

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 801

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C01G 23/00 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01)
B01J 37/32 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2011-430**
(22) Přihlášeno: **18.07.2011**
(40) Zveřejněno: **30.01.2013**
(Věstník č. 5/2013)
(47) Uděleno: **10.02.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **23.03.2016**
(Věstník č. 12/2016)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 2008-139 A3; CN 101564694 A; JP 2004-250239 A; JP 62252320 A; JP 2006-265366 A.

(73) Majitel patentu:
Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Husinec-
Řež, CZ
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, CZ
Advanced Technology Group s.r.o., Praha 6, CZ
Technická univerzita v Liberci, Liberec 1, CZ
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.
v. i., Praha 8, CZ

prekurzoru ve vodném roztoku je 1 až 25 % hmotn. Takto vznikne žlutá velmi porézní pěna, jejíž textura závisí zejména na koncentraci oxidu titaničitého v koloidním roztoku, o sypané váze 1 až 10 g.dm⁻³. Takto připravená žlutá pěna je poté s výhodou žihána na teplotu v rozmezí 450 až 1100 °C, přitom je zachována textura výchozího peroxotitaničitého gelu.

(72) Původce:
Ing. Jaroslav Boháček, Libčice nad Vltavou, CZ
Ing. Jan Šubrt, CSc., Praha 8, CZ
Ing. Aleš Kolouch, Ph.D., Velký Osek, CZ
Dr. Petr Bezdička, Ph.D., Praha 6, CZ
prof. Ing. Josef Krýsa, CSc., Praha 4, CZ
Ing. Petra Pulišová, Ph.D., Košice, SK
Ing. František Peterka, Praha 7, CZ
RNDr. Jaromír Jirkovský, CSc., Praha 4, CZ
Ing. Eva Večerníková, Klecany, CZ

(54) Název vynálezu:
Způsob přípravy fotokatalyticky aktivního materiálu s pěnovou strukturou

(57) Anotace:
Způsob přípravy fotokatalyticky aktivního materiálu, peroxotitaničitanu amonného ve formě pěny s velmi nízkou sypanou vahou 1 až 10 g.dm⁻³ a oxidu titaničitého, který zachovává morfologickou strukturu peroxotitaničitanu amonného, takový, že se na hydratovaný oxid titaničitý, vzniklý rozpuštěním prekurzoru ve vodě a jeho následným vysrážením zásaditým srážecím činidlem, ve vodné suspenzi působí peroxidem vodíku za vzniku žlutého transparentního gelu, který se dále lyofilizuje při teplotě nižší než 0 °C až -64 °C a tlaku vodních par odpovídajících příslušné teplotě do odstranění veškeré vodné fáze za vzniku pěny peroxotitaničitanu amonného, přičemž zastoupení

CZ 305801 B6

Způsob přípravy fotokatalyticky aktivního materiálu s pěnovou strukturou

Oblast techniky

Předmět vynálezu se týká způsobu přípravy peroxotitaničitanu amonného ve formě pěny a oxidu titaničitého, který zachovává morfologii výchozího peroxotitaničitanu s velmi nízkou sypanou vahou 1 až 10 g.dm⁻³, které jsou využitelné např. jako sorbenty, fotokatalyzátory, materiály pro detoxikaci a sterilizaci vody a povrchů nebo katalyzátory.

Dosavadní stav techniky

Oxid titaničitý je významný materiál široce využívaný jako bílý pigment, složka různých katalyzátorů nebo fotokatalyzátorů a v řadě dalších aplikací. Technicky významné jsou zejména dvě jeho krystalografické modifikace, anatas a rutil. Pro praktické využití obou těchto modifikací je, vedle chemické čistoty a fázového složení, zásadně významná i textura materiálu. Významné postavení má forma pěny oxidu titaničitého s nízkou sypanou vahou, která je typická vysokou porozitou a vysokou průchodností pro plynnou fázi, vysokou sorpční schopností a v důsledku toho i vysokou fotokatalytickou aktivitou. Z těchto důvodů byla syntéza oxidu titaničitého ve formě pěny věnovaná značná pozornost již v minulosti. Zejména byly použity různé modifikace postupů sol-gel spojené s nanášením vrstev gelu na povrch různých polymerních templátů a jejich následným žiháním: např. Ren, J.; Du, H. J.; Li, H. Q., Porous titania monoliths prepared through sol-gel method using polystyrene foam as template. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 2005, 229, 270–PMSE; Ren, J.; Du, Z. J.; Zhang, C.; Li, H. Q., Macroporous titania monolith prepared via sol-gel process with polymer foam as the template. *Chin. J. Chem.* 2006, 24, (7), 955–960; Saha, M. C.; Kabir, M. E.; Jeelani, S., Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. A–Struct. Mater. Pro. Microstruct. Process.* 2008, 479, (1–2), 213–222; Gao, N.; Schumacker, A.; Hepel, M.; Yartym, J., Photocatalytic degradation of naphthol blue black dye with TiO₂ nanoparticles immobilized on polyethylene foam sheet. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 2000, 219, 226–ENVR. Výchozí polymerní pěna je ponořena do roztoku isopropoxidu titaničitého v alkoholu, např. 2–propanolu, po hydrolyze isopropoxidu titaničitého vznikne na povrchu polymerního nosiče povlak hydroxidu titanu, který se pak dále žihá s cílem odstranit úplně polymerní nosič. Jako polymerní nosič je používán polyakrylamid, polyurethan, polyethylen. Jiné postupy (Zhao, Y.; Zhang X.; Zhai, J.; Jiang, L.; Liuy, Z. Y.; Nishimoto, S.; Murakami, T.; Fujishima, A.; Zhu, D. B., Ultrastable TiO₂ foams derived macro-/meso-porous material and its photocatalytic activity. *Microporous Mesoporous Mat.* 2008, 116, (1–3), 710–714; Carn, F.; Colin, A.; Achard, M. F.; Deleuze, H.; Sanchez, C.; Backov, R., Anatase and rutile TiO₂ macrocellular foams: Air-liquid foaming sol-gel process towards controlling cell sizes, morphologies, and topologies. *Adv. Mater.* 2005, 17, (1), 62) jsou založeny na účinku povrchově aktivních činidel jako hexylaminu, jehož působením na koloidní roztok nanočástic oxidu titaničitého za probublávání vzduchem vznikne stabilní vlhká pěna, která je dále sušena a žihána. Další postupy využívají tetradecyltrimethylammonium bromidem kombinovaný kopolymerem pluronic P-123 (Arabatzis, I. M.; Falaras, P., Synthesis of porous nanocrystalline TiO₂ foam. *Nano Lett.* 2003, 3, (2), 249–251; Carn, F.; Achard, M. F.; Babot, O.; Deleuze, H.; Reculosa, S.; Backov, R., Syntheses and characterization of highly mesoporous crystalline TiO₂ macrocellular foams. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, (35–36), 3887–3895), proces zpracování je podobný. Takto připravené pěny jsou tvořeny čistým oxidem titaničitým, postupy syntézy jsou však obecně, s ohledem na nutnost používání organických látek v procesu syntézy, ekologicky těžko přijatelné, nákladné a výsledné pěny jsou tvořeny poměrně velkými částicemi. Jiný typ pěny představují vrstvy TiO₂ nanosené na porézní keramice nebo sklech, např. Boccacini, A. R.; Rossetti, M.; Roether, J. A.; Zein, S. H. S.; Ferraris, M., Development of titania coatings on glass foams. *Constr. Build. Mater.* 2009, 23, (7), 2554–2558; Haugen, H.; Will, J.; Kohler, A.; Hopfner, U.; Aigner, J.; Wintermantel, E., Ceramic TiO₂-foams: characterisation of a potential scaffold. *J. European Ceram. Soc.* 2004, 24, (4), 661–668; Kim, H.; Lee, S.; Han, Y.;

Park, J., Preparation of dip-coated TiO₂ photocatalyst on ceramic foam pellets. *J. Mater. Sci.* 2005, 40, (19), 5295–5298; Ochuma, I. J.; Osibo, O. O.; Fishwick, R. P.; Pollington, S.; Wagland, A.; Wood, J.; Winterbottorn, J. M., Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification. *Catal. Today* 2007, 128, (1–2), 100–107; Plesch, G.; Gorbar, M.; Vogt, U. F.; Jesenak, K.; Vargova, M., Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO₂ for photocatalytic applications. *Mater. Lett.* 2009, 63, (3–4), 461–463 Schimmoeller, B.; Schulz, H.; Pratsinis, S. E.; Bareiss, A.; Reitzmann, A.; Kraushaar-Czarnetzki, B., Ceramic foams directly-coated with flame-made V₂O₅/TiO₂ for synthesis of phthalic anhydride. *J. Catal.* 2006, 243, (1), 82–92; Wang, H. N.; Yuan, P.; Zhou, L.; Guo, Y. N.; Zou, J.; Yu, A. M.; Lu, G. Q.; Yu, C. Z., Synthesis and characterization of TiO₂-incorporated silica foams. *J. Mater. Sci.* 2009, 44, (24), 6484–6489; Wu, P. G.; Xie, R. C.; Imlay, K.; Shang, J. K., Monolithic Ceramic Foams for Ultrafast Photocatalytic Inactivation of Bacteria. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92, (8), 1648–1654. I v tomto případě se vychází ze sol-gel prekurzorů, tj. roztoků isopropoxidu titaničitého v alkoholu, např. 2-propanolu, který se nanáší na povrch keramické nebo skelné pěny sprayováním nebo ponořením, následným sušením a žháním.

U těchto postupů je nedostatkem vysoká cena surovin a také ekologické problémy související se značným množstvím kapalných i plyných odpadů vznikajících při syntéze. Ve většině případů mají materiály i ne zcela optimální texturu, zejména příliš silné stěny buněk, což má za následek zhoršené sorpční, případně fotokatalytické vlastnosti. Materiály na keramických nosičích mají také poměrně nízký obsah oxidu titaničitého a z toho vyplývající nízkou fotoaktivitu.

Podstata vynálezu

Nevýhody odstraňuje řešení podle předmětu vynálezu, které se týká způsobu přípravy fotokatalyticky aktivního materiálu, peroxotitaničitanu amonného ve formě pěny s velmi nízkou sypanou hmotností 1 až 10 g.dm⁻³ a oxidu titaničitého, který zachovává morfologickou strukturu peroxotitaničitanu amonného, takový, že se na hydratovaný oxid titaničitý, vzniklý vysrážením zásaditým srážecím činidlem z vodného roztoku prekurzoru, ve vodné suspenzi působí peroxidem vodíku za vzniku žlutého transparentního gelu, který se dále lyofilizuje při teplotě nižší než 0 °C avšak nejnižší možné – 64 °C a tlaku vodních par odpovídajících teplotě do odstranění veškeré vodné fáze za vzniku pěny peroxotitaničitanu amonného, přičemž zastoupení prekurzoru ve vodném roztoku je 1 až 25 % hmotn.

Výchozím materiálem pro syntézu je tak vodný roztok prekurzoru, soli titanu (soli čtyřmocného titanu – titanyl sulfátu nebo titaničité soli) rozpustné ve vodě, s výhodou např. TiOSO₄, TiCl₄. Zastoupení prekurzoru, soli, ve vodném roztoku odpovídá 1 až 25 % hmotn. prekurzoru. Z tohoto vodného roztoku prekurzoru je následně zásaditým srážecím činidlem, např. vodným roztokem amoniaku, vysrážen hydratovaný oxid titaničitý TiO₂ x nH₂O, srážecí činidlo je přidáváno až do dosažení hodnoty pH ve vodné fázi větší než 7. Poté je s výhodou vodný roztok se sraženinou ochlazen, na teplotu tuhnutí vodného roztoku či nižší, s výhodou na teplotu tuhnutí vodného roztoku, 0 °C, a chlazen až do vzniku tříště, alespoň do vzniku prvních krystalků, s výhodou do vzniku homogenní tříště, a s výhodou dále míchán po dobu až 90 min. Takto vzniklá sraženina hydratovaného oxidu titaničitého, je odfiltrována a promývána vodou o čistotě odpovídající požadavkům na čistotu konečného produktu až do vymizení obsahu příslušných anionů (SO₄²⁻, Cl⁻) ve filtrátu a připravená sraženina hydratovaného oxidu titaničitého je opětně suspendována ve vodě. K promyté suspenzi je poté přidán vodný roztok peroxidu vodíku v množství v molárním poměru k přítomnému titanu 1:1 nebo větším. Nadbytek peroxidu vodíku nemá podstatný vliv na vlastnosti vzniklého gelu ani produktů, vzniklých jeho následným zpracováním. Vzniklý žlutý zcela transparentní gel, nepravý roztok peroxotitaničitanu amonného, se poté lyofilizuje, tzn. je rychle zmrazen a zbaven vody sublimací za vakua při teplotě pod bodem tuhnutí vody (teplota nižší než 0 °C až do –64 °C) a tomu odpovídajícímu tlaku nasycených vodních par, materiál je takto sušen až do odsušení veškerého ledu, za vzniku žluté velmi porézní pěny, jejíž textura závisí zejména na koncentraci oxidu titaničitého v koloidním roztoku, o sypané váze 1 až 10 g.dm⁻³.

Tímto způsobem sušení je zachována původní struktura nepravého roztoku, která je tvořena sítí velmi tenkých membrán peroxotitaničitanu amonného (viz obr. 1 až 2). Lyofilizace umožní úplné odstranění vodné fáze sublimací za vakua, aniž by docházelo k agregaci jednotlivých fólií a jejich pevnému srůstání. Lyofilizovaný materiál je tedy tvořen sítí tenkých fólií peroxotitaničitanu amonného, který může být s výhodou žíhán a převeden tak na krystalický oxid titaničitý ve formě anatasu, nebo, při teplotách žíhání nad 950 °C, směsí anatasu a rutilu nebo i čistého rutilu (viz obr. 3). Lyofilizovaný materiál, žlutá pěna, je tak s výhodou žíhána na teplotu v rozmezí 450 až 1100 °C (např. na vzduchu nebo v inertní atmosféře, žíhání není omezeno složením atmosféry). Produktem žíhání je pak porézní trojrozměrný systém ultratenkých membrán, složených z nanokrystalického oxidu titaničitého anatasu nebo při teplotách žíhání nad 950 °C směsí anatasu a rutilu nebo i čistého rutilu při ještě vyšších teplotách s typickými póry ve tvaru štěrbin (viz obr. 4). V důsledku vrstevnaté struktury peroxotitaničité pěny je při žíhání blokován jeden z možných směrů růstu nanokrystalků anatasu a částice proto zůstávají velmi malé i při teplotách žíhání okolo 1000 °C a vytvořené póry mají štěrbinový tvar. Žíháním proto vznikne velmi porézní pěna o sypané váze 1 až 10 g.dm⁻³.

Připravený materiál, jak lyofilizovaný materiál, tak produkt jeho žíhání, je vysoce fotokatalyticky aktivní.

Fotoaktivita takto připravených materiálů byla stanovena měřením kinetiky rozkladu vodných roztoků 4-chlorofenolu podle postupu uvedeného v naší dřívější práci Bakardžieva, S.; Subrt, J.; Stengl, V.; Dianez, M. J.; Sayagues, M. J., Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. Appl. Catal. B-Environ. 2005, 58, (3-4), 193-202. Fotoaktivita žíhaných materiálů je významně vyšší, než u srovnávacího standardního vzorku Degussa P-25 (viz obr. 5). Pro žíhání při teplotě 600 °C byla naměřena rychlostní konstanta 1 řádu reakce rozkladu 4-chlorofenolu 0,011 min⁻¹, u vzorků žíhaných při teplotě 800 °C 0,022 min⁻¹ a u vzorků žíhaných při teplotě 950 °C 0,033 min⁻¹ ve srovnání se vzorkem Degussa P 25, kde tato konstanta byla naměřena 0,014 min⁻¹. Degussa P 25 je komerční materiál, používaný jako standard, a jedná se o směs nanokrystalků anatasu a rutilu.

Objasnění výkresů

Obr. 1 zobrazuje snímek lístečku lyofilizovaného gelu peroxotitaničitanu amonného. Snímek byl pořízen pomocí z transmisního elektronového mikroskopu.

Obr. 2 zobrazuje snímek lyofilizovaného gelu peroxotitaničitanu amonného. Snímek byl pořízen na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Obr. 3 ukazuje snímek lyofilizovaného gelu peroxotitaničitanu amonného po vyžíhání na 950 °C. Snímek byl pořízen na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Na Obr. 4 jsou zobrazeny adsorpční a desorpční křivka oxidu titaničitého, připraveného podle příkladu 7, teplota žíhání 900 °C.

Obr. 5 ukazuje průběh fotokatalyzovaného rozkladu vodného roztoku 4-chlorofenolu na vzorcích připravených podle příkladu 9, teplota žíhání 600 °C (L600), 800 °C (L800) a 950 °C (L950) a srovnávacího materiálu DEGUSSA P-25.

Příklady uskutečnění vynálezu

5 Příklad 1

4,80 g titanyl sulfátu ($\text{TiOSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) bylo rozpouštěno za míchání při 35 °C po dobu 30 min ve 150 ml demineralizované vody, až do úplného rozpuštění a vyčeření roztoku. Do roztoku byl následně za stálého míchání po kapkách přidáván vodný roztok amoniaku (25 až 39% NH_3) do zásadité reakce – celkem bylo za dobu 5 min přidáno 3,9 ml 26% NH_3 . Byla sledovaná hodnota pH, teplota roztoku a objem přidaného amoniaku. Amoniak byl přidáván až pH roztoku dosáhlo hodnotu přibližně 8. Během srážení teplota reakční směsi vzrostla z 0 °C na přibližně 7 °C. Následně byla sraženina, gel hydratovaného oxidu titaničitého, odfiltrována a převedena do kádinky demineralizovanou vodou, promíchána a znovu odfiltrována. Po druhém odfiltrování byla sraženina ještě 3x propláchnuta demineralizovanou vodou na filtru pro odstranění zbytků síranových a amonných iontů. Sraženina, hydratovaný oxid titaničitý, byla převedena do kádinky a doplněna na objem 350 ml demineralizovanou vodou za vzniku suspenze. Po rozmíchání bylo k suspenzi přilito 26 ml 30% peroxidu vodíku (H_2O_2). Přidáním H_2O_2 se změnilo pH suspenze z hodnoty pH 8 na pH 1,5 a původní bílá barva suspenze se změnila na žlutou. Vzniklý čirý koloidní roztok žluté barvy, žlutý gel, lze ihned lyofilizovat nebo se může nechat odstát 10 až 90 minut, případně s výhodou míchat. V tomto případě byl roztok, při laboratorní teplotě 23 °C, míchán 90 minut. Čirý koloidní roztok žluté barvy, žlutý gel, byl poté sušen lyofilizací při teplotě -64 °C a tlaku 0,8 Pa po dobu 72 hodin až do úplného odstranění sublimací odstranitelného vodného podílu. Vzniklý pevný peroxotitaničitan amonný ve formě pěny je tvořen sítí tenkých fólií, sypaná váha produktu je $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, krystalograficky je amorfní. Výsledná pěna peroxotitaničitanu amonného rozkládá za působení světla organické látky stejně jako anatas (rychlostní konstanta $0,025 \text{ min}^{-1}$), tato fotoaktivita je však způsobena přítomností peroxidu ve struktuře, po vyčerpání peroxidu se tato fotoaktivita ztrácí. Žiháním pěny vzniklý anatas, případně směsi anatas–rutil či rutil, jsou stabilní a trvale fotoaktivní.

30

Příklad 2

Materiál byl připraven stejným postupem, jako v příkladu 1, pouze množství přidaného peroxidu vodíku bylo 4 krát vyšší, než v příkladu 1. Morfologické vlastnosti a sypaná váha produktu jsou totožné s produktem, připraveným podle příkladu 1. I v tomto případě výsledná pěna peroxotitaničitanu amonného rozkládá za působení světla organické látky stejně jako anatas (rychlostní konstanta $0,023 \text{ min}^{-1}$).

40

Příklad 3

Materiál byl připraven stejným postupem, jako v příkladu 1, pouze místo vodného roztoku TiOSO_4 byl použit ekvimolární roztok TiCl_4 . Morfologické vlastnosti a sypaná váha produktu jsou totožné s produktem, připraveným podle příkladu 1. I v tomto případě výsledná pěna peroxotitaničitanu amonného rozkládá za působení světla organické látky stejně jako anatas (rychlostní konstanta $0,021 \text{ min}^{-1}$).

50 Příklad 4

Materiál byl připraven podle příkladu 1 nebo 3, avšak po ukončení přidavku vodného roztoku amoniaku byl roztok se sraženinou, vodný roztok prekurzoru po vysrážení amoniakem, umístěn do boxu při -5 °C na dobu 90 minut, až do tvorby tříště, roztok v kádince měl teplotu 0 °C. Výsledný peroxotitaničitan amonný připravený tímto způsobem je tvořen tenčími lístečky a ne-

55

obsahuje žádné částice s nepravidelným tvarem. I v tomto případě výsledná pěna peroxotitaničitanu amonného rozkládá za působení světla organické látky stejně jako anatas (rychlostní konstanta $0,035 \text{ min}^{-1}$).

5

Příklad 5

Materiál byl připraven podle příkladu 4 s tím, že po vychlazení byl roztok se sraženinou ještě 30 minut míchán (zrání sraženiny) a během této doby byla udržována hodnota pH na 8. Tento postup dále zlepšuje vlastnosti a homogenitu koloidního roztoku peroxotitaničitanu amonného. Morfologické vlastnosti a sytná váha produktu jsou totožné s produktem, připraveným podle příkladu 1. I v tomto případě výsledná pěna peroxotitaničitanu amonného rozkládá za působení světla organické látky stejně jako anatas (rychlostní konstanta $0,034 \text{ min}^{-1}$).

15

Příklad 6

Materiál byl připraven podle postupu uvedeného v příkladu 1 nebo 3, ale množství přidaného titanyl sulfátu bylo 48 g (případně ekvimolární množství TiCl_4) a koncentrace výchozího roztoku $\text{TiOSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ($\text{TiCl}_4 \times \text{H}_2\text{O}$) tak byla 10x vyšší. Rovněž množství použitého srážecího (neutralizačního) činidla, vodného roztoku amoniaku, a i peroxidu vodíku tak bylo 10x vyšší. Ostatní reakční podmínky zůstaly zachovány. Vzniklý gel má výrazně vyšší viskozitu, ale lze jej ještě lyofilizací zpracovat. Při koncentracích vyšších nad 25 % hmotn. prekursoru to již není možné. Vzniklá pěna je rovněž tvořena sítí tenkých fólií peroxotitaničitanu amonného, sytná váha produktu je vyšší, až $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, krystalograficky je amorfni a mechanicky je pevnější, než materiály vzniklé při nižších koncentracích titaničitých solí. Jeho fotoaktivita je analogická materiálům, vzniklým podle příkladu 1 až 4. Morfologické vlastnosti a sytná váha produktu jsou podobné, jako u produktu, připraveného podle příkladu 1, lističky jsou však silnější. I v tomto případě výsledná pěna peroxotitaničitanu amonného rozkládá za působení světla organické látky stejně jako anatas (rychlostní konstanta $0,017 \text{ min}^{-1}$).

Příklad 7

Materiály připravené podle příkladů 1 až 6 byly žíhány na teplotu $900 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 min za vzniku krystalických modifikací anatasu při zachování morfologických charakteristik výchozího gelu, resp. pěnovité struktury. Získaný materiál je charakteristický vysokou porozitou s póry ve tvaru štěrbin (viz obr. 4). Rychlost zahřívání byla $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, po dosažení teploty byl materiál temperován po dobu 30 min a volně zchlazen na vzduchu. Takto připravený materiál je vysoce fotoaktivní, jeho fotoaktivita vyjádřená jako rychlostní konstanta reakce 1 řádu fotokatalyzovaného rozkladu 4-chlorofenolu byla $0,033 \text{ min}^{-1}$. Fotoaktivita všech žíhaných materiálů, připravených podle příkladů 1 až 6 je podobná a závisí pouze na teplotě žíhání, neboť vlastní fotoaktivní primární nanočástice anatasu, resp. směsi anatas-rutil či rutil, jsou svými rozměry i strukturou prakticky shodné.

45

Příklad 8

Materiál připravený podle příkladu 3 byl žíhán na teplotu $950 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 min za vzniku krystalických modifikací anatasu při zachování morfologických charakteristik výchozího gelu, tedy pěnovité struktury. Adsorpční a desorpční křivka takto získaného materiálu je uvedena na obr. 4. Rychlost zahřívání byla $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, po dosažení teploty byl materiál temperován po dobu 30 min a volně zchlazen na vzduchu. Takto připravený materiál je vysoce fotoaktivní, jeho fotoaktivita vyjádřená jako rychlostní konstanta reakce 1 řádu fotokatalyzovaného rozkladu 4-chlorofenolu byla $0,033 \text{ min}^{-1}$.

55

Příklad 9

Materiál připravený podle příkladu 1 byl žhán na teploty 600 °C, 800 °C, 950 °C po dobu 30 min za vzniku krystalických modifikací anatasu při zachování morfologických charakteristik výchozího gelu, resp. pěnovité struktury. Rychlost zahřívání byla 5 °C/min, po dosažení teploty byl materiál temperován po dobu 30 min a volně zchlazen na vzduchu. Fotoaktivita takto připravených vzorků byla stanovena měřením kinetiky rozkladu vodných roztoků 4-chlorofenolu. Výsledky měření jsou uvedeny na obr. 5, ze kterého vyplývá, že fotoaktivita takto připravených vzorků je významně vyšší, než u srovnávacího vzorku Degussa P-25. Pro žhání při teplotě 600 °C je rychlostní konstanta 1 řádu reakce rozkladu 4-chlorofenolu $0,011 \text{ min}^{-1}$, při teplotě 800 °C $0,022 \text{ min}^{-1}$ a při teplotě 950 °C $0,033 \text{ min}^{-1}$ ve srovnání se vzorkem Degussa P-25, kde tato konstanta byla naměřena $0,014 \text{ min}^{-1}$.

Průmyslová využitelnost

Produkty připravené způsobem dle předmětu vynálezu mohou nalézt průmyslové využití např. jako fotokatalyzátory pro čištění nebo dezinfekci vody a vzduchu, sorbenty, UV filtry apod.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy peroxotitaničitanu amonného, **vyznačující se tím**, že se na hydratovaný oxid titaničitý, vzniklý vysrážením zásaditým srážecím činidlem z vodného roztoku soli čtyřmocného titanu, ve vodné suspenzi působí peroxidem vodíku za vzniku žlutého transparentního gelu, který se dále lyofilizuje při teplotě nižší než 0 °C avšak nejnižší možné – 64 °C a tlaku vodních par odpovídajícím příslušné teplotě do odstranění veškeré vodné fáze za vzniku pěny peroxotitaničitanu amonného, přičemž zastoupení soli čtyřmocného titanu vodném roztoku je 1 až 25 % hmotn.

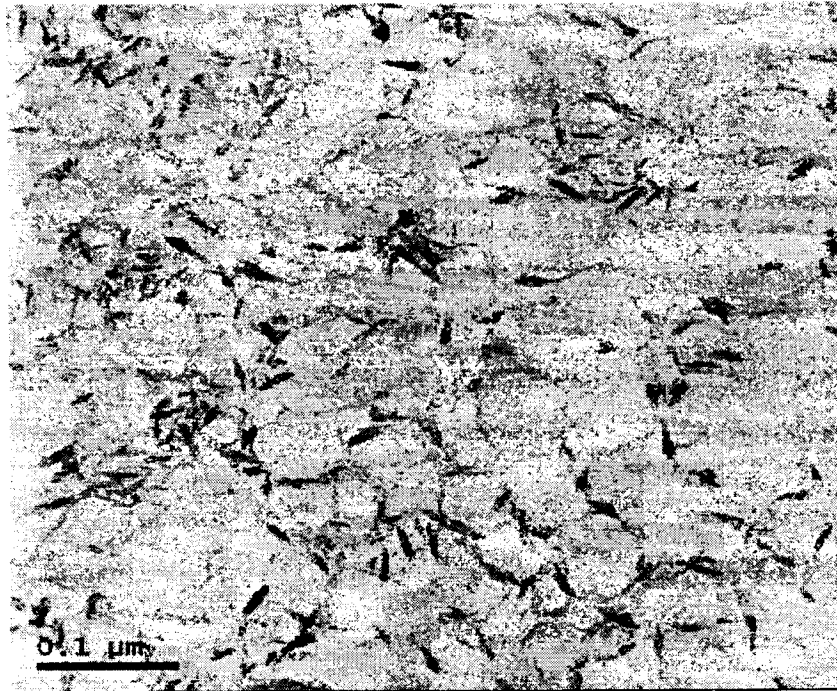
2. Způsob přípravy podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pěna peroxotitaničitanu amonného se žhává při teplotách v rozmezí 450 až 1100 °C.

3. Způsob přípravy podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že jako soli čtyřmocného titanu se použije TiOSO_4 .

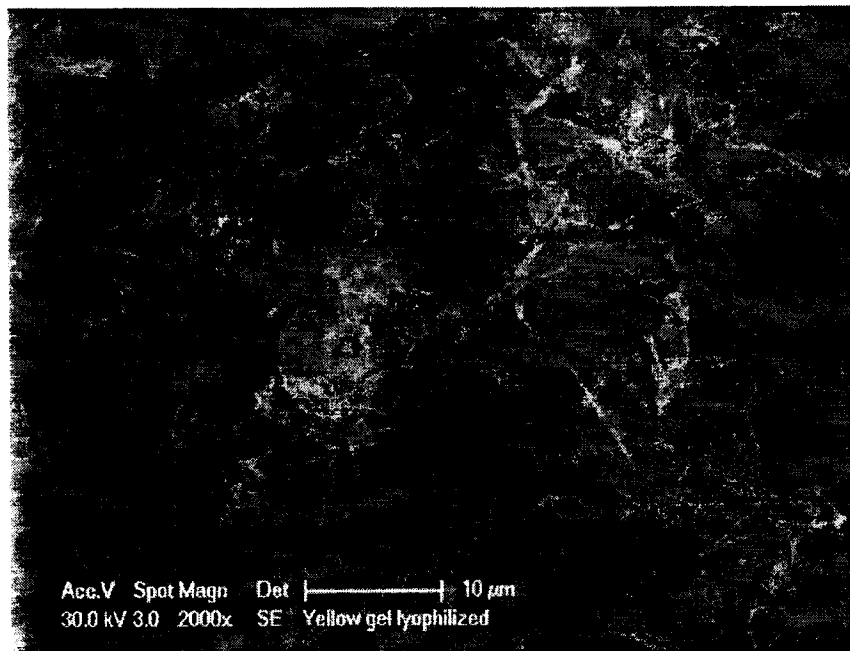
4. Způsob přípravy podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že jako soli čtyřmocného titanu se použije TiCl_4 .

5. Způsob přípravy podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se vodný roztok soli čtyřmocného titanu po vysrážení zásaditým činidlem chladí do vytvoření tříště ve vodném roztoku, přičemž po chlazení se s výhodou ještě až 90 minut míchá.

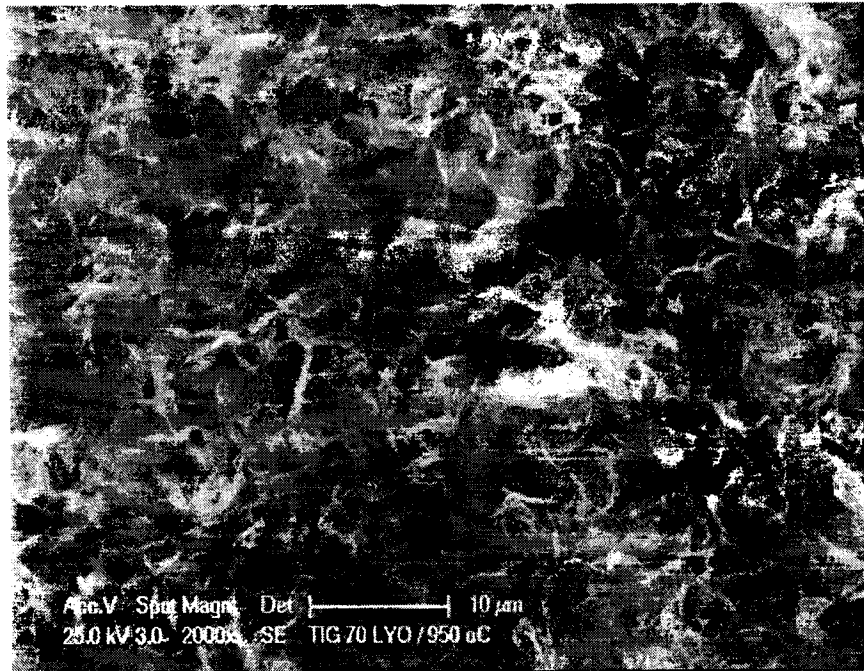
6. Způsob přípravy podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že jako zásadité srážecí činidlo se použije vodný roztok amoniaku.



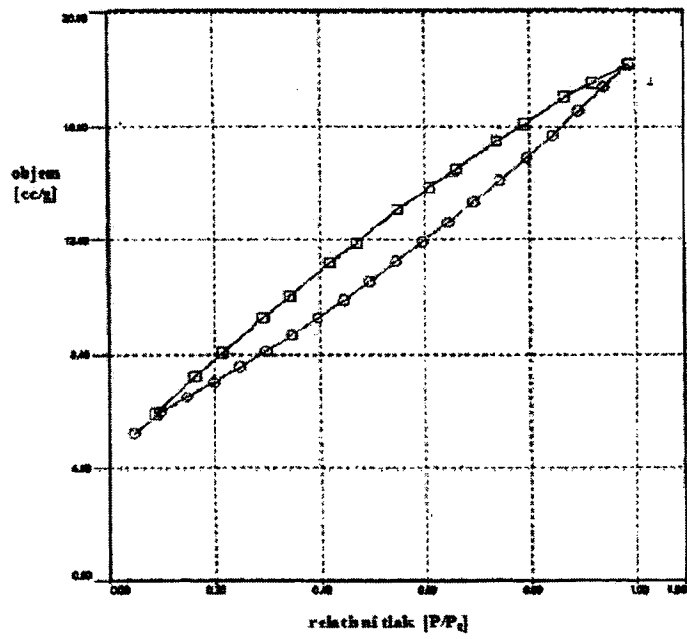
Obr. 1



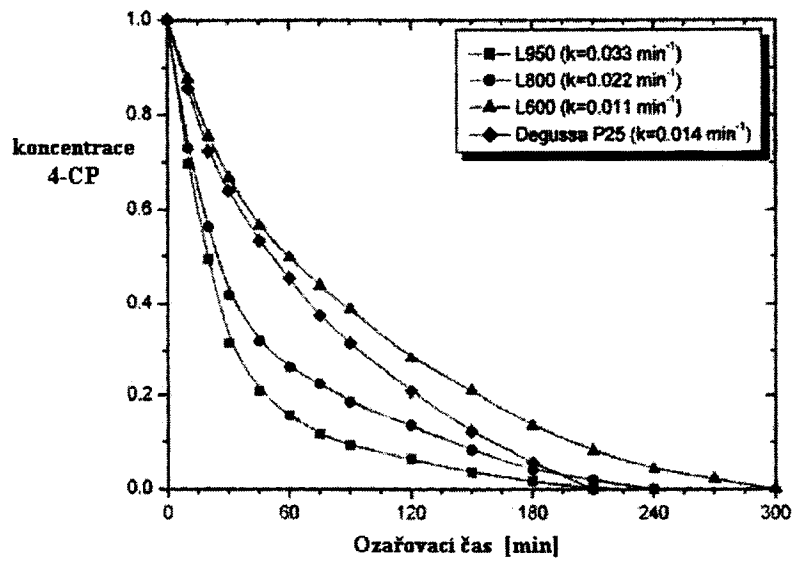
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5

Konec dokumentu