obrázek 10)

Druhým základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů je síť oktaedrů $[\text{NO}_6]^{n-}$, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran. Podle způsobu obsazení centrálních pozic oktaedrů lze rozdělit (podrobnou strukturní analýzou) oktaedrické sítě na tři skupiny [37]:

- homooktaedrické sítě, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice stejným způsobem,
- mesooktaedrické sítě, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich dvě centrální pozice stejným způsobem a třetí je obsazena způsobem jiným,
- heterooktaedrické sítě, kde jsou v každé trojici sousedících oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice různým způsobem.

Jednodušší způsob rozlišení (např. chemickou analýzou) je možno použít, zvolíme-li jako kritérium pouze obsazení či neobsazení centrálních pozic kationty:

- trioktaedrické sítě, kde jsou všechny oktaedrické pozice obsazeny kationty,
- dioktaedrické sítě, kde jsou dvě ze tří oktaedrických pozic obsazeny kationty a třetí je vakantní,
- monooktaedrické sítě, kde jsou dvě ze tří oktaedrických pozic vakantní a třetí je obsazena kationty.



Obrázek 10. Dvě schémata zobrazující uspořádání koordinačních polyedrů v oktaedrické síti.

Ve struktuře fylosilikátů je tato síť vždy kolmá na směr [001].

Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Obecně lze říci, že ve strukturách fylosilikátů může docházet buď ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě. Z hlediska typu uvedeného spojení lze rozlišit následující varianty [9, 34].

1. Spojení dvou tetraedrických sítí realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí.

- Pomocí slabých Van der Waalsových sil.
- Pomocí kationtů, které vytváří spolu s bazálními kyslíky koordinační polyedry a vzniklé vazby mají v tomto případě iontový charakter.
- Pomocí kationtů s hydratačními obaly a vzniklé vazby jsou pak mnohem slabší než v předchozím případě.

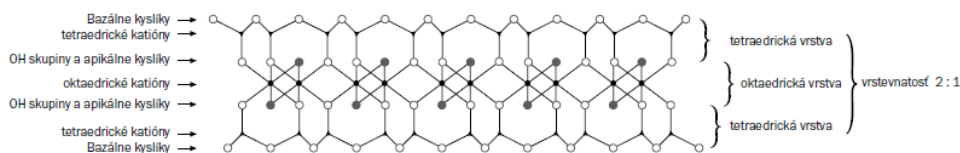
2. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. Vzniklé vazby mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů. Dochází tak ke vzniku dvou typů strukturních jednotek, označovaných jako vrstvy.

- Vrstvy 1:1, které vznikají, má-li oktaedrická a tetraedrická síť společnou jednu rovinu kyslíkových atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě (obrázek 11).



Obrázek 11. Schéma spojení tetraedrické a oktaedrické sítě do vrstvy typu 1:1.

- Vrstvy 2:1, které vznikají, má-li oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě společně dvě roviny kyslíkových atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou (obrázek 12).



Obrázek 12. Schéma spojení dvou tetraedrických a jedné oktaedrické sítě do vrstvy typu 2:1.

3. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě a to mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniontů OH⁻ sítě oktaedrické. Toto spojení je realizováno prostřednictvím vodíkových vazeb.

Prostor mezi vrstvami ve struktuře fylosilikátu vybudovaného z jednoho, nebo druhého typu vrstev je označován jako mezivrství. Jedna vrstva plus mezivrství vytváří základní strukturní jednotku fylosilikátu, která představuje jeho úplné složení.

Klasifikace planárních fylosilikátů

Níže uvedená klasifikace planárních fylosilikátů je založena především na strukturních a krystalochemických rysech základních strukturních jednotek. Vychází z již citovaných doporučení nomenklaturních komisí AIPEA a IMA [38-41]. Pro klasifikaci jsou použita následující kritéria:

- typ vrstev (1:1 či 2:1),
- obsah mezivrství,
- náboj vrstvy,
- typ oktaedrických sítí (trioktaedrické či dioktaedrické),
- chemické složení.

Neplanární fylosilikáty

Struktury neplanárních fylosilikátů jsou, podobně jako výše popisované struktury planárních forem, tvořeny vrstvami 1:1 či 2:1. Tyto vrstvy jsou však modulované, u nichž dochází k periodickému porušení sítí těchto vrstev, nebo mohou být ohnuté až cylindricky svinuté, či mohou mít dokonce sféroidní charakter. S ohledem na tyto možnosti je podle závěrů nomenklaturní komise AIPEA možno rozdělit neplanární fylosilikáty na dvě hlavní skupiny a to na fylosilikáty s modulovanou strukturou a s cylindrickou či sféroidní strukturou [39].

II. 3. 3. Minerály skupiny serpentinu-kaolinu

Struktura a krystalochemie

Formy přírodního výskytu a morfologie částic minerálů této skupiny jsou značně různorodé. Lze se setkat jak s dobře vyvinutými tabulkovými krystaly (například cronstedtit), tak s velmi jemnozrnnými agregáty různých typů, které tvoří například kaolinit. Struktura fylosilikátů skupiny serpentinu-kaolinu je složena z vrstev 1:1, a proto bývají také označovány jako 1:1 fylosilikáty.

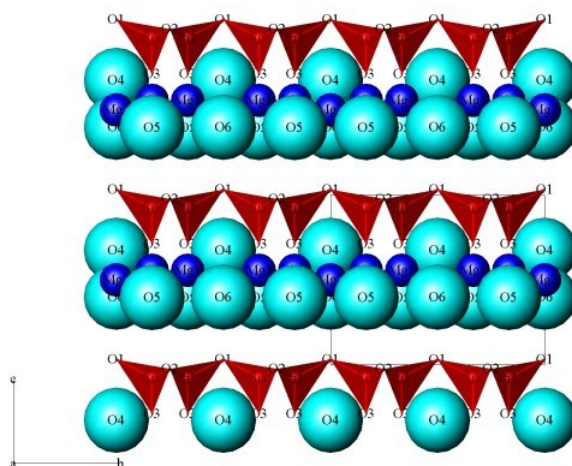
Spojení vrstev 1:1 je realizováno pomocí systému vodíkových vazeb. Rovina anionů oktaedrické sítě vrstvy 1:1, sousedící s tetraedrickou sítí následující vrstvy, je u těchto fylosilikátů tvořena skupinami OH, což je právě předpoklad pro existenci mezivrstevních vodíkových vazeb O-H...O.

Donorová část O-H směřuje od oktaedrické sítě k tetraedrické síti následující 1:1 vrstvy a akceptorová část vazby H...O je pak realizována mezi vodíkovým atomem a bazálním kyslíkem této sítě.

Trioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu

Lizardit (obrázek 13)

Lizardit je velmi rozšířený serpentinový minerál, který se většinou vyskytuje ve formě jemně zrnitých masivních agregátů. Jako dominantní oktaedrický kation má Mg^{2+} , s malým podílem substituovaného Al^{3+} či Fe^{3+} . Výrazně dominujícím kationtem tetraedrů je Si^{4+} s velmi malým podílem substituovaného Al^{3+} . Idealizované složení lizarditu (bez uvedených substitucí) lze vyjádřit vzorcem $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.



Obrázek 13. Vrstevnatá struktura lizarditu. Tetraedrické sítě jsou propojeny s trioktaedrickou sítí do vrstvy 1:1. Řez podle roviny (100).

Amesit

Amesit se od lizarditu odlišuje chemickým složením tetraedrické i oktaedrické sítě. Dominujícími oktaedrickými kationty jsou zde Mg^{2+} a Al^{3+} s případným podílem substituovaného Fe^{2+} , Cr^{3+} či Mn^{2+} . Pro tetraedry je charakteristický vysoký podíl substituovaného Al^{3+} za Si^{4+} (1:1). Idealizované složení amesitu lze vyjádřit vzorcem $(Mg_{2,0}Al_{1,0})(Si_{1,0}Al_{1,0})O_5(OH)_4$.

Analog amesitu- kellyit, má místo Mg^{2+} v oktaedrech vázán Mn^{2+} . Jeho chemické složení bylo vyjádřeno následujícím vzorcem $(Mn_{1,8}Mg_{0,2}Al_{0,9}Fe^{3+}_{0,1})(Si_{1,0}Al_{1,0})O_5(OH)_4$.

Cronstedtit

Cronstedtit se v přírodě vyskytuje v různých makroskopických formách a je charakteristický také svojí černou barvou. Obsahuje vysoký podíl železa, které je vázáno jak v oktaedrech, tak i v tetraedrech. V oktaedrech bývá kromě dominujícího Fe^{2+} a Fe^{3+} , také Mg^{2+} , Mn^{2+} či Al^{3+} . V tetraedrech je Fe^{3+} částečně substituováno za Si^{4+} . Idealizované složení cronstedtitu lze vyjádřit vzorcem $(\text{Fe}^{2+}_{2,0}\text{Fe}^{3+}_{1,0})(\text{Si}_{1,0}\text{Fe}^{3+}_{1,0})\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Berthierin je jemně zrnitý, železem bohatý 1:1 fylosilikát.

Brindleyit je Ni^{2+} - analog berthierinu.

Fraipontit je Zn^{2+} - analog berthierinu.

Dioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu

Mezi dioktaedrické 1:1 fylosilikáty této skupiny patří především tři různé polytypy kaolinu: kaolinit, dickit a nakrit. Jde o výjimečný případ, kdy jsou jednotlivé polytypy odlišovány různými mineralogickými názvy. Všechny tři polytypy kaolinu se v přírodě nejčastěji vyskytují jako velmi jemně zrnité agregáty. Zejména první z nich- kaolinit- patří k nejvýznamnějším fylosilikátům a to jak z hlediska rozšíření v přírodě, tak i z hlediska jeho průmyslového využití. Chemické složení kaolinů je poměrně stabilní a lze je vyjádřit následujícím podílem oxidů: 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 a 13,96 % H_2O .

V přírodních vzorcích kaolinů se lze pochopitelně setkat i s jistou variabilitou obsahu hlavních oxidů a jako příměsi v nich vystupují obvykle malá množství oxidů Fe, Ti, K a Mg. Na základě provedených analýz krystalů se však předpokládá, že v kaolinech prakticky nedochází k izomorfní substituci za Al v oktaedrech či Si v tetraedrech. Případné malé obsahy jiných kovů přísluší spíše příměsím submikroskopických zrn jiných minerálů.

Kromě kaolinitu, dickitu a nakritu je mezi dioktaedrické minerály skupiny serpentinu-kaolinu řazen také planární halloysit, jehož postavení je poněkud výjimečné, neboť jeho vláknitá forma je řazena mezi cylindrické a sféroidní neplanární fylosilikáty. Z hlediska chemického složení je podobný kaolinitu, dickitu či nakritu až na to, že má v mezivrstvi vázanu molekulární vodu. Mezivrstevní vzdálenost u halloysitu je závislá na stupni hydratace a pochopitelně zde může vzniknout řada fází odlišujících se tímto stupněm hydratace.

II. 3. 4. Kaolinit

Jak již bylo řečeno, kaolinit je minerál, který patří mezi tzv. jílové minerály do podskupiny kaolinitu. Je hlavní složkou průmyslově využívané horniny s názvem kaolín. Chemický vzorec minerálu je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Struktura minerálů je tvořena jednou tetraedrickou a jednou dioktaedrickou sítí, které vytvářejí vrstvu tloušťky 0,7 nm s triklinickou krystalizační symetrií (obrázek 14, strana 35). Ve struktuře nebyly pozorovány prakticky žádné substituce mezi atomy. Velikost krystalů se v obvyklých případech pohybuje v rozmezí několika setin nanometru. Tvar šupin (největší krystalová plocha) vykazuje pravidelnou hexagonální symetrii. Barva minerálů bez příměsí je bílá, velmi časté jsou odstíny (našedlé, nažloutlé) způsobené minerálními příměsemi. Kaolinit obsahuje ve své struktuře velmi často malé množství (několik %) vrstev slídy, vermikulitu či smektitu [9]. Fyzikálně-chemické vlastnosti kaolinitu jsou uvedeny v tabulce 1 (strana 34).

Kaolinit se vyskytuje téměř ve všech geologických prostředích, jeho vznik je spjatý s nízkým pH (4) a vysokou aktivitou hliníku. Nejvíce kaolinitu vzniká jako produkt zvětrávání. Typické jsou pro jeho vznik vlhká a teplá klimata. Nejčastějšími primárními minerály, ze kterých kaolinit vzniká, jsou živce, slídy a vulkanické sklo.

Využití kaolínu a kaolinických jílů

Minerály podskupiny kaolinitu tedy vznikají zvětráváním nebo nízkoteplotní hydrotermální proměnou živcových hornin. Přeměněním těchto reziduálních hornin vznikají jíly, jejichž podstatnou součástí je právě kaolinit, a tyto jsou rozsáhle průmyslově využívány.

Kaolín je bílá nebo světlá, kaolinitem bohatá jílová hornina, která je vhodná v surovém stavu nebo po úpravě plavením, tříděním v proudě vzduchu, mletím, flotací, ultraflotací, chemickým bělením nebo elektromagnetickou separací k použití na výrobu porcelánu, obkladaček, papíru (jako plnidlo nebo pro úpravu povrchu), žáruvzdorného zboží, gumy, keramických a skleněných vláken (izolace, zpevnění plastů) aj. Použití kaolínu vychází z jeho bílé barvy, jemného zrna, snadné dispergovatelnosti, chemické inertnosti a hlavně nízké ceny [14]. Spotřeba kaolinitu ve světě neustále roste a tato surovina má i velmi dobré perspektivy do budoucnosti.

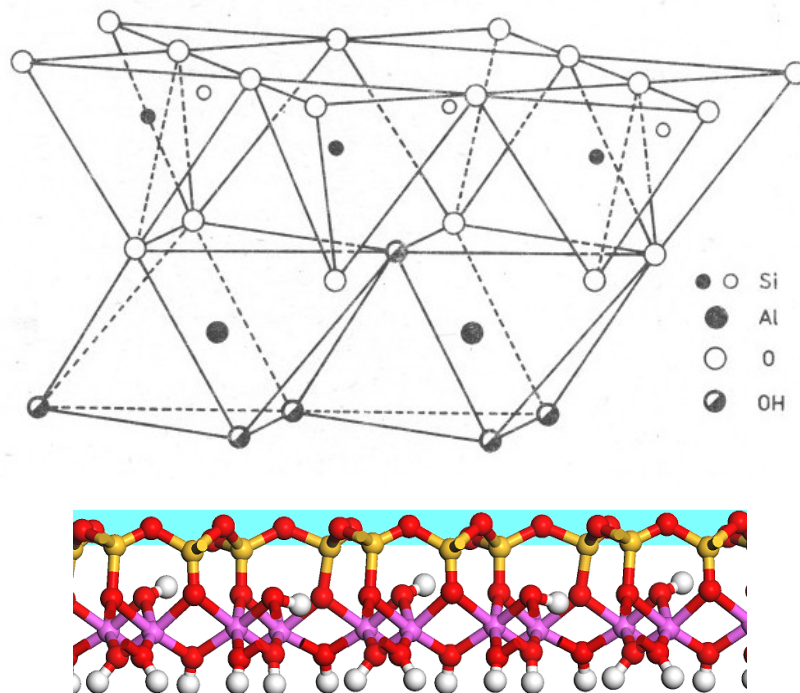
Mezi základní metody identifikace a charakterizace kaolinitu patří rentgenová prášková difrakční analýza, elektronová mikroskopie (transmisní a skenovací elektronová mikroskopie), infračervená absorpční spektroskopie aj.

Kaolinitické jíly se dělí podle technologických vlastností a použitelnosti v různých odvětvích průmyslu na:

1. Pórovinové a bělninové jíly vhodné pro ušlechtilou keramickou výrobu, se zvláštním důrazem na bílou nebo světlou vypalovací barvu při teplotě 1250-1300°C.
2. Žáruvzdorné jíly a jílovce vhodné pro výpal ostřiv pro výrobu žáruvzdorného šamotového zboží.
3. Žáruvzdorné jíly a jílovce vhodné jako plastická tmelící složka při výrobě žáruvzdorného šamotového zboží, popřípadě jako komponenta v dalších oborech keramické výroby. Používají se na výrobu cihel na šamotové vyzdívky vysokých a jiných metalurgických, cementářských a vápenických pecí, sklářských pánví aj.
4. Kameninové a dlaždicové jíly vhodné pro výrobu slinutých keramických výrobků jako hlavní komponenta, včetně nízkožáruvzdorných nebo nežáruvzdorných jíků, použitelných do směsi při výrobě těchto keramických výrobků.

Tabulka 1. Fyzikálně-chemické vlastnosti kaolinitu.

| | |
|----------------------|----------------------------|
| Název | Kaolinit |
| Chemické složení | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ |
| Tvrдость | 1,5-2,0 |
| Hustota | 2,2-2,6 g/cm ³ |
| Barva | Bílá až naředlá, nažloutlá |
| Krystalická soustava | Triklinická |
| Lesk | Perleťový až mastný |
| Štěpnost | Dokonalá podle (001) |



Obrázek 14. Vrstevnatá struktura kaolinitu. Tetraedrické sítě jsou propojeny s dioktaedrickou sítí do vrstvy 1:1.

II. 3. 5. Kaolinit jako matrice pro ukotvení nanočástic oxidu titaničitého

Jednou z možností využití jílových minerálů v nanotechnologiích, využívajících jejich charakteristické vrstevnaté struktury, prostoru v mezivrstvích a povrchových vlastností, je právě jako vhodný nosič pro ukotvení nanočástic fotokatalyticky aktivního oxidu titaničitého [42, 43, 48]. Fotokatalytická aktivita nanočástic TiO_2 ukotvených na kaolinitové matrici je podstatně vyšší, než fotokatalytická aktivita čistého oxidu titaničitého připraveného stejným způsobem.

Další výhodou technologie ukotvení nanočástic TiO_2 je, že vylučuje jakákoliv environmentální rizika, protože nanočástice oxidu titaničitého jsou na jílové matrici pevně ukotveny. Fixací oxidu titaničitého na povrchu kaolinitu získáváme kompozit typu kaolinit/ TiO_2 , jehož tepelnou úpravou získáváme kompozit metakaolinit/ TiO_2 . Tento kompozit pak nese velmi žádané vlastnosti obou složek, tj. fotodegradační schopnosti i latentní hydraulicitu. Tento typ fotokatalyzátoru může potenciálně nacházet využití v mnoha průmyslových odvětvích, například ve stavebním průmyslu [2], jakožto funkční plnivo do samočisticích stavebních a nátěrových hmot, plnivo do plastů a medium pro degradaci organických polutantů z odpadních vod a plynů.

-
- [2] V. Matějka, P. Kovář, P. Bábková, J. Příkryl, K. Mamulová Kutlákova, P. Čapková: *Nanotechnology in Construction* **3** (2009) 309-314.
- [9] Z. Weiss, M. Kužvart: *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití* Praha (2005).
- [10] S. Vreysen, A. Maes: *Applied Clay Science* **32** (2006) 283-290.
- [11] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, A. Daoud: *Materials Characterization* **59** (2008) 1613-1622.
- [12] E. Dvininov, E. Popovici, R. Pode, L. Cochechi, P. Barvinschi, V. Nica: *Journal of Hazardous Materials* **167** (2009) 1050-1056.
- [14] H. H. Murray: *Clay Minerals* **34** (1999) 39-49.
- [34] V. Šucha: *Íly v geologických procesoch* Bratislava (2001).
- [35] J. B. Dixon, S. B. Weed: *Soil Science Society of America* (1989) 467-525.
- [36] D. M. Moore, R. C. Reynolds: *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* New York (1997).
- [37] S. Ďurovič: *Ceramics-Silikáty* **38** (1994) 81-84.
- [38] S. W. Bailey: *American Mineralogist* **65** (1980) 1-7.
- [39] R. T. Martin, S. W. Bailey, D. D. Eberl, D. S. Fanning, S. Guggenheim, H. Kodama, D. R. Pevear, J. Srodon, F. J. Wicks: *Clays and Clay Minerals* **39** (1991) 333-335.
- [40] S. Guggenheim, A. Alietti, V. A. Drits, M. L. L. Formoso, E. Galan, H. M. Köster, H. Paquet, T. Watanabe, D. C. Bain, W. H. Hudnall: *Clays and Clay Minerals* **45** (1997) 298-300.
- [41] M. Rieder, G. Cavazzini, Y. S. D'yakonov, V. A. Frank-Kamenetskii, G. Gottardi, S. Guggenheim, P. V. Koval, G. Müller, A. M. R. Neiva, E. W. Radoslovich, J. L. Robert, F. P. Sassi, H. Takeda, Z. Weiss, D. R. Wones: *Clays and Clay Minerals* **46** (1998) 586-595.
- [42] X. Zhao, X. Quan, S. Chen, H. M. Zhao, Y. Liu: *Journal of Environmental Sciences* **19** (2007) 358-361.
- [43] R. Divakaran, V. N. Sivasankara Pillai: *Water Research* **38** (2004) 2135-2143.
- [48] K. Mamulová Kutlákova, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěšková, A. Kovářová, B. Smetana, J. Kukutschová, P. Čapková, V. Matějka: *Journal of Hazardous Materials* **188** (2011) 212-220.

Poznámky:

AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles)

IMA (International Mineralogical Association)

ostřivo (surovina pro keramiku, dává výrobku pevnost po vytvoření zasyrova a po vypálení- neplastická složka)

interkalace (proces, při kterém se do vhodné hostitelské struktury vpraví atomy, molekuly nebo komplexní ionty jiné látky)

III. Praktická část

III. 1. Přístrojové vybavení a použité metody pro charakterizaci syntetizovaných fotokatalyzátorů

III. 1. 1. Úvod

V této kapitole jsou popsány metody pro charakterizaci připravených nanokompozitů, a to jak z hlediska jejich chemického složení, tak i struktury a vlastností. Obsah oxidu titaničitého v připravených kompozitech byl stanoven titračně, a rovněž pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS). Pro analýzu vazebných poměrů byly kompozity modifikované různými navrženými způsoby hydrolýzy následně charakterizovány použitím kombinací metod infračervené spektroskopie (FTIR), difúzně reflektanční spektroskopie (DRS) a Ramanovy spektroskopie (RS). Struktura a fázové složení byly studovány pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy (XRPD). Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) sloužila k popisu morfologie povrchu kompozitů. Molekulární modelování s využitím empirických silových polí v modelovacím prostředí „*Materials Studio*“ bylo použito jako doplňková metoda studia struktury a vlastností těchto nanokompozitů.

Pro posouzení kvality syntetizovaných fotokatalyzátorů a jejich vzájemné porovnávání byly nezbytné standardní metody testování fotoaktivity těchto práškových materiálů. Za tímto účelem byla u všech připravených kompozitů zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Acid Oranž 7 (Oranž II). Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky (UV-VIS spektrofotometrie).

III. 1. 2. Stanovení výsledného obsahu TiO_2 titračně

Z dobře promíchaného vzorku se odpipetuje určité množství filtrátu do odměrné baňky. Po doplnění destilovanou vodou po značku a dokonalém promíchání se odpipetuje určité množství ředěného vzorku do Erlenmayerovy baňky. Přidá se koncentrovaná HCl, hliníkový drát a nasadí se Bunsenův uzávěr naplněný nasyceným roztokem NaHCO_3 . Obvykle nastane samovolná reakce. Pokud ne, je nutno mírně zahřát. Dráty musí být úplně rozpuštěny, aby nedošlo k chybné analýze. Po skončení reakce se obvykle nasaje roztok z uzávěru do baňky a je nutno jej doplnit. Po ochlazení na laboratorní teplotu se obsah uzávěru vlije do baňky, přidá se KSCN a ihned se titruje roztokem $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ do slabě červeného zbarvení stálého 5 minut.

Na obrázku 15 můžeme pozorovat barevné změny, které nastanou během titračního stanovení výsledného obsahu oxidu titaničitého.



Obrázek 15. Barevné změny při titračním stanovení výsledného obsahu oxidu titaničitého.

III. 1. 3. Stanovení výsledného obsahu TiO_2 pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS)

Ke stanovení výsledného obsahu oxidu titaničitého v připravených kompozitech byl použit stolní energodisperzní polarizační rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS, jehož součástí je 50 W Pd rentgenka s koncovým okénkem. Spektrometr využívá nejmodernější SD detektor (SDD Silicon Drift Detector). Software (programové vybavení) SW X-LAB Pro nabízí jasně uspořádané a jednoduše použitelné ovládání přístroje, včetně vyhodnocení dat. Pro přesnější i reprodukovatelnější výsledky byla vypracována kompletní metodika ke stanovení chemického složení připravených kompozitů [44, 45].

III. 1. 4. Infračervená spektroskopie (FTIR)

Spektra ve střední infračervené oblasti ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) byla měřena na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací FTIR 2000 Perkin Elmer tabletovou metodou v KBr (1,5 mg kompozitu a 300 mg KBr) s rozlišením 4 cm^{-1} a 32 skeny. Spektrometr využívá DTGS detektor (deuterovaný triglycerinsulfát detektor) a Michelsonův interferometr.

Pozornost byla zaměřena na přítomnost charakteristických vibračních pásů kaolinitu v oblasti $3620\text{ až }3696\text{ cm}^{-1}$, $912\text{ a }937\text{ cm}^{-1}$ (hydroxylových skupin kaolinitu) [46].

III. 1. 5. UV-VIS a DRS (difúzně reflektanční) spektrofotometrie

UV-VIS spektra byla měřena na UV-VIS spektrometru Cintra 303. Jedná se o dvoupráskový spektrometr vybavený Czerny-Turner monochromátorem s holografickou mřížkou, nastavitelnou šířkou štěrbiny (od 0,2 do 5 nm po 0,1 nm) a fotonásobičem R446 jako detektorem záření. Zdrojem záření je deuteriová lampa pro UV oblast a halogenová wolframová lampa pro VIS oblast.

Měřením a následným vyhodnocením DRS spekter může být určena energie zakázaného pásu pro polovodič, tedy minimum světelné energie potřebné k přeskočení elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního, což následně rozhoduje o výsledné fotokatalytické aktivitě připravených kompozitů. Měření difúzně reflektančních spekter (DRS) bylo realizováno pomocí UV-VIS spektrometru Cintra 303 vybaveného reflektanční koulí, která umožňuje koncentrovat difúzně odražené světlo do detektoru.

III. 1. 6. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

Práškové difrakční záznamy připravených kompozitů byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS). Přístroj je vybaven pozičně citlivým detektorem Vantec a generátorem Krystalloflex K780. Jako zdroj rentgenového záření byla použita kobaltová lampa CoK_α ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Během měření byl vzorek rotován za účelem eliminace nehomogenity v hustotě vzorku a v distribuci velikosti krystalitů. Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2004 (International Centre for Diffraction Data), obsahující 163 835 fází.

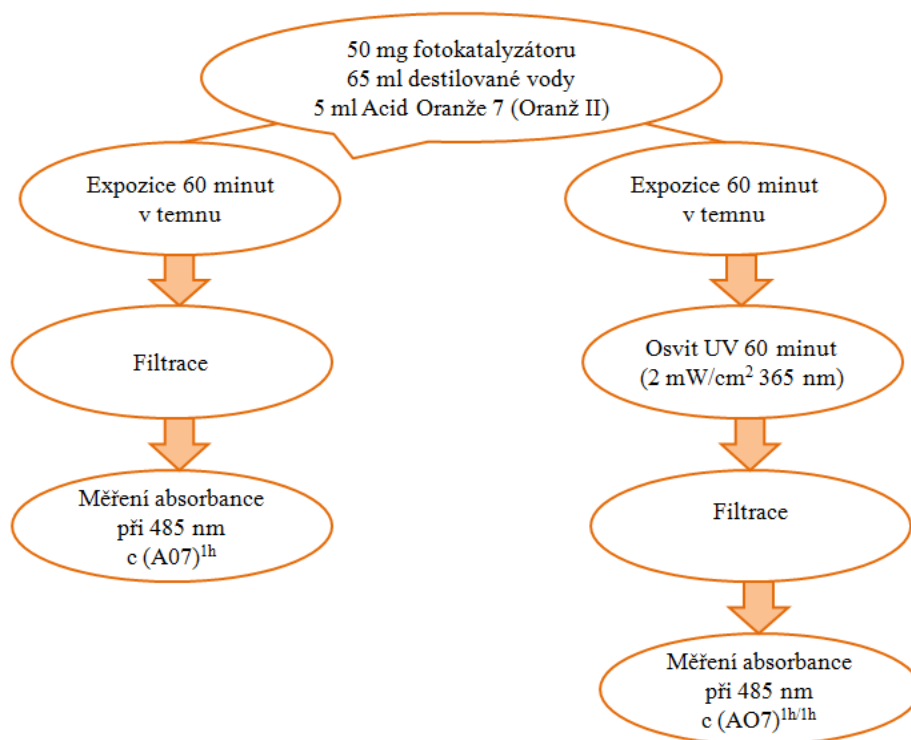
III. 1. 7. Ramanova spektroskopie (RS)

Vybraný kompozit byl měřen na konfokálním Ramanově mikroskopu XploRA™ (HORIBA Jobin Yvon). Součástí přístroje je optický mikroskop Olympus BX41/51 se třemi objektivy o zvětšení 10x, 100x a 50x (vhodný pro práškové vzorky). Součástí systému XploRA jsou dva lasery o vlnové délce 532 nm (20 - 25 mW) a 785 nm (90 - 100 mW). Detekce Ramanova záření probíhá na 1024 pixelovém 1“ CCD čipu, který je vysoce citlivý a vzduchem chlazený. Intenzitu laseru je možno regulovat vhodným nastavením filtru na 100 %, 50 %, 25 %, 10 %, 1 % anebo 0,1 % původního laserového záření. Přístroj je plně automatický a obsluha probíhá přes počítačový software LabSpec.

III. 1. 8. Metoda pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů

Pro měření fotoaktivity se často používá rozklad organických barviv, např. Acid Oranž 7 (A07, Oranž II), Methylenová Modř (MB), Rhodamin B (RhB) apod. Acid Oranž 7 je nejvíce stabilní a poskytuje tak nejobjektivnější informace o fotokatalytickém rozkladu. V kapitole II. 1. 5. Měření fotoaktivity v praxi je znázorněn rozklad barviva Acid Oranže 7 (Oranž II) i s některými jeho meziprodukty. Oranž II má maximální absorpční při 485 nm, toto maximum odpovídá dvojně vazbě mezi dusíky v azoskupině a právě tato vazba je při degradaci štěpena jako první [21]. Absorbance meziproductů degradace Oranže II při vlnové délce 485 nm je minimální, což v kombinaci s předchozími vlastnostmi umožňuje přímé měření koncentrace Oranže II pomocí VIS spektrofotometrie.

Postup metody pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů je uveden na obrázku 16. Fotodegradační aktivitu syntetizovaných materiálů charakterizuje úbytek Acid Oranže 7 po UV osvitě (60 minut, intenzita osvětlení 2 mW/cm^2 , vlnová délka 365 nm), vztažený k počáteční koncentraci barviva po jednodinové expozici vzorku v temnu (tedy bez UV osvitě).



Obrázek 16. Postup metody pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů.

Vývoj metodiky hodnocení fotokatalytické účinnosti, a to zejména oddělení efektu fotodegradace organického barviva a čisté sorpce barviva na povrchu kompozitu, byl významným dílčím výsledkem práce [45].

[21] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis: *Applied Catalysis B: Environmental* **49** (2004) 1-14.

[44] L. Neuwirthová, V. Pěkníková, V. Tomášek: *ChemZi* **5/9** (2009) 151 ISSN 1336-7242.

[45] L. Neuwirthová: *Fotokatalyzátory na bázi jílových minerálů*, Disertační práce v oboru „Materiálové vědy a inženýrství“, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství (2009) 84.

[46] J. Kristof, J. Mink, E. Horváth, M. Gábor: *Vibrational Spectroscopy* **5** (1993) 61-67.

Poznámky:

SDD (Silicon Drift Detector)

DTGS detektor (deuterovaný triglycerinsulfát detektor)

IV. Praktická část- optimalizace laboratorních postupů přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂

Laboratorní přípravu nanokompozitu bylo třeba optimalizovat z hlediska minimalizace časové i materiálové náročnosti. To znamená, v první řadě věnovat pozornost obsahu oxidu titaničitého a jeho efektu na výslednou fotokatalytickou aktivitu. Proto byly připraveny tři série vzorků s odlišným obsahem 50, 60 a 10 hmotnostních procent TiO₂. Dále byly sledovány klíčové parametry hydrolytické reakce, jako je doba homogenizace výchozích složek, délka hydrolyzy, teplota při hydrolyze a poměry výchozích reaktantů. Z praktického hlediska je významným parametrem spotřeba vody při hydrolyze. V následujících kapitolách jsou popsány optimalizační studie pro tyto tři série nanokompozitů, které jsou označeny v disertační práci pod názvem KATI.

IV. 1. Optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI15

IV. 1. 1. Úvod

Cílem první části této práce bylo provedení optimalizace laboratorních postupů přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂ s výsledným obsahem oxidu titaničitého 50 hmotnostních procent. Hlavním kritériem této optimalizace bylo prozkoumat vliv klíčových parametrů hydrolyzy směsi kaolinu s titanyl sulfátem (TiOSO₄) na výtěžnost oxidu titaničitého během reakce. Klíčové parametry, jejichž vliv na průběh hydrolyzy bylo třeba vysledovat, byla délka varu při hydrolyze, stupeň a způsob ředění během reakčního procesu. Pro posouzení kvality syntetizovaných fotokatalyzátorů a jejich vzájemné porovnávání byly nezbytné standardní metody testování fotoaktivity těchto práškových materiálů. Za tímto účelem byla u všech připravených kompozitů zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Acid Oranž 7 (Oranž II, A07) po 1 hodinovém osvětlení UV lampou emitující záření 365 nm o intenzitě osvětlení 2 mW/cm². Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky (UV-VIS spektrofotometrie).

Výsledný obsah oxidu titaničitého v připravených kompozitech byl stanoven titračně, a rovněž pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS). Kompozity modifikované různými navrženými způsoby hydrolyzy byly následně charakterizovány použitím kombinací metod infračervené spektroskopie (FTIR), difúzně reflektanční spektroskopie (DRS) a rentgenové práškové difrakční analýzy (XRD).

IV. 1. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI15

Jako nosič byl vybrán směsný kaolin SAK47 (firma LB MINERALS, s.r.o.), který byl sušen cca 1. hodinu při 100°C (bez další úpravy kaolinitové matrice). V první části optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI15 bylo připraveno celkem 16 paralelních suspenzí kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem (TiOSO₄). Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu titaničitého v takto připravených kompozitech představoval 50 hmotnostních procent, s ohledem na aktuální koncentraci roztoku titanyl sulfátu. Následovalo promíchávání těchto suspenzí po dobu 60 minut při laboratorní teplotě. Dále pak ohřev reakčních směsí na teplotu 100°C s následnou hydrolýzou po dobu 30, 60, 120 a 240 minut s různým stupněm ředění. Po ochlazení byla suspenze doplněna destilovanou vodou na původní hmotnost, a teprve poté byla provedena filtrace. Pro kontrolu obsahu možných zbytků síranových iontů ve vzorku, byl filtrát hodnocen konduktometricky v průběhu promývání kompozitů do dosažení vodivosti cca 3 mS/cm. Při dosažení požadované vodivosti byly kompozity vysušeny při teplotě 105°C. Vysušené vzorky byly dále kalcinovány při 600°C po dobu 1 hodiny.

Takto byly získány vzorky s označením uvedeným v tabulce 2. Kompozity jsou označeny vždy KATI15/X(Y), kde *X*...je délka varu při hydrolýze a *Y*...stupeň ředění (tj. objem přidané destilované vody v ml během hydrolýzy). Obsah TiO₂ v takto připravených kompozitech byl stanoven titračně, podle pracovního postupu, který je uveden v kapitole III.

1. 2. Stanovení výsledného obsahu TiO₂ titračně.

Tabulka 2. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %) a ztráta žiháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI15/X(Y), kde X...je délka varu při hydrolýze a Y...stupeň ředění.

| Označení fotokatalyzátoru | Vodivost (mS/cm) | Výsledný obsah TiO ₂ (hm. %) | Ztráta žiháním při 600°C (%) | Ztráta žiháním při 1000°C (%) |
|---------------------------|------------------|-----------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| KATI15/30(0) | 3,0 | 11,8 | 11,8 | 13,5 |
| KATI15/30(150) | 3,0 | 36,7 | 12,4 | 14,7 |
| KATI15/30(300) | 3,0 | 45,0 | 12,8 | 15,3 |
| KATI15/30(600) | 4,0 | 46,5 | 13,1 | 15,8 |
| KATI15/60(0) | 2,0 | 19,3 | 12,8 | 14,0 |
| KATI15/60(150) | 3,0 | 44,6 | 12,6 | 15,6 |
| KATI15/60(300) | 4,0 | 46,3 | 12,9 | 15,4 |
| KATI15/60(600) | 3,0 | 46,3 | 12,9 | 15,0 |
| KATI15/120(0) | 2,0 | 28,0 | 13,3 | 14,9 |
| KATI15/120(150) | 3,0 | 47,5 | 12,6 | 15,2 |
| KATI15/120(300) | 2,0 | 47,9 | 13,1 | 15,7 |
| KATI15/120(600) | 2,0 | 47,9 | 12,7 | 15,3 |
| KATI15/240(0) | 3,0 | 46,3 | 13,0 | 15,8 |
| KATI15/240(150) | 4,0 | 48,5 | 12,2 | 15,2 |
| KATI15/240(300) | 3,0 | 48,3 | 12,4 | 15,7 |
| KATI15/240(600) | 2,0 | 48,3 | 14,0 | 18,1 |

Z tabulky lze konstatovat, že dobu hydrolýzy nemá smysl prodlužovat nad 120 minut a množství vody nemá smysl zvyšovat nad 300 ml, neboť obsah oxidu titaničitého, ukotveného na kaolinitové matici se výrazně nezvyšuje s delší dobou hydrolýzy a s dalším zvyšováním obsahu vody. Délka hydrolýzy a množství vody při hydrolýze je významným parametrem z ekonomického hlediska. Uvedené výsledky byly prvním krokem optimalizace, ze kterých vyplynulo, že se dále budou zpřesňovat parametry hydrolytické reakce, jako je délka hydrolýzy mezi 30 a 120 minutami s obsahem vody 150 a 300 ml, a dále pak homogenizace výchozích složek z hlediska časové minimalizace.

Ve druhé části optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI15 bylo připraveno celkem 8 paralelních suspenzí. Syntéza probíhala dle výše uvedeného postupu. Hlavní rozdíl spočíval ve způsobu kontaktu mezi výchozími složkami (tedy kaolinu SAK47 a titanyl sulfátu TiOSO_4). Promíchávání těchto suspenzí po dobu 60 minut při laboratorní teplotě bylo vynecháno a reakční směs byla ihned zahřátá na teplotu 100°C . Poté následovala krátkodobá homogenizace suspenzí za varu pouze 15 minut s následnou hydrolyzou po dobu 30, 60, 90 a 120 minut s různým stupněm ředění. Tyto kompozity mají ve svém označení příponu *KV*. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. Kompozity jsou označeny KATI15/*X*(*Y*)*KV*, kde opět *X*...je délka varu při hydrolyze, *Y*...stupeň ředění (tj. objem přidané destilované vody v ml během hydrolyzy) a *KV*...krátký var (15 minut).

Tabulka 3. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %) a ztráta žháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI15/*X*(*Y*)*KV*, kde *X*...je délka varu při hydrolyze a *Y*...stupeň ředění a *KV*...krátký var (15 minut).

| Označení fotokatalyzátoru | Vodivost (mS/cm) | Výsledný obsah TiO_2 (hm. %) | Ztráta žháním při 600°C (%) | Ztráta žháním při 1000°C (%) |
|---------------------------|------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| KATI15/30(150)KV | 2,0 | 34,2 | 11,3 | 14,1 |
| KATI15/30(300)KV | 3,0 | 42,9 | 12,2 | 16,0 |
| KATI15/60(150)KV | 3,0 | 41,3 | 12,0 | 15,3 |
| KATI15/60(300)KV | 4,0 | 47,9 | 14,4 | 18,7 |
| KATI15/90(150)KV | 3,0 | 48,1 | 11,9 | 15,4 |
| KATI15/90(300)KV | 2,0 | 48,8 | 12,7 | 15,7 |
| KATI15/120(150)KV | 4,0 | 47,9 | 13,1 | 16,7 |
| KATI15/120(300)KV | 3,0 | 48,8 | 12,0 | 15,6 |

Z tabulky 3 plyne, že optimální délka varu při hydrolyze z hlediska maximalizace výsledného obsahu TiO_2 je 90 minut. Optimální množství vody ze stejného hlediska je 150 ml, což je kompromis pro dosažení maximální výtěžnosti oxidu titaničitého, ukotveného na kaolinitové matici při minimálním obsahu vody a minimální době varu při hydrolyze. Výsledný obsah oxidu titaničitého se s delší dobou hydrolyzy a s vyšším stupněm ředění již dále nemění (nezvyšuje).

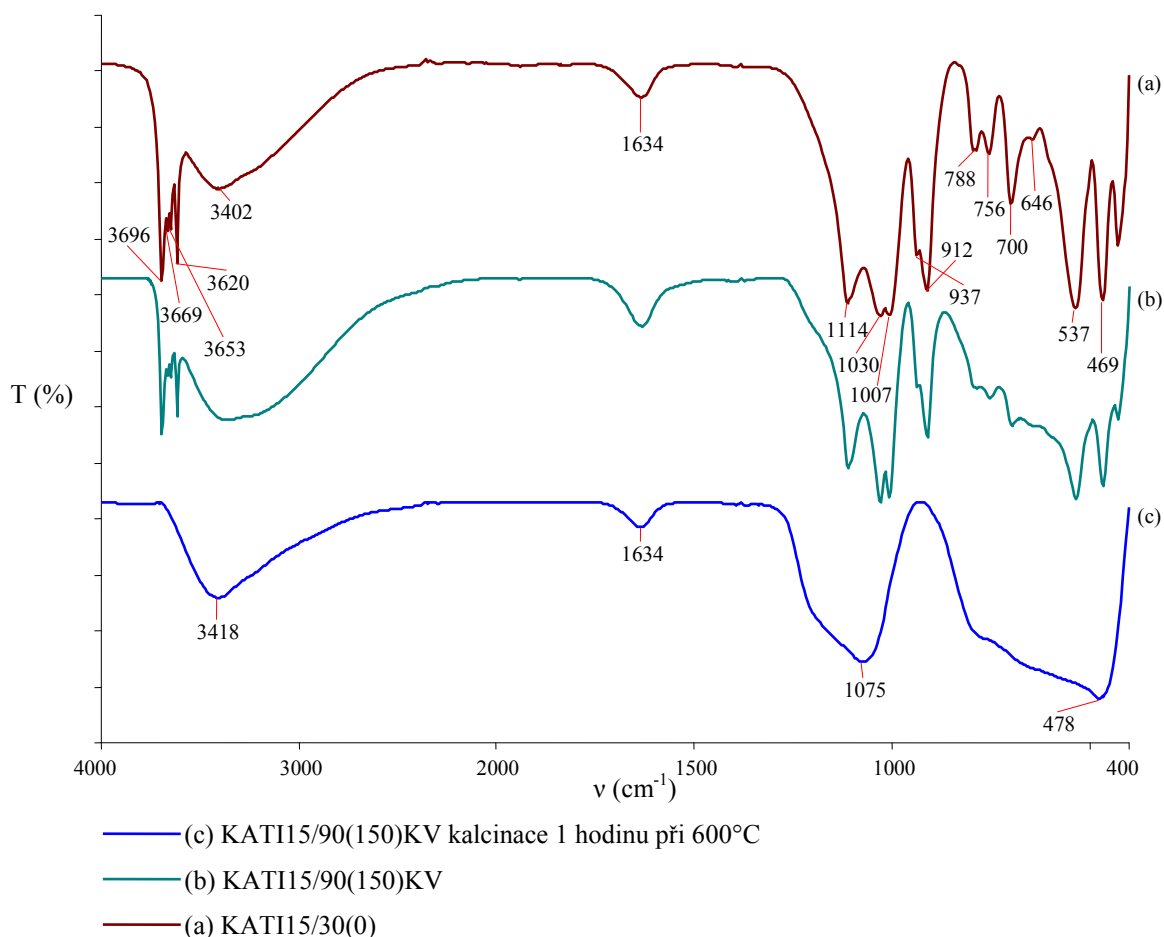
IV. 1. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia

Infračervená spektrofotometrie (FTIR)

Spektra ve střední infračervené oblasti ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) byla měřena na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací FTIR 2000 Perkin Elmer tabletovou metodou v KBr s rozlišením 4 cm^{-1} a 32 skeny. Na obrázku 17 (strana 47) jsou srovnána infračervená spektra kompozitů s nejnižším KATI15/30(0) a nejvyšším KATI15/90(150)KV obsahem oxidu titaničitého. Dále pak vzorku s nejvyšším obsahem TiO_2 po jednohodinové kalcinaci při teplotě 600°C .

Ze spekter vzorků s odlišným obsahem oxidu titaničitého je patrné, že infračervená spektroskopie nedetekovala žádné výraznější rozdíly v polohách pásů, avšak profily se nepatrně liší, protože TiO_2 struktura ukotvená na kaolinitu ovlivní vazby této matrice pro vzorek s vyšším obsahem oxidu titaničitého. Zřejmý je tedy rozdíl v množství jílu ve vzorku, což se projevilo největší intenzitou charakteristických píků kaolinitu v kompozitu s nejnižším obsahem oxidu titaničitého. Asymetrická valenční vibrace vazby *Si-O-Ti* (950 cm^{-1}) v nekalcinovaných kompozitech není přítomna.

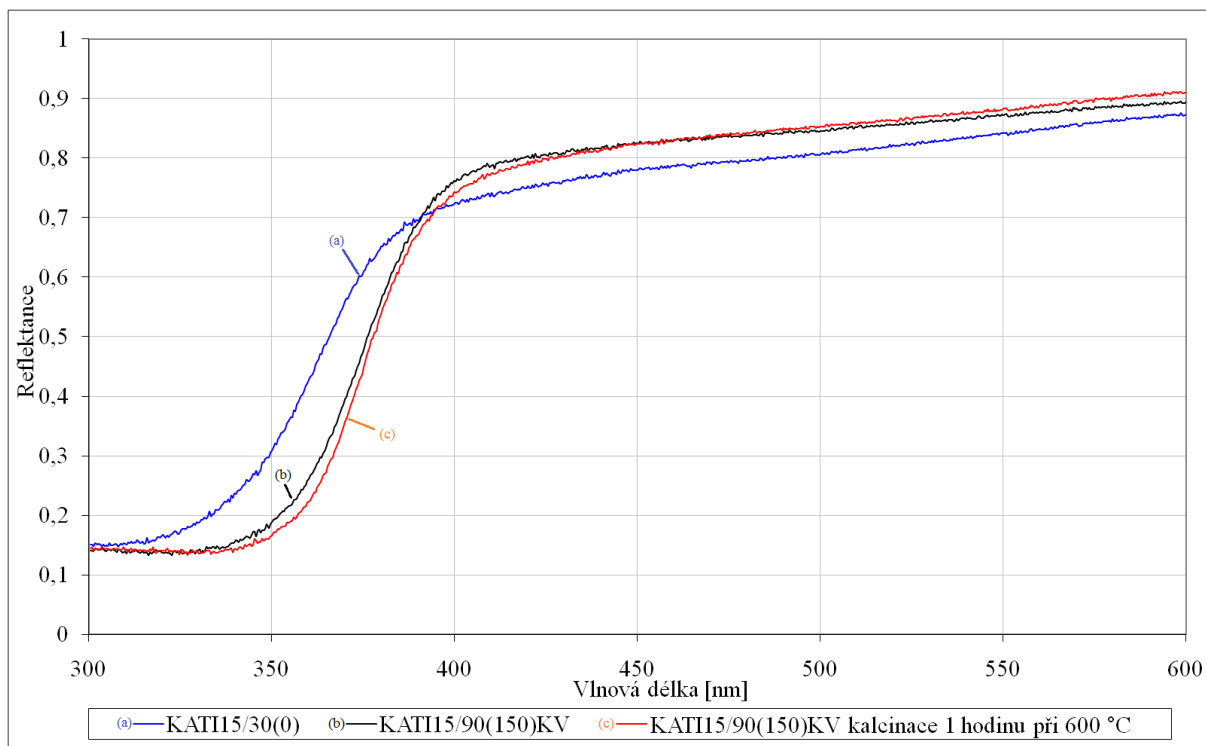
Kalcinací vzorku KATI15/90(150)KV při 600°C po dobu 1 hodiny došlo ke strukturálním změnám jílu, což se projevilo vymizením hydroxylových skupin kaolinitu (charakteristické vibrační pásy v oblasti $3620\text{ až }3696\text{ cm}^{-1}$, $912\text{ a }937\text{ cm}^{-1}$) [46]. Po kalcinaci vzorku pravděpodobně došlo i ke změnám v křemičitanovém skeletu (oblast spektra od 1000 do 1100 cm^{-1}). IR spektroskopie rovněž prokázala přítomnost vody (pík při $3418\text{ a }1634\text{ cm}^{-1}$) i po jednohodinové kalcinaci při teplotě 600°C . Asymetrickou valenční vibraci vazby *Si-O-Ti* (950 cm^{-1}) z naměřených spekter nelze prokázat. Nicméně molekulární modelování ukázalo, že nanočástice oxidu titaničitého jsou na kaolinitové matici pevně ukotveny, o čemž svědčí vysoké adhezní energie vztažené na 1 \AA^2 [47]. Detailní popis s obrazovou dokumentací bude uveden v kapitole VI. Studium struktury a adhezních sil nanokompozitu KATI.



Obrázek 17. Střední IR spektra kompozitů KATI15/30(0) a KATI15/90(150)KV.

Difúzně reflektanční spektrofotometrie (DRS)

Měření difúzně reflektančních spekter (DRS) bylo provedeno pomocí UV-VIS spektrometru Cintra 303 vybaveného reflektanční koulí, která umožňuje koncentrovat difúzně odražené světlo do detektoru. Na obrázku 18 (strana 48) jsou porovnána difúzně reflektanční spektra kompozitů s nejnižším KATI15/30(0) a nejvyšším KATI15/90(150)KV obsahem oxidu titaničitého. Dále pak vzorku s nejvyšším obsahem TiO_2 po jednohodinové kalcinaci při teplotě 600°C. V případě kompozitu s vyšším obsahem oxidu titaničitého je patrný posun energie zakázaného pásu k vyšším vlnovým délkám (tzv. „Red Shift E_g “), tedy směrem do viditelné oblasti, což je pravděpodobně způsobeno změnou velikosti částic TiO_2 . Tento posun se kalcinací vzorku ještě zvyšuje, což souvisí s rostoucí velikostí částic oxidu titaničitého. Tuto skutečnost rovněž potvrzují výsledky z rentgenové práškové difrakční analýzy, uvedené v podkapitole *Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)*, v tabulce 4 na straně 49.



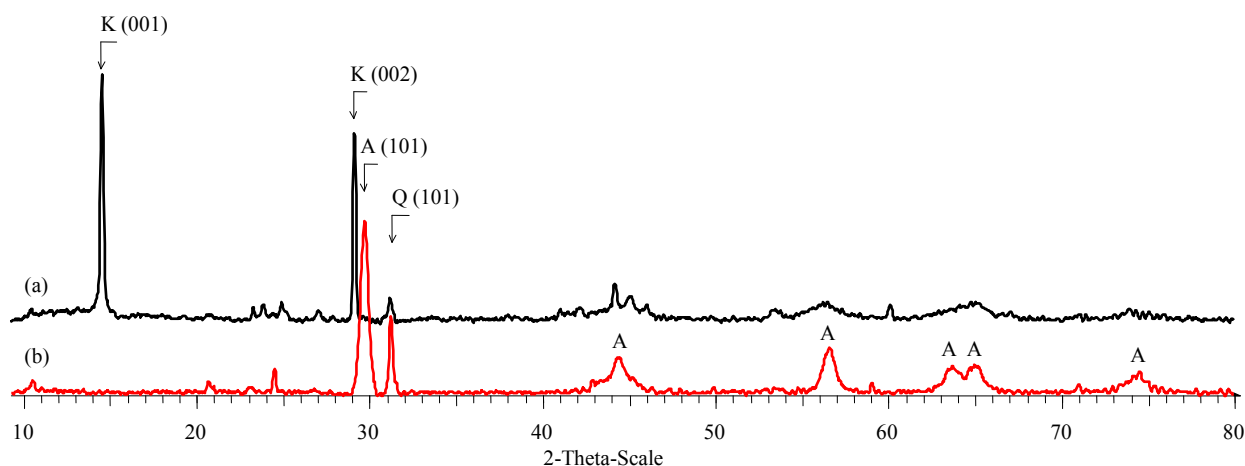
Obrázek 18. DRS spektra kompozitů KATI15/30(0) a KATI15/90(150)KV.

Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

Práškové difrakční záznamy připravených kompozitů byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance. Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2004. Práškové rentgenové difrakční záznamy vzorku KATI15/90(150)KV před a po 1. hodinové kalcinaci při teplotě 600 °C jsou uvedeny na obrázku 19 (strana 49).

XRPD difrakční analýza prokázala přítomnost kaolinitu (K, PDF číslo 75-1593), anatasu (A, PDF číslo 86-1157) a křemene (Q, PDF číslo 85-0798) ve vzorku. Z uvedených difrakčních záznamů je patrné, že kalcinací kompozitu dochází k zaostření a zvýšení intenzity píku anatasu, což je dáno rekrystalizací a růstem krystalových zrn oxidu titaničitého. Současně došlo k vymizení píku kaolinitu v důsledku fázové přeměny kaolinit → metakaolinit. Z výsledků práškové difrakční analýzy rovněž plyne, že kalcinací po dobu 1. hodiny při teplotě 600 °C nejsou na difraktogramu patrné reflexe rutilu. To je důsledek ukotvení nanočástic oxidu titaničitého na kaolinitové matici. Vazby *Si-O-Ti*, které se vytvářejí mezi nanočásticemi a substrátem, způsobují deformaci a zpevnění struktury TiO₂ s následným zvýšením teploty fázové transformace anatas → rutil. Zatímco teplota fázové transformace udávaná ve fyzikálních tabulkách je 573 °C, u nanokompozitů se objevuje reflexe rutilu až při 800 °C (schéma 1, strana 49).

Velikost krystalitu anatasu byla vypočtena z profilu difrakční linie 101 podle Scherrerovy rovnice [50] (jako standard byl použit LaB₆). Vypočtené hodnoty velikosti krystalitu Lc (nm) pro TiO₂ jsou uvedeny v tabulce 4 a potvrzují, že po jednodinové kalcinaci kompozitu při teplotě 600°C dochází k růstu krystalových zrn oxidu titaničitého, což je v souladu s výsledky difúzně reflektanční spektrofotometrie.



Obrázek 19. XRPD spektra kompozitu (a) KATI15/90(150)KV před (černý záznam) a (b) po 1 hodinové kalcinaci při teplotě 600°C (červený záznam).

Tabulka 4. Velikost krystalitu Lc (nm) pro nanokompozit KATI15/90(150)KV před a po 1. hodinové kalcinaci při teplotě 600°C.

| Označení vzorku KATI15/90(150)KV | Velikost krystalitu Lc (nm) |
|----------------------------------|-----------------------------|
| před kalcinací (sušen při 105°C) | 7 |
| po 1. hod. kalcinaci (600°C) | 19 |

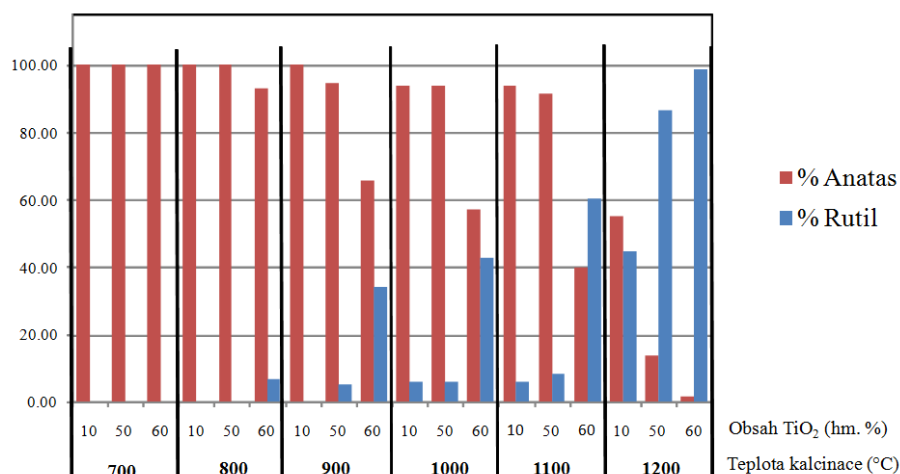


Schéma 1. Teploty fázové transformace anatas → rutil pro kompozit kaolinit/TiO₂.

Stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů

Postup metody pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů je uveden v kapitole III. 1. 8. Metoda pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů. Pro měření fotoaktivity bylo použito modelové organické barvivo Acid Oranž 7 (A07, Oranž II). Fotodegradační aktivitu syntetizovaných materiálů charakterizuje úbytek Acid Oranže 7 po UV osvětlení, vztažený k počáteční koncentraci barviva po jednodinové expozici vzorku v temnu (tedy bez UV osvětlení).

U všech syntetizovaných fotokatalyzátorů byla provedena jednodinová kalcinace při teplotě 600°C a dále pak testována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Oranž II po 1 hodinovém osvětlení UV lampou emitující záření o vlnové délce 365 nm a intenzitě osvětlení 2 mW/cm². Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 5.

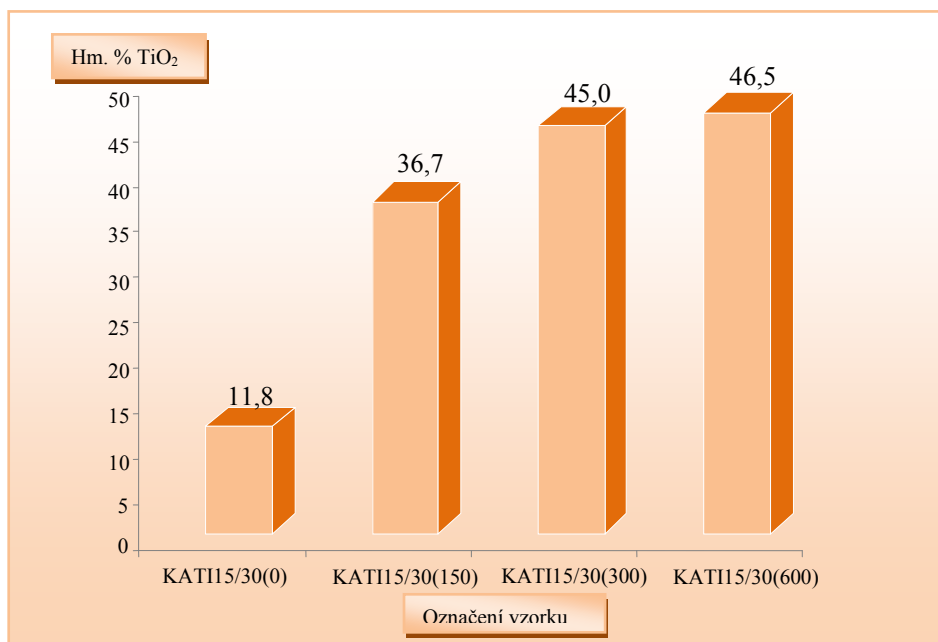
Tabulka 5. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů kalcinovaných 1 hodinu při teplotě 600°C. Kompozity jsou označeny vždy KATI15/X(Y), kde X...je délka varu při hydrolyze, Y...stupeň ředění a KV...krátký var (15 minut).

| Označení fotokatalyzátoru | FA (%) | Označení fotokatalyzátoru | FA (%) |
|---------------------------|--------|---------------------------|--------|
| KATI15/30(0) | 50 | KATI15/30(150)KV | 67 |
| KATI15/30(150) | 63 | KATI15/30(300)KV | 64 |
| KATI15/30(300) | 65 | KATI15/60(150)KV | 65 |
| KATI15/30(600) | 64 | KATI15/60(300)KV | 66 |
| KATI15/60(0) | 51 | KATI15/90(150)KV | 68 |
| KATI15/60(150) | 66 | KATI15/90(300)KV | 65 |
| KATI15/60(300) | 70 | KATI15/120(150)KV | 63 |
| KATI15/60(600) | 71 | KATI15/120(300)KV | 68 |
| KATI15/120(0) | 68 | | |
| KATI15/120(150) | 68 | | |
| KATI15/120(300) | 62 | | |
| KATI15/120(600) | 65 | | |
| KATI15/240(0) | 64 | | |
| KATI15/240(150) | 66 | | |
| KATI15/240(300) | 64 | | |
| KATI15/240(600) | 63 | | |

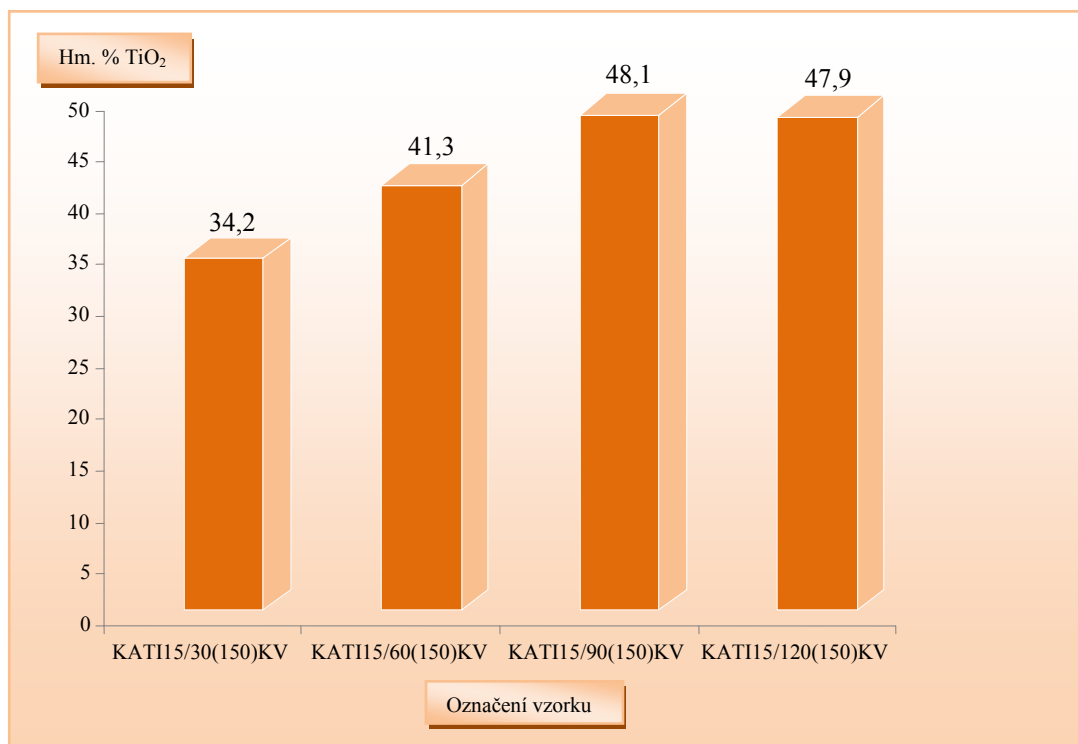
Z uvedených výsledků je zřejmé, že délka varu při hydrolyze ani stupeň ředění výrazně nemění výslednou fotokatalytickou aktivitu připravených kompozitů.

IV. 1. 4. Shrnutí, vliv klíčových parametrů hydrolyzy

Hlavním kritériem této optimalizace bylo prozkoumat vliv klíčových parametrů hydrolyzy směsi kaolinu s titanyl sulfátem na výsledný obsah oxidu titaničitého během reakce. Klíčové parametry, jejichž vliv na průběh hydrolyzy bylo třeba vysledovat, byla délka varu při hydrolyze, stupeň a způsob ředění během reakčního procesu. Z výsledků uvedených v tabulkách 2 a 3 vyplývá, že s rostoucím množstvím vody přidaného v průběhu reakčního procesu a s rostoucí délkou varu při hydrolyze roste výtěžnost oxidu titaničitého během reakce (obrázek 20, 21). Současně lze konstatovat, že pokud se výchozí suspenze kaolinu a titanyl sulfátu přivede ihned k varu a následně se promíchává pouze 15 minut (tj. postup uvedený ve druhé části optimalizace), získáváme srovnatelný výsledný obsah TiO_2 v kompozitu, stejně jako v případě, kdy se reakční směs nejprve promíchává po dobu 60 minut při laboratorní teplotě a teprve poté se přivede k varu (tj. postupu uvedený v první části optimalizace). Na základě hodnot výsledného obsahu oxidu titaničitého uvedených v tabulce 3 (strana 45), bylo dále zjištěno, že optimální délka varu při hydrolyze z hlediska maximalizace výsledného obsahu TiO_2 je 90 minut. Optimální množství vody ze stejného hlediska je 150 ml. Tímto způsobem byl připraven kompozit **KATI15/90(150)KV**. Výsledný obsah oxidu titaničitého se s delší dobou hydrolyzy a s vyšším stupněm ředění již dále nemění.



Obrázek 20. Vliv stupně ředění (0, 150, 300 a 600 ml vody) na výsledný obsah TiO_2 v kompozitu.



Obrázek 21. Vliv délky varu při hydrolyze (30, 60, 90 a 120 minut) na výsledný obsah TiO₂ v kompozitu.

IV. 1. 5. Reprodukovatelnost optimálního postupu přípravy kompozitu KATI15/90(150)KV

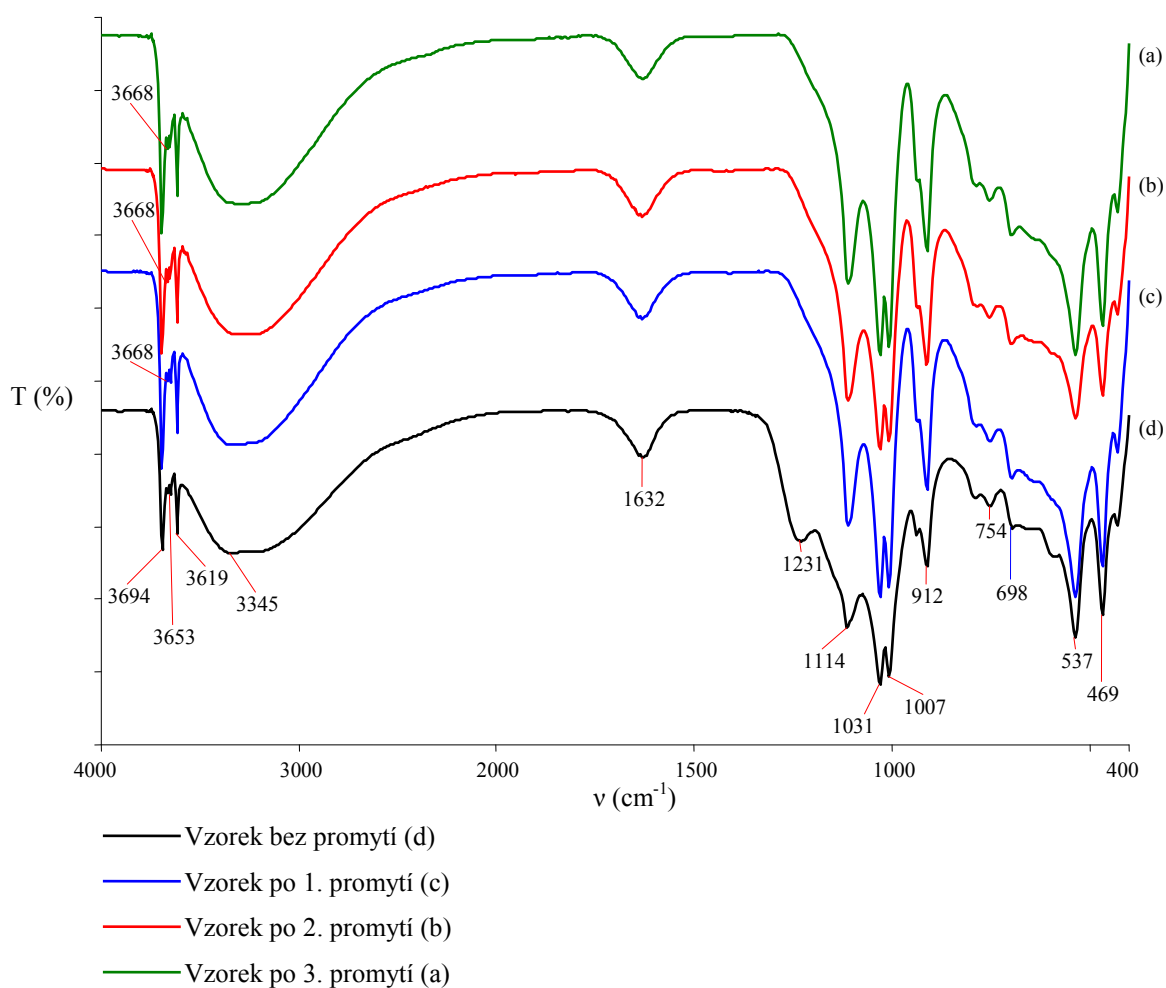
Na základě výše uvedených závěrů, které jsou shrnuty v kapitole IV. 1. 4. Shrnutí, vliv klíčových parametrů hydrolyzy, byl vybrán neoptimálnější postup přípravy, který zaručil maximální obsah TiO₂. Tento postup syntézy kompozitu KATI15/90(150)KV byl proveden paralelně čtyřikrát. Výsledky sledovaných parametrů jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6. Reprodukovatelnost přípravy kompozitu KATI15/90(150)KV, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetí promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %) stanovený titračně a pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS).

| Označení fotokatalyzátoru KATI15/90(150)KV | Vodivost (mS/cm) | Výsledný obsah TiO ₂ (hm. %) titračně | Výsledný obsah TiO ₂ (hm. %) XRFS |
|-----------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1. opakování | 3,0 | 48,1 | 47,4 |
| 2. opakování | 3,3 | 48,2 | 46,8 |
| 3. opakování | 3,4 | 48,1 | 47,4 |
| 4. opakování | 2,9 | 48,2 | 47,6 |

Obsah oxidu titaničitého v takto připravených kompozitech byl stanoven titračně a také pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie. Vyjádření výsledku reprodukovatelnosti optimálního postupu přípravy kompozitu KATI15/90(150)KV z hlediska výtěžnosti oxidu titaničitého je s chybou $\pm 0,07\%$. V rámci této části práce byl také zkoumán vliv teploty vody (25, 50 a 100°C) použité při promývání kompozitu na měrnou vodivost kapalného podílu. Bylo zjištěno, že teplota vody při promývání na výslednou vodivost nemá vliv.

Použitím infračervené spektroskopie v oblasti (4000-400 cm^{-1}) byla sledována změna obsahu aniontů v kompozitu po promytí vodou, jež se podílejí na výsledné vodivosti analyzovaného vzorku. Spektra byla získána pomocí FTIR spektrometru (Perkin Elmer 2000) tabletovou metodou v KBr s rozlišením 4 cm^{-1} a 32 skeny. Na obrázku 22 jsou uvedeny záznamy infračervených spekter kompozitu KATI15/90(150)KV po 1. až 3. promytí.



Obrázek 22. Střední IR spektra vzorku KATI15/90(150)KV po 1. až 3. promytí.

Lze konstatovat, že již po prvním promytí dochází k vymizení píku v oblasti 1231 cm^{-1} (valenční vibrace vazby *S-O*). Tuto skutečnost rovněž potvrzuje posun pozice píku vnějších hydroxylových skupin kaolinitu k vyšším vlnočtům (z 3653 k 3668 cm^{-1}), což indikuje změnu délky vazby *O-H* v důsledku vymývání daných aniontů ze struktury jílu.

Pro ověření obsahu síry ve vzorku po 1. až 3. promytí bylo provedeno stanovení síry spalovací metodou. Analýza byla provedena na přístroji LECO CS244 vybaveném indukční pecí HT100. V tabulce 7 jsou uvedeny hodnoty obsahu síry ve vzorku po 1. až 3. promytí.

Tabulka 7. Obsahy síry ve vzorku KATI15/90(150)KV po 1. až 3. promytí.

| Označení vzorku KATI15/90(150)KV | Obsah síry (hm %) |
|-------------------------------------|----------------------|
| Bez promytí | 6,2 |
| 1. promytí | 1,5 |
| 2. promytí | 1,4 |
| 3. promytí | 1,3 |

Výsledky stanovení obsahu síry jasně ukazují, že již po prvním promytí se v kompozitu obsah síry snižuje, což je v souladu s výsledky infračervené spektrofotometrie.

[45] L. Neuwirthová: *Fotokatalyzátory na bázi jílových minerálů*, Disertační práce v oboru „Materiálové vědy a inženýrství“, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství (2009) 84.

[46] J. Kristof, J. Mink, E. Horváth, M. Gábor: *Vibrational Spectroscopy* **5** (1993) 61-67.

[47] J. Tokarský: *Design of nanocomposite materials using molecular modeling*, Disertační práce v oboru „Chemická metalurgie“, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství (2010).

[50] P. Scherrer: Estimation of size and internal structure of colloidal particles by means of Rontgen rays, *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen* (1918).

Poznámky:

LaB₆ (Lanthan hexaborid)

Lc (nm, velikosti krystalitu)

SAK47 (směsný kaolin, firma LB MINERALS, s.r.o.)

IV. Praktická část- optimalizace laboratorních postupů přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂

IV. 2. Optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI16

IV. 2. 1. Úvod

Druhým cílem disertační práce bylo provedení optimalizace laboratorního postupu přípravy kompozitu KATI16, tj. kompozitu kaolinit/TiO₂, který obsahuje 60 hmotnostních procent oxidu titaničitého. Stejně jako v případě série kompozitů KATI15 (50 hmotnostních procent TiO₂), bylo hlavním kritériem této optimalizace prozkoumat vliv klíčových parametrů hydrolýzy směsi kaolinu s titanyl sulfátem (TiOSO₄) na výtěžnost oxidu titaničitého během reakce (tzn. délka varu při hydrolýze, stupeň a způsob ředění během reakčního procesu), s ohledem na výsledky z předchozí optimalizace.

Výsledný obsah oxidu titaničitého v připravených kompozitech byl stanoven titračně. U připravených kompozitů byla zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Oranž II. Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky. Vybrané vzorky byly charakterizovány použitím kombinací metod skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a rentgenové práškové difrakční analýzy (XRPD).

IV. 2. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI16

Pro KATI16 odpovídají podmínky hydrolýzy, které se prováděly v případě optimalizace kompozitu KATI15, uvedené v kapitole IV. 1. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI15. Jako nosič byl vybrán kaolin FP-80 (Dorfner), který byl sušen cca 1 hodinu při 100°C (bez další úpravy kaolinitové matrice). Byly připraveny celkem 3 paralelní suspenze kaolinu FP-80 s titanyl sulfátem (TiOSO₄). Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu titaničitého v takto připravených kompozitech představoval 60 hmotnostních procent, s ohledem na aktuální koncentraci roztoku titanyl sulfátu. Suspenze byla zahřátá na teplotu cca 100°C, poté následovalo promíchávání suspenzí za varu 15 minut s následnou hydrolýzou po dobu 30, 60 a 90 minut s různým stupněm ředění. Na základě výsledků předcházející optimalizace pro kompozit KATI15 vyplynul ředící poměr titanyl sulfát/voda 1:2 pro 30 minut, dále pak poměr 1:1 pro 60 minut a 1:0,5 pro 90 minut hydrolýzy za varu.

Po ochlazení byla suspenze doplněna destilovanou vodou na původní hmotnost, a teprve poté byla provedena filtrace. U získaného filtrátu bylo provedeno stanovení obsahu oxidu titaničitého titračně. Získaný filtrační koláč byl poté ještě 3x promýván na Büchnerově nálevce (3x 300 ml destilované vody). U filtrátu získaného po třetím promytí byla hodnocena vodivost, pro kontrolu obsahu možných zbytků síranových iontů ve vzorku. U všech kompozitů byla vodivost po třetím promytí menší než 5 mS/cm. Kompozity byly vysušeny při teplotě 105°C a dále kalcinovány při 600°C po dobu jedné hodiny.

Takto byly získány vzorky s označením uvedeným v tabulce 8. Kompozity jsou označeny vždy KATI16/X(Y), kde X...je délka varu při hydrolyze a Y...ředicí poměr titanyl sulfát/voda. Výsledný obsah oxidu titaničitého v takto připravených kompozitech byl stanoven titračně podle pracovního předpisu, který je podrobněji popsán v kapitole III. 1. 2. Stanovení výsledného obsahu TiO₂ titračně.

Tabulka 8. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %) a ztráta žháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI16/X(Y), kde X...je délka varu při hydrolyze a Y...ředicí poměr titanyl sulfát/voda.

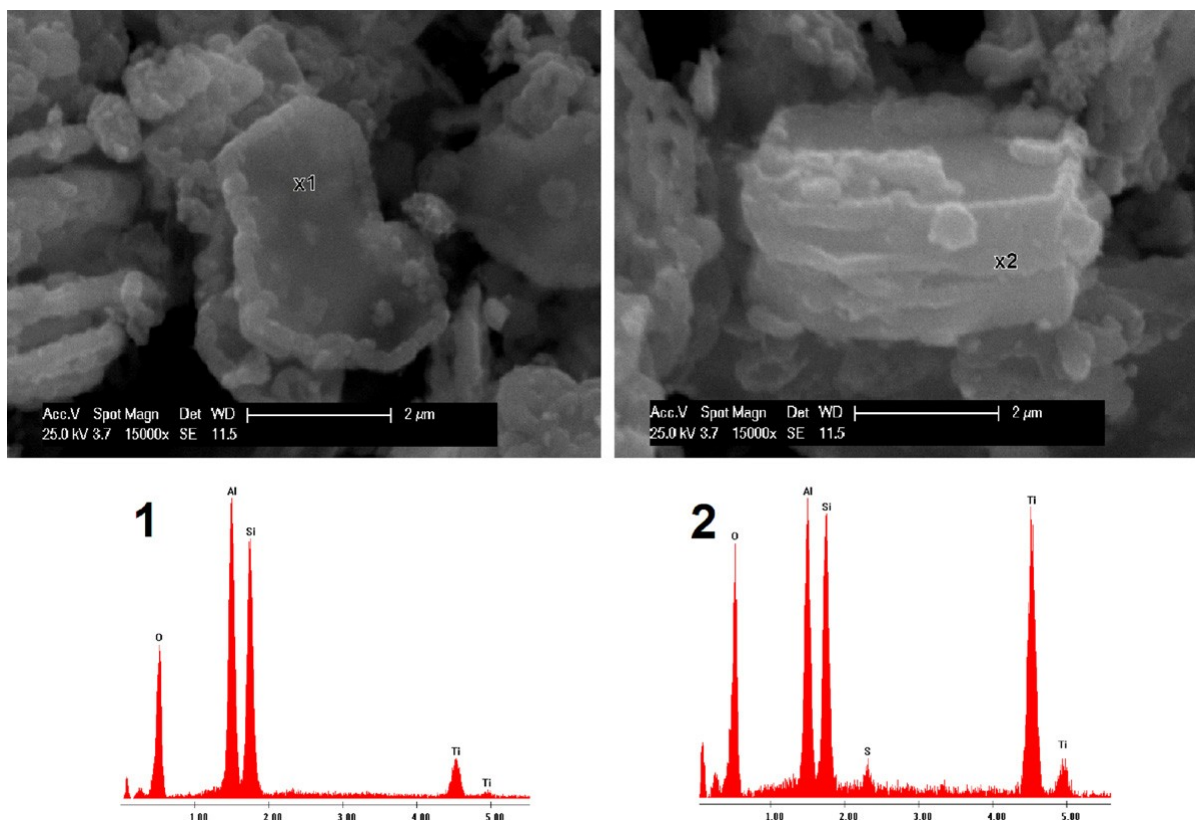
| Označení fotokatalyzátoru | Vodivost (mS/cm) | Výsledný obsah TiO ₂ (hm. %) | Ztráta žháním při 600°C (%) | Ztráta žháním při 1000°C (%) |
|---------------------------|------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| KATI16/30(1:2) | 2,6 | 56,7 | 14,1 | 16,9 |
| KATI16/60(1:1) | 2,8 | 56,9 | 14,0 | 17,1 |
| KATI16/90(1:0,5) | 3,1 | 56,8 | 13,9 | 17,1 |

Na základě výsledků uvedených v tabulce 8 lze konstatovat, že optimální podmínky hydrolyzy jsou totožné s podmínkami pro laboratorní přípravu kompozitu, který obsahoval 50 hmotnostních procent oxidu titaničitého, provedenými v první části praktické disertační práce. Uvedený postup z hlediska maximalizace výsledného obsahu TiO₂, který vede k přípravě kompozitu za laboratorních podmínek lze shrnout následovně, 1. příprava suspenze kaolinu s titanyl sulfátem, 2. přivedení suspenze k varu, doba kontaktu za stálého promíchávání 15 minut za současného varu, 3. hydrolyza za varu při ředícím poměru titanyl sulfát/voda 1:2 pro 30 minut, dále pak poměr 1:1 pro 60 minut a 1:0,5 pro 90 minut.

IV. 2. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) umožňuje pozorování povrchů vzorků, konkrétně tedy oxidu titaničitého na povrchu kaolinitové matrice. Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie byly pořízeny přístrojem SEM PhilipsXL30 (PHILIPS) a byly získány pomocí detektoru sekundárních elektronů. Prvkové složení vzorků bylo určeno pomocí EDX, energodisperzního rentgenového spektrometru. Na obrázku 23 jsou uvedeny snímky SEM a EDX nanočástic TiO_2 na kaolinitové matrici. Jedná se o připravený nanokompozit KATI16/90(1:0,5), kalcinovaný jednu hodinu při teplotě 600°C .



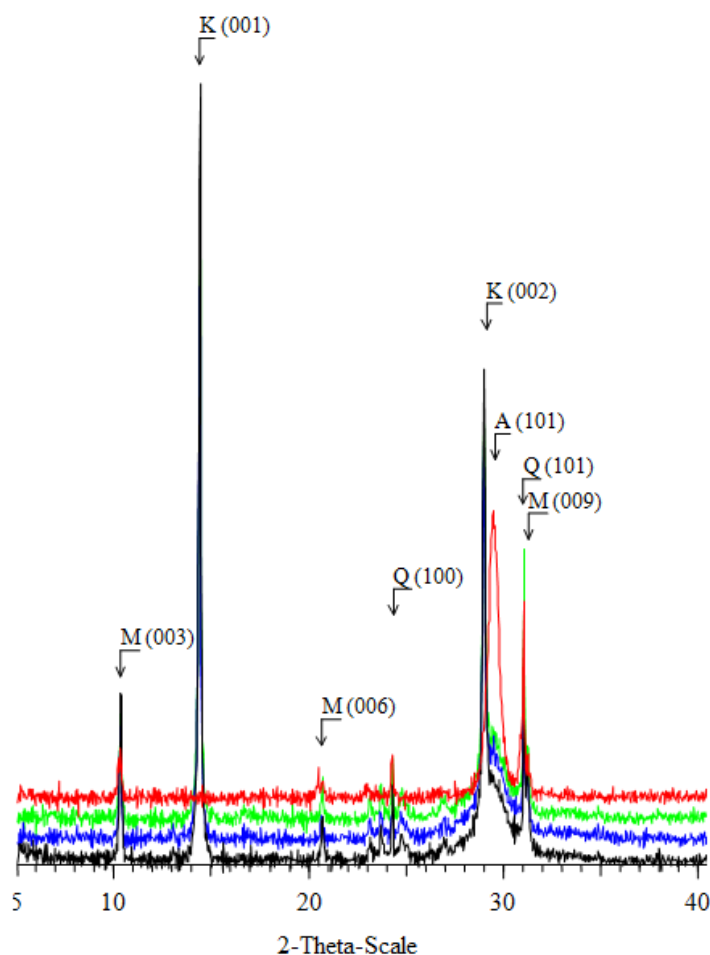
Obrázek 23. SEM a EDX nanokompozitu KATI16/90(1:0,5) kalcinovaného 1 hodinu při teplotě 600°C .

Skenovací elektronová mikroskopie ukazuje, že nanočástice oxidu titaničitého jsou ukotveny přednostně na hranách kaolinitové matrice. Toto vizuální pozorování bylo potvrzeno pomocí prvkového složení KATI16/90(1:0,5) kompozitu (EDX). Závěry ze skenovací elektronové mikroskopie rovněž potvrzují výsledky molekulárního modelování.

Detailní popis molekulárního modelování s obrazovou dokumentací bude uveden v kapitole VI. Studium struktury a adhezních sil nanokompozitu KATI. Nejúčinnější fotokatalytické reakce oxidu titaničitého můžeme pozorovat v případě, kdy TiO_2 je v přímém kontaktu se znečišťujícími látkami. Tento požadavek je splněn v případě nanočástic oxidu titaničitého na povrchu kaolinitové matrice.

Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

Práškové difrakční záznamy připravených kompozitů KATI16 byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance. Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2004. Práškové rentgenové difrakční záznamy připravených vzorků jsou uvedeny na obrázku 24.



Obrázek 24. XRPD spektra kompozitů KATI16/30(1:2) před (černý záznam) a po 1 hodinové kalcinaci při teplotě 600°C (červený záznam), KATI16/60(1:1) (modrý záznam), KATI16/90(1:0,5) (zelený záznam).

XRPD difrakční analýza prokázala přítomnost kaolinitu (K, PDF číslo 75-1593), anatasu (A, PDF číslo 86-1157), křemene (Q, PDF číslo 85-0798) a muskovitu (M, PDF číslo 7-0042) v připravených kompozitech. Z uvedených difrakčních záznamů je patrné, že kalcinací kompozitu 1 hodinu při teplotě 600°C dochází k zaostření a zvýšení intenzity píku anatasu, což je dáno rekrytalizací a růstem koherentně difraktujících domén (krystalitů) oxidu titaničitého. Současně došlo k vymizení píku kaolinitu v důsledku fázové přeměny kaolinit → metakaolinit. Z výsledků práškové difrakční analýzy rovněž plyne, že po jednohodinové kalcinaci při teplotě 600°C nejsou na difraktogramu patrné reflexe rutilu. To je důsledek ukotvení nanočástic oxidu titaničitého na kaolinitové matici. Vazby *Si-O-Ti*, které se vytvářejí mezi nanočásticí a substrátem, způsobují deformaci a zpevnění struktury TiO₂ s následným zvýšením teploty fázové transformace anatas → rutil (Schéma 1. Teploty fázové transformace anatas → rutil pro kompozit kaolinit/TiO₂, uvedené na straně 49).

Stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů

Postup metody pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů je uveden v kapitole III. 1. 8. Metoda pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů. U všech syntetizovaných fotokatalyzátorů byla provedena jednohodinová kalcinace při teplotě 600°C a dále pak testována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Oranž II po 1. hodinovém osvětlení UV lampou emitující záření o vlnové délce 365 nm a intenzitě osvětlení 2 mW/cm². Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů kalcinovaných jednu hodinu při teplotě 600°C. Kompozity jsou označeny vždy KATI16/X(Y), kde X...je délka varu při hydrolýze a Y...ředící poměr titanyl sulfát/voda.

| Označení fotokatalyzátoru | FA (%) |
|---------------------------|--------|
| KATI16/30(1:2) | 67 |
| KATI16/60(1:1) | 64 |
| KATI16/90(1:0,5) | 64 |

Z uvedených výsledků je zřejmé, že délka varu při hydrolýze ani stupeň ředění výrazně nemění výslednou fotokatalytickou aktivitu připravených kompozitů, stejně jako v případě série kompozitů KATI15 (50 hmotnostních procent oxidu titaničitého).

IV. 2. 4. Vliv klíčových parametrů hydrolyzy, shrnutí optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI16

Stejně jako v případě série kompozitů KATI15 (50 hmotnostních procent TiO_2), bylo hlavním kritériem této optimalizace prozkoumat vliv klíčových parametrů hydrolyzy směsi kaolinu s titanyl sulfátem (TiOSO_4) na výtěžnost oxidu titaničitého během reakce (tzn. délka varu při hydrolyze, stupeň a způsob ředění během reakčního procesu).

Na základě výše uvedených výsledků lze konstatovat, že optimální podmínky hydrolyzy pro kompozit KATI16 (60 hmotnostních procent oxidu titaničitého) jsou totožné s podmínkami pro laboratorní přípravu kompozitu, který obsahoval 50 hmotnostních procent oxidu titaničitého, provedenými v první části disertační práce. Uvedený postup z hlediska maximalizace výsledného obsahu TiO_2 , který vede k přípravě kompozitu za laboratorních podmínek lze shrnout následovně, 1. příprava suspenze kaolinu s titanyl sulfátem, 2. přivedení suspenze k varu, doba kontaktu za stálého promíchávání 15 minut za současného varu, 3. hydrolyza za varu při ředícím poměru titanyl sulfát/voda 1:2 pro 30 minut, dále pak poměr 1:1 pro 60 minut a 1:0,5 pro 90 minut hydrolyzy za varu.

Výsledky prokázaly stejný trend všech parametrů (jako jsou výsledná fotokatalytická aktivita a průběh práškových difrakčních záznamů) v závislosti na odlišném postupu přípravy, stejně jako v případě série kompozitu KATI15. Skenovací elektronová mikroskopie prokázala, že nanočástice oxidu titaničitého jsou ukotveny přednostně na hranách kaolinitové matrice. Toto vizuální pozorování bylo potvrzeno pomocí prvkového složení kompozitu KATI16/90(1:0,5).

[45] L. Neuwirthová: *Fotokatalyzátory na bázi jílových minerálů*, Disertační práce v oboru „Materiálové vědy a inženýrství“, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství (2009) 84.

Poznámky:

EDX (energiodisperzní rentgenový spektrometr)

FP-80 (kaolin, Dorfner)

IV. Praktická část- optimalizace laboratorních postupů přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂

IV. 3. Optimalizace postupu přípravy kompozitu KATI11

IV. 3. 1. Úvod

Třetím cílem této práce bylo dokončení optimalizace laboratorního postupu přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂ s výsledným obsahem oxidu titaničitého 10 hmotnostních procent (KATI11). Hlavním kritériem této optimalizace bylo taktéž prozkoumat vliv klíčových parametrů hydrolýzy směsi kaolinu s titanyl sulfátem na výtěžnost oxidu titaničitého během reakce, délka varu při hydrolýze, stupeň a způsob ředění během reakčního procesu. V rámci této části disertační práce bylo navíc provedeno posouzení vlivu odparu ředící vody na výtěžnost oxidu titaničitého během hydrolýzy.

Připravené kompozity byly následně charakterizovány použitím kombinací metod infračervené spektroskopie (FTIR), Ramanovy spektroskopie (RS) a rentgenové práškové difrakční analýzy (XRPD). Pro posouzení kvality syntetizovaných fotokatalyzátorů a jejich vzájemné porovnávání byla u připravených kompozitů zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Acid Oranž 7.

IV. 3. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI11

Jako nosič byl vybrán kaolin FP-80 (Dorfner), který byl sušen 1 hodinu při 100°C. Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu titaničitého v takto připraveném kompozitu představoval 10 hmotnostních procent. Experimentálně bylo zjištěno, že pro přípravu kompozitu KATI11 musí být množství vody před vlastní syntézou, z důvodu zajištění míchatelnosti suspenze, minimálně dvakrát větší, než je objem titanyl sulfátu. Byla tedy připravena suspenze 10 g kaolinu FP-80 a 24 ml destilované vody. Následovalo promíchávání této suspenze 5 minut za laboratorní teploty. Dále pak ohřev reakční směsi na teplotu 100°C. K připravené suspenzi bylo za varu přidáno 12 ml titanyl sulfátu. Takto byl získán ředící poměr titanyl sulfát/voda 1:2, tj. optimální podmínky hydrolýzy. Vzhledem k tomu, že reakční směs již obsahuje vodu i titanyl sulfát, nelze u tohoto kompozitu uvažovat prodlevu před hydrolýzou, tato prodleva je vřazena při přípravě kompozitů s vyšším obsahem TiO₂, kdy voda pro hydrolýzu je přidávána k suspenzi až po 15. minutovém kontaktu kaolinu s titanyl sulfátem při teplotě 100°C. Poté následovala 30 minut hydrolýza u vzorků s 10 procenty oxidu titaničitého.

Po ochlazení byla suspenze doplněna destilovanou vodou na původní hmotnost, a teprve poté byla provedena filtrace. Přičemž filtrát byl hodnocen konduktometricky v průběhu promývání kompozitu do dosažení vodivosti 5 mS/cm. Při dosažení požadované vodivosti byl kompozit vysušen při teplotě 105°C. Vysušený vzorek byl dále kalcinován při 600°C po dobu 1 hodiny.

V rámci této kapitoly byla rovněž provedena reprodukovatelnost přípravy kompozitu KATI11 s ohledem na výtěžnost oxidu titaničitého během reakce. Obsah výchozích komponentů byl zvýšen nejprve 10krát (100 g FP-80, 240 ml vody a 120 ml titanyl sulfátu) a poté 50krát (500 g FP-80, 1200 ml vody a 600 ml titanyl sulfátu). Obsah TiO₂ v takto připravených kompozitech byl stanoven titračně a rovněž pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie.

Takto byly získány vzorky s označením uvedeným v tabulce 10. Kompozity jsou označeny vždy KATI11/30(Y), kde 30...je délka varu při hydrolýze (min.) a Y...výchozí navážka kaolinu FP-80 (g).

Tabulka 10. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého stanovený titračně/XRFS (hm. %) a ztráta žiháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI11/30(Y), kde 30...je délka varu při hydrolýze (min.) a Y...výchozí navážka kaolinu FP-80 (g).

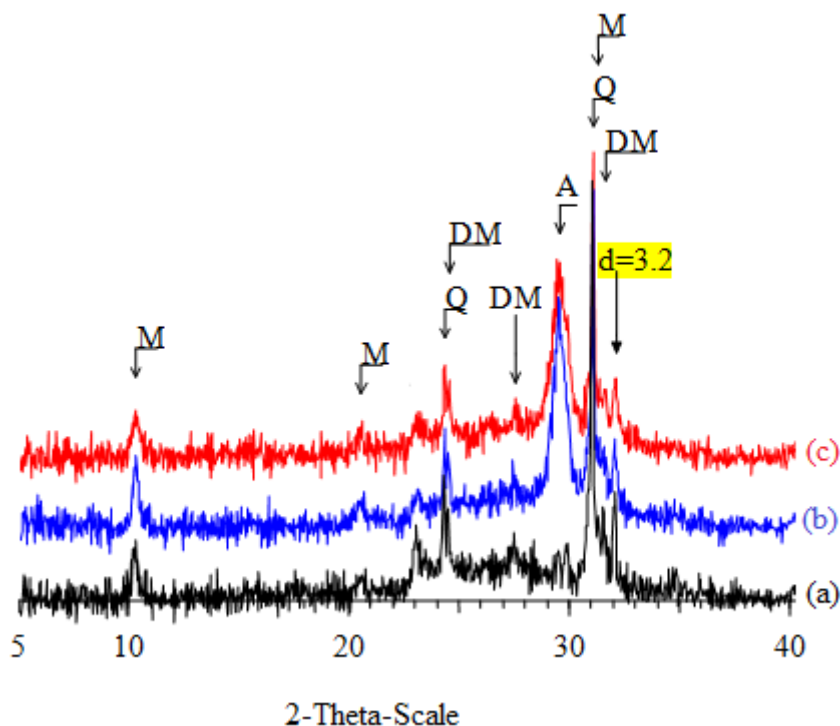
| Označení fotokatalyzátoru | Vodivost (mS/cm) | Výsledný obsah TiO ₂ (hm. %) | Ztráta žiháním při 600°C (%) | Ztráta žiháním při 1000°C (%) |
|---------------------------|------------------|-----------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| KATI11/30(10) | 2,3 | 9,5/9,4 | 11,6 | 12,9 |
| KATI11/30(100) | 3,2 | 9,4/9,2 | 11,4 | 13,1 |
| KATI11/30(500) | 4,2 | 9,4/9,3 | 12,4 | 15,1 |

Experimentálně bylo zjištěno, že pro přípravu kompozitu KATI11 musí být množství vody před vlastní syntézou (z důvodu zajištění míchatelnosti suspenze) minimálně dvakrát větší, než objem titanyl sulfátu. Vzhledem k tomu, že reakční směs již obsahuje vodu i titanyl sulfát, nelze u tohoto kompozitu uvažovat prodlevu před vlastní hydrolýzou. Ostatní parametry optimálního postupu hydrolýzy jsou totožné s podmínkami pro laboratorní přípravu kompozitu s vyšším obsahem TiO₂, tj. ředící poměr titanyl sulfát/voda 1:2 pro 30 minut hydrolýzy za varu.

IV. 3. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia

Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

Práškové difrakční záznamy připravených kompozitů byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance. Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2004. Práškové rentgenové difrakční záznamy jsou uvedeny na obrázku 25.



Obrázek 25. XRPD spektra vzorků kalcinovaných 1 hodinu při teplotě 600°C, (a) kaolin FP-80 (černý záznam), (b) KATI11/30(10) (modrý záznam), (c) KATI11/30(500) (červený záznam).

XRPD difrakční analýza prokázala přítomnost kaolinitu (K, PDF číslo 75-1593), anatasu (A, PDF číslo 86-1157), křemene (Q, PDF číslo 85-0798) a muskovitu (M, PDF číslo 7-0042) v připravených kompozitech. Z uvedených difrakčních záznamů je zřejmé, že kalcinací kompozitu jednu hodinu při teplotě 600°C došlo k vymizení píku kaolinitu v důsledku fázové přeměny kaolinit → metakaolinit. Z výsledků RTG difrakční analýzy rovněž plyne, že po jednohodinové kalcinaci při teplotě 600°C se na difraktogramu objevila difrakční linie, které odpovídá hodnota mezivzdálenosti 3,2 nm (na obrázku 25).

Abychom vyloučili přítomnost rutilu, jehož difrakční linie odpovídá právě hodnotě mezirovinné vzdálenosti 3,2 nm, byla provedena také jednohodinová kalcinace samotného kaolinu FP-80 při teplotě 600°C. Difrakční fáze, která odpovídá hodnotě mezirovinné vzdálenosti 3,2 nm je přítomná i v případě výchozího kaolinu FP-80 po kalcinaci a přísluší pravděpodobně dehydroxylovanému muskovitu (DM). Tudíž přítomnost rutilu můžeme vyloučit. Tvrzení je v souladu s výsledky rentgenové práškové difrakční analýzy všech pořízených difrakčních záznamů u kompozitů s vyšším obsahem oxidu titaničitého.

Stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů

Postup metody pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů je uveden v kapitole III. 1. 8. Metoda pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů. U připravených kompozitů byla provedena jednohodinová kalcinace při teplotě 600°C a dále pak testována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Oranž II po 1 hodinovém osvětlení UV lampou emitující záření o vlnové délce 365 nm a intenzitě osvětlení 2 mW/cm². Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 11.

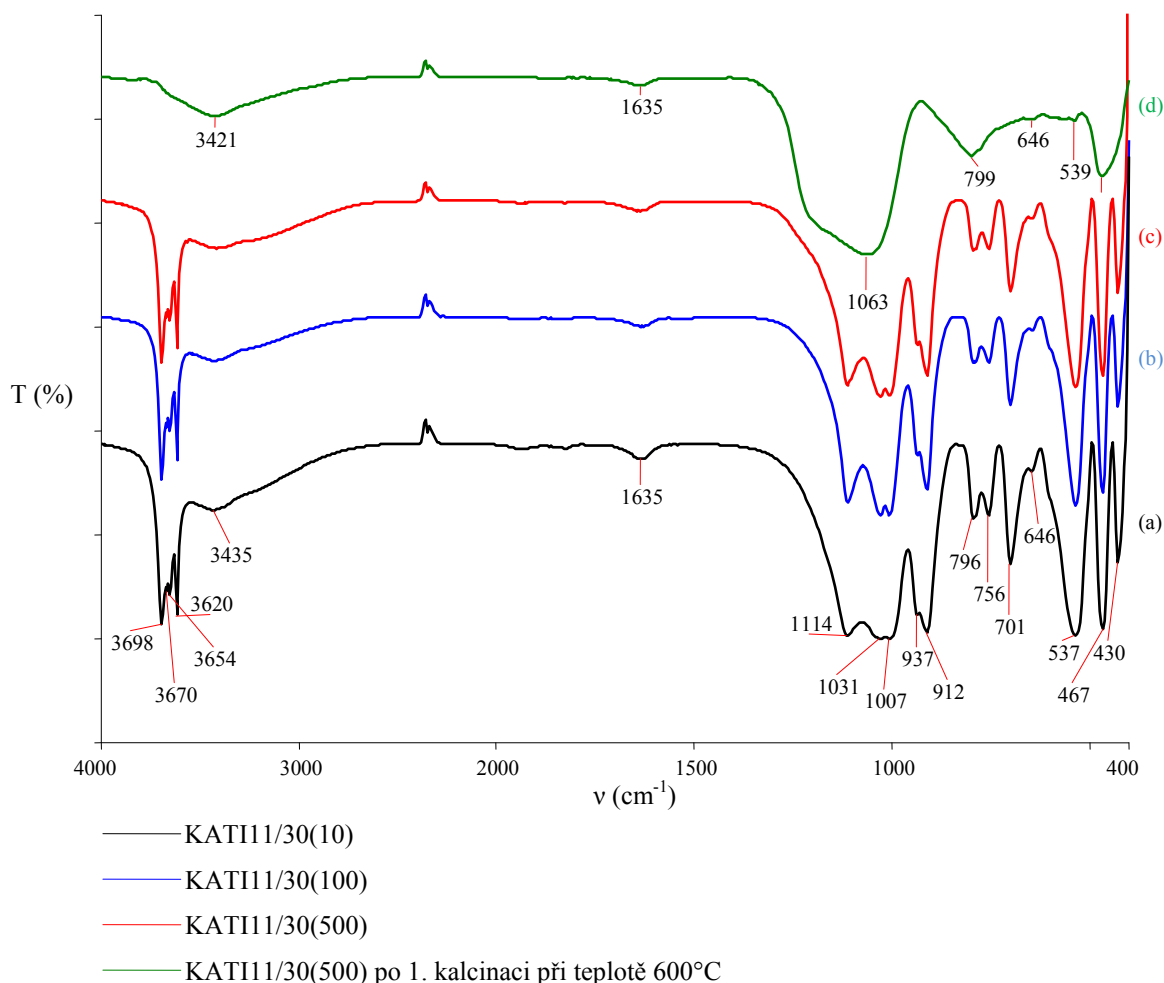
Tabulka 11. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů kalcinovaných jednu hodinu při teplotě 600°C. Kompozity jsou označeny vždy KATI11/30(Y), kde 30...je délka varu při hydrolyze (min.) a Y...výchozí navážka kaolinu FP-80 (g).

| Označení fotokatalyzátoru | FA (%) |
|---------------------------|--------|
| KATI11/30(10) | 41 |
| KATI11/30(100) | 39 |
| KATI11/30(500) | 37 |

Z uvedených výsledků je zřejmé, že obsah výchozích komponentů (hmotnost kaolinu FP-80, objem vody a titanyl sulfátu) nemění výslednou fotokatalytickou aktivitu připravených kompozitů. Současně lze konstatovat, že kompozity KATI11 vykazují nižší fotodegradační aktivitu nežli kompozity s vyšším obsahem TiO₂ (KATI15 a KATI16), což je v souladu s výsledným obsahem oxidu titaničitého v takto připravených vzorcích.

Infračervená spektroskopie (FTIR)

Infračervená spektroskopie byla použita pro detekci přítomnosti vazeb *S-O* ve vzorcích modifikovaných odlišnými způsoby přípravy (obsah výchozích komponentů, hmotnost kaolinu FP-80, objem vody a titanyl sulfátu). Spektra ve střední infračervené oblasti (4000-400 cm^{-1}) byla měřena na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací FTIR 2000 Perkin Elmer tabletovou metodou v KBr s rozlišením 4 cm^{-1} a 32 skeny. Na obrázku 26 jsou srovnána infračervená spektra kompozitů KATI11/30(10), KATI11/30(100) a KATI11/30(500).



Obrázek 26. Střední IR spektra kompozitů (a) KATI11/30(10) (černý záznam), (b) KATI11/30(100) (modrý záznam), (c) KATI11/30(500) (červený záznam) a (d) KATI11/30(500) po jednohodinové kalcinaci při teplotě 600 °C (zelený záznam).

Z infračervených spekter nebylo možné jednoznačně potvrdit, ale ani vyvrátit přítomnost vazeb *S-O* z důvodu možného překryvu vibračních pásů vazeb *S-O* v síranových, hydrogensíranových a siřičitanových aniontech (v intervalu 1180-840 cm^{-1}) a vazeb *Si-O* v křemičitanech (1100-900 cm^{-1}), které jsou přítomny ve struktuře kaolinitu.

Kalcinací vzorku KATI11/30(500) při 600°C po dobu jedné hodiny došlo ke strukturním změnám jílu, což se projevilo vymizením hydroxylových skupin kaolinitu (charakteristické vibrační pásy v oblasti 3620 až 3696 cm⁻¹, 912 a 937 cm⁻¹) [46].

Pro ověření obsahu síry v kompozitech po třetím promytí bylo provedeno stanovení síry spalovací metodou (tabulka 12). Analýza byla provedena na přístroji LECO CS244 vybaveném indukční pecí HT100.

Tabulka 12. Obsahy síry v připravených kompozitech po třetím promytí.

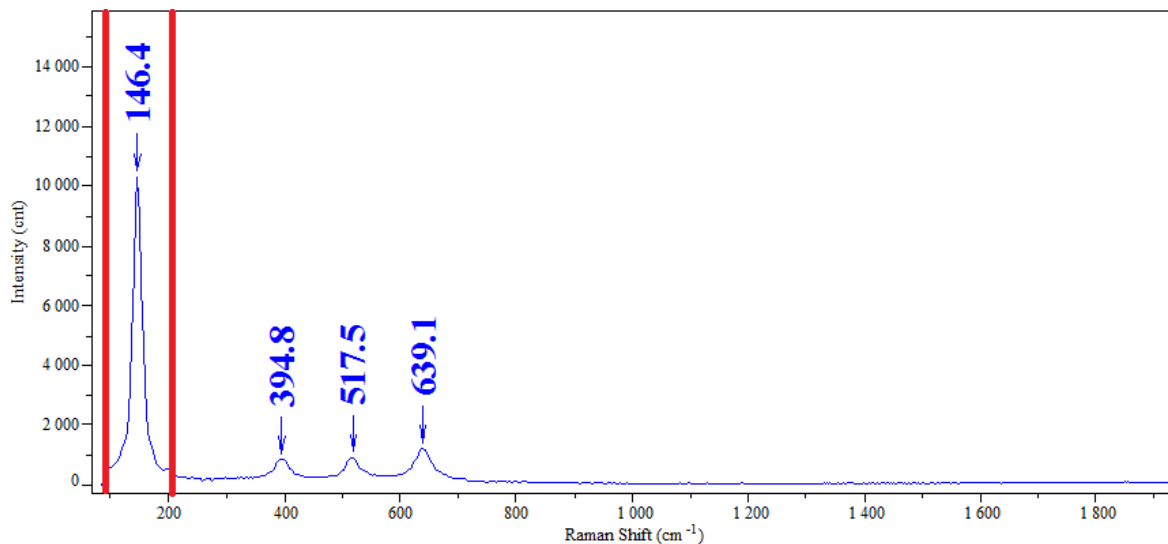
| Označení vzorku | Obsah síry (hm %) |
|-----------------------|-------------------|
| KATI11/30(10) | 0,5 |
| KATI11/30(100) | 1,1 |
| KATI11/30(500) | 3,6 |

Výsledky stanovení obsahu síry jasně ukazují, že se zvyšujícím obsahem výchozích reaktantů roste množství síry v připravených kompozitech po třetím promytí.

Ramanova spektroskopie (RS)

Ramanova spektroskopie je metoda umožňující kvalitativní fázovou analýzu vzorků, stejně tak, jako umožňuje monitorování vlivu prostředí (teplota a tlak) na vzorcích. Ramanovo spektrum vzniká po interakci laserového svazku se vzorkem, jehož výsledkem je chemický „fingerprint“ daného vzorku. Jedná se o nedestruktivní a extrémně citlivou techniku umožňující analýzu bez jakékoliv dodatečné úpravy vzorku.

Kompozit KATI11/30(500) byl měřen na konfokálním Ramanově mikroskopu XploRA™ (HORIBA Jobin Yvon). Součástí přístroje je optický mikroskop Olympus BX41/51 se třemi objektivy o zvětšení 10x, 100x a 50x (vhodný pro práškové vzorky). Součástí systému XploRA jsou dva lasery o vlnové délce 532 nm (20 - 25 mW) a o vlnové délce 785 nm (90 - 100 mW). Detekce Ramanova záření probíhá na 1024 pixelovém 1“ CCD čipu, který je vysoce citlivý a vzduchem chlazený. Na obrázku 27 je uvedeno Ramanovo spektrum nekalcinovaného kompozitu KATI11/30(500).



Obrázek 27. Ramanovo spektrum kompozitu KATI11/30(500).

Analýza práškového vzorku byla provedena s použitím laseru o vlnové délce 532 nm. Ramanova spektroskopie prokázala přítomnost anatasu v připraveném kompozitu. Charakteristické píky anatasu jsou na pozicích 146, 394, 517 a 639 cm^{-1} [51]. Ramanova spektroskopie poskytla doplňující informace o fázovém složení kompozitu a identifikovala přítomnost anatasu v nekalcinovaném kompozitu, který obsahuje pouze 10 hmotnostních procent oxidu titaničitého.

IV. 3. 4. Posouzení vlivu odparu ředící vody na výtěžnost oxidu titaničitého během hydrolýzy

Dílčím cílem v oblasti optimalizace přípravy kompozitu KATI11 bylo posouzení vlivu odparu ředící vody během hydrolýzy směsi kaolinu s titanyl sulfátem na výtěžnost oxidu titaničitého během reakce.

Syntéza probíhala dle výše uvedeného postupu (IV. 3. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI11, na straně 61). Byly připraveny dvě paralelní suspenze, přičemž jeden experiment probíhal bez zakrytí reakční směsi (*bz*) a druhý paralelní experiment probíhal pod zpětným chladičem (*zch*). Takto byly získány vzorky s označením uvedeným v tabulce 13 (strana 68). Kompozity jsou označeny KATI11zch (vzorek připravený pod zpětným chladičem) a KATI11bz (pro vzorek, jehož příprava probíhala bez zakrytí).

Tabulka 13. Výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %). Kompozity jsou označeny KATI11zch (vzorek připravený pod zpětným chladičem) a KATI11bz (pro vzorek, jehož příprava probíhala bez zakrytí).

| Označení fotokatalyzátoru | Výsledný obsah TiO ₂ (hm. %) |
|---------------------------|-----------------------------------------|
| KATI11zch | 9,4 |
| KATI11bz | 9,0 |

Na základě výše uvedených výsledků lze konstatovat, že laboratorním postupem přípravy těchto kompozitů dochází jen k nepatrnému rozdílu ve výsledném obsahu oxidu titaničitého vlivem odparu ředící vody během hydrolyzy směsi kaolinu s titanyl sulfátem. V poloprovozním postupu přípravy, kdy objemy reagujících látek jsou výrazně větší, může být rozdíl ve výtěžnosti mírně odlišný od laboratorních podmínek, a bude silně závislý na konkrétním uspořádání reaktoru.

IV. 3. 5. Shrnutí optimalizace postupu přípravy KATI11

Byla dokončena optimalizace laboratorního postupu přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂ s výsledným obsahem oxidu titaničitého 10 hmotnostních procent (KATI11). Experimentálně bylo zjištěno, že pro přípravu kompozitu KATI11 musí být množství vody před vlastní syntézou (z důvodu zajištění míchatelnosti suspenze) minimálně dvakrát větší, než objem titanyl sulfátu. Vzhledem k tomu, že reakční směs již obsahuje vodu i titanyl sulfát, nelze u tohoto kompozitu uvažovat prodlevu před vlastní hydrolyzou. Ostatní parametry optimálního postupu hydrolyzy jsou totožné s podmínkami pro laboratorní přípravu kompozitu s vyšším obsahem TiO₂, tj. ředící poměr titanyl sulfát/voda 1:2 pro 30 minut hydrolyzy za varu.

Výsledky prokázaly stejný trend všech parametrů (jako jsou výsledná fotokatalytická aktivita, průběh infračervených spekter a práškových difrakčních záznamů) v závislosti na odlišném postupu přípravy, stejně jako v případě předchozích optimalizací. Ramanova spektroskopie poskytla doplňující informace o fázovém složení kompozitu KATI11/30(500) a identifikovala přítomnost anatasu v nekalcinovaném kompozitu, který obsahuje pouze 10 hmotnostních procent oxidu titaničitého.

Kompozit KATI11 vykazuje nižší fotodegradační aktivitu nežli kompozity s vyšším obsahem TiO₂ (KATI15 a KATI16), což je v souladu s výsledným obsahem oxidu titaničitého v takto připravených nanokompozitech.

Dále bylo zjištěno, že laboratorním postupem přípravy těchto kompozitů dochází jen k nepatrnému rozdílu ve výsledném obsahu oxidu titaničitého vlivem odparu ředící vody během hydrolyzy směsi kaolinu s titanyl sulfátem.

[46] J. Kristof, J. Mink, E. Horváth, M. Gábor: *Vibrational Spectroscopy* **5** (1993) 61-67.

[51] L. Burgio, R. J. H Clark: *Spectrochimica Acta Part A* **57** (2001) 1491-1521.

Poznámky:

FP-80 (kaolin, Dorfner)

V. Praktická část- dopování kompozitu kaolinit/TiO₂

V. 1. Dopace kompozitu KATI12 mědi

V. 1. 1. Úvod

Rozšíření světelné citlivosti fotokatalyzátorů na bázi oxidu titaničitého do viditelné oblasti je jednou ze zásadních podmínek jejich širšího uplatnění v praxi. Současné dopování oxidu titaničitého je jednou z možností, jak poměrně levně připravit aktivní fotokatalyzátor tohoto typu. Posunem aktivace do oblasti viditelného spektra by odpadlo využití speciálních UV lamp. Šanci by tak dostaly nejen klasické zdroje záření v místnostech, ale také běžné denní světlo. Díky tomu by pak stoupla účinnost nejrůznějších aplikací (např. solárních článků [49], samočisticích a nemlživých skel). Dopování oxidu titaničitého různými kovovými (měď, stříbro, železo apod.) a nekovovými (dusík, uhlík apod.) prvky významně ovlivňuje výslednou fotokatalytickou aktivitu u takto připravených vzorků, ve srovnání s nedopovaným TiO₂ [15, 16]. Tato část disertační práce byla tedy zaměřena na dopování kompozitu kaolinit/TiO₂ mědi s cílem určit, jak se dopace projeví u nanočástic TiO₂ ukotvených na kaolinitové matrici, kde lze očekávat přerozdělení nábojových hustot. Byl testován vliv dopování kompozitu mědi na jeho fotodegradační aktivitu a vliv na její posun do viditelné oblasti.

Pro posouzení kvality syntetizovaných fotokatalyzátorů a jejich vzájemné porovnávání byly nezbytné standardní metody testování fotoaktivity těchto práškových materiálů. Za tímto účelem byla u připravených kompozitů zjišťována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barviva Acid Oranž 7 (Oranž II). Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky. Připravené kompozity byly následně charakterizovány použitím kombinací metod rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS), infračervené spektroskopie (FTIR) a difúzně reflektanční spektroskopie (DRS).

V. 1. 2. Obecný postup přípravy kompozitu KATI12 dopovaného mědi

Cílem této části práce bylo provedení dopace kompozitu kaolinit/TiO₂ s výsledným obsahem oxidu titaničitého 20 hmotnostních procent. Hlavním kritériem dopování bylo prozkoumat vliv dopace směsi kaolinu s titanylem sulfátem mědi na jeho fotodegradační aktivitu a vliv na její posun do viditelné oblasti. Jako nosič byl vybrán směsný kaolin SAK47, který byl sušen 1 hodinu při 100°C (bez další úpravy kaolinitové matrice).

V postupu přípravy dopování kompozitu KATI12 mědi byly připraveny dvě paralelní suspenze kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem (TiOSO_4).

V prvním případě byla dopace kompozitu provedena pomocí vodného roztoku síranu měďnatého, který sloužil přímo pro hydrolýzu výchozí suspenze kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem. Ve druhém paralelním postupu byla dopace provedena pomocí práškové mědi, která byla přidána k suspenzi kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem, a teprve poté byla provedena hydrolýza takto připravené suspenze destilovanou vodou. V obou případech byl poměr výchozích reaktantů zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu titaničitého v takto připravených kompozitech představoval 20 hmotnostních procent, s ohledem na aktuální koncentraci roztoku titanyl sulfátu. Pro průběh uvedených postupů syntéz, byla na základě výsledků předchozích optimalizací použita optimální délka varu při hydrolýze 90 minut z hlediska maximalizace výsledného obsahu TiO_2 . Optimální množství vody ze stejného hlediska bylo 150 ml. Po ochlazení byla suspenze doplněna destilovanou vodou na původní hmotnost, a teprve poté byla provedena filtrace. Přičemž filtrát byl hodnocen konduktometricky v průběhu promývání kompozitu do dosažení vodivosti cca 3 mS/cm. Při dosažení požadované vodivosti byly kompozity vysušeny při teplotě 105°C. Vysušené vzorky byly dále kalcinovány při 600°C po dobu 1 hodiny.

Pro posouzení vlivu dopace kompozitu mědi na jeho fotodegradační aktivitu a vliv na její posun do viditelné oblasti, byly výsledky dopovaného fotokatalyzátoru konfrontovány s výsledky nedopovaného kompozitu KATI12, připraveného optimálním postupem přípravy bez výše uvedené dopace (nedopovaný kompozit). Takto byly získány vzorky s označením uvedeným v tabulce 14 (strana 72). Kompozity jsou označeny vždy KATI12/Cu, kde dopace kompozitu mědi byla provedena přímo hydrolýzou vodného roztoku síranu měďnatého, a KATI12/Cu_{pr}, kde dopace byla provedena pomocí práškové mědi a teprve poté následovala hydrolýza.

Tabulka 14. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), chemické složení XRFS (hm. %) a ztráta žíháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI12/Cu, kde dopace kompozitu mědi byla provedena hydrolyzou vodného roztoku síranu měďnatého, KATI12/Cu_{pr}, kde byla dopace provedena pomocí práškové mědi a KATI12, který představuje nedopovaný kompozit.

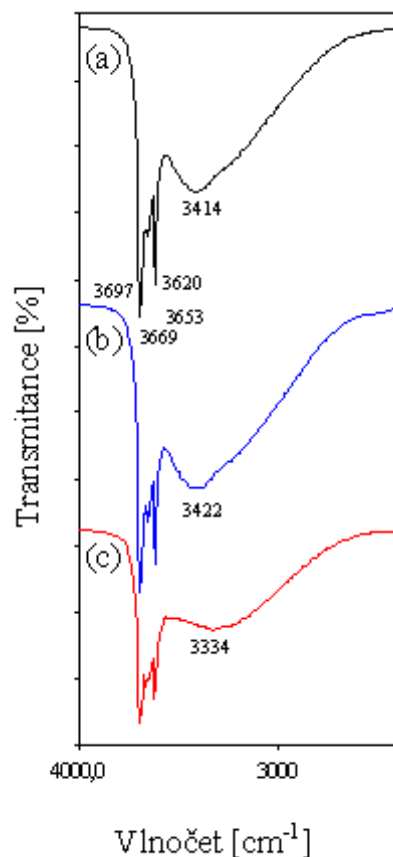
| Označení fotokatalyzátoru | Vodivost (mS/cm) | Výsledný obsah TiO ₂ (hm. %) | Výsledný obsah mědi (hm. %) | Ztráta žíháním při 1000°C (%) |
|---------------------------|------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| KATI12/Cu | 2,0 | 19,3 | 0,1 | 13,6 |
| KATI12/Cu _{pr} | 3,0 | 18,6 | 0,7 | 12,9 |
| KATI12 | 3,0 | 19,5 | 0,0 | 13,8 |

Chemická analýza prokázala přítomnost mědi v připravených kompozitech (hm. %) KATI12/Cu (0,1 %) a KATI12/Cu_{pr} (0,7 %), na rozdíl od kompozitu nedopovaného KATI12 (0,0 %), což lze konstatovat na základě výsledků uvedených v tabulce 14. Podářilo se tedy obohatit fotokatalyzátor KATI12 mědi s použitím obou postupů přípravy. Současně můžeme říci, že dopace provedena pomocí práškové mědi, která byla přidána k suspenzi kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem, a teprve poté byla provedena hydrolyza takto připravené suspenze destilovanou vodou, vede k vyššímu obsahu mědi v takto připraveném kompozitu.

V. 1. 3. Charakterizace připravených kompozitů pomocí fyzikálně-chemických metod studia

Infračervená spektrofotometrie (FTIR)

Spektra ve střední infračervené oblasti (4000-2000 cm⁻¹) byla měřena na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací FTIR 2000 Perkin Elmer tabletovou metodou v KBr s rozlišením 4 cm⁻¹ a 32 skeny. Na obrázku 28 jsou srovnána infračervená spektra nedopovaného kompozitu (a) KATI12 (černý záznam) a kompozitů dopovaných (b) KATI12/Cu (modrý záznam), (c) KATI12/Cu_{pr} (červený záznam).

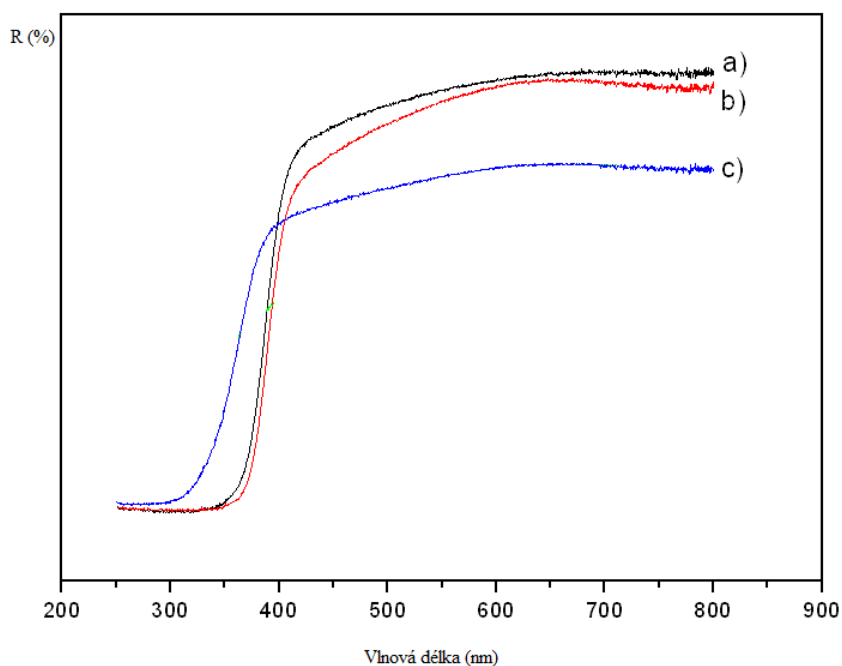


Obrázek 28. Střední IR spektra dopovaných kompozitů (b) KATI12/Cu (modrý záznam), (c) KATI12/Cu_{pr} (červený záznam) a nedopovaného kompozitu (a) KATI12 (černý záznam).

Vibrační spektra studovaných vzorků vykazují rozdíly zejména v oblasti valenčních vibrací hydroxylových skupin kaolinitu a sorbované vody (oblast 3700-3200 cm⁻¹). Vzorek KATI12/Cu_{pr} se od ostatních vzorků liší intenzitou a pozicí píku adsorbované vody při 3334 cm⁻¹, který je u vzorků KATI12/Cu a KATI12 kolem 3420 cm⁻¹. Tyto rozdíly ukazují na možné změny ve struktuře kaolinitu vlivem odlišného postupu přípravy kompozitu. Pro vzorek dopovaný mědí s nižší koncentrací dopantu se IR spektrum od nedopovaného kompozitu neliší, avšak pro vzorek s vyšší koncentrací mědi je patrný posuv pásu vody adsorbované na povrchu, což je způsobeno interakcí adsorbované vody s atomy mědi ukotvenými na povrchu kaolinitové matrice.

Difúzně reflektanční spektrofotometrie (DRS)

Měření difúzně reflektančních spekter (DRS) bylo provedeno pomocí UV-VIS spektrometru Cintra 303 vybaveného reflektanční koulí, která umožňuje koncentrovat difúzně odražené světlo do detektoru. Na obrázku 29 jsou porovnána difúzně reflektanční spektra dopovaných kompozitů (a) KATI12/Cu (černý záznam), (b) KATI12/Cu_{pr} (červený záznam) a nedopovaného kompozitu (c) KATI12 (modrý záznam).



Obrázek 29. DRS spektra dopovaných kompozitů (a) KATI12/Cu (černý záznam), (b) KATI12/Cu_{pr} (červený záznam) a nedopovaného kompozitu (c) KATI12 (modrý záznam).

Z difúzně reflektančních spekter v případě dopovaných fotokatalyzátorů je patrný posun energie zakázaného pásu k vyšším vlnovým délkám (tzv. „Red Shift E_g“, téměř 40 nm), tedy směrem do viditelné oblasti, což je způsobeno přítomností mědi v takto připravených vzorcích. I přes velký rozdíl v obsahu mědi ($\Delta = 0,62$ hm %), jsou DRS spektra téměř totožná pro oba dopované vzorky, což je způsobeno faktem, že pouze menší část mědi ukotvené na kompozitu skutečně dopuje TiO₂ nanočástice, zatímco větší část mědi je rozprostřena na povrchu kaolinitové matrice, kde nepůsobí jako funkční dopant. Tuto skutečnost potvrzují také výsledky měření fotokatalytické aktivity, které jsou pro oba dopované vzorky srovnatelné v rámci chyby měření.

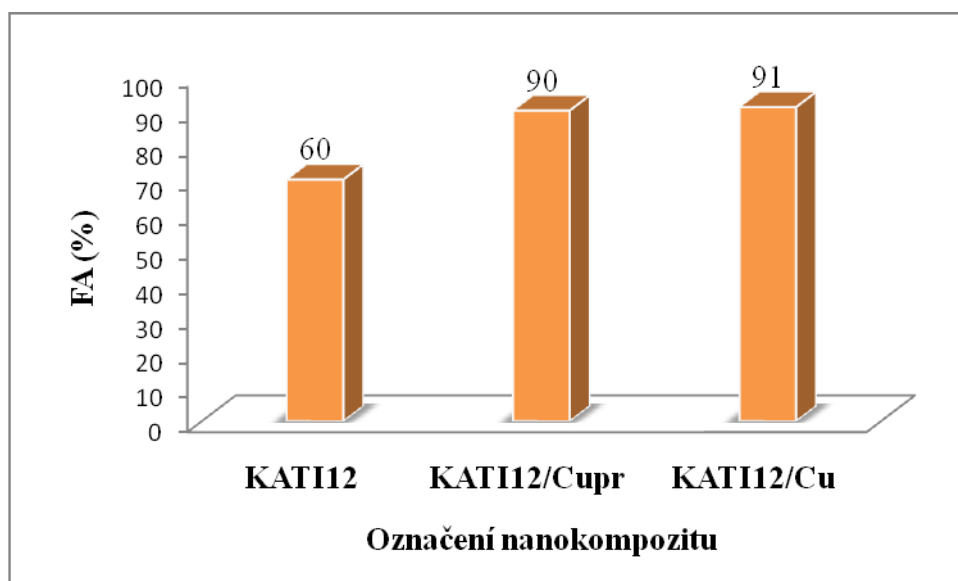
Stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů

Pro posouzení kvality syntetizovaných fotokatalyzátorů a jejich vzájemné porovnávání byly provedeny analogické metody testování výsledné fotokatalytické aktivity těchto práškových materiálů, jako ve všech předcházejících stanoveních. Postup metody je uveden v kapitole III. 1. 8. Metoda pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů. Pro měření fotoaktivity bylo tedy opět použito modelové organické barvivo Acid Oranž 7 (A07, Oranž II). Fotodegradační aktivitu syntetizovaných materiálů charakterizuje úbytek Acid Oranže 7 po UV osvětlení, vztažený k počáteční koncentraci barviva po jednoduhodinové expozici vzorku v temnu (tedy bez UV osvětlení).

U všech syntetizovaných fotokatalyzátorů byla provedena jednoduhodinová kalcinace při teplotě 600°C a dále pak testována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barvivu Oranž II po 1. hodinovém osvětlení UV lampou emitující záření o vlnové délce 365 nm a intenzitě osvětlení 2 mW/cm². Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 15.

Tabulka 15. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů kalcinovaných 1 hodinu při teplotě 600°C. Kompozity jsou označeny KATI12/Cu, kde dopace kompozitu mědi byla provedena hydrolýzou vodného roztoku síranu měďnatého, KATI12/Cu_{pr}, kde byla dopace provedena pomocí práškové mědi a KATI12, který představuje nedopovaný kompozit.

| Označení fotokatalyzátoru | FA (%) |
|---------------------------|--------|
| KATI12/Cu | 91 |
| KATI12/Cu _{pr} | 90 |
| KATI12 | 60 |



Obrázek 30. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů.

Z měření výsledné fotodegradační aktivity je zřejmé, že kompozity dopované mědí KATI12/Cu a KATI12/Cu_{pr} vykazují vyšší fotodegradační aktivitu nežli kompozit nedopovaný KATI12 (obrázek 30). Zatímco fotokatalytická aktivita nedopovaného kompozitu KATI12 byla 60 %, po dopování mědí byla výsledná fotokatalytická aktivita kompozitu KATI12/Cu 91 % a KATI12/Cu_{pr} 90 %. Z výše uvedených experimentálních dat vyplývá, že dopace oxidu titaničitého mědí vede k výraznému zvýšení fotodegradační aktivity u takto připravených fotokatalyzátorů, ve srovnání s kompozitem nedopovaným.

V. 1. 4. Shrnutí dopace kompozitu KATI12 mědí

Dopace mědí byla provedena u kompozitu KATI12 (20 hmotnostních procent oxidu titaničitého). Chemická analýza prokázala přítomnost mědi v připravených kompozitech (hm. %) KATI12/Cu (0,08 %) a KATI12/Cu_{pr} (0,70 %), na rozdíl od kompozitu nedopovaného KATI12 (0,00 %). Podařilo se tedy obohatit fotokatalyzátor KATI12 mědí s použitím obou postupů přípravy. Současně můžeme říci, že dopace provedena pomocí práškové mědi, která byla přidána k suspenzi kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem, a teprve poté byla provedena hydrolýza takto připravené suspenze destilovanou vodou, vede k vyššímu obsahu mědi v takto připraveném kompozitu.

Z výše uvedených experimentálních dat vyplývá, že dopace kompozitu kaolinit/TiO₂ mědí vede k výraznému zvýšení fotodegradační aktivity u takto připravených fotokatalyzátorů. Z difúzně reflektančních spekter bylo dále prokázáno, že dopace posunuje fotoaktivitu z UV do viditelné oblasti spektra. Rozšíření světelné citlivosti fotokatalyzátorů na bázi oxidu titaničitého do viditelné oblasti je jednou ze zásadních podmínek jejich širšího uplatnění v praxi.

[15] H. S. Park, D. H. Kim, S. J. Kim, K. S. Lee: *Journal of Alloys and Compounds* **415** (2006) 51-55.

[16] X. Chen, S. S. Mao: *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891-2959.

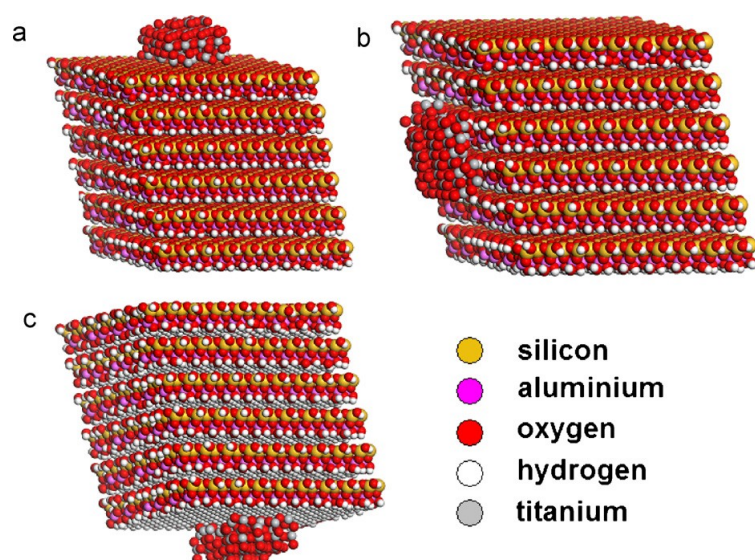
[49] Yanwei Zhang, Jing Zhang, Peiqing Wang, Guangtao Yang, Qiang Sun, Jun Zheng, Yuejin Zhu: *Materials Chemistry and Physics* **123** (2010) 595-600.

VI. Studium struktury a adhezních sil nanokompozitu KATI

Molekulární modelování s využitím empirických silových polí v modelovacím prostředí „*Materials Studio*“ bylo použito jako doplňková metoda studia struktury a vlastností těchto nanokompozitů kaolinit/TiO₂. Tato metoda umožňuje dopředu určit schopnost ukotvení nanočástic oxidu titaničitého na kaolinitové matici z velikosti adhezních sil v takto připravených kompozitech. Molekulární modelování umožňuje zodpovědět otázku, jakou rovinou budou nanočástice TiO₂ přednostně přiléhat k danému povrchu (určit přednostní krystalografickou orientaci).

Tabulka 16. Hodnoty adhezní energie vypočtené pro nanočástice TiO₂ na kaolinitové matici.

| Typ povrchu kaolinitu | Adhezní energie nanočástice TiO ₂ na kaolinitové matici [kcal/Å ²] | | | | |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | <i>TiO₂(001)</i> | <i>TiO₂(100)</i> | <i>TiO₂(103)</i> | <i>TiO₂(110)</i> | <i>TiO₂(112)</i> |
| Tetraedrický (Si-O) | 18.73 | 19.63 | 19.56 | 12.11 | 15.42 |
| Hrana | 33.47 | 32.84 | 27.20 | 31.79 | 19.73 |
| Oktaedrický (OH) | 25.42 | 26.65 | 21.11 | 22.47 | 22.19 |



Obrázek 31. Optimalizované modely nanočástic TiO₂ v rovině (001) (231 atomů) ukotvené na (a) tetraedrickém povrchu silikátové vrstvy, (b) hraně a (c) oktaedrickém povrchu kaolinitové matrice.

Na základě výsledků uvedených v tabulce 16 lze konstatovat, že nanočástice oxidu titaničitého rostou přednostně na hranách kaolinitové matrice (obrázek 31 (b)), o čemž svědčí vysoké adhezní energie vztažené na 1 Å² [47, 48]. Závěry z molekulárního modelování rovněž potvrzují výsledky ze skenovací elektronové mikroskopie. Nejúčinnější fotokatalytické reakce oxidu titaničitého můžeme pozorovat v případě, kdy TiO₂ je v přímém kontaktu se znečišťujícími látkami. Tento požadavek je splněn v případě nanočástic oxidu titaničitého na povrchu kaolinitové matrice.

[47] J. Tokarský: *Design of nanocomposite materials using molecular modeling*, Disertační práce v oboru „Chemická metalurgie“, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství (2010).

[48] K. Mamulová Kutláková, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěšková, A. Kovářová, B. Smetana, J. Kukutschová, P. Čapková, V. Matějka: *Journal of Hazardous Materials* **188** (2011) 212-220.

VII. Diskuze a závěry

V první části disertační práce byla dokončena optimalizace laboratorního postupu přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂ (KATI). Laboratorní přípravu nanokompozitu bylo třeba optimalizovat z hlediska minimalizace časové i materiálové náročnosti. To znamená, v první řadě věnovat pozornost obsahu oxidu titaničitého, a jeho efektu na výslednou fotokatalytickou aktivitu. Proto byly připraveny tři série vzorků s odlišným obsahem 50 (KATI15), 60 (KATI16) a 10 (KATI11) hmotnostních procent TiO₂. Dalším kritériem optimalizace bylo prozkoumat vliv klíčových parametrů hydrolyzy směsi kaolinu s titanyl sulfátem na výtěžnost oxidu titaničitého během reakce. Klíčové parametry, jejichž vliv na průběh hydrolyzy byly studovány, byla délka varu při hydrolyze, stupeň a způsob ředění během reakčního procesu. Výsledný obsah oxidu titaničitého v připravených kompozitech byl stanoven titračně a rovněž pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie. Kompozity modifikované různými navrženými způsoby hydrolyzy byly následně charakterizovány použitím kombinací metod infračervené spektroskopie, Ramanovy spektroskopie, difúzně reflektanční spektroskopie, skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakční analýzy a molekulárního modelování. Pro posouzení kvality syntetizovaných fotokatalyzátorů a jejich vzájemné porovnávání bylo u všech připravených práškových materiálů provedeno testování výsledné fotokatalytické aktivity.

V rámci optimalizačních testů bylo připraveno celkem 40 paralelních suspenzí kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem. Poměr výchozích reaktantů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu titaničitého v takto připravených kompozitech představoval 50 (KATI15), 60 (KATI16) a 10 (KATI11) hmotnostních procent. Na základě předložených výsledků lze konstatovat, že dobu hydrolyzy nemá smysl prodlužovat nad 120 minut a množství vody nemá smysl zvyšovat nad 300 ml, neboť obsah oxidu titaničitého, ukotveného na kaolinitové matici se výrazně nezvyšuje s delší dobou hydrolyzy a s dalším zvyšováním obsahu vody. Délka hydrolyzy a množství vody při hydrolyze je významným parametrem z ekonomického hlediska. Uvedené výsledky byly prvním krokem optimalizace, ze kterých vyplynulo, že se dále budou zpřesňovat parametry hydrolytické reakce, jako je délka hydrolyzy mezi 30 a 120 minutami s obsahem vody 150 a 300 ml, a dále pak homogenizace výchozích složek z hlediska časové minimalizace.

Na základě hodnot výsledného obsahu oxidu titaničitého v připravených kompozitech, bylo dále zjištěno, že pokud se výchozí suspenze kaolinu a titanyl sulfátu přivede ihned k varu a následně se promíchává pouze 15 minut, získáme srovnatelný výsledný obsah TiO_2 v kompozitu, stejně jako v případě, kdy se reakční směs nejprve promíchávala po dobu 60 minut při laboratorní teplotě a teprve poté se přivedla k varu. Lze tedy říct, že uvedený postup z hlediska maximalizace výsledného obsahu TiO_2 , který vede k přípravě kompozitu za laboratorních podmínek, můžeme shrnout následovně, 1. příprava suspenze kaolinu s titanyl sulfátem, 2. přivedení suspenze k varu, doba kontaktu za stálého promíchávání 15 minut za současného varu, 3. hydrolýza za varu při ředícím poměru titanyl sulfát/voda 1:2 pro 30 minut, dále pak poměr 1:1 pro 60 minut a 1:0,5 pro 90 minut. Experimentálně bylo zjištěno, že pro přípravu kompozitu KATI11 musí být množství vody před vlastní syntézou (z důvodu zajištění míchatelnosti suspenze) minimálně dvakrát větší, než objem titanyl sulfátu. Vzhledem k tomu, že reakční směs již obsahuje vodu i titanyl sulfát, nelze u tohoto kompozitu uvažovat prodlevu před vlastní hydrolýzou. Ostatní parametry optimálního postupu hydrolýzy jsou totožné s podmínkami pro laboratorní přípravu kompozitu s vyšším obsahem TiO_2 .

Ze spekter ve střední infračervené oblasti u vzorků s odlišným obsahem oxidu titaničitého je patrné, že infračervená spektroskopie nedetekovala žádné výraznější rozdíly v polohách pásů silikátové matrice, avšak profily se nepatrně liší, protože TiO_2 struktura ukotvená na kaolinitu ovlivní vazby této matrice pro vzorek s vyšším obsahem oxidu titaničitého. Zřejmý je tedy efekt obsahu jílu a oxidu titaničitého ve vzorku na tvar infračervených spekter, což se projevilo největší intenzitou charakteristických píků kaolinitu v kompozitu s nejnižším obsahem oxidu titaničitého. Asymetrická valenční vibrace vazby *Si-O-Ti* v nekalcinovaných kompozitech nebyla prokázána. Kalcinací všech připravených vzorků při teplotě 600°C po dobu jedné hodiny došlo ke strukturálním změnám jílu- dehydroxylaci a následné transformaci kaolinitu na metakaolinit, což se projevilo vymizením hydroxylových skupin kaolinitu. Po kalcinaci vzorku pravděpodobně došlo i ke strukturálním deformacím v křemičitanovém skeletu. Infračervená spektroskopie rovněž prokázala přítomnost vody nasorbované na povrchu vzorku i po jednohodinové kalcinaci při teplotě 600°C . Asymetrická valenční vibrace vazby *Si-O-Ti* z naměřených spekter nelze prokázat. Nicméně molekulární modelování prokázalo, že nanočástice oxidu titaničitého jsou na kaolinitové matici pevně ukotveny, o čemž svědčí vysoké adhezní energie vztažené na 1 \AA^2 . Tyto závěry z modelování byly experimentálně ověřeny pomocí chemické analýzy výluhů z těchto připravených kompozitů [48].

Použitím infračervené spektroskopie byla sledována změna obsahu aniontů v kompozitu po promytí vodou, jež se podílejí na výsledné vodivosti analyzovaného vzorku. Lze konstatovat, že již po prvním promytí dochází k vymizení valenční vibrace vazby *S-O*. Tuto skutečnost rovněž potvrzuje posun pozice píku vnějších hydroxylových skupin kaolinitu k vyšším vlnočtům, což indikuje změnu délky vazby *O-H* v důsledku vymývání daných aniontů ze struktury jílu. Pro ověření obsahu síry ve vzorku po 1. až 3. promytí bylo provedeno stanovení síry spalovací metodou. Výsledky stanovení obsahu síry jasně ukazují, že již po prvním promytí se v kompozitu obsah síry snižuje. Tento trend je v souladu s výsledky konduktometrického měření.

Práškové rentgenové difrakční záznamy prokázaly, že vzorky jsou tvořeny těmito majoritními krystalickými fázemi kaolinit, anatas a křemen. Z uvedených difrakčních záznamů je patrné, že kalcinací kompozitu dochází k zaostření a zvýšení intenzity píku anatasu, což je dáno rekrystalizací a růstem krystalových zrn oxidu titaničitého. Současně došlo k vymizení píku kaolinitu v důsledku fázové přeměny kaolinit → metakaolinit. Z výsledků práškové difrakční analýzy rovněž plyne, že při kalcinaci po dobu 1 hodiny při teplotě 600°C nejsou na difraktogramu patrné reflexe rutilu. Vazby *Si-O-Ti*, které se vytvářejí mezi nanočásticí a substrátem, způsobují deformaci a zpevnění struktury TiO_2 s následným zvýšením teploty fázové transformace anatas → rutil. Zatímco teplota fázové transformace udávaná ve fyzikálních tabulkách je 573°C, u nanokompozitů se objevuje reflexe rutilu až při 800°C. To je důsledek ukotvení nanočástic oxidu titaničitého na kaolinitové matici.

U všech syntetizovaných fotokatalyzátorů byla provedena jednohodinová kalcinace při teplotě 600°C a dále pak testována výsledná fotokatalytická aktivita vůči barviva Oranž II. Vyhodnocení úbytku koncentrace barviva bylo provedeno spektrofotometricky. Z uvedených výsledků je zřejmé, že délka varu při hydrolýze ani stupeň ředění výrazně nemění výslednou fotokatalytickou aktivitu připravených kompozitů. Současně lze konstatovat, že kompozity KATI11 vykazují nižší fotodegradační aktivitu nežli kompozity s vyšším obsahem TiO_2 (KATI15 a KATI16), což je v souladu s výsledným obsahem oxidu titaničitého v takto připravených vzorcích.

Dalším cílem výzkumného úkolu disertační práce bylo provedení dopace kompozitu kaolinit/TiO₂ s výsledným obsahem oxidu titaničitého 20 hmotnostních procent. Hlavním kritériem bylo prozkoumat vliv dopace směsi kaolinu s titanyl sulfátem mědi na jeho fotodegradační aktivitu a vliv na její posun do viditelné oblasti. V prvním případě byla dopace kompozitu provedena pomocí vodného roztoku síranu měďnatého, který sloužil přímo pro hydrolyzu výchozí suspenze kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem. Ve druhém paralelním postupu byla dopace provedena pomocí práškové mědi, která byla přidána k suspenzi kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem, a teprve poté byla provedena hydrolyza takto připravené suspenze destilovanou vodou. V obou případech byl poměr výchozích reaktantů zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu titaničitého v takto připravených kompozitech představoval 20 hmotnostních procent. Pro posouzení vlivu dopace kompozitu mědi na jeho fotodegradační aktivitu a vliv na její posun do viditelné oblasti, byly výsledky dopovaného fotokatalyzátoru konfrontovány s výsledky nedopovaného kompozitu KATI12, připraveného optimálním postupem přípravy bez výše uvedené dopace. Chemická analýza prokázala přítomnost mědi v připravených kompozitech, na rozdíl od kompozitu nedopovaného. Podařilo se tedy obohatit fotokatalyzátor KATI12 mědi s použitím obou postupů. Současně můžeme říci, že dopace provedena pomocí práškové mědi, která byla přidána k suspenzi kaolinu SAK47 s titanyl sulfátem, a teprve poté byla provedena hydrolyza takto připravené suspenze destilovanou vodou, vede k vyššímu obsahu mědi v takto připraveném kompozitu.

Z měření výsledné fotodegradační aktivity je zřejmé, že kompozity dopované mědi vykazují vyšší fotodegradační aktivitu nežli kompozit nedopovaný. Zatímco fotokatalytická aktivita nedopovaného kompozitu KATI12 byla 60 %, po dopování mědi byla výsledná fotokatalytická aktivita připravených nanokompozitů KATI12/Cu 91 % a KATI12/Cu_{pr} 90 %. Z výše uvedených experimentálních dat vyplývá, že dopace oxidu titaničitého mědi vede k výraznému zvýšení fotodegradační aktivity u takto připravených fotokatalyzátorů, ve srovnání s kompozitem nedopovaným.

Z difúzně reflektančních spekter v případě dopovaných fotokatalyzátorů je patrný posun energie zakázaného pásu k vyšším vlnovým délkám tedy směrem do viditelné oblasti, což je způsobeno přítomností mědi v takto připravených vzorcích. I přes velký rozdíl v obsahu mědi, jsou DRS spektra téměř totožná pro oba dopované vzorky, což je způsobeno faktem, že pouze menší část mědi ukotvené na kompozitu skutečně dopuje TiO₂ nanočástice, zatímco větší část mědi je rozprostřena na povrchu kaolinitové matrice, kde nepůsobí jako funkční dopant. Tuto skutečnost potvrzují také výsledky měření fotokatalytické aktivity, které jsou pro oba dopované vzorky srovnatelné v rámci chyby měření.

Cíle práce se podařilo splnit. Byl vyvinut laboratorní postup přípravy kompozitu kaolinit/TiO₂, který se rovněž podařilo převést do poloprovodního měřítka. Volbou poměru výchozích komponent lze připravit kompozit s požadovaným obsahem oxidu titaničitého. Připravený kompozit vykazuje fotodegradační účinky, které mohou být dále zvýšeny kalcinací kompozitu. Experimentálně bylo potvrzeno, že optimální teplota kalcinace je 600°C, přičemž při této teplotě dochází k transformaci kaolinitové matrice na metakaolinit. Kompozit kaolinit/TiO₂ lze použít jako fotoaktivní plnivo (v případě nekalcinovaného kompozitu) a jako fotoaktivní latentně hydraulickou přísadu (kompozit kalcinovaný na teplotu zajišťující transformaci kaolinit → metakaolinit). Této skutečnosti bylo využito při aplikaci kalcinovaného kompozitu do stavebních materiálů. Fotokatalyzátor lze přímo využít pro degradaci organických sloučenin v kapalném i plynném skupenství. Rozšíření světelné citlivosti fotokatalyzátorů na bázi oxidu titaničitého do viditelné oblasti je jednou ze zásadních podmínek jejich širšího uplatnění v praxi. Podařilo se připravit dopovaný kompozit kaolinit/TiO₂ mědí, čímž došlo ke zvýšení výsledné fotokatalytické aktivity a k jejímu posunu z UV do viditelné oblasti spektra. Experimenty potvrdily, že nanočástice TiO₂ jsou pevně ukotveny na kaolinitové matrici a nepředstavují tak rizika často diskutovaná s ohledem na nanorozměr částic.

Člověk má rád pohodlí a je téměř závislý na materiálním blahobytu. Prostor moderního člověka je naplněn jeho neviditelným odpadem, kterému nelze uniknout. Vzduch, který dýcháme, obsahuje řadu škodlivin, které mají svůj původ ve věcech, které člověk sám vytvořil. Tento vzduch dýcháme a vystavujeme se postupně sílícímu vlivu negativní chemie na náš organismus. Vzduch obsahuje toxické a škodlivé látky, které svou intenzitou ukazují na vážný stav zamoření. To vše člověka bezprostředně ohrožuje. Proto doufáme, že výzkum a vývoj titanové fotokatalýzy bude pokračovat ve stále se zvyšujícím počtu oblastí a zajistí tak v budoucnu bezpečnější životní prostředí pro nás všechny.

VIII. Použitá literatura

- [1] R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt, M. Boller: *Environmental Pollution* **156** (2008) 233-239.
- [2] V. Matějka, P. Kovář, P. Bábková, J. Příkryl, K. Mamulová Kutlákova, P. Čapková: *Nanotechnology in Construction* **3** (2009) 309-314.
- [3] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: *Fundamentals and Applications, TiO₂ Fotokatalysis*, Tokyo (1999).
- [4] R. Dastjerdi, M. Montazer: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **79** (2010) 5-18.
- [5] O. Akhavan, E. Ghaderi: *Surface & Coatings Technology* **204** (2010) 3676-3683.
- [6] A. R. Khataee, M. B. Kasiri: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **328** (2010) 8-26.
- [7] J. M. Langridge, R. J. Gustafsson, P. T. Griffiths, R. A. Cox, R. M. Lambert, R. L. Jones: *Atmospheric Environment* **43** (2009) 5128-5131.
- [8] F. A. Bergaya: *Microporous and Mesoporous Materials* **107** (2008) 141-148.
- [9] Z. Weiss, M. Kužvart: *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*, Praha (2005).
- [10] S. Vreysen, A. Maes: *Applied Clay Science* **32** (2006) 283-290.
- [11] H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, A. Daoud: *Materials Characterization* **59** (2008) 1613-1622.
- [12] E. Dvininov, E. Popovici, R. Pode, L. Cochechi, P. Barvinschi, V. Nica: *Journal of Hazardous Materials* **167** (2009) 1050-1056.
- [13] H. H. Murray: *Applied Clay Science* **17** (2000) 207-221.
- [14] H. H. Murray: *Clay Minerals* **34** (1999) 39-49.
- [15] H. S. Park, D. H. Kim, S. J. Kim, K. S. Lee: *Journal of Alloys and Compounds* **415** (2006) 51-55.
- [16] X. Chen, S. S. Mao: *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891-2959.
- [17] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley: *Chemical Society Reviews* **22** (1993) 417-434.
- [18] P. Pichat: *Catalysis Today* **19** (1994) 313-334.
- [19] M. R. Hofmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann: *Chem Rev.* **95** (1995) 69-96.
- [20] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **20** (2005) 1-26.
- [21] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis: *Applied Catalysis B: Environmental* **49** (2004) 1-14.
- [22] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements* Pergamon Press Plc (1984).
- [23] J. M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard: *Journal of Hazardous Materials* **146** (2007) 624-629.
- [24] K. Mamulová Kutlákova, V. Matějka, J. Kukutschová, P. Kovář, P. Čapková: *ChemZi* **5/9** (2009) 151 ISSN 1336-7242.
- [25] K. Mamulová Kutlákova, V. Matějka: *Nanomaterials and Nanotechnology Meeting* **1** (2008) 43 ISBN 978-80-7329-190-7.
- [26] Q. Zhang, L. Gao: *Res Chem Intermed* **35** (2009) 281-286.
- [27] F. Han, V. S. Rao Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu: *Applied Catalysis A: General* **359** (2009) 25-40.

- [28] M. V. Phanikrishna Sharma, G. Sadanandam, A. Ratnamala, V. D. Kumari, M. Subrahmanyam: *Journal of Hazardous Materials* **171** (2009) 626-633.
- [29] Z. Wu, H. Wang, Y. Liu, Z. Gu: *Journal of Hazardous Materials* **151** (2008) 17-25.
- [30] J. Mungkalasiri, L. Bedel, F. Emieux, J. Doré, F. N. R. Renaud, F. Maury: *Surface & Coatings Technology* **204** (2009) 887-892.
- [31] S. A. Amin, M. Pazouki, A. Hosseinnia: *Powder Technology* **196** (2009) 241-245.
- [32] M. Gohin, E. Allain, N. Chemin, I. Maurin, T. Gacoin, J. P. Boilot: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2010) In Press, Corrected Proof.
- [33] U. Diebold, N. Ruzycski, G. S. Herman, A. Selloni: *Catalysis Today* **85** (2003) 93-100.
- [34] V. Šucha: Íly v geologických procesoch Bratislava (2001).
- [35] J. B. Dixon, S. B. Weed: *Soil Science Society of America* (1989) 467-525.
- [36] D. M. Moore, R. C. Reynolds: *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* New York (1997).
- [37] S. Ďurovič: *Ceramics-Silikáty* **38** (1994) 81-84.
- [38] S. W. Bailey: *American Mineralogist* **65** (1980) 1-7.
- [39] R. T. Martin, S. W. Bailey, D. D. Eberl, D. S. Fanning, S. Guggenheim, H. Kodama, D. R. Pevear, J. Srodon, F. J. Wicks: *Clays and Clay Minerals* **39** (1991) 333-335.
- [40] S. Guggenheim, A. Alietti, V. A. Drits, M. L. L. Formoso, E. Galan, H. M. Köster, H. Paquet, T. Watanabe, D. C. Bain, W. H. Hudnall: *Clays and Clay Minerals* **45** (1997) 298-300.
- [41] M. Rieder, G. Cavazzini, Y. S. D'yakonov, V. A. Frank-Kamenetskii, G. Gottardi, S. Guggenheim, P. V. Koval, G. Müller, A. M. R. Neiva, E. W. Radoslovich, J. L. Robert, F. P. Sassi, H. Takeda, Z. Weiss, D. R. Wones: *Clays and Clay Minerals* **46** (1998) 586-595.
- [42] X. Zhao, X. Quan, S. Chen, H. M. Zhao, Y. Liu: *Journal of Environmental Sciences* **19** (2007) 358-361.
- [43] R. Divakaran, V. N. Sivasankara Pillai: *Water Research* **38** (2004) 2135-2143.
- [44] L. Neuwirthová, V. Pěkníková, V. Tomášek: *ChemZi* **5/9** (2009) 151 ISSN 1336-7242.
- [45] L. Neuwirthová: *Fotokatalyzátory na bázi jílových minerálů*, Disertační práce v oboru „Materiálové vědy a inženýrství“, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství (2009) 84.
- [46] J. Kristof, J. Mink, E. Horváth, M. Gábor: *Vibrational Spectroscopy* **5** (1993) 61-67.
- [47] J. Tokarský: *Design of nanocomposite materials using molecular modeling*, Disertační práce v oboru „Chemická metalurgie“, VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství (2010).
- [48] K. Mamulová Kutláková, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěšková, A. Kovářová, B. Smetana, J. Kukutschová, P. Čapková, V. Matějka: *Journal of Hazardous Materials* **188** (2011) 212-220.
- [49] Yanwei Zhang, Jing Zhang, Peiqing Wang, Guangtao Yang, Qiang Sun, Jun Zheng, Yuejin Zhu: *Materials Chemistry and Physics* **123** (2010) 595-600.
- [50] P. Scherrer: Estimation of size and internal structure of colloidal particles by means of Rontgen rays, *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen* (1918).
- [51] L. Burgio, R. J. H. Clark: *Spectrochimica Acta Part A* **57** (2001) 1491-1521.

IX. Seznam obrázků a schémat

Obrázek 1. Podstata heterogenní fotokatalýzy (oxidativní degradace organických látek).

Obrázek 2. Vlastnosti vysoce smáčivých povrchů.

Obrázek 3. Fotokatalytický rozklad barviva Acid Oranž 7 (Oranž II) i s některými jeho meziprodukty.

Obrázek 4. Krystalová modifikace oxidu titaničitého- ortorombický brookit.

Obrázek 5. Krystalová modifikace oxidu titaničitého- tetragonální anatas.

Obrázek 6. Krystalová modifikace oxidu titaničitého- tetragonální rutil.

Obrázek 7. Proč používat právě oxid titaničitý.

Obrázek 8. SEM částic TiO_2 na kaolinitové matici.

Obrázek 9. Schéma tetraedrické sítě složené z tetraedrů SiO_4 . Symetrie sítě je hexagonální.

Obrázek 10. Dvě schémata zobrazující uspořádání koordinačních polyedrů v oktaedrické síti. Ve struktuře fylosilikátů je tato síť vždy kolmá na směr [001].

Obrázek 11. Schéma spojení tetraedrické a oktaedrické sítě do vrstvy typu 1:1.

Obrázek 12. Schéma spojení dvou tetraedrických a jedné oktaedrické sítě do vrstvy typu 2:1.

Obrázek 13. Vrstevnatá struktura lizarditu. Tetraedrické sítě jsou propojeny s trioktaedrickou sítí do vrstvy 1:1. Řez podle roviny (100).

Obrázek 14. Vrstevnatá struktura kaolinitu. Tetraedrické sítě jsou propojeny s dioktaedrickou sítí do vrstvy 1:1.

Obrázek 15. Barevné změny při titračním stanovení výsledného obsahu oxidu titaničitého.

Obrázek 16. Postup metody pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů.

Obrázek 17. Střední IR spektra kompozitů KATI15/30(0) a KATI15/90(150)KV.

Obrázek 18. DRS spektra kompozitů KATI15/30(0) a KATI15/90(150)KV.

Obrázek 19. XRPD spektra kompozitu KATI15/90(150)KV před (černý záznam) a po 1 hodinové kalcinaci při teplotě 600°C (červený záznam).

Obrázek 20. Vliv stupně ředění (0, 150, 300 a 600 ml vody) na výsledný obsah TiO_2 v kompozitu.

Obrázek 21. Vliv délky varu při hydrolyze (30, 60, 90 a 120 minut) na výsledný obsah TiO_2 v kompozitu.

Obrázek 22. Střední IR spektra vzorku KATI15/90(150)KV po 1. až 3. promytí.

Obrázek 23. SEM a EDX nanokompozitu KATI16/90(1:0,5) kalcinovaného 1 hodinu při teplotě 600°C .

Obrázek 24. XRPD spektra kompozitů KATI16/30(1:2) před (černý záznam) a po 1 hodinové kalcinaci při teplotě 600°C (červený záznam), KATI16/60(1:1) (modrý záznam), KATI16/90(1:0,5) (zelený záznam).

Obrázek 25. XRPD spektra vzorků kalcinovaných 1 hodinu při teplotě 600°C , kaolin FP-80 (černý záznam), KATI11/30(10) (modrý záznam), KATI11/30(500) (červený záznam).

Obrázek 26. Střední IR spektra kompozitů KATI11/30(10) (černý záznam), KATI11/30(100) (modrý záznam), KATI11/30(500) (červený záznam) a KATI11/30(500) po jednohodinové kalcinaci při teplotě 600°C (zelený záznam).

Obrázek 27. Ramanovo spektrum kompozitu KATI11/30(500).

Obrázek 28. Střední IR spektra dopovaných kompozitů KATI12/Cu (modrý záznam), KATI12/Cu_{pr} (červený záznam) a nedopovaného kompozitu KATI12 (černý záznam).

Obrázek 29. DRS spektra dopovaných kompozitů KATI12/Cu (černý záznam), KATI12/Cu_{pr} (červený záznam) a nedopovaného kompozitu KATI12 (modrý záznam).

Obrázek 30. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů.

Obrázek 31. Optimalizované modely nanočástice TiO_2 v rovině (001) (231 atomů) ukotvené na (a) tetraedrickém povrchu silikátové vrstvy, (b) hraně a (c) oktaedrickém povrchu kaolinitové matice.

Schéma 1. Teploty fázové transformace anatas \rightarrow rutil pro kompozit kaolinit/ TiO_2 .

X. Seznam tabulek

Tabulka 1. Fyzikálně-chemické vlastnosti kaolinitu.

Tabulka 2. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %) a ztráta žíháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI15/X(Y), kde *X*...je délka varu při hydrolyze a *Y*...stupeň ředění.

Tabulka 3. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %) a ztráta žíháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI15/X(Y)KV, kde *X*...je délka varu při hydrolyze a *Y*...stupeň ředění a *KV*...krátký var (15 minut).

Tabulka 4. Velikost krystalitu *L_c* (nm) pro nanokompozit KATI15/90(150)KV před a po 1 hodinové kalcinaci při teplotě 600°C.

Tabulka 5. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů kalcinovaných 1 hodinu při teplotě 600°C. Kompozity jsou označeny vždy KATI15/X(Y), kde *X*...je délka varu při hydrolyze a *Y*...stupeň ředění a *KV*...krátký var (15 minut).

Tabulka 6. Reprodukovatelnost přípravy kompozitu KATI15/90(150)KV, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %) stanovený titračně a pomocí rentgenové fluorescenční spektrofotometrie (XRFS).

Tabulka 7. Obsahy síry ve vzorku KATI15/90(150)KV po 1. až 3. promytí.

Tabulka 8. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %) a ztráta žíháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI16/X(Y), kde *X*...je délka varu při hydrolyze a *Y*...ředící poměr titanyl sulfát/voda.

Tabulka 9. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů kalcinovaných jednu hodinu při teplotě 600°C. Kompozity jsou označeny vždy KATI16/X(Y), kde *X*...je délka varu při hydrolyze a *Y*...ředící poměr titanyl sulfát/voda.

Tabulka 10. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním promytí (mS/cm), výsledný obsah oxidu titaničitého stanovený titračně/XRFS (hm. %) a ztráta žíháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI11/30(Y), kde *30*...je délka varu při hydrolyze (min.) a *Y*...výchozí navážka kaolínu FP-80 (g).

Tabulka 11. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů kalcinovaných jednu hodinu při teplotě 600°C. Kompozity jsou označeny vždy KATI11/30(Y), kde *30*...je délka varu při hydrolyze (min.) a *Y*...výchozí navážka kaolínu FP-80 (g).

Tabulka 12. Obsahy síry v připravených kompozitech po třetím promytí.

Tabulka 13. Výsledný obsah oxidu titaničitého (hm. %). Kompozity jsou označeny KATI11zch (vzorek připravený pod zpětným chladičem) a KATI11bz (pro vzorek získaný bez zakrytí).

Tabulka 14. Přehled syntetizovaných fotokatalyzátorů, měrná vodivost kapalného podílu po posledním třetím promytí (mS/cm), chemické složení XRFS (hm. %) a ztráta žíháním (%). Kompozity jsou označeny vždy KATI12/Cu, kde dopace kompozitu mědi byla provedena hydrolyzou roztoku síranu měďnatého, KATI12/Cu_{pr}, kde byla dopace provedena pomocí práškové mědi a KATI12, který představuje nedopovaný kompozit.

Tabulka 15. Fotodegradační aktivita (FA, %) připravených fotokatalyzátorů kalcinovaných 1 hodinu při teplotě 600°C. Kompozity jsou označeny KATI12/Cu, kde dopace kompozitu mědi byla provedena hydrolyzou roztoku síranu měďnatého, KATI12/Cu_{pr}, kde dopace byla provedena pomocí práškové mědi a KATI12, který představuje nedopovaný kompozit.

Tabulka 16. Hodnoty adhezní energie vypočtené pro nanočástice TiO₂ na kaolinitové matici.

XI. Seznam použitých zkratk

A07, Acid Oranž 7 (Oranž II)

AIPEA, Association Internationale Pour l'Étude des Argiles

A, anatas

CB, vodivostní pás

DRS, difúzně reflektanční spektroskopie

DTGS detektor, deuterovaný triglycerinsulfát detektor

EDX, energodisperzní rentgenový spektrometr

eV, elektronvolt

FP-80, kaolin, Dorfner

FTIR, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

IMA, International Mineralogical Association

K, kaolinit

LaB₆, Lanthan hexaborid

Lc (nm), velikosti krystalitu

MB, Methylenová Modř

P-25, komerční typ fotokatalytického oxidu titaničitého (je směsí 70 % anatasu a 30 % rutilu)

Q, křemen

RhB, Rhodamin B

RS, Ramanova spektroskopie

SAK47, směsný kaolin, firma LB MINERALS, s.r.o.

SDD, Silicon Drift Detector

SEM, skenovací elektronová mikroskopie

VB, valenční pás

XRFS, rentgenová fluorescenční spektrofotometrie

XRPD, rentgenová prášková difrakční analýza

XII. Publikační činnost

Funkční vzorky

VŠB-TUO, FMMI, Centrum nanotechnologií

[1] Evidenční číslo 026/20-04-2010_F SiO₂/TiO₂.

[2] Evidenční číslo 059/13-09-2010_F kaolinit/ZnO.

Impaktované časopisy

UPOL, PřF, Katedra anorganické chemie

[3] Z. Smékal, K. Kutláková, Z. Šindelář, J. Kameníček: Tetracyanopalladates(II) and tetracyanoplatinates(II) of copper(II) with triamines or tetramines as chelating ligands, *Acta Univ. Palacki. Olomuc., Fac. Rer. Natur., Chem.* **45** (2006) 43-51.

[4] K. Mamulová Kutláková, Z. Smékal, A. Neels: One-dimensional Complex $\{[Cu(\text{medpt})][Ag(\text{CN})_2]_2\}_n$ (medpt= N,N-bis-(3-aminopropyl)methylamine), *Acta Chimica Slovenica* **56** (2009) 297-300 ISSN 1318-0207.

[5] K. Mamulová Kutláková, Z. Smékal, A. Neels, Z. Šindelář: Hexacyanochromates(III) and Hexacyanocobaltates(III) of Copper(II) with Tridentate and Tetradentate N-donor Ligands. Crystal Structure of $\{[Cu(\text{ept})]_3[Co(\text{CN})_6]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ept = N-(2-aminoethyl)-1,3-propandiamine), *Polish Journal of Chemistry* **83** (2009) 1707-1716 ISSN 0137-5083.

VŠB-TUO, FMMI, Centrum nanotechnologií

[6] M. Valášková, M. Hundáková, K. Mamulová Kutláková, J. Seidlerová, P. Čapková, E. Pazdziora, K. Matějová, M. Heřmánek, V. Klemm, D. Rafaja: Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** (2010) 6287-6300.

[7] K. Mamulová Kutláková, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěšková, A. Kovářová, B. Smetana, J. Kukutschová, P. Čapková, V. Matějka: Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂, *Journal of Hazardous Materials* **188** (2011) 212-220.

[8] L. Kulhánková, J. Tokarský, P. Čapková, P. Peikertová, K. Mamulová Kutláková, L. Ivánek, V. Stýskala: Phyllosilicates intercalated by conducting polyanilines. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (under review).

Recenzované články v mezinárodních sbornících ve světově uznávané databázi

VŠB-TUO, FMMI, Centrum nanotechnologií

[9] V. Matějka, P. Kovář, P. Bábková, J. Příkryl, K. Mamulová Kutláková, P. Čapková: Utilization of Photoactive Kaolinite/TiO₂ Composite in Cement-Based Building Materials, *Nanotechnology in Construction* **3** (2009) 309-314, Proceedings, 3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction, May 31 - Jun 02, Prague, Czech Republic ISBN 978-3-642-00979-2.

Výzkumné zprávy

VŠB-TUO, FMMI, Centrum nanotechnologií

[10] P. Čapková, V. Matějka, K. Mamulová Kutláková: Nanomateriály nové generace a jejich průmyslové aplikace, Ostrava (srpen 2008), vypracováno pro ČTCAP, a.s. Přerov (Precheza).

- [11] V. Matějka, K. Mamulová Kutlákova, P. Čapková: Nanomateriály nové generace a jejich průmyslové aplikace, Ostrava (prosinec 2008), vypracováno pro ČTCAP, a.s. Přerov (Precheza).
- [12] V. Matějka, K. Mamulová Kutlákova, L. Neuwirthová, V. Tomášek, P. Čapková: Příprava a charakterizace fotokatalytického nanokompozitu kaolinit/TiO₂, Ostrava (srpen 2009), vypracováno pro ČTCAP, a.s. Přerov (Precheza).
- [13] V. Matějka, K. Mamulová Kutlákova, Z. Lacný, J. Kukutschová, K. Čabanová, A. Schröfel, P. Čapková: Optimalizace přípravy fotokatalytického nanokompozitu kaolinit/TiO₂, Ostrava (prosinec 2009), vypracováno pro ČTCAP, a.s. Přerov (Precheza).
- [14] V. Matějka, Z. Lacný, K. Mamulová Kutlákova, J. Seidlerová, K. Čabanová, K. Gröplová, P. Čapková: Testování fotodegradačních účinků fotokatalyticky aktivních materiálů s obsahem TiO₂ a nanokompozitu kaolinit/TiO₂, charakterizace nanokompozitů kaolinit/TiO₂, Ostrava (srpen 2010), vypracováno pro ČTCAP, a.s. Přerov (Precheza).
- [15] V. Matějka, S. Vojtěšková, K. Mamulová Kutlákova, J. Kukutschová, P. Čapková: Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ composite, Ostrava (říjen 2009), vypracováno pro bene_fit systems GmbH & Co. KG.

Abstrakty v konferenčních sbornících

UPOL, PřF, Katedra anorganické chemie

- [16] K. Kutlákova, Z. Smékal, Z. Trávníček, Z. Šindelář, J. Kameníček: Heteronukleární komplexy mědi, kobaltu a chromu s můstkujícími kyanidy a polydentátními aminy, Pokroky v anorganické chemii, *Sborník příspěvků z VI. Semináře* (2006).
- [17] K. Kutlákova, Z. Smékal, P. Štarha, Z. Šindelář, J. Kameníček: Syntéza a studium hexaizothiokyanatochromitanů měďnatých s vybranými N-donorovými ligandy, 59. zjazd chemikov, *ChemZi* (2007) 94-95.

VŠB-TUO, FMFI, Centrum nanotechnologií

- [18] K. Mamulová Kutlákova, V. Matějka: The effect of reaction conditions for sol-gel synthesis of TiO₂ with photocatalytic properties, *1st Nanomaterials and Nanotechnology Meeting* (2008) 43 ISBN 978-80-7329-190-7.
- [19] L. Neuwirthová, V. Matějka, K. Mamulová Kutlákova: Acid orange and methylene blue as model substances for evaluation of photodegradation ability of composites clay/TiO₂, *1st Nanomaterials and Nanotechnology Meeting* (2008) 44 ISBN 978-80-7329-190-7.
- [20] K. Mamulová Kutlákova, V. Matějka, J. Kukutschová, P. Kovář, P. Čapková: Optimalizace hydrolyzy při přípravě kompozitů kaolín/TiO₂, 61. Zjazd chemikov, Tatranské Matliare, Slovakia, 7-11 September 2009, poster. *ChemZi* (2009) 5/9 150 ISSN 1336-7242.
- [21] P. Čapková, J. Tokarský, K. Mamulová Kutlákova, V. Matějka, M. Valášková: Clay minerals as a matrix for functional nanostructures: modeling and experiment, *XIV International Clay Conference*, Castelanetta Marina, Italy, 14-20 June 2009, oral presentation. Book of Abstracts, volume I - Oral sessions, p. 374. ISBN 978-88-7522-027-3.
- [22] L. Neuwirthová, K. Mamulová Kutlákova, T. Centykaya: Nanokompozity s TiO₂ nanočásticemi připravené z TiCl₄, *Chemické listy* 6 (2010) 558 ISSN 0009-2770.

[23] S. Rebilasová, K. Mamulová Kutláková, V. Matějka, J. Tokarský, J. Kukutschová, L. Neuwirthová, P. Čapková: Preparation, characterization and comparison of composites: kaolinite/TiO₂ and quartz/TiO₂, 2nd International Conference, “NANOCON 2010”, October 12th – 14th 2010, Hotel FLORA, Olomouc, Czech Republic, EU 375-380, Conference proceedings ISBN 978-80-87294-19-2.

[24] K. Luberda-Durnaš, V. Matějka, K. Mamulová Kutláková, W. Łasocho: Simple methods for synthesis of ZnS nanoparticles, *Journal of Scientific Conference Proceedings* (in press).

Příloha A