

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2014

Leoš Pöpperle

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Současný stav aplikace TiO_2 fotokatalyzátoru

Leoš Pöpperle

Bakalářská práce

2014

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Leoš Pöpperle**
Osobní číslo: **C11070**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Současný stav aplikace TiO₂ fotokatalyzátoru**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Vypracujte literární rešerši o problematice aplikace fotokatalyzátorů. V bakalářské práci se především zaměřte na:

1. Princip fotokatalýzy
2. Zhodnocení vývoje aplikace fotokatalyzátorů
3. Vlastností, výrobu a vývoj trhu pro TiO₂, jakožto vybraného typu fotokatalyzátoru
4. Detailní popis tří vybraných aplikací fotokatalyzátorů

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

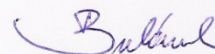
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Libor Čapek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2014**
Termín odevzdání bakalářské práce: **18. července 2014**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.
děkan

L.S.



doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2014

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 15. 7. 2014

Leoš Pöpperle

Předložená práce vznikla v rámci projektu - “Development of Research Teams at the University of Pardubice“, registrační číslo: CZ.1.07/2.3.00/30.0058 za finanční podpory Operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost. Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Poděkování:

Rád bych zde poděkoval vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Liboru Čapkovi, Ph.D. a Ing. Lucii Smolákové, Ph.D. za jejich obětavý přístup, cenné rady a připomínky, které mi poskytli při zpracovávání dané problematiky.

Anotace

Tato literární rešerše se zaměřuje na oxid titaničitý a jeho vlastnosti v oblasti heterogenní fotokatalýzy. Základní model fotokatalýzy je doplněn zákonitostmi z kinetiky elektronového přenosu. Práce také stručně popisuje výrobu, použití a cenový vývoj titanové běloby na světových trzích jakožto nezbytného mezičlánku při výrobním procesu výsledného fotokatalyzátoru. Závěrečná kapitola bakalářské práce je věnována aplikaci oxidu titaničitého v oblastech fotokatalytického čištění odpadních vod, fotokatalýzy v organických syntézách a samočisticích površích.

Klíčová slova

oxid titaničitý, fotokatalýza, titanová běloba, fotodegradace, nanočástice, polovodiče

Title

Trend in TiO₂ photocatalyst application

Annotation

This literature review focuses on titanium dioxide and its properties in heterogeneous photocatalysis. The basic model is complemented by photocatalysis patterns of electron transfer kinetics. Work also briefly describes the production, use and development of titanium dioxide price on world markets as the indispensable intermediary component in the manufacturing process resulting photocatalyst. The final chapter of bachelor thesis is devoted to the application of titanium dioxide in the fields of photocatalytic wastewater treatment, photocatalysis in organic synthesis and self-cleaning surfaces.

Keywords

titanium dioxide, photocatalysis, titanium white, photodegradation, nanoparticles, semiconductors

Obsah

0	Úvod.....	12
1	Princip fotokatalýzy.....	13
1.1	Základní model heterogenní fotokatalýzy.....	13
1.2	Historie objevu fotokatalýzy.....	14
2	Kinetika elektronového přenosu v nanočásticích TiO ₂	15
2.1	Vznik páru elektron-díra a charakteristika záření.....	15
2.1.1	Ovlivnění velikosti zakázaného pásu u TiO ₂	16
2.2	Stabilizace nositelů náboje.....	18
2.3	Difuze a mezifázový přenos nositelů náboje.....	19
2.4	Rekombinace nositelů náboje.....	19
2.5	Efektivita fotokatalýzy.....	20
2.5.1	Ovlivnění efektivity fotokatalýzy.....	20
3	Vlastnosti, výroba a vývoj trhu TiO ₂	22
3.1	Základní fyzikálně-chemické vlastnosti TiO ₂	22
3.2	Toxicita TiO ₂	23
3.2.1	Inhalační toxicita.....	24
3.3	Vlastnosti pigmentu titanová běloba a jeho použití.....	25
3.3.1	Krystalová fáze.....	25
3.3.2	Velikost částic.....	27
3.3.3	Obsah nežádoucích příměsí.....	29
3.3.4	Povrchové vlastnosti a jejich úprava.....	29
3.3.5	Použití titanové běloby.....	30
3.4	Výroba titanové běloby.....	31
3.4.1	Suroviny pro finální proces výroby TiO ₂	31
3.4.2	Princip síranového procesu.....	33
3.4.3	Princip chloridového procesu.....	34

3.4.4	Návrhy možných inovací výroby TiO ₂	35
3.4.5	Výrobci a cenový vývoj komodity TiO ₂	37
4	Aplikace TiO ₂ v oblasti fotokatalýzy.....	40
4.1	Čištění odpadních vod.....	40
4.1.1	Mechanismus tvorby hydroxylových radikálů	40
4.1.2	Vliv substrátu na efektivitu fotokatalýzy.....	41
4.1.3	Degradace organických sloučenin	42
4.1.4	Degradace anorganických sloučenin	44
4.2	Syntéza organických látek.....	45
4.2.1	Epoxidace cyklooktenu	46
4.2.2	Oxidace benzylalkoholu na benzaldehyd	46
4.2.3	Redukce nitrobenzenu na anilin.....	46
4.3	Samočisticí materiály	47
4.3.1	Fotoindukovaný hydrofilní efekt	48
4.3.2	Využití samočisticích vlastností TiO ₂ v praxi	48
5	Závěr	50
6	Použitá literatura	51

Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1 Princip fotokatalýzy polovodičů	13
Obrázek 2 Potenciálový diagram aktivovaného WO_3 a neaktivovaného TiO_2	17
Obrázek 3 Potenciálový diagram aktivovaného WO_3 a TiO_2	17
Obrázek 4 Krystalické struktury (a) anatasu, (b) brookitu, (c) rutilu	23
Obrázek 5 Absorpční spektrum anatasu, rutilu a sazí	26
Obrázek 6 Cenový vývoj komodity TiO_2 v oblasti Asie a Pacifiku	38
Obrázek 7 Cenový vývoj komodity TiO_2 v oblasti Evropy	38
Obrázek 8 Cenový vývoj komodity TiO_2 v oblasti Spojených států amerických	39
Obrázek 9 Mechanismus fotokatalytického odbourávání fenolu	43
Obrázek 10 Mechanismus fotokatalytického odbourávání nitrobenzenu	43
Obrázek 11 Epoxidace cyklooktenu	46
Obrázek 12 Mechanismus fotokatalytické redukce nitrobenzenu na anilin	47
Tabulka 1 Charakterizace vybraných oxidických polovodičů z hlediska velikosti E_g	18
Tabulka 2 Základní fyzikální vlastnosti rutilu a anatasu	23
Tabulka 3 Expoziční limity při inhalaci TiO_2	24
Tabulka 4 Pigmentové vlastnosti jednotlivých druhů titanové běloby	27
Tabulka 5 Limitní obsah nežádoucích prvků v potravinářské titanové bělobě	29
Tabulka 6 Suroviny pro výrobu TiO_2	32
Tabulka 7 Abecední seznam výrobců titanové běloby ve světě	37
Tabulka 8 Aplikace samočisticích/protizamlžovacích vlastností TiO_2	49

Seznam zkratek a značek

CB	vodivostní pás (z anglického <i>conduction band</i>)
VB	valenční pás (z anglického <i>valence band</i>)
PEC	fotoelektrická cela (z anglického <i>photoelectric cell</i>)
D	donor elektronu
A	akceptor elektronu
e ⁻	elektron
h ⁺	díra
fs	femtosekunda
VIS	viditelná oblast elektromagnetického záření (z anglického <i>visible</i>)
IČ	infračervená oblast
TC _{LO}	nízká toxická koncentrace (z anglického <i>toxic concentration low</i>)
NIOSH	The National Institute for Occupational Safety and Health
ACGIH	American Conference of Industrial Hygienists
ECHA	The European Chemicals Agency
TLV	prahová limitní hodnota (z anglického <i>threshold limit value</i>)
TWA	časově vážený průměr (z anglického <i>time-weighted average</i>)
DNEL	odvozená úroveň nulového účinku (z anglického <i>derived no-effect level</i>)
IARC	International Agency for Research on Cancer
VOC	těkavé organické sloučeniny (z anglického <i>volatile organic compounds</i>)
AOTs	pokročilé oxidační technologie (z anglického <i>advanced oxidation technologies</i>)
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
MTBE	methyl-tercbutylether
TEOA	triethanolamin
PIH	fotoindukovaný hydrofilní (z anglického <i>photo-induced hydrophilic</i>)

0 Úvod

Oxid titaničitý je v dnešní době běžným produktem chemického průmyslu. Tato látka je téměř ideální pro dnešní dobu, kdy se výzkum zaměřuje na netoxické a pro životní prostředí nezávadné materiály.

Na začátku zmíněný princip fotokatalýzy je detailně prohlouben a doplněn současnými znalostmi z oblasti polovodičových materiálů. Pro komplexní přehled je stručně uvedena kapitola týkající se výroby, vlastností a použití titanové běloby, ze které fotokatalytický oxid titaničitý vychází. Tyto informace jsou doplněny o cenový vývoj této komodity v jednotlivých oblastech světového trhu za poslední roky.

Využití fotokatalytických vlastností oxidu titaničitého je téměř neomezené. Z této oblasti je uvedeno odstraňování vysoce perzistentních a toxických polutantů v odpadních vodách, které lze jen velmi těžce odstranit na běžné biologické čistírně. Další oblastí, kde se nabízí možnost využití oxidu titaničitého, je fotokatalýza oxidačně redukčních reakcí v organické chemii. Materiály pokryté fotoaktivní vrstvou oxidu titaničitého navíc disponují samočisticími vlastnostmi, takže povrch takto ošetřených materiálů zůstane po dlouhou dobu čistý a odolný vůči orosení. Ačkoliv byla tato samočisticí vlastnost objevena poměrně nedávno, našla uplatnění v celé řadě aplikací běžného denního života.

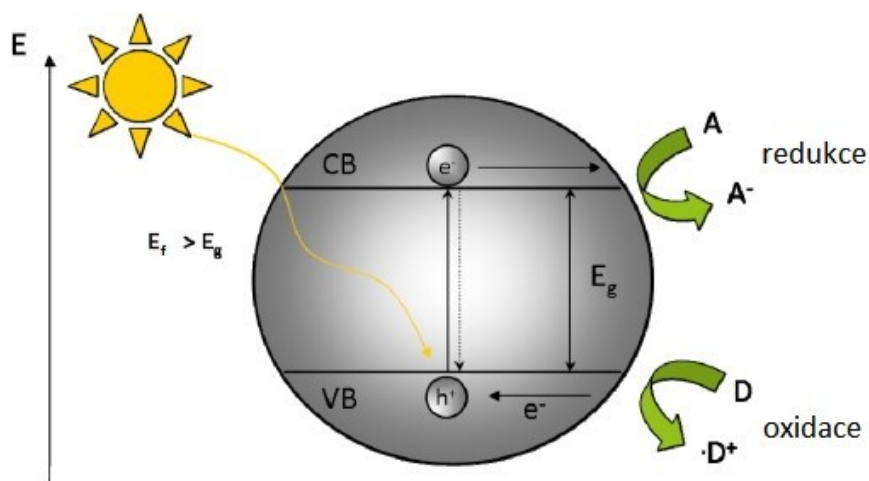
Největším přínosem této bakalářské práce by měl být ucelený interdisciplinární pohled na oxid titaničitý a jeho použití v oblasti fotokatalýzy.

1 Princip fotokatalýzy

Cílem této kapitoly je popis principu fotokatalýzy obecně. Následující kapitola bude zaměřena na kinetiku elektronového přenosu v nanostrukturálním TiO_2 .

1.1 Základní model heterogenní fotokatalýzy

Principem fotokatalýzy (Obr. 1) je vybuzení valenčního elektronu polovodiče vlivem dopadajícího záření o určité vlnové délce, odpovídající energii tzv. zakázaného pásu E_g , do vyšších energetických hladin vodivostního pásu (CB), čímž na základní energetické hladině ve valenčním pásu (VB) vznikne tzv. díra (h^+). Základní hladina je schopna přijmout elektron od přítomného donoru elektronu (D), látky schopné se oxidovat. Naproti tomu vybuzený elektron (e^-) na vyšší energetické hladině může být přijat akceptorem elektronu (A), a tato látka bude redukována. Tímto cyklem se polovodič vrací do svého původního energetického stavu [1, s. 333].



Obrázek 1 Princip fotokatalýzy polovodičů [2] upraveno

Tento princip platí pro fotoreakce katalyzované přímo na částici polovodiče. Pokud fotoexcitace probíhá ne na částici polovodiče, ale na adsorbované molekule, která následně interakcí přenáší elektron na sousední polovodič, katalyzovaná fotoreakce se nazývá *senzitivní fotoreakce* [3]. Daná chemická reakce musí být termodynamicky uskutečnitelná, tj. výsledná Gibbsova energie této reakce musí být nižší než nula.

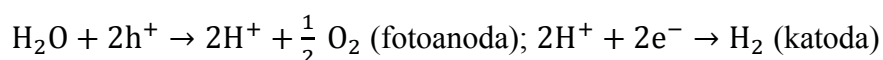
Z hlediska změny Gibbsovy energie je *fotokatalýza* výraz pro chemickou reakci se zápornou změnou Gibbsovy energie. Pokud je změna Gibbsovy energie kladná, pak se daná katalyzovaná fotoreakce nazývá *fotosyntéza* [4].

Z výše popsaného principu katalýzy vyplývá, že daným fotokatalyzátorem může být anorganický i organický polovodič. Polovodiče mají elektrickou vodivost v intervalu 10^{-2} – 10^4 S/cm a jejich šířka zakázaného pásu je od 1–4 eV [5]. Šířka zakázaného pásu velmi ovlivňuje schopnost oxidace a redukce. Pro redukci dané molekuly musí být potenciál vodivostního pásu dostatečně negativní, resp. oxidaci pozitivní potenciál valenčního pásu [5]. Oxid titaničitý patří do skupiny anorganických polovodičů. V kapitole 3.1 budou jeho fyzikálně-chemické vlastnosti probrány podrobněji.

Fotokatalýza je obecně urychlení chemické reakce prostřednictvím fotokatalyzátoru, transformující světelnou energii až na energii chemickou, která umožňuje překonat aktivační energii dané katalyzované chemické reakce.

1.2 Historie objevu fotokatalýzy

Možnost přeměnit světelnou energii na energii chemickou se poprvé uskutečnila vynálezem fotoelektrických cel (PEC) díky vědcům Fujishima et al. v 80. letech minulého století. Pro ujasnění aplikace TiO_2 v některých hi-technologiích si nejprve vysvětlíme princip PEC. Toto zařízení je v principu podobné elektrochemickému článku. Obsahuje dvě elektrody: katoda, která je z inertního materiálu (např.: Pt) a fotoanodu zhotovenou ze sulfidického, oxidického nebo jiného anorganického polovodiče (např.: TiO_2 , CdS, Bi_2S_3 , WO_3 , ZnO). Obě elektrody jsou ponořeny do roztoku silného elektrolytu (např.: Na_2SO_4) a jsou vodivě propojeny drátem. Po osvětlení fotoanody je daný redox systém vychýlen z rovnováhy, což se projeví změnou napětí mezi elektrodami. V místech s elektrodovým potenciálem (elektrická dvojvrstva na fázovém rozhraní elektroda/roztok) probíhají tyto poločláňkové reakce:



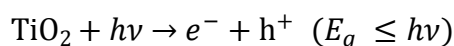
Výkon PEC závisí především na geometrii a struktuře elektrod, použitém materiálu na výrobu fotoanody (šířka zakázaného pásu), intenzitě osvětlení a pH roztoku [1, s. 330-331].

2 Kinetika elektronového přenosu v nanočásticích TiO₂

O poznání kinetiky elektronového přenosu se zasloužili především M. R. Hoffmann et al., kteří shrnuli obecný mechanismus heterogenní fotokatalýzy a dále A. Fujishima et al., kteří shrnuli procesy probíhající na částicích TiO₂ ozářených UV paprsky a jejich časové charakteristiky [3].

2.1 Vznik páru elektron-díra a charakteristika záření

TiO₂ může být přítomen ve třech základních krystalových modifikacích: rutil, anatas a brookit [6, s. 201], které se od sebe liší šířkou zakázaného pásu. Zakázaný pás u rutilu je 3,0 eV, anatasu 3,2 eV a brookitu 3,3 eV [7]. Ve fotokatalýze jsou používány především první dvě modifikace nebo jejich kombinace [4]. Aby byl umožněn vznik páru elektron-díra, musí na částici TiO₂ dopadat elektromagnetické záření o energii odpovídající minimálně ekvivalentu šířky zakázaného pásu [7]. Poté dojde k excitaci elektronů do CB a vzniku děr v VB podle následující rovnice [8]:



Charakteristický čas vygenerování dvojice nositelů náboje je řádově desítky fs [8].

Mezní vlnová délka záření může být vypočtena pomocí následujícího vztahu:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_g} = \frac{6,6260693 \cdot 10^{-34} \cdot 299792458}{1,60217653 \cdot 10^{-19} \cdot E_g \cdot 10^{-9}} = \frac{1240}{E_g}$$

kde λ je vlnová délka (nm) a E_g šířka zakázaného pásu (eV) [7] [9, s. 37]. Z tohoto vztahu lze vypočítat teoretickou maximální vlnovou délku záření. Pro anatas nabývá přibližné hodnoty 388 nm a rutil 413 nm. Z toho vyplývá, že nanostrukturální TiO₂ (bez příměsí) může být fotokatalycky účinný především v UVA oblasti, tj. v intervalu energií 3,10–3,94 eV [10]. Čím širší je zakázaný pás, tím vzniká větší rozdíl redox potenciálu při excitaci elektronu a tím má polovodič větší schopnost redukce a oxidace.

Ne všechno záření však pronikne stejně hluboko do částice polovodiče. Záření je po průchodu strukturou polovodiče částečně absorbováno. Tento proces popisuje exponenciální rovnice:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l)$$

kde I je světelná intenzita uvnitř částice, I_0 je intenzita záření dopadající na povrch částice, α je reciproká absorpční délka a l je hloubka průniku světla do částice [7]. Čím záření proniká hlouběji, tím je jeho intenzita exponenciálně snižována. Navíc platí že, čím má foton vyšší energii (kratší vlnovou délku), tím je absorbován v nižší hloubce částice [9, s. 36-37].

2.1.1 Ovlivnění velikosti zakázaného pásu u TiO₂

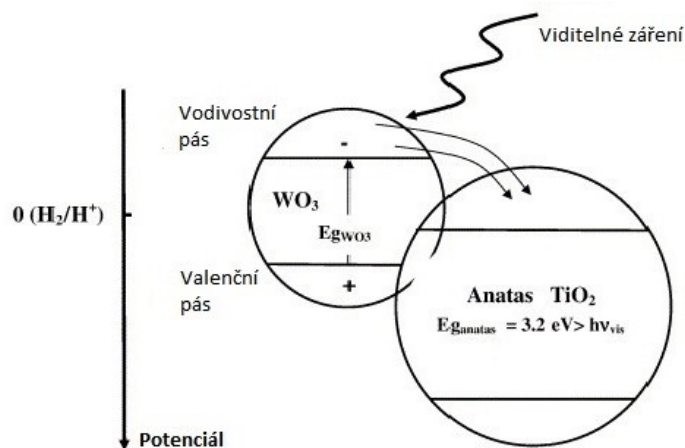
Jak již bylo výše zmíněno, šířka zakázaného pásu závisí na druhu krystalické struktury TiO₂.

Velikost zakázaného pásu lze dále ovlivnit například velikostí částic. Částice, jejichž velikost je menší než 10 nm, se projevují odlišnými fotofyzikálními vlastnostmi, než je tomu u jejich objemových struktur [3]. Toto odlišné chování je ovlivněno tzv. kvantovým jevem [3], který se projevuje u struktur blízkých své velikosti vlnové délce daného záření. C. Kormann et al. zjistili že, u nanočástic TiO₂ o velikosti 3 nm byl zakázaný pás větší o 0,25 eV [7].

Další možností jak ovlivnit zakázaný pás, je modifikovat povrch TiO₂ nanočásticemi ušlechtilých kovů např.: Pt, Au, Ag [7] [3]. Ušlechtilé kovy působí na povrchu polovodiče jako „skladovací jímky“ elektronů, díky čemuž se usnadňuje separace elektronů od děr. Toto má za následek snížení rekombinační rychlosti nositelů náboje (jev *rekombinace* bude probrán v kapitole 2.4) [7].

Povrch TiO₂ lze modifikovat i organickými polovodiči, jako jsou například fullereny, uhlíkaté nanotrubicе či vrstvy grafenů. Takto je možno využít systém konjugovaných π elektronů, přítomných v organických polovodičích, ke zvýšení efektivity fotokatalýzy. Vytvořením kompozitu dojde ke zvýšení absorpční kapacity fotokatalyzátoru, rozšíření absorpčního spektra a snížení rychlosti rekombinace [7].

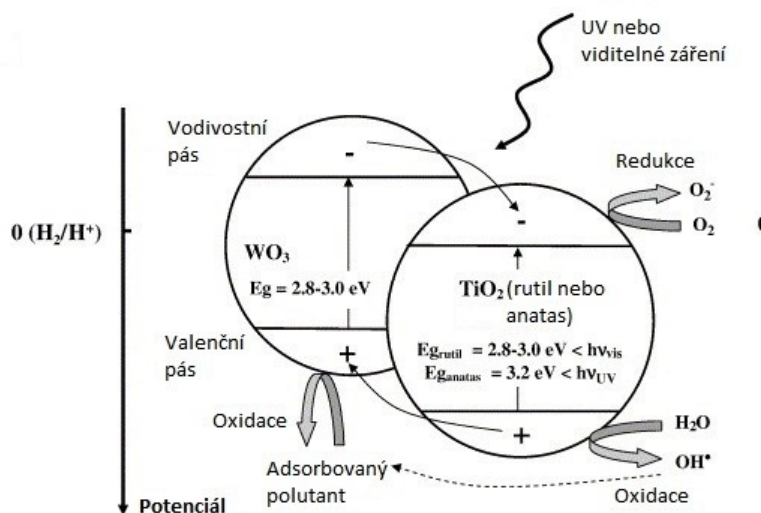
Poslední zde zmíněnou možností, jak ovlivnit šířku zakázaného pásu, je kombinace anorganických polovodičů. Z široké škály možností lze TiO₂ kombinovat i s dalšími oxidickými polovodiči jako je například SnO₂, WO₃ či Fe₂O₃. Toto ovlivnění přináší zvýšení efektivity separace a životnosti nositelů náboje a zlepšení jejich mezifázového přenosu na adsorbované molekuly substrátu. V tomto případě mohou v průběhu fotokatalýzy nastat dvě možnosti. První případ (Obr. 2) nastane, pokud je aktivován pouze jeden z polovodičů výsledného fotokatalyzátoru. Vyexcitované elektrony se přemísťují do vodivostního pásu na nižší energetické hladině neaktivovaného polovodiče. Naproti tomu kladné fotodíry zůstávají na původním aktivovaném polovodiči [4].



Obrázek 2 Potenciálový diagram aktivovaného WO_3 a neaktivovaného TiO_2 [11] upraveno

Druhá možnost (Obr. 3) nastane, pokud jsou světlem aktivovány oba dva polovodiče. Vyexcitované elektrony se opět přemísťují do vodivostního pásu na nižší energetické hladině sousedního polovodiče. Avšak fotodíry se navíc hromadí ve valenčním pásu polovodiče, který je na vyšší energetické hladině [4].

Protože díry na nižší energetické hladině mají vyšší oxidační vlastnosti, v důsledku kladnějšího redox potenciálu, tak také snadněji přijímají elektrony, než díry přítomné ve valenčním pásu na vyšší energetické hladině.



Obrázek 3 Potenciálový diagram aktivovaného WO_3 a TiO_2 [11] upraveno

Na základě uvedených informací o kombinaci dvou anorganických polovodičů lze mezi sebou porovnat dva předešlé případy fotokatalýzy. První případ, pouze jednoho aktivovaného

polovodiče, má tu výhodu, že výsledný fotokatalyzátor lze použít ve VIS oblasti, tj. intervalu energií 1,59–3,26 eV. Pro tuto kombinaci je však použitelný pouze TiO₂ anatas. Další nevýhodou je snížení oxidačního potenciálu výsledného fotokatalyzátoru (oproti samotnému TiO₂). V druhém případě fotokatalýzy, kdy jsou aktivní oba dva polovodiče, zůstává zachován výsledný redox potenciál na úrovni TiO₂. Fotokatalyzátor je však aktivní ve VIS oblasti pouze pokud je použit TiO₂ rutil [11].

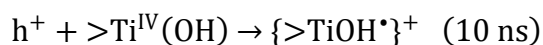
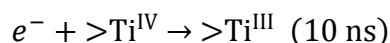
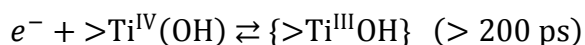
Z uvedených informací vyplývají následující podmínky. Pro první případ musí být splněno: $E_{g1} < h\nu$; $E_{g2} > h\nu$. Pro druhou možnost fotokatalýzy musí být splněno: $E_{g1} < h\nu$; $E_{g2} < h\nu$. Pro ilustraci jsou v tabulce 1 uvedeny velikosti zakázaného pásu u modifikací TiO₂ a dalších oxidických polovodičů a záření o nejnižší energii schopné vyexcitovat elektrony do CB.

Tabulka 1 Charakterizace vybraných oxidických polovodičů z hlediska velikosti E_g

	E_g (eV)	Záření splňující minimum podmínky $E_g \leq h\nu$
TiO₂ (rutil)	3,0 [7]	VIS
TiO₂ (anatas)	3,2 [7]	UV
TiO₂ (brookit)	3,3 [7]	UV
SnO₂	3,6 [6, s. 202]	UV
ZnO	3,3 [6, s. 202]	UV
WO₃	2,7 [1, s. 332]	VIS

2.2 Stabilizace nositelů náboje

Vzniklé díry a vyexcitované elektrony se stabilizují zachycením v krystalické struktuře nanočástice. Zatímco elektrony mohou být zafixovány skupinou $>Ti^{IV}(OH)$ blízko povrchu nebo skupinou $>Ti^{IV}$ hluboko uvnitř částice, tak díry jsou fixovány pouze $>Ti^{IV}(OH)$ uvnitř částice [8] [3]. Tyto děje a jejich časové charakteristiky popisují následující rovnice [3]:



Navíc elektrony zachycené blíže k povrchu migrují ve valenčním pásu. Jejich střídavá fixace a uvolňování tvoří dynamickou rovnováhu [3].

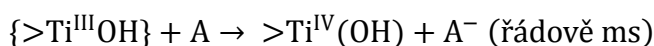
2.3 Difuze a mezifázový přenos nositelů náboje

Aby částice byla fotokatalyticky aktivní, je nutné, aby vzniklé elektrony a díry byly v přímém kontaktu s externími molekulami látek, které mají být součástí redoxních reakcí. Difuzní efekty transportují nositele náboje na mezifázové rozhraní částice/prostředí. Tyto jevy shrnuje následující rovnice:

$$k_{ct} = \frac{\delta}{\tau_{ct}}$$

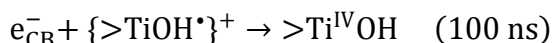
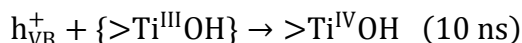
kde k_{ct} představuje elektrochemický rychlostní parametr, δ tloušťka reakční vrstvy a τ_{ct} průměrný čas přenosu nositele náboje na mezifázové rozhraní [7]. Hnací silou je v tomto případě rozdíl elektrických potenciálů.

Pokud jsou elektron i díra zároveň přítomny na rozhraní částice a okolního prostředí, je dále možný jejich mezifázový přenos na externí molekuly a tím dojde k uzavření fotokatalytického cyklu. Obecně je tento proces popsán následujícími dvěma rovnicemi [8] [3]:



2.4 Rekombinace nositelů náboje

Ne každému zafixovanému elektronu či díře je umožněno dostat se na mezifázové rozhraní. Již zachycený elektron nebo díra mohou interagovat s nově vytvořeným ještě nezafixovaným nositelem opačného náboje. Tento jev se nazývá *rekombinace* a je spojen s uvolněním energie ve formě tepla nebo záření [5]. Rekombinaci lze popsat dvojicí níže uvedených rovnic [3]:



Rekombinace je samozřejmě možná již v počátku mezi nezachycenými elektrony a dírami [3], nikoli však mezi oběma již stabilizovanými nositeli náboje.

2.5 Efektivita fotokatalýzy

Účinnost fotokatalýzy lze definovat různými způsoby. Například takto:

„Účinnost fotokatalýzy závisí na porovnání mezi procesem, ve kterém elektron reaguje s chemickými látkami na povrchu polovodiče a procesem rekombinace elektronu a díry,“ [5]

Nebo:

„Časový rozsah mezifázového přenosu elektronů a životnost fotogenerovaných nositelů náboje stanovují účinnost fotokatalytických procesů.“ [3]

2.5.1 Ovlivnění efektivity fotokatalýzy

Na efektivitu fotokatalýzy v roztoku mají vliv následující provozní parametry [8]:

Intenzita osvětlení: Pro efektivitu fotokatalýzy je velmi důležitá absorpce záření na povrchu fotokatalyzátoru. Pouze cca 5 % slunečního záření je schopné iniciovat excitaci elektronů v částicích TiO₂. Navíc je třeba uvažovat energetické ztráty ve formě odrazu záření, přenosu energie a tepelných ztrát. Množství absorbovaného záření lze teoreticky vypočítat jako kvantový výtěžek Φ :

$$\phi = \frac{\text{rychlost reakce}}{\text{rychlost absorpce záření}}$$

V praxi je však velmi obtížné změřit veškerou absorpci záření. Navíc se zde promítají i negativní vlivy rekombinace a s tím spojené uvolňování tepla. Proto byla v praxi nadefinována tzv. relativní fotonická aktivita ζ_r , díky níž lze definovat kvantový výtěžek Φ takto:

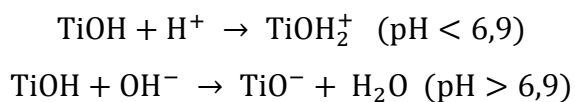
$$\phi = \zeta_r \cdot \phi_{\text{fenol}}$$

kde Φ_{fenol} značí kvantový výtěžek fotokatalyzované oxidace fenolu použitého jakožto standard. Pro reakci je používán fotokatalyzátor Degussa P-25 (komerčně prodávaná směs rutilu a anatasu v poměru 2 : 8).

Typ a koncentrace fotokatalyzátoru: Je třeba si uvědomit, že vlastní fotokatalyzovaná reakce probíhá pouze v místě adsorpce, nikoliv v celém objemu částice. Proto je velice důležitá povrchová morfologie, tj. velikost částic a aglomerátů. Koncentrace fotokatalyzátoru

v roztoku musí být také optimální, aby nedocházelo k nadbytečnému rozptylu záření a zvýšené absorbcí roztoku.

pH prostředí: „určuje povrchový náboj fotokatalyzátoru a velikost agregátů, které tvoří.“ M. Kosmulski zjistil, že pH isoelektrického bodu fotokatalyzátoru Degussa P-25 je 6,9. Zde jsou uvedené reakce TiO_2 pro oblasti pH ležící mimo isoelektrický bod:



Bylo zjištěno (J. Sun et al.), že TiO_2 má vyšší oxidační vlastnosti v kyselé oblasti.

Reakční teplota: S rostoucí teplotou se zvyšuje rekombinace (roste pravděpodobnost účinné srážky páru elektron-díra) a zároveň v důsledku kinetického pohybu se snižuje adsorpce molekul na povrchu TiO_2 . Zvyšující se teplota má jednoznačný negativní vliv na efektivitu fotokatalýzy.

3 Vlastnosti, výroba a vývoj trhu TiO₂

Tato kapitola je nejprve zaměřena na fyzikálně-chemické a toxikologické vlastnosti TiO₂ a z toho vyplývající aplikace TiO₂, jakožto pigmentu titanová běloba, v běžném životě.

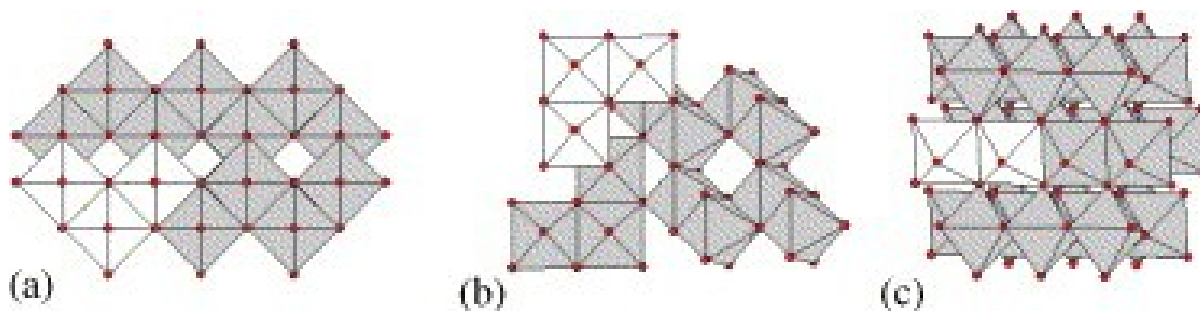
Dále bude popsán princip základních technologií výroby TiO₂, včetně získávání surovin pro tyto procesy. Tyto poznatky jsou prohloubeny dalšími informacemi o možné modernizaci stávajících procesů, předními výrobci a cenovém vývoji komodity TiO₂ na světovém trhu za poslední roky.

3.1 Základní fyzikálně-chemické vlastnosti TiO₂

V systému CAS je TiO₂ registrován pod číslem 13463-67-7. Je rovněž evidován v evropském seznamu komerčních chemických látek pod označením EINECS 236-675-5. [12, s. 1634]

Oxid titaničitý je anorganická sloučenina bílé barvy, bez chuti a zápachu [12, s. 1634]. Je rozpustný v HF a horké koncentrované H₂SO₄ [12, s. 1634] a nepatrně rozpustný v alkáliích [13, s. 16]. Naproti tomu je nerozpustný ve vodě, HCl a zředěné H₂SO₄ [12, s. 1634]. Je téměř nereaktivní [12, s. 1634] a tím pádem odolává atmosférickým vlivům [13, s. 16]. TiO₂ však prudce reaguje s alkalickými kovy, kovy alkalických zemin, práškovým hliníkem a zinkem [12, s. 1634], které jsou schopny redukovat titan do elementárního stavu. Na základě těchto skutečností lze vyvodit, že TiO₂ jako takový nepředstavuje pro životní prostředí žádnou zátěž a je ekologicky bezpečný [6, s. 200]. O vlivu TiO₂ na lidské zdraví, je v současné době vedena velká diskuze. Podrobněji bude téma toxicity TiO₂ rozebráno v kapitole 3.2.

Jak již bylo řečeno výše, TiO₂ tvoří 3 krystalické struktury: rutil, anatas a brookit. Rutil a anatas krystalizují ve čtverečné krystalové soustavě. Naproti tomu brookit krystalizuje ve formě kosočtverečné [4]. Na Obr. 4 můžeme vidět znázornění všech krystalických struktur (pro lepší odlišnost jednotlivých krystalových modifikací je zvýrazněn klastr oktaedrů TiO₆ [14]).



Obrázek 4 Krystalické struktury (a) anatasu, (b) brookitu, (c) rutilu [14, s. 1373]

V tabulce 2 jsou uvedeny základní fyzikální vlastnosti těchto krystalových modifikací, kde ρ znamená hustota.

Tabulka 2 Základní fyzikální vlastnosti rutilu a anatasu [15, s. 69]

	ρ (g/cm ³)	Tvrdość (Mosh)	Bod tání (°C)
Rutil	4,27	7,0–7,5	1825
Anatas	3,90	5,5–6	–
Brookit	4,13	5,5–6	–

U TiO₂ ve formě anatasu neexistuje bod tání, neboť při teplotách nad 700 °C se transformuje na termodynamicky stabilnější modifikaci rutil [16]. Brookit je rovněž za vyšších teplot nestabilní a také přechází v rutil [15, s. 69].

TiO₂ má rovněž vysoký index lomu, výbornou transmitanci ve VIS a IČ oblasti [6, s. 200], a vysokou permitivitu [13, s. 16] (tj. vysokou hodnotu dielektrické konstanty [6, s. 200]).

3.2 Toxicita TiO₂

Ačkoliv starší literatura uvádí, že TiO₂ je zcela netoxický [13, s. 16], novější literatura [17] [18] [12] s ohledem na přípravu nanočástic TiO₂ již takto jednoznačný názor nepodporuje.

V úvodní kapitole bylo vysvětleno, že TiO₂ je po chemické stránce téměř nereaktivní. Možné ohrožení lidského zdraví však tkví v samotné struktuře TiO₂ spojené s touto inertností. Největší riziko představují tzv. *nanočástice* TiO₂, ale pro posouzení jejich vlivu na lidský organismus je důležitá jejich charakterizace tj. velikost, specifický povrch, povrchový náboj, fotoaktivace aj. [17] [18]. V současné době je ohledně mechanismu působení nanočástic TiO₂ zastáván tento názor: „*nežádoucí účinky vyvolávané nanočásticemi TiO₂ jsou zprostředkovány především oxidačním stresem, který může vést k poškození buněk, genotoxickým účinkům, zánětlivým reakcím a změnám v buněčné signalizaci.*“ [17]

Nanočástice jako takové, navíc nemusí nutně poškozovat jenom lokální tkáň, ale mohou migrovat i do vzdálených orgánů a tkání a jejich účinek se může stát systémovým. Toto přemísťování může být spojeno s alergiemi, astmatem a kardiovaskulárními problémy, nicméně tato tvrzení je potřeba podložit dalšími studiemi [17].

3.2.1 Inhalační toxicita

Patrně nejvýznamnější cestou pro průnik nanočástic TiO₂ do lidského organismu je inhalace. Pro studium inhalační toxicity je používán laboratorní potkan [17] [18] [12, s. 1634]. Touto metodou byla pro TiO₂ stanovena hodnota TC_{LO} (potkan, inhalačně): 250 mg/m³ [12, s. 1634]

Pojem TC_{LO} (nízká toxická koncentrace) je definován takto: „*Nejnižší koncentrace látky ve vzduchu, potřebná k vyvolání toxických účinků na některé exponované populaci.*“ [19, s. 1092]

Pro zjištění expozičních limitů na pracovištích a prostředích se zvýšeným výskytem rizikové látky (v našem případě TiO₂) jsou prováděny epidemiologické studie u pracovníků [18]. Stanovením expozičních limitů se zabývá nemálo předních světových organizací. Z této množiny lze uvést například:

- NIOSH: Národní institut pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci
- ACGHI: Americká konference vládních průmyslových hygieniků
- ECHA: Evropská agentura pro chemické látky, která implementuje nařízení REACH (Registrace, Evaluace a Autorizace Chemických látek)

V tabulce 3 jsou shrnuty expoziční limity týkající se inhalace TiO₂.

Tabulka 3 Expoziční limity při inhalaci TiO₂

TLV/TWA (ACGHI)	10 mg/m ³ (bez přítomnosti toxických nečistot) [12, s. 1634]
DNEL (ECHA)	10 mg/m ³ (obecně pro vdechovatelnou frakci prachu, nikoliv pro TiO ₂) [16]
Expoziční limit (NIOSH)	0,3 mg/m ³ (nanočástice) [17]
Expoziční limit (NIOSH)	2,4 mg/m ³ (submikronové částice) [17]

Pro ujasnění dat uvedených v tabulce 3 jsou níže uvedeny definice jednotlivých toxikologických pojmů:

- TLV (prahová limitní hodnota): „*Koncentrace látky, pod níž se neočekávají žádné nepříznivé účinky na zdraví pracovníků po dobu expozice 8 hodin denně, 40 hodin týdně.*“ [19, s. 1092]
- TWA (časově vážený průměr): „*Přístup k výpočtu průměrné expozice během určitého časového období.*“ [19, s. 1092]
- DNEL (odvozená úroveň nulového účinku): jsou takové úrovně, „*při kterých nedochází k nepříznivým účinkům na zdraví*“ [20]

Zatím jsme se v této podkapitole zabývali pouze „ochrannými“ expozičními limity při inhalaci TiO₂. Jaká rizika nám však hrozí při inhalaci nanočástic TiO₂? Experimentálními studii provedených na potkaních bylo zjištěno, že při zahlcení částicemi TiO₂ dochází u potkanů k formaci plicních tumorů [16]. Tyto poznatky byly Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC) přijaty jako postačující důkaz pro klasifikaci TiO₂ do kategorie 2 B „možný lidský karcinogen“ [17] [12, s. 1634] [16]. Nicméně tyto experimenty jsou v nejasném souladu s epidemiologickými studii u pracovníků [18] [17] a nelze s jistotou říci, zda mohou nanočástice TiO₂ přímo způsobit nádorové bujení u člověka.

Na základě těchto informací lze pouze konstatovat, že vdechování nanočástic TiO₂ představuje člověka možná nebezpečí, která je třeba náležitě prozkoumat a poté potvrdit či vyvrátit. A než se tak stane, je vhodné přistupovat k nanočásticím obecně, jako na potenciální zdroj možného rizika.

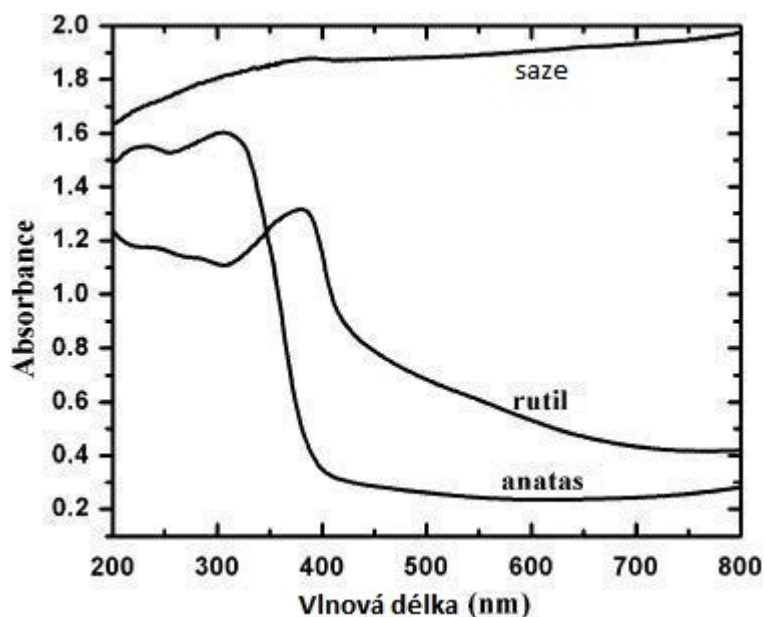
3.3 Vlastnosti pigmentu titanová běloba a jeho použití

Největší výhodou TiO₂ jakožto bílého pigmentu titanová běloba je to, že je levnější bezpečnější než ostatní bílé pigmenty. Aby byla dodržena vysoká kvalita titanové běloby, je nutné přesně splnit požadavky na krystalovou fázi, velikost částic, povrchové vlastnosti a čistotu pigmentu [21, s. 162-164].

3.3.1 Krystalová fáze

Pro pigmentářské účely jsou používány pouze dvě krystalické modifikace TiO₂ a to rutil a anatas [13, s. 17]. TiO₂ byť v té nejčistší formě, se nemusí vždy jevit jako bílý. Absorpční spektrum rutilu vykazuje absorpci vzdálené fialové barvy, což u velkých krystalů způsobuje mírně žlutý odstín [21, s. 169-170] emitované doplňkové barvy. Díky většímu zakázanému

pásmu je absorpční hrana anatasu téměř v UV oblasti [21, s. 169-170]. Zmíněné absorpční závislosti jsou znázorněny na Obr. 5.



Obrázek 5 Absorpční spektrum anatasu, rutilu a saze [22] upraveno

Protáhlé krystaly rutilu více rozptylují světlo než je tomu u anatasu [21, s. 164]. Naproti tomu je anatas na povrchu asi 10krát více fotokatalyticky aktivní, než je tomu u rutilu [21, s. 164], což je způsobeno širším zakázaným pásem. Tato vysoká reaktivita sebou přináší v pigmentovém průmyslu jednu velkou nevýhodu a tou je tzv. *křídování*, neboli uvolňování pigmentu z pojiva [23, s. 54]. Proto je titanová běloba typu anatas používána pro základní a vnitřní nátěrové hmoty [13, s. 17], aby se zamezilo UV záření katalyticky aktivovat TiO_2 anatas. Protože rutil je fotokatalyticky méně reaktivní, a tím pádem je výsledný pigment méně náchylný na křídování, je vhodné jeho použití pro venkovní nátěrové hmoty [13, s. 17]. Nicméně i velmi malý obsah anatasu v rutilu (cca 1 % a více) může podstatně zvýšit nežádoucí křídování a proto je nutné sledovat obsah anatasu v konečném produktu například rentgenovou difrakcí [21, s. 164].

Jsou dvě cesty jak odstranit nechtěné křídování. První možností je dokalcinovat pigment [23, s. 54] a odstranit tak nežádoucí podíl anatasu. Druhou možností je pokrytí pigmentu inertním materiálem [23, s. 54] (bude vysvětleno v kapitole 3.3.4 Povrchové vlastnosti a jejich úprava), čímž dojde k zamezení styku TiO_2 se vzduchem a pojivem. Pro snížení fotokatalytických vlastností je také nutné minimum defektů a příměsí v krystalické mřížce TiO_2 [23, s. 54].

3.3.2 Velikost částic

U bílých pigmentů se projevuje difuzní rozptyl viditelného světla více než absorpce [23, s. 42] (pokud by docházelo více k absorpci záření, pigment by byl již barevný). Pro zajištění maximální hodnoty rozptylu světla (a minimální absorpce) je nutná optimální velikost částic pigmentu. Interval optimální velikosti *primárních částic*, tj. jednotlivých krystalů či krystalografických dvojčat, nabývá hodnot 100–300 nm [21, s. 165]. Dále platí, že s rostoucím indexem lomu, roste tzv. kryvost pigmentu a také klesá optimální velikost částic [23, s. 42-44]. Tyto poznatky platí obecně. V tabulce 4 jsou uvedeny konkrétní pigmentové vlastnosti pro jednotlivé druhy titanové běloby, kde n_D značí index lomu a K kryvost (pozn.: jednotkou je m^2 na 1 litr sušiny nátěrové hmoty [23, s. 49]).

Tabulka 4 Pigmentové vlastnosti jednotlivých druhů titanové běloby [23, s. 42-49]

	n_D	Optim. velikost částic (nm)	$K (m^2/l_{snh})$
Titanová běloba – rutil	2,71	190	1
Titanová běloba – anatas	2,53	220	1,55

Titanová běloba má nejvyšší index lomu mezi bílými pigmenty [23, s. 42-44], a řadí se tudíž mezi nejkvalitnější bílé pigmenty vůbec.

Definice pojmu kryvost je následující: „*Krycí schopnost (kryvost) je schopnost pigmentu zabránit průchodu světla prostředím, ve kterém je dispergován.*“ [23, s. 38]

Kryvost je vlastnost, která nemusí mít nutně aditivní charakter [23, s. 42-44]. Tato vlastnost je využívána z hlediska ekonomiky výroby. V praxi se projevuje mícháním dražšího pigmentu s plnivými nebo levnějšími pigmenty [23, s. 42-44] a dochází tak ke snížení ceny výsledného produktu. Jas titanové běloby lze upravit například sazemi či barevnými pigmenty [21, s. 169-170].

Nyní si blíže vysvětlíme závislost velikosti částic na rozptylu světla, jakožto klíčové vlastnosti bílých pigmentů. Podstatou nalezení optimální velikosti částic je nalezení rovnováhy mezi rozptylem a odrazem záření dopadajícího na povrch částice tak, aby byl pigment bílý. Pokud je velikost částic mnohem menší než vlnová délka dopadajícího záření, pak roste intenzita rozptylu světla. Na první pohled by se mohlo zdát, že by bylo výhodné neustále zmenšovat velikost částic tak, aby byl pigment co nejvíce bílý. Pokud se však průměr

částice nachází v intervalu od $\frac{1}{20}$ do $\frac{1}{10}$ vlnové délky záření, pak dochází k tzv. *Rayleighovu rozptylu* [23, s. 42-44]. Tento jev popisuje Rayleighův vztah:

$$\zeta_R = \zeta_0 \cdot konst \cdot M^2 \cdot n \cdot \frac{V^2}{\lambda^4}$$

kde ζ_R a ζ_0 znamená tok odraženého resp. dopadajícího světla, n počet částic v objemové jednotce, V objem částic a λ délka záření [23, s. 42-44]. Aby se účinky rozptylu světla začaly výrazněji projevovat, musí být obsah pigmentu v daném prostředí (např. v pojivu, případně ve výsledném produktu) nad 8 % obj. [21, s. 171]. Částice titanové běloby, splňující podmínku Rayleighova rozptylu, pak nejefektivněji rozptylují modrou složku viditelného záření, což se projevuje jejich namodralým odstínem [21, s. 169-170]. Tento jev je zpravidla nežádoucí, výjimku tvoří pouze produkty s velmi nízkou koncovou koncentrací pigmentu [21, s. 169-170].

Optimální velikosti částic titanové běloby, uvedené v tabulce 4, se nacházejí v oblasti optimálního rozptylu pro zelené světlo, na které je lidské oko nejcitlivější [21, s. 171].

Pokud je průměr částic větší než vlnová délka záření, přechází postupně rozptyl záření v odraz [23, s. 42-44], což se projevuje u částic titanové běloby jejich načervenalým odstínem [21, s. 169-170]. Toto zbarvení produktu, na rozdíl od namodralého nádechu, je z hlediska poptávky jednoznačně nežádoucí [21, s. 169-170].

Primární částice mohou tvořit agregáty, aglomeráty nebo vločky [21, s. 165]. Tyto větší celky mohou způsobit zhoršení optických a aplikačních vlastností pigmentu a proto je nutná jejich eliminace.

Agregáty jsou nejmenším z těchto sdružení. Tvoří je krystaly, které jsou navzájem silně vázány na hranicích zrn. Pro zrušení agregátů jsou vhodné vysoko-intenzivní mlýny. Aglomeráty jsou větším sdružením krystalů a agregátů, které je drženo mnohem slabšími silami. Na překonání těchto vazebných sil postačují běžná mlecí zařízení. Vločky, největším z těchto uvedených sdružení, které je tvořeno všemi předešlými druhy asociátů, lze zrušit smykovými silami již při běžné aplikaci (např.: nátěr) [21, s. 165].

Bělost pigmentu lze hodnotit nesčetnou řadou metod. Jejich společným principem je však měření remisní křivky pigmentu. Pro zajímavost, pojem brilantnost je remisní hodnota bílého pigmentu při vlnové délce 520 nm [23, s. 46-47].

3.3.3 Obsah nežádoucích příměsí

Ze stopových prvků jsou nežádoucí přechodné kovy jako je například Fe, Cr, V atd., které svojí substitucí v krystalové mřížce zvyšují polovodičové vlastnosti TiO_2 , což zapříčiňuje snížení kvality bělosti pigmentu [21, s. 167] a rovněž může zvýšit jeho křídování. Atomy Ni nebo Cr, již při koncentraci ppm, dávají titanové bělobě šedý až žlutý odstín a také snižují jas pigmentu [21, s. 169].

Ze dvou průmyslově využívaných technologií na výrobu titanové běloby je produkt získaný chloridovým způsobem výrazně čistší, než produkt ze síranové technologie. Sulfátová titanová běloba může obsahovat až 0,3 % hm. Nb_2O_5 a až 0,3 % hm P_2O_5 původem z rudy. Naproti tomu titanová běloba získaná z chloridového procesu prakticky neobsahuje žádné nečistoty [21, s. 167].

Oxid titaničitý je pro svoji bělost rovněž používán jako potravinářské aditivum pod kódovým označením E 171 [12, s. 1634]. Pro tyto účely musí titanová běloba splňovat přísné limity na obsah některých těžkých kovů a dalších nečistot. Níže jsou uvedeny normy podle U. S. Pharmacopeial Convention.

Tabulka 5 Limitní obsah nežádoucích prvků v potravinářské titanové bělobě [24, s. 1137]

	Limitní hodnota (mg/kg)	Obsah (hm. %)
Antimon	2	0,00002
Arsen	1	0,00001
Olovo	10	0,00010
Rtuť	1	0,00001

Dalšími sledovanými parametry je ztráta vzorku při žíhání do konstantní hmotnosti, obsah Si a Al ve formě SiO_2 resp. Al_2O_3 (lze stanovit fluorescenční technikou [21, s. 168]), látky rozpustné v kyselinách, látky rozpustné ve vodě [24, s. 1137] a obsah vody (lze stanovit termogravimetrickou analýzou) [21, s. 168].

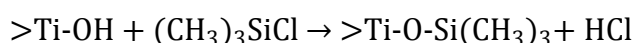
3.3.4 Povrchové vlastnosti a jejich úprava

Povrch TiO_2 je vytvářen především polárními skupinami $>\text{TiO}$ a $>\text{TiOH}$. Z tohoto důvodu je TiO_2 dobře smáčen [21, s. 172] polárními rozpouštědly. Pro snížení polovodičových vlastností výsledné titanové běloby, je povrch částic TiO_2 modifikován vysrážením hydratovaných oxidů (např.: Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO) z vodných suspenzí [21, s. 166-167] [13, s.

18-23], aniž by to jakkoliv ovlivňovalo polární charakter povrchu. Celkový obsah oxidů v pigmentu je do 2 % hmotnostních [21, s. 166-167].

Částice pigmentu TiO₂ se při míchání rovněž snadno rozptylují v dané disperzi, avšak pro zabránění flokulace se do suspenzí přidávají detergenty (pro nevodné systémy) nebo iontové disperzanty (pigment je přítomen ve vodě) [21, s. 172].

Povrch TiO₂ je možno upravit i tzv. chemisorpcí, např. reakcí s trimethylchlorsilanem rozpuštěným v aromatických uhlovodících [23, s. 75].



Takto upravený povrch se stává hydrofobním a zároveň dojde ke snížení fotokatalytických vlastností samotného TiO₂ v důsledku zablokování skupin >TiOH.

3.3.5 Použití titanové běloby

Titanová běloba je, coby pigment a plnivo zároveň, využívána v širokém spektru jednotlivých průmyslových odvětví.

- První zde zmíněnou skupinu tvoří nátěrové hmoty. Anatasová běloba je vhodná pro tiskové a umělecké barvy. Běloba typu rutil je naopak vhodná pro laky na automobily nebo lodě [13, s. 17].
- Druhou významnou skupinu tvoří odvětví plastů [13, s. 17]. TiO₂ může být použit jako plnivo v pryžových výrobcích, které jsou opakovaně ve styku s potravinami. Dále může být přítomen například v celofánu pro balení potravin nebo v kontaktních čočkách [12, s. 1634].
- Třetí nejvýznamnější oblastí je papírenství [13, s. 17]. Kromě běžného bělení papíru je TiO₂ součástí i např. papíru či lepenky, které přicházejí do styku s mastnými potravinami [12, s. 1634].
- Další oblastí pigmentářských aplikací je kosmetika. TiO₂ jako aditivum CI 77891 [12, s. 1634] je např. možné najít v těchto výrobcích: Rtěnka s leskem Power Shine (Oriflame), Lak na nehty Giordani Gold Portofino (Oriflame), pleťový krém Skin match BB cream (Astor), Opalovací krém Ultra Beach Protect SPF30+ (Nivea), Vlasový šampon Diamond Gloss (Nivea), Odol Classic Zubní pasta.
- Ve farmacii a potravinářství je TiO₂ evidován pod označením E 171 [12, s. 1634] a je přítomen např. v těchto výrobcích: léčivé přípravky ve formě tablet (Rivocor 5, Tulip

20, Setaloft 50), resp. žvýkačky Airwaves, jogurt Kostíci, nápoj v prášku Tang Citron, dekorační cukrovinky Kuličky - stříbrné bílé (Dr. Oetker).

- TiO_2 může být také přítomen v podlahových krytinách, tmelech a tkaninách [12, s. 1634] [21, s. 176].

Pro nepigmentářské účely je TiO_2 použit například v keramice, ve svařovacích drátech a jako nosič katalyzátoru [21, s. 176].

3.4 Výroba titanové běloby

Nejdříve je pozornost zaměřena na oblast surovinové základny, která nabízí široké možnosti jak získat TiO_2 z přírodních zdrojů. Poté je vysvětlen základní princip síranového a chloridového způsobu výroby TiO_2 . Tyto informace jsou doplněny poznatky o možných budoucích inovacích. Podkapitola je uzavřena informacemi o předních světových výrobcích titanové běloby a cenovém vývoji TiO_2 na světových trzích.

3.4.1 Suroviny pro finální proces výroby TiO_2

V roce 2003 byla největším světovým vývozcem TiO_2 surovin Austrálie, která pokrývala 27 % celkové světové poptávky. Z Austrálie bylo vyváženo světově největší množství syntetického rutilu, ilmenitu, rutilu a leukoxenu. Druhým největším vývozcem byla Jižní Afrika, která pokrývala 18 % světové poptávky největším vývozem titanové strusky. Na třetí příčce se umístila Kanada s druhou největší produkcí titanové strusky na světě [25, s. 987-988].

Základní rozdělení surovinové základny je podle příslušné technologie výroby pigmentu TiO_2 . Pro chloridový proces je nutné použít suroviny s vyšším obsahem TiO_2 než je tomu u síranového procesu, pro který jsou dostačující i méně kvalitní suroviny. V tabulce 6 jsou uvedeny suroviny vhodné pro jednotlivé procesy výroby pigmentu TiO_2 s možným obsahem TiO_2 .

Tabulka 6 Suroviny pro výrobu TiO₂ [25, s. 987]

Chloridový proces	
Ilmentit	60 % TiO ₂
Leukoxen	75–91 % TiO ₂
Rutil	95 % TiO ₂
Titanová struska	86–95 % TiO ₂
Syntetický rutil	90–93 % TiO ₂
Síranový proces	
Ilmenit	44–57 % TiO ₂
Titanová struska	75–80 % TiO ₂

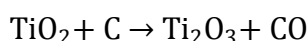
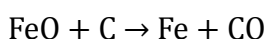
Ilmenit je podvojný oxid FeO·TiO₂, který tvoří hexagonální krystalovou fázi s obsahem Fe₂O₃ pod 6 % [25, s. 988]. Díky tomuto složení vykazuje ilmenit vysokou magnetickou susceptibilitu [25, s. 994]. Tvrdost tohoto minerálu je 5,5–6 podle Mohsovi stupnice. V odraženém světle se jeví růžovo-hnědý. Rutil je minerál červeno až žlutohnědé barvy. Vzniká rozpadem primárních hornin. Leukoxen je obecný výraz pro přeměněné nerosty (např. ilmenit nebo titanit) s vysokým obsahem TiO₂ [25, s. 988-989].

Všechny tři výše popsané nerostné suroviny jsou těženy povrchovým způsobem z tzv. *těžkých minerálních písků* (minerální písky s obsahem titanu) kolesovými rypadly, nebo bagry. Pokud je surovina těžena ze skalnatých ložisek (literární pramen [25] odkazuje pouze na dvě využívaná ložiska, a to Lac Allard v Kanadě a Tellnes v Norsku) je navíc nutné hrubé až střední drcení natěžené suroviny. Následuje třídění samotného písku od větších kamenů. Jemný písek je poté vytříděn od jemného jílu pomocí hydrocyklonu. Lehčí částice SiO₂ jsou dále oddělovány v koncentrátorech či spirálních separátorech. Pokud je žádanou složkou ilmenit, pak je možné jej od hlušiny rozdružit pomocí magnetických separátorů [25, s. 993-994].

Syntetický rutil a titanová struska nejsou primárně těžené suroviny, ale meziprodukty určené pro koncovou výrobu TiO₂. Syntetický rutil lze vyrobit v tzv. *Becherově procesu*. Základem je rotační pec vytopená na teplotu 1100±50 °C, do které je k ilmenitu s obsahem 60–63 % TiO₂ přidáno uhlí a prášková síra. V redukčním prostředí uhlíku dojde k redukci železa do elementárního stavu a částečné redukci TiO₂ na Ti₂O₃. Síra následně reaguje se železem a manganem přítomných v ilmenitu na sulfidy. V druhém kroku je redukován ilmenit vysypán z rotační pece do provzdušněného vodného roztoku NH₄Cl, kde je Fe přítomné

v ilmenitu nejprve rozpuštěno a poté vysráženo ve formě hydratovaných oxidů, které jsou odstraněny jako odpad. Ve třetím kroku je ilmenit, ochuzený o Fe, loužen ve zředěném roztoku H_2SO_4 , ve kterém dochází k rozpuštění sulfidů Mn a Fe. Zbylý pevný podíl je následně promýván, odvodněn a sušen jako produkt [25, s. 996].

Pro výrobu titanové strusky je využíván méně kvalitní ilmenit s obsahem 36–50 % TiO_2 . Principem je tavení ilmenitu s koksem při teplotě 1650–1700 °C v elektrické peci. Tento proces lze popsat dvěma paralelně probíhajícími reakcemi [25, s. 995-996]:



V tomto procesu má FeO funkci tavidla, takže ačkoliv je jeho obsah třeba snížit na minimum, je nutné, aby byl udržen v optimálním rozmezí 8–10 %. Částečně zredukovaný TiO_2 není na škodu. Především pro síranový proces je výhodnější směs $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$, protože je tato fáze snadno rozpustná v H_2SO_4 . Titanová struska dále obsahuje hlavně nečistoty ve formě MnO a SiO_2 [25, s. 995-996]. Takto vyrobený produkt může obsahovat až 86 % TiO_2 [25, s. 987]. V roce 1997 byla kanadskou společností QIT zahájena výroba titanové strusky nadstandardní kvality s obsahem až 95 % TiO_2 . Tento meziprodukt je vhodnější surovinou pro chloridový proces. Principem tohoto nového procesu je dimenzování strusky pro snížení obsahu kovových oxidů Me_3O_5 (tj. $\text{MeO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$) a její tepelné zpracování pro následné snazší loužení FeO, MnO a CaO pomocí HCl [25, s. 995-996].

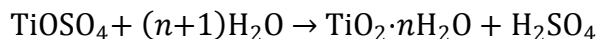
3.4.2 Princip síranového procesu

Síranový proces byl poprvé zpuštěn v Norsku roku 1916 [25, s. 993]. Usušený a namletý ilmenit je rozkládán ve směsi olea a vody při teplotě 180–200 °C. Reakce probíhá podle následující rovnice [13, s. 18-23]:

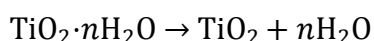


Reakční hmota je poté vyloužena vodou a případné trojmocné železo je přídatkem kovového železa zredukováno na dvojmocné. Kaly se následně koagulují např. klijem. Vyčreřený roztok je ochlazen na teplotu pod 15 °C a vyloučené krystaly $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jsou odfiltrovány či odstředěny. Následuje hydrolýza roztoku síranu titanylu při 109 °C. V tomto kroku je

přídavkem zárodečných krystalů rutilu nebo anatasu určena krystalová modifikace TiO_2 [13, s. 18-23].



Vzniklý gel hydratovaného TiO_2 je z roztoku uvolněné tzv. štěpné kyseliny sírové oddělen filtrací. Na filtru je dále propírán vodou, aby bylo vymyto co nejvíce kyseliny přítomné v gelu (zbytek H_2SO_4 je odstraněn při kalcinaci). Oddělený gel je poté kalcinován při konečné teplotě 800–850 °C resp. 900–930 °C v závislosti na tom, zda má být konečným produktem anatas nebo rutil [13, s. 18-23].

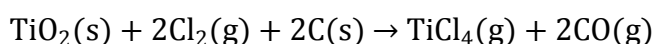


Vzniklý pigment TiO_2 je následně mlet za sucha nebo za mokra na optimální velikost primárních částic [13, s. 18-23]. Mletí za sucha má za cíl pouze rozemlít větší zformované celky TiO_2 , jako jsou agregáty [13, s. 18-23] a aglomeráty [21, s. 165]. Pokud je TiO_2 mlet za mokra, pak je mletí kombinováno s povrchovou úpravou pigmentu vytvářením povlaků některých oxidů [21, s. 166-167] [13, s. 18-23]. Pro zlepšení procesu mletí je TiO_2 možné povrchově upravit polyhydroxyl sloučeninami (např.: trimethylol propan) [21, s. 167].

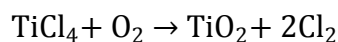
3.4.3 Princip chloridového procesu

Chloridový způsob byl vynalezen v 50. letech dvacátého století americkou společností DuPont [26]. Proces je silně korozivní a vyžaduje surovinu s vysokým obsahem TiO_2 . Tyto nevýhody však vyvažuje jednoduchost procesu, který poskytuje vysoce kvalitní titanovou bělobu typu rutil [13, s. 25-26].

Principem výroby je převedení TiO_2 přítomném v surovině na těkavý TiCl_4 . Toho se dosáhne redukční chlorací při teplotě 800–1200 °C. Redukovadlem je petrolkoks, který zároveň slouží jako zdroj energie pro reakci (spaluje se v podstechiometrickém množství kyslíku), která je slabě exotermního charakteru. Reakce probíhá podle následující rovnice [13, s. 25-26]:



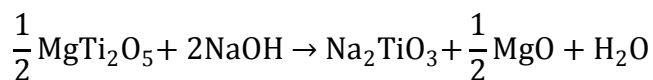
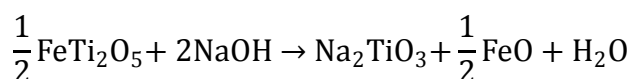
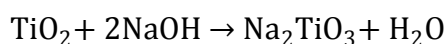
Na těkavé chloridy obdobně reagují i další kovy (např. Fe, V) přítomné v surovině. Ochlazením plynné směsi pod 0 °C kondenzuje TiCl_4 , který je vyčištěn frakční destilací a poté oxidován směsí horkého kyslíku s menším podílem vodní páry při teplotě 900–1400 °C [13, s. 25-26].



Prudkým ochlazením dojde k odstranění Cl_2 , který je vrácen zpět do procesu [13, s. 25-26]. Vyrobený jemně práškový rutil se kalcinuje [13, s. 25-26] a případně povrchově upravuje.

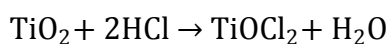
3.4.4 Návrhy možných inovací výroby TiO_2

Jedno z možných řešení jak snížit spotřebu energie a přímé emise CO_2 oproti stávajícímu chloridovému procesu lze nalézt v experimentu provedeném na Katedře hutního inženýrství, Univerzity Utah v USA. Tento v laboratorním měřítku prováděný experiment je založen na stávajících, dnes již běžně používaných, metalurgických postupech. Prvním krokem tohoto procesu je tavení titanové strusky s NaOH při teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$, po dobu 4 hodiny. Při tomto kroku paralelně probíhají tyto reakce [26]:

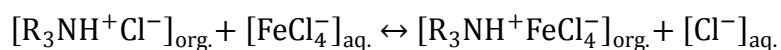


Druhou a třetí uvedenou reakcí dochází k chemické separaci Ti od Fe a Mg. Následuje propírání vytavené směsi vodou, čímž dojde k vyplavení vodě rozpustných sloučenin Si a Al [26].

Propraná pevná směs sloučenin Ti, Fe, Mg a dalších kovů je loužena v koncentrované HCl . Při této operaci dochází k převedení pevné směsi do roztoku. Optimálně použitá koncentrace kyseliny činila 5 M, při níž byla koncentrace vylouženého Ti v HCl znatelně vyšší než koncentrace ostatních prvků. Reakce při loužení Ti probíhají podle následujících rovnic, které platí obdobně i pro další kovy obsažené v roztoku [26]:



Ze vzniklého vodného roztoku je následně vyextrahováno železo ve formě $[\text{FeCl}_4^-]$ pomocí extrakčního činidla Alamin 336 (roztok tri-oktyl/decyl aminu v petroleji). Na fázovém rozhraní organická fáze/voda probíhá reakce na principu iontové výměny chloridu z naprotonovaného trialkyl aminu za komplex $[\text{FeCl}_4^-]$ [26]:



Rozdělovací koeficient pro Fe nabývá v tomto systému hodnoty 970, což je mnohem vyšší hodnota než u ostatních prvků [26].

Následuje hydrolýza roztoku TiOCl_2 při teplotě 80–110 °C po dobu několika hodin. Reakce probíhá podle následující rovnice zapsané v iontové formě [26]:



Posledním krokem je kalcinace při 650 °C po dobu 2 hodin. Produktem jsou částice anatasu o velikosti 0,3–0,5 μm rovnající se kvalitou svého složení komerčně vyráběným produktům [26].

Za předpokladu regenerace použitých roztoků HCl, NaOH a Alaminu 336 by mohl být tento proces budoucí alternativou stávajících technologií výroby TiO_2 . V této technologii je však jedna zásadní nevýhoda, a tou je použití kerosinu coby organického rozpouštědla, z čehož vyplývají případná rizika ve výrobě a při úniku do životního prostředí. Použití kerosinu by rovněž mohlo zvýšit emise VOC (těkavé organické sloučeniny).

Pokud by byl výsledný TiO_2 použit k nepigmentovým účelům (např. ve fotokatalýze), bylo by vhodné nahradit běžnou kalcinaci energeticky méně náročným bioprocem využívající bakterie *B. subtilis*, které jsou schopny po 20minutové iniciaci teplotou 60 °C transformovat substrát $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na nanočástice TiO_2 [27]. Nevýhodou je však nutnost sterilního prostředí s dostatkem živin na kultivaci inokula.

3.4.5 Výrobci a cenový vývoj komodity TiO₂

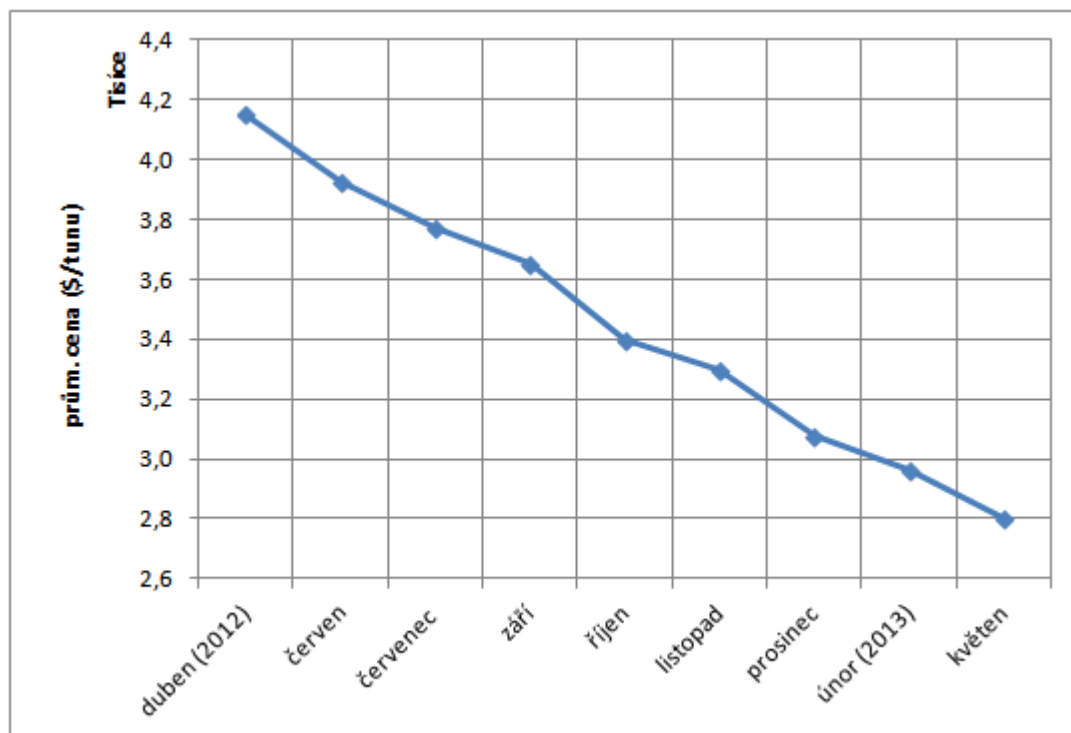
Tabulka 7 Abecední seznam výrobců titanové běloby ve světě

Země původu		Země původu	
Argex Titanium Inc.	Kanada	Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.	Japonsko
Cinkarna Celje	Slovinsko	KRONOS Worldwide, Inc.	mezinárodní
Cristal	mezinárodní	Precheza a. s.	Česko
DuPont	USA	Sachtleben Chemie GmbH	Německo
Grupa Azoty S.A.	Polsko	Shandong Doguide Group Co., Ltd.	Čína
Guangxi CAVA Titanium Industry Co.	Čína	Sichuan Lomon Titanium Industry Co., Ltd	Čína
Henan Billions Chemicals Co., Ltd.	Čína	Tayca Corporation	Japonsko
Huntsman	mezinárodní	Tronox	mezinárodní

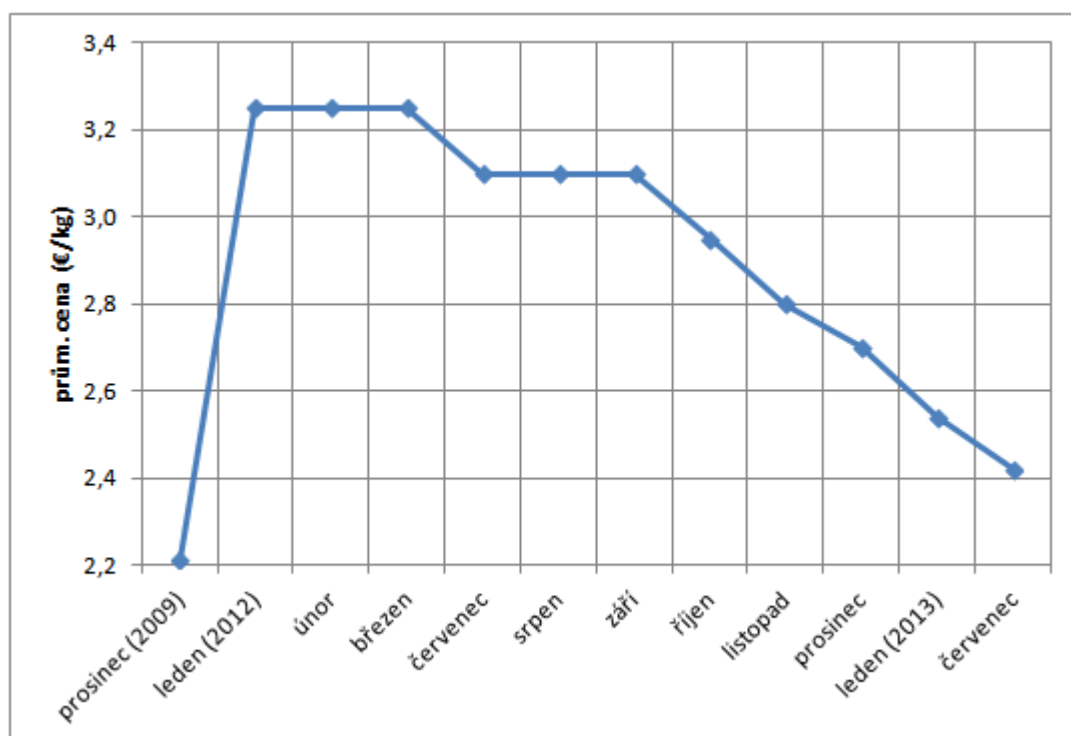
Největším výrobcem titanové běloby na světě je americká firma DuPont. V současné době vlastní čtyři výrobní závody na výrobu titanové běloby. Kvůli rostoucí celosvětové poptávce plánuje DuPont do konce roku 2014 navýšit svoji výrobní kapacitu o dalších 350 000 t/rok stavbou nového závodu v Mexiku a modernizací stávajících zařízení [28].

Přes stoupající poptávku však cena TiO₂ na světovém trhu spíše klesá. Cenový vývoj v jednotlivých oblastech světového trhu si lze prohlédnout na Obr. 6, 7 a 8 [29]. Nalezená data popisující cenový vývoj [29] byla zprůměrována za dané měsíční období. Měsíc s uvedeným rokem v závorce je prvním s nalezenou cenou za daný rok.

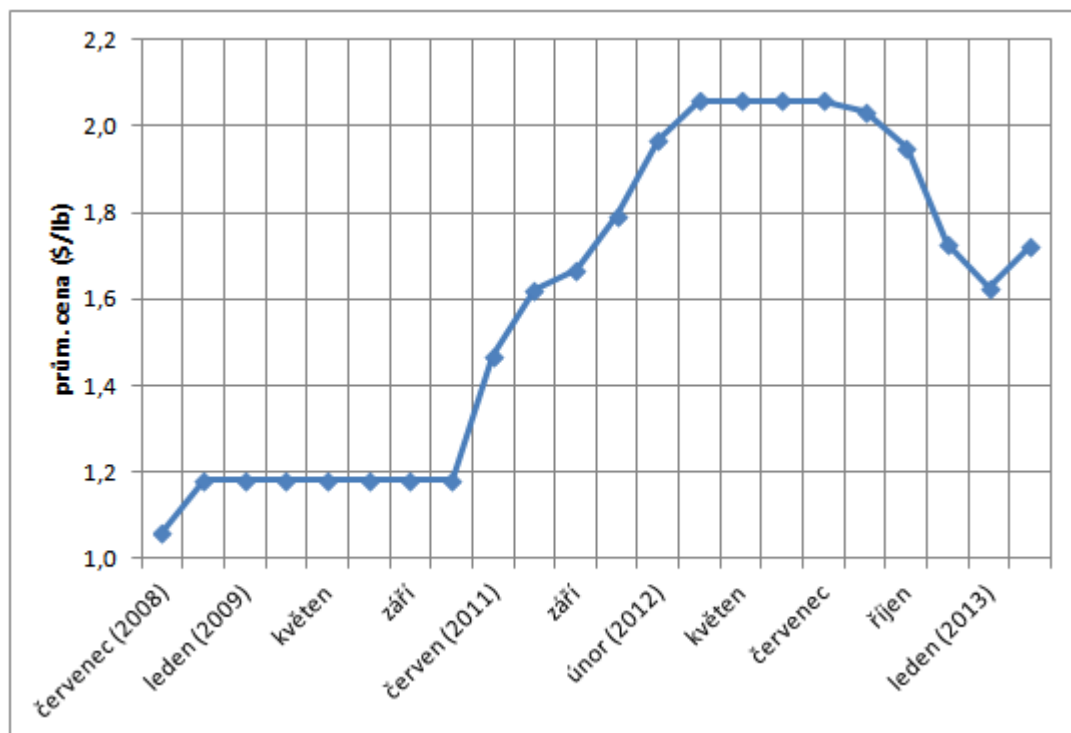
Tento klesající trend (především v Asii) může být způsoben cenovou konkurencí čínských výrobců, kteří jsou schopni vyrobit tunu TiO₂ až o několik set dolarů levněji než v Evropě či Americe [29]. Dalším problémem jsou omezení v oblasti zásobování surovinami pro výrobu TiO₂, což donucuje výrobce zvyšovat své investice do surovin především v oblasti Asie [30], čímž dochází k podpoře zdejší ekonomiky.



Obrázek 6 Cenový vývoj komodity TiO₂ v oblasti Asie a Pacifiku



Obrázek 7 Cenový vývoj komodity TiO₂ v oblasti Evropy



Obrázek 8 Cenový vývoj komodity TiO₂ v oblasti Spojených států amerických

4 Aplikace TiO₂ v oblasti fotokatalýzy

Tato závěrečná kapitola je zaměřena na aplikaci fotokatalyzátoru TiO₂ v těchto vybraných hi-tech odvětvích: čištění odpadních vod, syntéza organických látek a samočisticí materiály.

4.1 Čištění odpadních vod

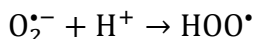
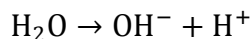
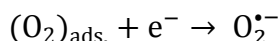
V současné době kdy legislativní normy přikazují stále nižší emisní limity znečišťujících látek nejen v odpadních vodách je tendence vyvíjet nové účinnější koncové technologie, aby bylo těchto hodnot dosaženo. Zavedením nových technologií jsou zároveň sníženy náklady na likvidaci odpadu a zvýšena ochrana životního prostředí. Vzhledem k velmi širokému množství látek, jejichž eliminace byla ve vodném prostředí zkoumána, bude níže uveden pouze stručný výčet a popis degradací těch nejznámějších sloučenin. Detailněji se tímto tématem zabývají review od Carp et al. [4], Gaya et al. [8], nebo Jiang et al. [31] uvedená v seznamu použité literatury.

Oxidačně-redukčních vlastností TiO₂ je možno využít v tzv. pokročilých oxidačních technologiích (AOTs) [32] [4]. AOTs jsou založeny na tvorbě vysoce reaktivních hydroxylových radikálů •OH, které jsou schopny neselektivní destrukcí, při normální teplotě a tlaku, během několika hodin odstranit i poměrně nereaktivní sloučeniny, které běžná biologická čistírna propustí (např. organická barviva, fenoly a jejich deriváty, chlorované uhlovodíky, herbicidy apod.). Při použití TiO₂ anatasu je možné oxidovat i polutanty jejichž koncentrace je v řádu ppb. Naproti tomu je však tato metoda nepoužitelná při relativně vyšší chemické spotřebě kyslíku (CHSK), tj. CHSK vyšší než 5 g/l. Další nevýhodou je radikálový mechanismus reakce, díky čemuž vzniká mnohdy široká paleta koncových produktů. Jak již bylo dříve zmíněno, TiO₂ je fotokatalyticky použitelný pouze v UV oblasti, což s potřebou fixace fotokatalyzátoru znesnadňuje konstrukci fotoreaktoru (běžné sklo totiž UV záření absorbuje) [4].

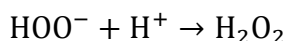
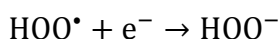
4.1.1 Mechanismus tvorby hydroxylových radikálů

Pro tvorbu hydroxylových radikálů ve vodném prostředí je například možno použít systém TiO₂/vzduch/UV záření [4]. Nyní bude vysvětlen transformační mechanismus kyslíku, který byl popsán Gaya et al. [8]. Po adsorpci na částici fotokatalyzátoru, je na příslušném reakčním

centru kyslík coby elektrofil redukován na superoxidový radikál $O_2^{\bullet-}$, který dále reaguje s protonem (vzniklým disociací vody) na hydroperoxyl HOO^{\bullet} .

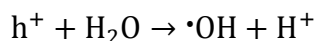


Další redukcí dochází ke stabilizaci radikálu, který následně reaguje s druhým protonem za vzniku peroxidu vodíku.

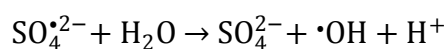
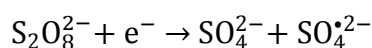


Je známo, že peroxid vodíku snadno podléhá katalyzovanému rozkladu za vzniku vysoce reaktivního elementárního kyslíku a molekuly vody.

Nicméně hydroxylové radikály nemusí vznikat jen ze samotného kyslíku, ale i samotnou oxidací vody, jak uvádí Gaya et al. [8], kteří odkazují na Zhao et al. a Fujishima et al.



Tvorba hydroxylových radikálů může být podpořena i použitím běžných oxidačních činidel jako je např. O_3 , $S_2O_8^{2-}$, ClO_4^{2-} nebo H_2O_2 [4].



4.1.2 Vliv substrátu na efektivitu fotokatalýzy

Anionty jako Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} a PO_4^{3-} inhibují oxidaci organických sloučenin kompetitivní inhibicí nebo prostým obsazením aktivních míst na TiO_2 [4].

Naproti tomu kationty kovů mohou v optimální koncentraci podpořit tvorbu hydroxylových radikálů známou Fentonovou reakcí anebo podpořit fotokatalýzu fixací elektronů či děr. Nicméně tyto vlastnosti jsou velmi závislé na druhu kationtu a na okolním prostředí. Např. Ag^+ podporují rozklad fenolu, naopak Cr^{3+} rozklad fenolu inhibují. Při zásaditém pH také

může dojít k vysrážení kationtů ve formě hydroxidů na povrchu fotokatalyzátoru a tím dochází k jeho inaktivaci [4].

U organických aromatických sloučenin hraje největší roli mezomerní efekt substituentů. Substituenty, které vykazují M⁻ efekt na jádro (např.: nitro-, karboxyl-) se silněji adsorbují na povrchu fotokatalyzátoru a snadněji se tak oxidují. Koncentrace substrátu však nesmí být příliš vysoká, neboť by docházelo ke snižování reakčního povrchu částice v důsledku nadměrné adsorpce [8].

4.1.3 Degradace organických sloučenin

Kinetiku degradace organických látek lze popsat pomocí vztahu, který odpovídá izolované reakci prvního řádu:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-K \cdot t}$$

kde C_t je koncentrace látky v čase ozáření t , C_0 výchozí koncentrace látky a K je rychlostní konstanta prvního řádu. Tento vztah vychází z Langmuir-Hinshelwoodova schématu za předpokladu, že koncentrace organických látek je mnohem menší než jedna [8].

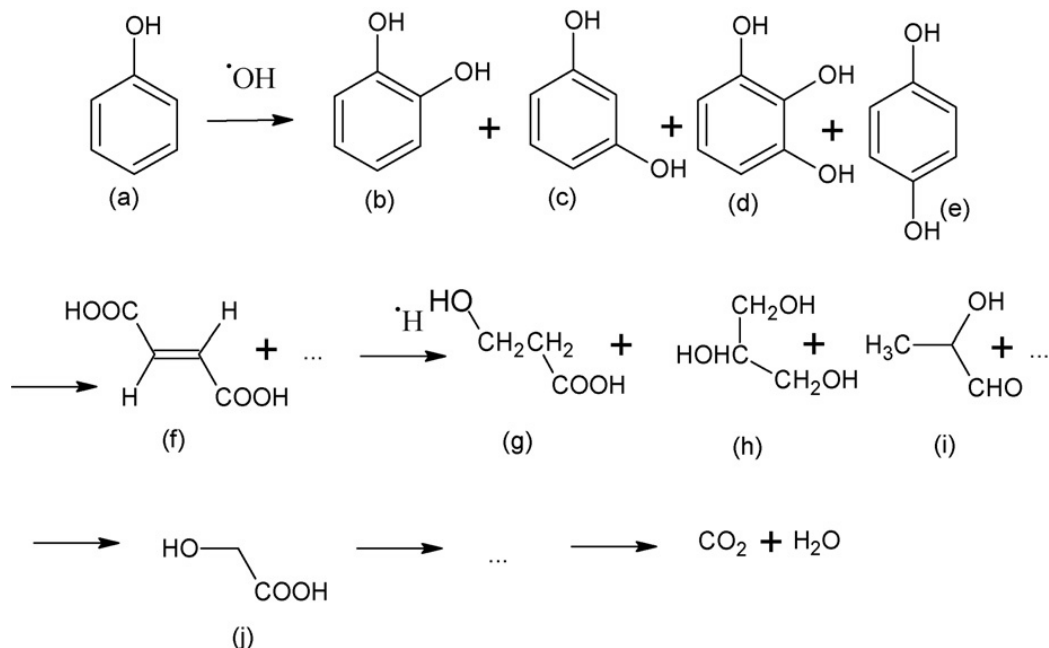
Níže je uveden popis degradace vybraných organických sloučenin.

Karboxylové kyseliny: Kyselina šťavelová, jakožto velmi častý metabolit [4], je degradována na H_2 , CO a CO_2 [8]. V průběhu reakce se předpokládá existence nestabilních molekul HCO_3^{2-} a $\cdot COOH$ [4]. Rychlost degradace se zpomaluje při nízkém pH a nadbytku H_2O_2 [8].

Chlorované látky: Trichlorethylen nebo tetrachlorethylen jsou široce používanými průmyslovými rozpouštědly [4]. Používají se na extrakci nebo suché čištění [32]. Jsou toxické, karcinogenní a vysoce perzistentní v životním prostředí [4]. Komerčně dodávaná zařízení pro dekontaminaci spodních vod odsávají ze studně vodu, kterou následně rozprašují, čímž dojde k odpaření těchto VOC, které jsou následně fotokatalyticky rozloženy v plynné fázi na CO_2 a HCl [32].

Fenoly: Fenol patří mezi velmi významný odpad z průmyslu a výzkumných středisek. Z tohoto důvodu byl mechanismus degradace fenolu (Obr. 9) široce prozkoumán [4]. V průběhu rozkladu dochází k hydroxylaci jádra, kdy vznikají katechol (b), resorcinol (c), benzen-1,2,3-triol (d) a hydrochinon (d). Hydrochinon je vlivem ketoenol tautomerie nejstabilnější z těchto meziproductů. Poté dochází k otevření aromatického kruhu za vzniku

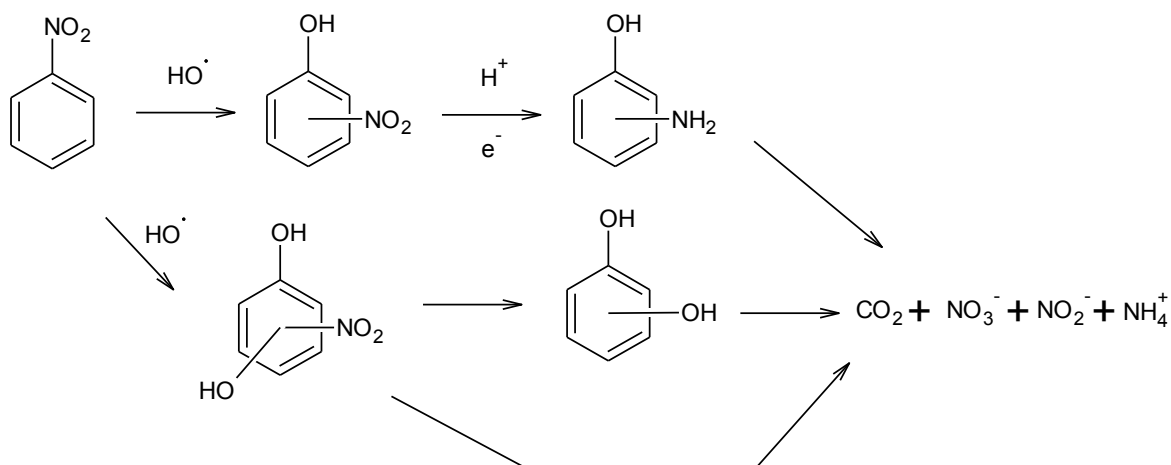
kyseliny fumarové (f), která se rozkládá atakem aktivního vodíku na stále kratší různě zoxidované alifatické sloučeniny. Finálními produkty rozkladu jsou CO_2 a H_2O .



Obrázek 9 Mechanismus fotokatalytického odbourávání fenolu [8]

Ethery: Methyl-tercbutylether (MTBE) se fotokatalyticky rozkládá na meziprodukty aceton, terc-butylformát a tercbutylalkohol [8]. MTBE se používá jako aditivum zvyšující oktanové číslo bezolovnatých benzínů.

Sloučeniny obsahující dusík: Konečným produkty rozkladu nitrobenzenu jsou CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- a NO_2^- . Na Obr. 10 je znázorněn mechanismus odbourávání nitrobenzenu [4].



Obrázek 10 Mechanismus fotokatalytického odbourávání nitrobenzenu

Látky narušující funkci endokrinních žláz: Řadí se sem například přírodní hormony nebo dioxiny. V praxi zavedl fotokatalytické odbourávání hormonu estron z odpadních vod závod Kitano v Japonsku. Zde použitý TiO_2 je imobilizován na kruhových sítkách z teflonu jednotlivě naskládaných do dvou sloupců. Intenzita osvětlení UV lampami dosahuje $1,2 \text{ mW/cm}^2$ [32].

Oleje: Olejové skvrny plavající na hladině vody je možné oxidovat pomocí systému skleněných vláken nebo sklokeramickými kuličkami pokrytými TiO_2 na fázovém rozhraní vzduch/olej. Dále je možné využít TiO_2 v kombinaci s grafitem, který slouží jako absorbent oleje a je fotokatalyzou následně zregenerován [4].

Pesticidy: Mezi tuto skupinu patří např. deriváty 1,3,5-triazinů. Fotodegradabilní oxidací těchto látek vzniká vysoce stabilní kyselina kyanurová (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin), která je již netoxická [4]

Další možné skupiny látek, u nichž byl zkoumán fotodegradační proces ve vodném prostředí při použití TiO_2 fotokatalyzátoru.

- *Barviva:* např. alkalická červeň [31] nebo směs barviv methylenová modř + methyloranž + indigokarmín + Chicago nebeská modrá [8].
- *Léčiva:* např. tetracyklin [8], amoxicilin [31].
- *Tenzidy:* dodecylbenzensulfonát a dodecylsulfonát sodný [4]

4.1.4 Degradace anorganických sloučenin

Na průběh degradace kationtů kovů má zásadní vliv standardní redox potenciál E^0 dané dvojice M^{n+}/M^0 . Pokud je $E^0(\text{M}^{n+}/\text{M}^0)$ kladnější než spodní hranice vodivostního pásu fotokatalyzátoru, pak je možné daný kationt zredukovat do elementárního stavu. V opačném případě je kationt kovu oxidován na oxid. Vyjma $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ závisí standardní redox potenciál kovů na pH jen velmi málo [4].

Před redukcí kovů je nutné z vody odstranit co nejvíce kyslíku, neboť i on sám se má tendenci redukovat. Toto je možné splnit probubláváním vody dusíkem či vzduchem (obsahuje 78 % obj. dusíku). Protože samotná oxidace vody je velmi pomalá, tak pro urychlení redukce kovů jsou do vody přidávány elektrodonorové látky (např. ethylendiamintetraoctová kyselina) [4].

Fotokatalytické odstraňování kovů z odpadních vod má oproti běžným metodám (srážení alkáliemi, adsorpce na aktivní uhlí či iontoměniče) výhodu v tom, že dané kovy v elementárním stavu nebo oxidované formě je možné ze suspenze získat a znovu použít a nezatěžují tak zbytečně životní prostředí. Je známo, že Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Cr^{6+} jsou vysoce toxické, setrvávají v životním prostředí a dostávají se do potravního řetězce [4].

Níže je uveden stručný přehled a popis degradace vybraných anorganických sloučenin:

Chrom: Kationty CrO_4^{2-} jsou v kyselém prostředí redukovány na Cr^{3+} . Při redukci je možné použít jako fotokatalyzátor samotné TiO_2 nebo TiO_2/Fe . Pro odstranění chromu z roztoku je nutné alkalické pH, kdy je Cr^{3+} vysrážen [4].

Nikl: Odstranění Ni^{2+} se provádí v alkalickém prostředí, aby byly posíleny co nejvíce redukční vlastnosti TiO_2 . Redukčním činidlem je zde oxalát [4].

Stříbro: Ag^+ je redukováno do elementárního stavu pomocí thiosíranu [4].

Rtuť: Hg^{2+} soli jsou ve formě kyanidů odpadem z výroby drahých kovů. V závislosti na pH a druhu Hg^{2+} soli mohou být produkty fotokatalýzy Hg^0 , HgO nebo Hg_2Cl_2 [4].

Olovo: Pb^{2+} je možné díky svému standardnímu redox potenciálu $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0) = -0,126 \text{ V}$ redukovat na Pb^0 (komplex $\text{TiO}_2/\text{cystein}$) nebo oxidovat na PbO či PbO_2 (TiO_2 či TiO_2/Pt) [4].

Kyanidy: Jsou častými odpady z metalurgického průmyslu (galvanizovny, zlaté doly) [4] [31]. Oxidují se na oxid uhličitý (příp. uhličitany) a dusík [31].

Dusitany: Stabilní a rakovinotvorné sloučeniny [31]. Oxidují se na méně nebezpečné dusičnany [31] [4].

4.2 Syntéza organických látek

Jak již bylo v předchozí podkapitole zmíněno, fotokatalytických účinků TiO_2 je možné využít při totální degradaci organických látek při čištění odpadních vod. Nicméně řízenou oxidaci je možné využít i při syntéze organických látek.

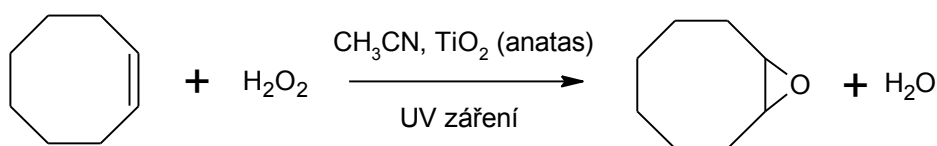
Protože má TiO_2 vysokou mineralizační efektivitu, je nutné proces oxidace při syntéze organických látek zpomalit. Toho se dá docílit použitím bezvodého prostředí, čímž se omezí

tvorba vysoce reaktivních hydroxylových radikálů [33]. V praxi se často využívají oxidačně inertní rozpouštědla (např. acetonitril) [4].

V současné době je tato oblast fotokatalýzy TiO_2 pouze ve fázi výzkumu. Níže je pro názornost uvedeno několik redox reakcí používající katalyzátor na bázi TiO_2 .

4.2.1 Epoxidace cyklooktenu

Epoxidací cyklooktenu (Obr. 11) se zabýval Yang et al. [34].



Obrázek 11 Epoxidace cyklooktenu [34] upraveno

Reakce probíhá za pokojové teploty a je dramaticky urychlena UV zářením, které reaktivuje povrch TiO_2 . Použitým rozpouštědlem je acetonitril. Nejvyšší selektivity (33 mol %) bylo dosaženo při množství H_2O_2 odpovídající trojnásobku ekvivalence. Konverze odpovídající tomuto stavu činila 98 mol %. S rostoucí koncentrací H_2O_2 konverze a selektivita klesá. Oxidace neprobíhá prostřednictvím hydroxylových radikálů, ale přímo na aktivních centrech TiO_2 [34].

4.2.2 Oxidace benzylalkoholu na benzaldehyd

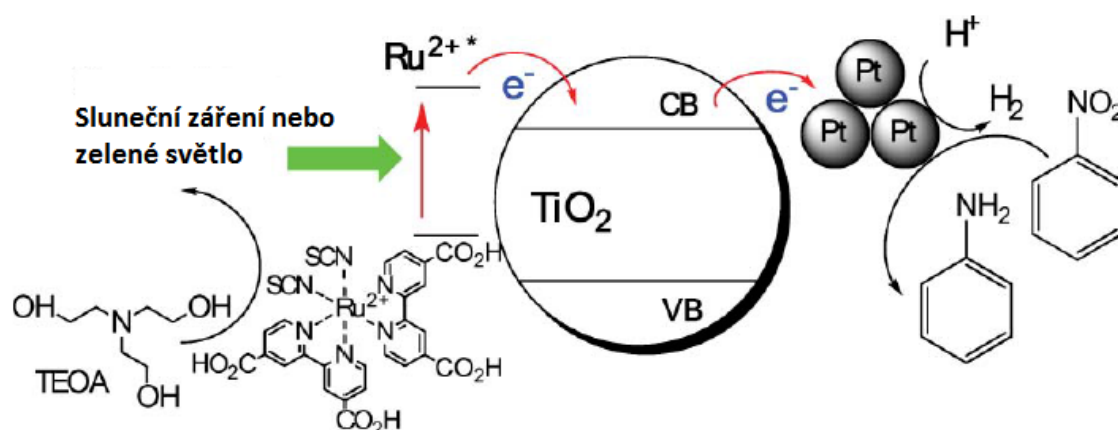
Studii na využití nanokompozitů TiO_2 /grafen při oxidaci benzylalkoholu na benzaldehyd se zabýval Yuan et al. [35]. Reakce probíhá ve vodném aerobním prostředí a zdrojem záření je sluneční světlo. Nejvyšší efektivita reakce bylo dosaženo při obsahu katalyzátoru 5 % hm. v daném reakčním prostředí. Při oxidaci benzylalkoholu na benzaldehyd bylo po 4 hodinách dosaženo 90% selektivity reakce a až 50% konverze v závislosti na použité struktuře grafenu. Substituenty na benzenovém jádře benzylalkoholů selektivitu reakce mírně snižují [35].

4.2.3 Redukce nitrobenzenu na anilin

Možnosti využití fotokatalytických účinků TiO_2 ve VIS oblasti při redukci nitrobenzenu na anilin zkoumal Földner et al. [36]. Použitým katalyzátorem je TiO_2 /komplex ruthenia. Reakce probíhá v prostředí acetonitrilu s přidavkem 10 ekvivalentů triethanolaminu (TEOA), za pokojové teploty, po dobu 24 hodin. Zdrojem záření je zelená LED dioda o výkonu 3 W. Při

použití 0,1 mol % Pt^{2+} dosahovala konverze 99 %. Výtěžek anilinu byl 91 % [36]. Nicméně výtěžek redukce nitroslouchenin závisí na použitém rozpouštědle [4].

Reakci lze provádět i při využití slunečního záření, kdy konverze dosahovala až 80 % v závislosti na počasí (tj. teplotě a intenzitě slunečního záření). Na Obr. 12 je znázorněn mechanismus katalýzy redukce nitrobenzenu na anilin [36].



Obrázek 12 Mechanismus fotokatalytické redukce nitrobenzenu na anilin [36] upraveno

Komplex ruthenia pohlcuje zelené světlo případně sluneční záření, čímž dojde k excitaci elektronů tohoto barviva. Vyexcitované elektrony jsou injektovány do CB TiO_2 a následně redukuje adsorbovanou sůl přechodového kovu. Na slucích kovu poté dochází k redukci nitrobenzenu. Fotokatalytický cyklus je uzavřen oxidací triethanolaminu, který redukuje zoxidované barvivo [36].

4.3 Samočisticí materiály

Povrch materiálů, jenž je ošetřen TiO_2 vykazuje po ozáření UV paprsky superhydrofilní vlastnosti, díky čemuž mohou být ulpěné nečistoty z povrchu snadno odplaveny. Silněji adsorbované organické látky mohou snadno podléhat běžné fotokatalytické degradaci [4] [32], jejíž princip byl podrobně vysvětlen v kapitole 1 Princip fotokatalýzy a 2 Kinetika elektronového přenosu v nanočásticích TiO_2 . Tyto vlastnosti činí TiO_2 velmi atraktivní pro samočisticí a protizamlžovací povrchovou úpravu materiálů. Nyní bude pozornost zaměřena na samotnou vlastnost TiO_2 měnit své povrchové vlastnosti vlivem záření.

4.3.1 Fotoindukovaný hydrofilní efekt

Po ozáření TiO_2 paprsky UV dochází k postupnému snižování kontaktního úhlu mezi vodou a povrchem TiO_2 až na téměř nulovou hodnotu [32]. Takový povrch je pak odolný vůči zamlžení neboť „*zamlžení je charakteristické povrchům s kontaktním úhlem vyšším než 20° .*“ [4] Pokud již povrch TiO_2 UV záření vystavený není, úhel smáčení vody se postupně, během několika desítek minut, navrácí do normálu. Tento jev je reversibilní a nazývá se *fotoindukovaný hydrofilní efekt* (PIH). Byl objeven vědci Fujishima et al. ve spolupráci s japonskou firmou TOTO v roce 1997. Dobu trvání PIH efektu lze podpořit např. přidávkou 10–30 % hm. SiO_2 , potažením TiO_2 tenkou vrstvou WO_3 nebo nanotexturováním TiO_2 . Naopak přítomnost organických látek ve vzduchu nebo namáhání materiálu tlakem PIH efekt snižují [32].

Pro vysvětlení PIH efektu byla navržena řada mechanismů, z nichž nejnovější je tzv. kombinovaný redox mechanismus, který je v principu podobný fotokatalytickému cyklu, jenž je vysvětlen v kapitole 1 Princip fotokatalýzy. Hlavní myšlenkou kombinovaného redox modelu je tvorba radikálů $\text{HO}\cdot$ a $\cdot\text{O}\cdot$ coby produktů oxidace vody na povrchu TiO_2 , které spolu případně terminují na H_2O_2 resp. O_2 . V důsledku radikálových reakcí vznikají na povrchu TiO_2 různé vysoce hydrofilní skupiny. Uzavření fotokatalytického cyklu probíhá redukcí O_2 případně H^+ [32].

4.3.2 Využití samočisticích vlastností TiO_2 v praxi

Patrně nejvíce používaných samočisticích povrchů je již tradičně v Japonsku, kde jak již bylo řečeno, byl samotný PIH efekt objeven. „*Jedním z prvních komerčních výrobků používajících tuto techniku, byla samočisticí krycí skla světel v dálničním tunelu.*“ [32] Postupem času bylo do roku 2007 v Japonsku pokryto TiO_2 okolo 50 000 m^2 různých povrchů[5].

Na základě shrnutí všech dříve uvedených poznatků ohledně fotokatalýzy a PIH efektu se dá usoudit, že nejvhodnějšími místy pro použití samočisticích povrchů pokrytých TiO_2 jsou venkovní prostory s dostatkem slunečního záření a dešťových srážek. V případě použití těchto materiálů ve vnitřních prostorech je nezbytné vybavit příslušné prostory zdrojem UV záření (např. dostatečně výkonná zářivka).

Na trhu působí řada firem využívající techniku samočištění povrchů. Z nichž lze uvést například firmu TOTO, Italcementi Group, Rolith Inc., nanoShell nebo výrobce automobilů

Nissan. V tabulce 8 je uveden seznam některých možných aplikací samočisticích povrchů v běžném životě.

Tabulka 8 Aplikace samočisticích/protizamlžovacích vlastností TiO₂

Vybavení interiérů [4]	Stavební materiály [32]	Dopravní prostředky [4]
Kuchyňské nádobí	Cement	Autolaky
Monitor počítače	Dlaždice	Světlomety
Toaletní mísa	Hliníkové plechy	Vnitřní strany skel
Zrcadlo v koupelně	Sklo	Zpětná zrcátka

Takto ošetřené povrchy vydrží čisté až 20 let. Tedy i 4x déle než je běžné [5]. Tímto se také šetří finanční prostředky vynakládané na detergenty [32], které mohou zatěžovat životní prostředí. Další nespornou výhodou je také čištění ovzduší od případných polutantů (např. VOC, NO_x) [5]. Nicméně pro efektivnost procesu samočištění je nutné uvážit, zda je za daných podmínek rychlost dekontaminace povrchu rychlejší než rychlost kontaminace [32]. Samočisticí vrstvy TiO₂ musí dosahovat tloušťky alespoň 1 μm, aby fotoaktivní vrstva byla schopna absorbovat UV záření [4].

Studie provedená vědci z Katedry stavebního managementu ze Státní Univerzity Louisiana potvrdila kladný vliv domovních oken pokrytých nanostrukturním TiO₂ na životní prostředí s ohledem na vyprodukované emise, spotřebu vody a fosilních paliv během jejich celého životního cyklu. V úvahu byl rovněž brán vliv na lidské zdraví a ekotoxicitu. Metoda této studie byla založena na normě ISO 14040 [37].

5 Závěr

Dnes již tradiční výroby oxidu titaničitého, které započaly v průběhu 20. století, zůstávají stále nenahraditelné a jsou pouze doplněny moderními metodami příprav nanočástic s fotokatalytickými a fotoindukovanými hydrofilními vlastnostmi, které objevil Fujishima et. al. v průběhu druhé poloviny 20. století. Postupně se využití oxidu titaničitého dostává od netoxického bílého pigmentu používaného v nátěrových hmotách, přes fotokatalyzátor ve fotodegradabilních chemických reakcích, až po látku schopnou udržovat povrch mnohých běžně používaných předmětů a materiálů v neustálé čistotě. Všechny tyto vlastnosti činí oxid titaničitý velice atraktivní komoditou na světovém trhu, což odráží jeho stoupající poptávku. Spíše klesající ceny titanové běloby odrážejí ekonomický potenciál čínských výrobců na světovém trhu a vyvolávají otázku ohledně zachování její kvality.

Pravděpodobný budoucí vývoj TiO_2 fotokatalyzátoru bude spočívat v přípravě a zkoumání nanostruktur a nanokompozitů o jejichž vlastnostech máme zatím jen omezené informace.

6 Použitá literatura

- [1] ZHANG, Jin Z. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials* [online]. Hackensack, NJ: World Scientific. 2009 [cit. 2014-02-21]. ISBN 98-128-3665-9. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpOPSN0006/optical-properties-spectroscopy>
- [2] MARSCHALL, Roland a Lianzhou WANG. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. *Catalysis Today* [online]. 2013 [cit. 2014-02-13]. ISSN 09205861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586113005798>
- [3] MOHAMED, Hanan H. a Detlef W. BAHNEMANN. The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2012, **128**, 91–104 [cit. 2014-02-11]. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337312002482>
- [4] CARP, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 2004, **32**(1-2), 33–177 [cit. 2014-02-11]. ISSN 00796786. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678604000123>
- [5] ÂNGELO, Joana, Luísa ANDRADE, Luís M. MADEIRA a Adélio MENDES. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. *Journal of Environmental Management* [online]. 2013, **129**, 522–539 [cit. 2014-02-11]. ISSN 03014797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479713005240>
- [6] BANERJEE, S. a A. TYAGI. *Functional materials: preparation, processing and applications* [online]. Waltham, MA: Elsevier, 2012 [cit. 2014-02-19]. ISBN 01-238-5142-4. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFMPPA00S/functional-materials>
- [7] ZHANG, Liwu, Hanan H. MOHAMED, Ralf DILLERT a Detlef BAHNEMANN. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2012, **13**(4), 263–276 [cit. 2014-02-11]. ISSN 13895567. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556712000457>
- [8] GAYA, Umar Ibrahim a Abdul Halim ABDULLAH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2008, **9**(1), 1–12 [cit. 2014-02-11]. ISSN 13895567. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556708000300>

- [9] WENHAM, S. *Applied photovoltaics* [online]. 2nd ed. Sterling, VA: Earthscan, 2007, [cit. 2014-03-21]. ISBN 978-184-4074-013. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPE00001/applied-photovoltaics>
- [10] ISO 21348. *Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories*. Los Angeles, CA: Space Environment Technologies, 2004. Dostupné z: http://www.spacewx.com/pdf/SET_21348_2004.pdf
- [11] BOSC, Florence, David EDWARDS, Nicolas KELLER, Valérie KELLER a André AYRAL. Mesoporous TiO₂-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation. *Thin Solid Films* [online]. 2006, **495**(1-2), 272-279 [cit. 2014-04-14]. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609005014367>
- [12] ASH, Michael. *Handbook of Plastics and Rubber Additives* [online]. 2013 [cit. 2014-04-21]. ISBN 978-1-934764-50-3. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHPRAVE01/handbook-plastics-rubber>
- [13] TROJAN, Miroslav. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-851-1339-2.
- [14] LI, Y., T. J. WHITE a S. H. LIM. Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2004, **177**(4-5), 1372–1381 [cit. 2014-04-25]. ISSN 00224596. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459603006418>
- [15] SEPEUR, Stefan. *Nanotechnology: technical basics and applications* [online]. Hannover: Vincentz Network, 2008 [cit. 2014-05-06]. ISBN 978-386-6309-067. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=ZIBuXbgSPMoC&pg=PA69&lpg=PA69&dq=brookite+melting+point&source=bl&ots=L6vQeOaDwM&sig=p8EpAyC6aNyuOqvD2BDThzWZin4&hl=cs&sa=X&ei=LohoU_r7Bo_d7QaUmIAQ&ved=0CDQQ6AEwAQ#v=onepage&q=brookite%20melting%20point&f=false
- [16] © PRECHEZA a.s. *Bezpečnostní list PRETIOX A, R, F, S* [online]. 2012, 8 s. [cit. 2014-05-03]. Dostupné z: http://www.precheza.cz/root/obsah/MSDS/bl_pretiox-arfs-%28sl%29-cd.pdf
- [17] SKOCAJ, Matej, Metka FILIPIC, Jana PETKOVIC a Sasa NOVAK. Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? *Radiology and Oncology* [online]. 2011, **45**(4), 227–247 [cit. 2014-04-25]. ISSN 1581-3207. Dostupné z:

<http://www.degruyter.com/view/j/raon.2011.45.issue-4/v10019-011-0037-0/v10019-011-0037-0.xml>

[18] WARHEIT, David B. How to measure hazards/risks following exposures to nanoscale or pigment-grade titanium dioxide particles. *Toxicology Letters* [online]. 2013, **220**(2), 193–204 [cit. 2014-04-25]. ISSN 03784274. Dostupné z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378427413001501>

[19] DERELANKO, Michael J. a Manfred A. HOLLINGER. *Handbook of toxicology* [online]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2002 [cit. 2014-05-01]. ISBN 08-493-0370-2.

Dostupné z: <http://books.google.cz/books?id=85fS8pWqPpcC&dq=tclo+toxicology&hl=cs>

[20] EU-OSHA. V bezpečnostních listech jsou uvedeny zkratky OEL, DNEL a DMEL. Co znamenají a jaký je mezi nimi rozdíl? *Osha.europa.eu* [online]. © 1998–2013 [cit. 2014-05-03]. Dostupné z: <https://osha.europa.eu/cs/faq/dangerous-substances-clp-reach/i-see-oels-dnels-and-dmels-in-safety-data-sheets.-what-are-they-and-what-is-the-difference>

[21] KOLESKE, Joseph V. *Paint and coating testing manual fourteenth edition of the Gardner-Sward handbook* [online]. 14th ed. Philadelphia, PA: ASTM, 1995 [cit. 2014-04-22]. ISBN 978-160-1194-190. Dostupné z:

<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPCTMEMN1/paint-coating-testing>

[22] BHANWALA, Ashok Kumar, Ashok KUMAR, D. P. MISHRA a Jitendra KUMAR. Flame aerosol synthesis and characterization of pure and carbon coated titania nano powder. *Journal of Aerosol Science* [online]. 2009, **40**(8), 720–730 [cit. 2014-05-13]. ISSN 00218502.

Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002185020900072X>

[23] ŠULCOVÁ, Petra. *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2000. ISBN 80-719-4305-3.

[24] *Food chemicals codex*. [online]. 8th ed. Rockville, MD: United States Pharmacopeial Convention, Board of Trustees, 2012 [cit. 2014-05-13]. ISBN 978-193-6424-054.

Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFCCE001Q/food-chemicals-codex>

[25] KOGEL, Jessica Elzea. *Industrial minerals: commodities, markets, and uses* [online]. 7th ed. Littleton, Colo.: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. [cit. 2014-04-25]. ISBN 978-087-3352-338. Dostupné z:

<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIMRCMUE1/industrial-minerals-rocks>

- [26] MIDDLEMAS, Scott, Z. Zak FANG a Peng FAN. A new method for production of titanium dioxide pigment. *Hydrometallurgy* [online]. 2013, **131-132**, 107–113 [cit. 2014-05-20]. ISSN 0304386x. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X12002423>
- [27] KIRTHI, A. Vishnu, A. Abdul RAHUMAN, G. RAJAKUMAR, S. MARIMUTHU, T. SANTHOSHKUMAR, C. JAYASEELAN, G. ELANGO, A. Abdul ZAHIR, C. KAMARAJ a A. BAGAVAN. Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using bacterium *Bacillus subtilis*. *Materials Letters* [online]. 2011, **65**(17-18), 2745–2747 [cit. 2014-05-22]. ISSN 0167577x. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X11005969>
- [28] DuPont announces comprehensive expansion of global TiO₂ capabilities. *Additives for Polymers* [online]. 2011, **2011**(7), 6–7 [cit. 2014-02-11]. ISSN 03063747. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306374711701142>
- [29] Will the latest posted increases really move TiO₂ market prices upwards? *Focus on Pigments* [online]. 2013, **2013**(8), 4–5 [cit. 2014-02-11]. ISSN 09696210. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096962101370105X>
- [30] More of the same. *Focus on Powder Coatings* [online]. 2011, **2011**(8), 6 [cit. 2014-05-24]. ISSN 13645439. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364543911701848>
- [31] JIANG, Lijuan, Yajun WANG a Changgen FENG. Application of Photocatalytic Technology in Environmental Safety. *Procedia Engineering* [online]. 2012, **45**, 993–997 [cit. 2014-06-22]. ISSN 18777058. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705812032833>
- [32] FUJISHIMA, Akira, Xintong ZHANG a Donald A. TRYK. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* [online]. 2008, **63**(12), 515–582 [cit. 2014-07-04]. ISSN 01675729. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572908000757>
- [33] HERNÁNDEZ-ALONSO, María D., Fernando FRESNO, Silvia SUÁREZ a Juan M. CORONADO. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. *Energy* [online]. 2009, **2**(12), 1231–1257 [cit. 2014-06-26]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b907933e>

- [34] YANG, Changjun, Xianjun LANG, Wanhong MA, Chuncheng CHEN, Hongwei JI a Jincai ZHAO. UV-Assisted Removal of Inactive Peroxide Species for Sustained Epoxidation of Cyclooctene on Anatase TiO₂. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2014, **20**(21), 6277-6282 [cit. 2014-06-26]. ISSN 09476539. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201400258>
- [35] YUAN, Lan, Qianqian YU, Yanhui ZHANG a Yi-Jun XU. Graphene–TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective organic synthesis in water under simulated solar light irradiation. *RSC Advances* [online]. 2014, **4**(29), 15264-15270 [cit. 2014-06-26]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4ra01190b>
- [36] FÜLDNER, Stefan, Ralph MILD, Heiko Ingo SIEGMUND, Josef A. SCHROEDER, Michael GRUBER a Burkhard KÖNIG. Green-light photocatalytic reduction using dye-sensitized TiO₂ and transition metal nanoparticles. *Green Chemistry* [online]. 2010, **12**(3), 400-406 [cit. 2014-06-26]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b918140g>
- [37] BABAIZADEH, Hamed a Marwa HASSAN. Life cycle assessment of nano-sized titanium dioxide coating on residential windows. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, **40**, 314-321 [cit. 2014-07-04]. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061812007611>