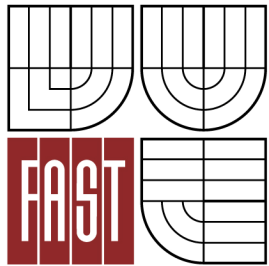




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF CHEMISTRY

OXID TITANIČITÝ A JEHO VLASTNOSTI V PROSTŘEDÍ STAVEBNÍCH POJIV

TITANIUM OXIDE AND ITS PROPERTIES IN BUILDING MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Peter Rypák

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. PAVEL ROVNANÍK, Ph.D.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav chemie

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Peter Rypák
Název	Oxid titaničitý a jeho vlastnosti v prostředí stavebních pojiv
Vedoucí bakalářské práce	doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2012
Datum odevzdání bakalářské práce	24. 5. 2013
V Brně dne 30. 11. 2012	

.....
prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

1. Pacheco-Torgal F, Jalali S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials* 25 (2011) 582–590.
2. Folli A, Pade C, Bæk Hansen T, De Marco T, Macphee DE. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cement and Concrete Research* 42 (2012) 539–548.
3. Diamanti M, Ormellese M, Pedferri M. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 1343–53.
4. Nazari A, Riahi S. The effects of TiO₂ nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder. *Materials Science and Engineering: A* 528 (2011) 2085-2092.
5. Chen J, Kou S, Poon C. Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites. *Cement and Concrete Composites* 34 (2012) 642-649.

Zásady pro vypracování

Proveďte literární rešerši využití oxidu titaničitého a jeho vlastností v prostředí stavebních poživ.

Při zpracování tématu se zaměřte na:

- ovlivnění mechanických a technologických vlastností
- fotokatalytické účinky

Ověřte vliv příměsi oxidu titaničitého na mechanické a samočistící vlastnosti alkalicky aktivované strusky.

Pro vypracování bakalářské práce použijte zadanou literaturu, doplňte ji o vlastní a u každé převzaté informace uveďte odkaz na použitou literaturu.

Rozsah práce 35 až 45 stran.

Předepsané přílohy

.....

doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Teoretická časť práce sa zaoberá sumarizáciou doposiaľ nadobudnutých informácií o fotokatalýze oxidu titaničitého, vplyvu na vlastnosti vybraných stavebných materiálov a jeho využitie vo všeobecnej praxi a pri výskume stavebných materiálov so schopnosťou rozkladu organických a anorganických látok. Praktická časť sa zaoberá vplyvom množstva oxidu titaničitého na mechanické pevnosti skúšobných telies na bázi alkalicky aktivovanej trosky a ich schopnosť rozkladať organické farbivo Rhodamin B

Kľúčové slová

Fotokatalýza, TiO₂, nanočastice, samočistiaci efekt, mechanické vlastnosti, betón, alkalicky aktivovaná troska

Abstract

Theoretical part of thesis deals with conclusion of aquired informations about photocatalysis of titanium dioxide, its influence on properties of chosen building materials and its practic use in research of building materials with abiltlity to decompose organic and anorganic matters. Experimental part deals with influence of quantity of titanium dioxide on mechanical strength of tested samples based on alkali activated slag and its ability to decompose organic dye Rhodamine B

Keywords

Photocatalysis, TiO₂, nanoparticles, self-cleaning effect, mechanical properties, concrete, alkali activated slag

Bibliografická citácia VŠKP:

RYPÁK, Peter. *Oxid titaničitý a jeho vlastnosti v prostredí stavebních pojiv*. Brno, 2013. 52 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. Pavel Rovnaník, Ph.D.

Prehlásenie:

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne, a že som uviedol všetky použité informačné zdroje.

V Brně dňa 17. 5. 2013

.....
podpis autora

Pod'akovanie:

Rád by som poďakoval doc. RNDr. Pavlovi Rovnaníkovi, Ph.D. za jeho trpezlivosť, čas a cenné rady, bez ktorých by táto práca nevznikla a tiež svojim rodičom za materiálnu a morálnu podporu, počas celého štúdia na škole.

Obsah

1. Úvod	10
2. Ciele práce	11
3. TiO ₂ a jeho výskyt v prírode	11
3.1 História.....	11
3.2 Prírodné formy TiO ₂	11
3.2.1 Rutil.....	12
3.2.2 Anatas.....	12
3.2.3 Brookit.....	13
4. Použitie a výroba TiO ₂	14
4.1 Výroba TiO ₂	14
4.1.1 Sulfátový spôsob	14
4.1.2 Chloridový spôsob	15
4.1.3 Výroba nanočastíc TiO ₂	16
4.2 Použitie TiO ₂	17
4.2.1 Všeobecné použitie	17
4.2.2 Použitie v stavebníctve.....	18
5. Spôsob aplikácie TiO ₂	18
6. Fotokatalýza	19
6.1 Oxid titaničitý ako fotokatalyzátor	20
6.2 Vplyvy na fotokatalytickú aktivitu TiO ₂	22
7. Vplyv prídavku TiO ₂ na vlastnosti spojív.....	26
7.1 Pevnosť v tlaku, ťahu ohybom, priečnom ťahu a pórová štruktúra.....	26
7.2 Nasiakavosť	32
7.3 Rýchlosť hydratácie a hydratačné teplo.....	32
8. Alkalicky aktivovaná troska	33
8.1 Vysokopečná troska	33
8.2 Alkalické aktivátory.....	33
8.3 Vlastnosti troskoalkalických spojív	34
9. Praktická časť	35
9.1 Materiál a receptúra	35
9.2 Prevedené skúšky.....	36
9.3 Výsledky skúšiek a diskusia	38
10. Záver.....	44

11. Zoznam použitej literatúry.....	47
12. Zoznam obrázkov	53
13. Zoznam tabuliek	53

1.Úvod

Znečistenie životného prostredia sa stáva bežnou súčasťou každého väčšieho mesta na zemi. Dôvodom je hlavne veľká koncentrácia obyvateľstva, priemyselná výroba a doprava. Veľký podiel znečistenia môžeme sledovať hlavne v ovzduší veľkých miest. Jedná sa o obsah chemických látok, ktoré sa vo väčších množstvách považujú za zdraviu škodlivé (prípadne ich produkty reakciou s UV žiarením). Typickými zastupiteľmi takýchto látok sú oxidy dusíku (NO_x), SO_2 a iné zlúčeniny síry (SO_3 , H_2SO_4 ,...), halogénové zlúčeniny (Cl_2 , CHCl_3 ,...), CO_2 , CO prípadne zlúčeniny ťažkých kovov (As, Pb). Takýto vzduch sa ľahko dostáva do interiéru a môže výrazne znižovať kvalitu života, prípadne škodiť zdraviu.

Pre zmiernenie znečistenia ovzdušia boli zavedené rôzne kontroly a obmedzenia emisií, ekologické technológie a materiály. Prínosom do tejto oblasti výskumu bolo štúdium fotokatalytických vlastností, ktorého počiatky siahajú až do 30. rokov minulého storočia [1]. Hlavným predstaviteľom fotokatalyzátorov je titán, ktorý je aj najviac skúmaný. Koncom 80. rokov započal intenzívny výskum aplikácie nanočastíc TiO_2 do stavebných materiálov [2]. Takto vznikli nápady pre úpravu a čistenie vody a vzduchu, samočistiace a samodezinfekčné materiály. Vďaka redoxným reakciám prebiehajúcich počas fotokatalýzy za prítomnosti slnečného svetla, dochádza k rozkladu znečisťujúcich látok a vzniku nových, vodou rozpustných zlúčenín. Tieto zlúčeniny môžu byť z povrchu materiálu ľahko odstránené tečúcou vodou.

Pri využití TiO_2 fotokatalýzy v stavebných materiáloch je potrebné dosiahnuť, aby mal materiál samočistiacu schopnosť spomínanú vyššie a tiež dokázal zbavovať ovzdušie odpadných látok. Obrovskou výhodou takýchto materiálov je, že k aktivácií ich čistiacich schopností je potreba okrem obsahu TiO_2 v materiáli len slnečné svetlo, kyslík a voda. Tieto vlastnosti TiO_2 sú využívané viacerými komerčnými spoločnosťami. Pri výskume s použitím nanočastíc TiO_2 sa ako matrice často používajú materiály na bázi cementu kvôli ich schopnosti naviazať a znehybniť tieto nanočastice v matrici [3]. Z opačného hľadiska nanočastice zlepšujú pevnosť betónu a jeho trvanlivosť.

2. Ciele práce

Cieľom teoretickej časti tejto práce je sumarizovať vlastnosti a využitie oxidu titaničitého ako fotokatalyzátora. Pozornosť je venovaná vplyvu obsahu TiO_2 na mechanické a technologické vlastnosti stavebných spojív. Práca tiež objasňuje mechanizmus fotokatalytickej reakcie, čo je hlavný dôvod využitia tohto oxidu.

Cieľom praktickej časti je experimentálne overiť vplyv prímеси oxidu titaničitého na mechanickú pevnosť a samočistiacu schopnosť alkalicky aktivovanej trosky rozkladom organického farbiva.

3. TiO_2 a jeho výskyt v prírode

Oxid titaničitý je najbežnejšie vyskytujúca sa zlúčenina titánu. Jeho merná hmotnosť sa pohybuje medzi $4,13\text{--}4,25\text{ g/cm}^3$. Bod tavenia je $1825\text{ }^\circ\text{C}$. V prírode sa vyskytuje ako minerál rutil, brookit alebo anatas. Z priemyselného hľadiska sa TiO_2 získava najčastejšie z ilmenitu FeTiO_3 , ktorý obsahuje $31,6\%$ TiO_2 [5].

3.1 História

Keďže v prírode sa titán neobjavuje vo forme samostatných molekúl, bola najprv objavená jeho najčastejšia zlúčenina –oxid titaničitý. V roku 1791 vyšla do nemčiny preložená práca Williama Gregora (1761–1817), anglického duchovného a prírodovedca, ktorý sa zaoberal hlavne analýzou nerastov. V železitom piesku (tvoreným prevažne ilmenitom FeTiO_3) nájdenom v Cornwalle našiel Gregor oxid nového kovu, ktorý nazval „menachin“. Keďže v minulosti sa informácie šírili veľmi pomaly, v roku 1795 objavil ten istý oxid nemecký chemik a lekárnik Martin Heinrich Klaproth (1743–1817) pri skúmaní bielej zeminy v ktorej vytyšil oxid doposiaľ neznámeho prvku. Po tom, čo zistil identitu s oxidom objaveným Williamom Gregorom, priznal prvenstvo objavu jemu [5].

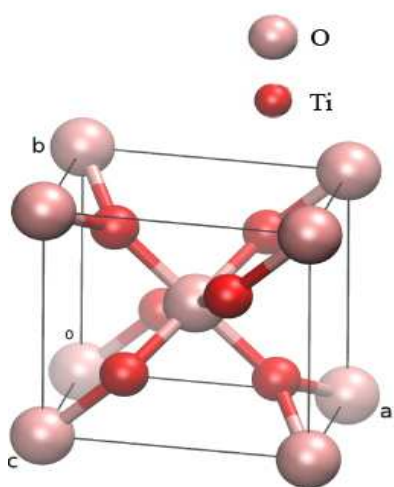
3.2 Prírodné formy TiO_2

Oxid titaničitý sa nachádza v prírode prevažne vo forme minerálu rutilu, anatasu alebo brookitu. Tieto minerály majú rovnaké chemické zloženie ale líšia sa usporiadaním jednotlivých atómov kyslíku a titánu. Tomuto javu sa hovorí polymorfia. Tieto prírodné minerály, vyskytujúce sa v pegmatitoch, rulách a pieskoch, sú spolu s rudami obsahujúcimi ilmenit a titanit priemyselne ťažené a spracovávané ako zdroj oxidu titaničitého prevažne

v Austrálii, Kanade, Nórsku a Ukrajine. Okrem troch prírodných foriem je ešte známych päť vysokotlakých a tri metastabilné formy [4].

3.2.1 Rutil

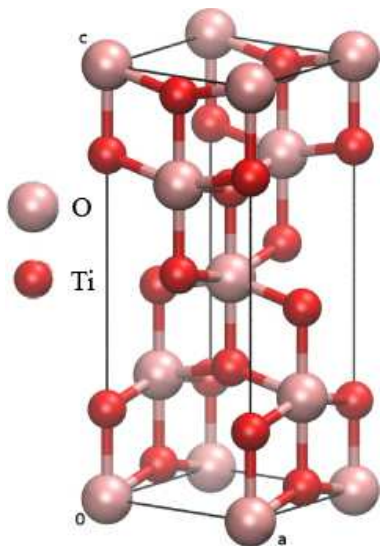
V prírode najbežnejšie vyskytujúca sa forma oxidu titaničitého, ktorá je termodynamicky stála. Kryštalizuje v tetragonálnej (štvorcovej) sústave. Má prevažne prizmatické, ihličkovité alebo stĺpcovité kryštály, hnedej, tmavohnedej alebo tmavočervenej farby. Náleziská rutilu boli objavené na juhu Česka v okolí Soběslavi a Týna nad Vltavou a na strednom Slovensku v okolí Revúcej [6].



Obrázok 1: Kryštalická štruktúra rutilu [7] Obrázok 2: Kryštál rutilu

3.2.2 Anatas

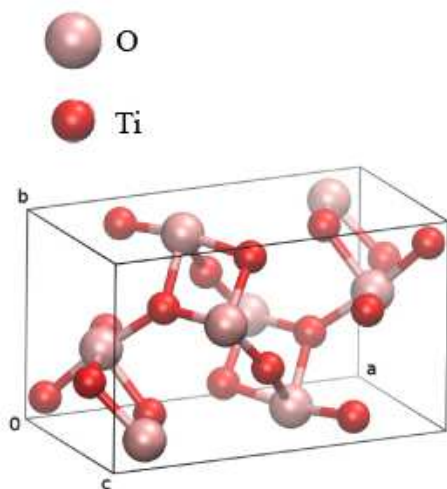
Anatas taktiež kryštalizuje podľa tetragonálnej sústavy ale od rutilu sa líši usporiadaním kyslíku a titánu v kryštalickej mriežke a je termodynamicky nestály – pri zahriatí na 500 °C postupne prechádza na rutil. Obvykle tvorí čierne, šedé, a hnedé kryštály v tvare súmernej bipyramídy a majú polokovový až diamantový lesk. Výskyt anatasu v Českej republike bol zaznamenaný pri výkopoch na Pradědu a v zahraničí na švajčiarskej strane Álp [6].



Obrázok 3: Kryštalická štruktúra anatasu [7] Obrázok 4: Bipiramída anatasu

3.2.3 Brookit

Brookit je z troch prírodných foriem oxidu titaničitého najmenej rozšírený. Kryštalizuje podľa rombickej (kosoštvorcovej) sústavy a tvorí charakteristické tabuľkovité kryštály, hnedej až čiernej farby so skelným leskom. Výskyt brookitu bol zaznamenaný v ČR pri obci Bobruvka a pri Kutnej Hore, v SR pri Tisovci v Slovenskom rudohorí, vo Švajčiarsku a Rusku [6].



Obrázok 5: Kryštalická štruktúra brookitu [7] brookitu

Obrázok 6: Tabuľkový kryštál

4. Použitie a výroba TiO₂

4.1 Výroba TiO₂

Prvá priemyselná výroba TiO₂ bola zaznamenaná vo Francúzsku v roku 1923 podľa patentovaného postupu Josepha Blumenfelda. Jednalo sa o TiO₂ s čistotou 98–99 %. Oxid titaničitý sa najčastejšie vyrába z nerastu ilmenitu. Po chemickej stránke sa jedná o zmes oxidov titánu a železa, ktorá má sumárny vzorec FeTiO₃. Z technologického hľadiska sa titánová bieloba vyrába dvomi spôsobmi: sulfátovým a chloridovým spôsobom. Týmito technologickými postupmi dokážeme získať oxid titaničitý s veľkosťou častíc 250–300 nm [8]. Treba však upozorniť na dnešný trend používania TiO₂, ktorý je poslednú dobu veľmi skúmaný. Jedná sa o využívanie nanočastíc tohto oxidu. Bohužiaľ, väčšina technologických postupov výroby týchto nanočastíc je veľmi nákladná, čo spôsobuje pomalší rozvoj aplikácie tohto materiálu.

4.1.1 Sulfátový spôsob

Tento spôsob bol vyvinutý ako prvý a v celosvetovej mierke je stále najpoužívanejší. Princíp tejto výroby je založený na reakcii ilmenitu a koncentrovanej kyseliny sírovej, pričom zlúčeniny titánu sú prevedené do roztoku, z ktorého sú odstránené zlúčeniny železa. Po úprave roztoku nasleduje hydrolyza, filtrácia a na koniec kalcinácia.

Naťažný ilmenit sa skladuje na skládkach, kde obsahuje cca 5 % vlhkosti. Preto je potrebné pre dobré pomletie horninu pred mletím vysušiť. Sušenie prebieha v súprúdych rotačných sušiarňach na obsah vody maximálne 0,5 %. V guľových mlynoch sa hornina melie aby sa dosiahlo veľkého merného povrchu a tým sa zlepšila reaktivita pomletého ilmenitu. Z mlyna putujú pomleté častice do triediča, kde sa triedia tak, aby výsledný obsah častíc väčších než 44 μm nepresiahol 10 %. Rozklad prebieha v takzvanom rozkladnom reaktore prostredníctvom reakcie s 25 % kyselinou sírovou za stáleho miešania so vzduchom. Táto reakcia je exotermná a presahuje až 200 °C.

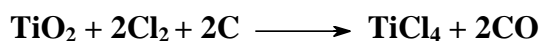
Chemickú reakciu rozkladu ilmenitu je možné popísať sumárnou rovnicou:



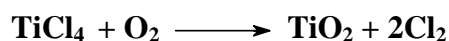
Touto reakciou vzniká olivovo zelená rozkladná hmota, ktorá sa necháva vyzrieť a potom sa rozpúšťa vo vode. Ďalším krokom je redukcia trojmocného železa v roztoku na dvojmocné, počas ktorej sa malá časť štvormocného titanu zredukuje na trojmocný. Zredukovaný roztok sa transportuje do číriacich nádrží, kde sa pridáva flokulant a odstraňujú sa mechanické nečistoty. Číry titánový roztok sa odčerpáva a chladí pod teplotu 20 °C, pričom sa vylučuje železo vo forme zelenej skalice (FeSO₄·7H₂O). V tejto fáze sa vylúči približne 70 % železa. Odželeznený roztok sa ďalej odčerpáva a následne prebieha hydrolyza, kde účinkom varu dochádza k tvorbe hydratovaného gélu TiO₂. Ten sa narietuje vodou na predpísanú hustotu a postupuje na 2 stupňovú filtráciu, kde sa pridávajú prísady ovplyvňujúce bielosť, rast kryštálov, stálosť na svetle atď. Vytvorená suspenzia sa odvodňuje pomocou vákuového filtru a vzniká hustá pasta, ktorá sa dávkuje do kalcinačných pecí. Pri kalcinácii dochádza k trom fázam. Pri 100–150 °C dochádza k uvoľneniu fyzikálne viazanej vody a ku granulácii. Pri 600 °C dochádza k uvoľneniu kyseliny sírovej vo forme oxidov síry a začína rast prvých kryštálov. V poslednej – kalcinačnej fáze pri teplote 800–1000 °C dochádza k podstatnému rastu kryštálov. Výsledný materiál sa chladí a melie na požadovanú jemnosť. Pretože oxid titaničitý v kontakte s vlhkosťou, vzduchom a UV žiarením pôsobí deštruktívne, musia sa častice povrchovo upravovať vo vodnej suspenzii pomocou zlúčenín Si, Al, Zn, Zr alebo prídavkom látok ovplyvňujúcich hydrofobitu výrobku. Ten sa suší v pásových sušiarňach na vlhkosť menšiu než 2 %. Takto vysušený materiál sa ďalej balí a expeduje [8].

4.1.2 Chloridový spôsob

Tento spôsob výroby je založený na chlorácii titánovej suroviny v redukčnom prostredí pri teplote 800–1200 °C. Produktom tejto reakcie je chlorid titaničitý. Reakciu môžeme zapísať v tvare:



Surový chlorid titaničitý sa ďalej čistí frakčnou destiláciou a potom sa spaľuje kyslíkom za teploty 900–1200 °C :



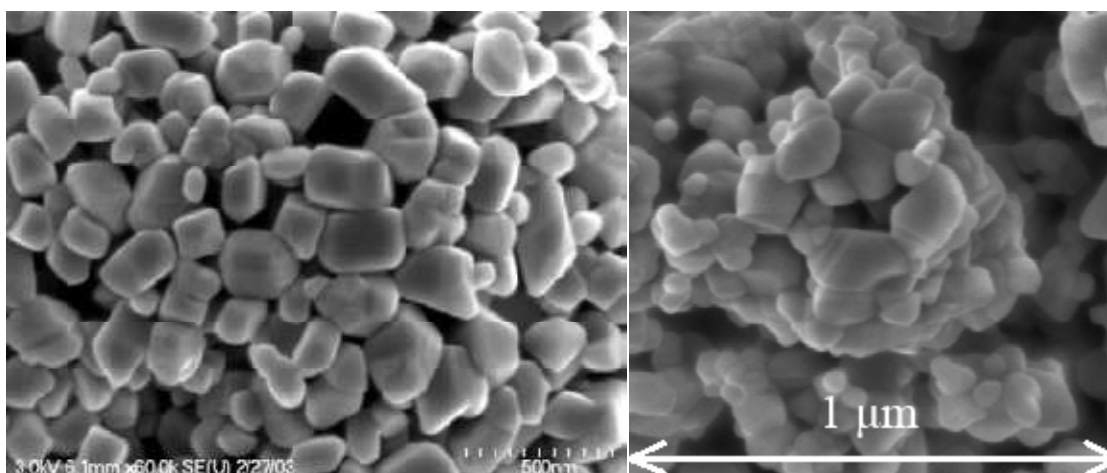
Vzniknutý TiO₂ sa pridáva do kalcinačnej pece kde vzniká kryštalický oxid titaničitý. Kalcinovaný produkt sa ďalej melie a inak upravuje na pigment požadovaných vlastností. Táto technológia výroby vyžaduje surovinu s vysokým obsahom titanu, preto sa používa

výhradne prírodný a syntetický rutil. Nevýhodou tohto spôsobu sú pomerne vysoké výrobné investície a náročnosť zariadenia z hľadiska kvality [8].

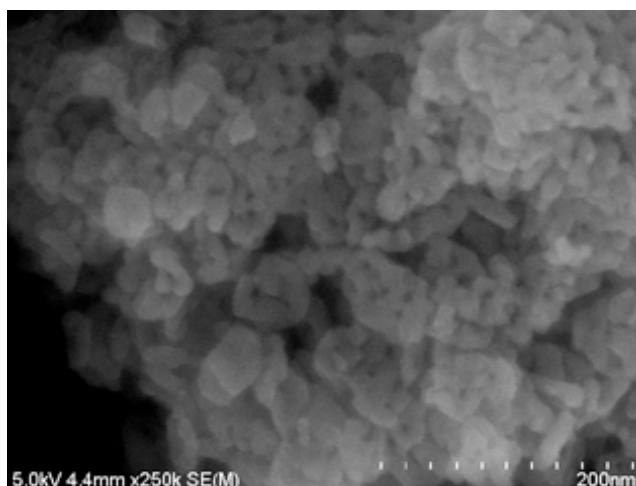
4.1.3 Výroba nanočastíc TiO_2

Vďaka svojim vlastnostiam sa stáva nano- TiO_2 čím ďalej populárnejší. Aj keď z celosvetovej výroby oxidu titaničitého tvorí len zlomkovú časť, vďaka vysokej cene reprezentuje už 15 % obrátov na trhu s týmto oxidom [9]. Ako už bolo spomenuté, výroba nano- TiO_2 je pomerne nákladná. Nádejou v tejto oblasti je patent spoločnosti Advanced materials JTJ s.r.o. z Kamenných Žehrovič.

Princíp výroby je veľmi podobný sulfátovej výrobe. Líši sa však využitím fosforu, ktorý ovplyvňuje veľkosť výsledných častíc a zvyšuje termodynamickú stabilitu anatasovej kryštalickej fáze. Tento spôsob výroby je ľahko aplikovateľný do už stávajúcej výroby pigmentov. Jednotlivé fázy výroby až po hydrolýzu sú rovnaké ako u sulfátovej výroby. Ako produkt hydrolýzy získame $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ktorý sa ďalej premýva zlúčeninami fosforu, najčastejšie kyselinou fosforečnou (H_3PO_4). Ďalšie kroky výroby sú rovnaké ako pri výrobe pigmentov až na kalcináciu, ktorá prebieha pri nižších teplotách do $800\text{ }^\circ\text{C}$. Takýmto spôsobom sa získava štruktúra takzvaných planárnych kruhových agregátov zložená z čistého nano anatasu s veľkosťou častíc približne 10 nm [9]. Čím menšie častice dokážeme získať, tým je väčší merný povrch a od toho sa odvíja lepšia využiteľnosť danej látky prípadne reaktivita.



Obrázok 7: Rutilový (vľavo) a anatasový agregát (vpravo), zobrazenie pomocou elektrónového mikroskopu [9]



Obrázok 8: Fotografia kompaktných častíc TiO_2 o veľkosti približne 30 nm [9]

Napriek sľubnej budúcnosti nanočastíc TiO_2 je otázna ich zdravotná nezávadnosť. Niektoré zdroje uvádzajú [39], že nanočastice môžu spôsobovať symptómy podobné azbestovým vláknám. Grassian a kol. [40] skúmali vplyv inhalácie nanočastíc TiO_2 (2–5 nm) a zistili, že pri koncentrácii $8,8 \text{ mg/m}^3$ sa výrazne vyskytoval zápal pľúc. Tieto symptómy boli potvrdené viacerými autormi [41, 42, 43], ktorí sa zaoberali podobným výskumom.

4.2 Použitie TiO_2

Oxid titaničitý si poslednou dobou získal pozornosť širokej verejnosti hlavne z dôvodu objavu schopností nanočastíc tohto oxidu. Avšak aj dopyt po TiO_2 pigmentu stále rastie. Napríklad v roku 2010 bola celosvetová výroba titánovej bieloby 5,6 miliónov ton a v roku 2012 približne 6,5 miliónov ton [9].

4.2.1 Všeobecné použitie

TiO_2 sa najčastejšie používa ako pigment z dôvodu jeho vhodných vlastností, ktorými sú napríklad výrazný jas, vysoký index lomu, vysoká odrazivosť alebo farebná stálosť. V tejto forme sa používa v rôznych odvetviach priemyslu ako súčasť náterových látok, plastov, v gumárenskom priemysle, pri výrobe papiera, výrobe atramentov alebo liečiv. V potravinárskom priemysle sa používa ako farbivo pod označením E171 napríklad do žuvačiek alebo zubných pást, v zdravotníctve pomáha zrastu kostí a implantátov ako sú umelé kĺby alebo zuby. Ďalšie významné použitie je pri výrobe solárnych článkov. Vďaka schopnosti odrážať časť UV žiarenia sa používa TiO_2 v kozmetike do opaľovacích krémov.

Ďalšou používanou vlastnosťou oxidu titaničitého je jeho hydrofobicita, ktorá sa využíva pri výrobe autoskiel, skiel pre slnečné okuliare a do čistiacich prostriedkov na okná, ktoré sa po jeho aplikácii nerosia. Veľmi dôležitou vlastnosťou je fotokatalytická aktivita, vďaka ktorej dokáže TiO_2 v prítomnosti vzduchu, vlhkosti a UV žiarenia rozkladať rôzne organické a anorganické zlúčeniny, čo sa používa hlavne pri rôznych povrchových úpravách materiálov [10]. Podrobnejší rozbor fotokatalytickej schopnosti TiO_2 je popísaný v kapitole 5. Treba dodať, že okrem spomenutých vlastností je TiO_2 chemicky stabilný, má veľmi dobrú trvanlivosť, nie je toxický a relatívne lacný. Z toho dôvodu je uprednostňovaný pred ostatnými druhmi fotokatalyzátorov.

4.2.2 Použitie v stavebníctve

Použitie oxidu titaničitého v stavebníctve je založené na vlastnostiach už vyššie popísaných, t.j. optické vlastnosti používané hlavne pri výrobe náterových hmôt a farieb s vysokou belosťou a dobrými kryciami schopnosťami. Ďalej je to schopnosť odpudzovať vodu, ktorá sa používa pri aplikácii povrchových úprav betónu, omietok, prípadne do hydroizolácií. TiO_2 sa tiež používa pri výrobe glazúr keramických obkladových prvkov. Na koniec je to fotokatalitická aktivita, ktorá umožňuje vytvárať povrchy odolné proti znečisteniu a schopné zbavovať okolitý vzduch od škodlivín, čo je vhodné hlavne z ekologického hľadiska a tejto vlastnosti využíva už mnoho spoločností, ktoré vyrábajú napríklad ekologické strešné krytiny, betónové dlažby alebo detoxikačné farby. Takéto povrchové úpravy alebo prísady sa môžu aplikovať v podstate na akýkoľvek stavebný materiál, čo podstatne rozširuje využitie TiO_2 v stavebníctve.

5. Spôsoby aplikácie TiO_2

V súčasnej dobe poznáme dva druhy aplikácie fotokatalyzátorov, a to v práškovej forme alebo imobilizovanej na inertný nosič.

Prvá metóda predstavuje vysoko disperzné jemné častice na pórovitom materiáli alebo suspendované častice v kvapalnom médiu. Takýto práškový katalyzátor má niekoľko nevýhod, ktoré ho obmedzujú v jeho aplikácii:

- takzvaný „tieniaci efekt“, ktorý vzniká pri väčších koncentráciách TiO_2 za účelom zvýšenia fotokatalytickej aktivity. Tento efekt vzniká, keď častice bližšie ku zdroju žiarenia bránia ožiareniu častíc vzdialenejších, čím sa spomaľuje rýchlosť fotokatalytickej reakcie.

- nestabilita suspenzie v čase pri rôznom pH, koagulácia a sedimentácia v priebehu reakcie.

Napriek tomu sa práškové fotokatalyzátory používajú v samočistiacich fasádnych náteroch, ktoré čiastočne znižujú emisie. Náterové a iné stavebné hmoty pripravené z nanokryštalického TiO₂ účinne katalyzujú degradáciu emisných plynov napr. CO₂, SO₂, SO₃, CO a podobne [11].

Metóda aplikácie na inertný nosič (substrát) v sebe zahrňuje viacero možností možností [26]: metóda rotačného liatia (spin coating), vyťahovania z roztoku (dip coating), valcového nanášania (capillary coating), štrbinové nanášanie (cell coating), nanášanie liatím (flow coating), nanášanie striekaním (spray coating), naprášenie (pyrosol process), chemické naparovanie alebo nanášanie tenkej vrstvy potlačou.

Často využívaný spôsob aplikácie na inertný nosič je takzvaný sol-gel proces. Táto metóda je cenovo dostupná a pomerne jednoduchá. Takto nanesené filmy ľahko priľnú k substrátu, ktorý môže mať zložitý povrch alebo veľkú povrchovú plochu. Sol-gel proces môže byť tiež využitý k nanášaniu na hliník, nerezovú oceľ alebo sklenú vatú. Nevýhodou tejto techniky je obmedzenie výberu substrátu na tepelne stabilné materiály. To je z dôvodu tepelného spracovania na niekoľko stoviek stupňov celzia za účelom odstránenia hydroxylových a organických funkčných skupín [11].

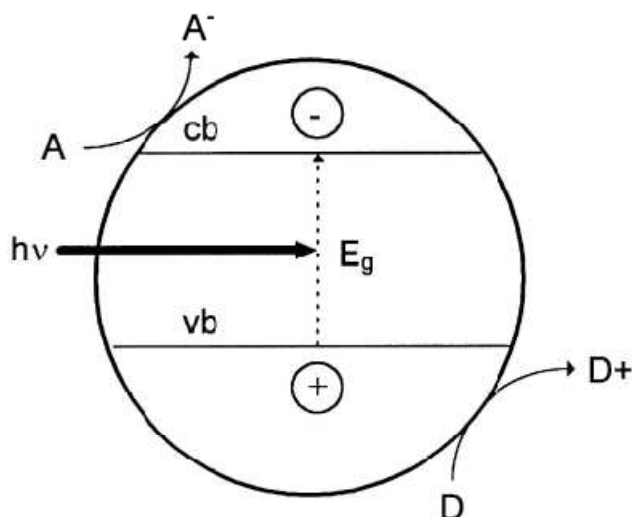
6. Fotokatalýza

Fotokatalýzou alebo fotokatalytickou reakciou môžeme nazvať procesy, ktoré prebiehajú na povrchu polovodičov. Slovo fotokatalýza je zložené z dvoch častí:

- foto – znamená svetlo
- katalýza – vyjadruje proces, pri ktorom sa katalyzátor podieľa na zmene rýchlosti chemickej transformácie, vďaka zmene aktivačnej energie.

Fotokatalýza je teda reakcia, ktorá využíva žiarenie o vlnovej dĺžke 200–400 nm [37] k aktivácii katalyzátora, ktorý zvyšuje (alebo znižuje) rýchlosť chemickej reakcie, bez toho aby bol akokoľvek poškodený alebo spotrebovaný. Fotokatalyzátor môže urýchľovať fotoreakciu so substrátom v jeho základnom alebo excitovanom stave alebo s primárnym fotoproduktom. Na povrchu tak prebiehajú súčasne redukčné aj oxidačné procesy [12]. V tuhých látkach (vodiče, polovodiče, izolanty) sú na jadrá atómov viazané elektróny, pričom bližšie k jadrú sú viazané väčšou silou než vzdialenejšie od jadra. Táto sila sa

vyjadruje ako ionizačná energia – resp. energia potrebná na osamostatnenie elektrónu z látky. Energetické hladiny elektrónov sú zoskupené do energetických pásov, pričom najvyšší zaplnený energetický pás sa nazýva valenčný (vb – valence band). Niektoré elektróny sú však schopné odtrhnúť sa od príťažlivej sily jadra a voľne sa pohybovať v látke. Tieto elektróny tvoria takzvaný vodivostný pás (cb – conduction band). Energia potrebná na odtrhnutie elektrónu predstavuje medzeru medzi valenčným a vodivostným pásmom a tvorí tzv. zakázané pásmo (zakázaný pás, band gap). Šírka zakázaného pásma (E_g) nám priamo určuje elektrickú vodivosť danej látky. U izolantov je táto hodnota väčšia ako 3,2 eV, u polovodičov sa pohybuje v intervale 0,5–3,2 eV a vodiče majú túto hodnotu nulovú (valenčné a vodivostné pásmo sa prekrývajú). Keď katalyzátor absorbuje fotón, ktorého energia ($E=h\nu$) je väčšia alebo rovná než šírka zakázaného pásu polovodiča, tak elektrón je excitovaný z valenčného pásma do pásma vodivostného. Tým vznikne vo valenčnom pásme diera (h^+). Pokiaľ v tomto systéme nie je prítomný vhodný akceptor, dochádza k rekombinácii elektrónu a diery na povrchu alebo vo vnútri častice za uvoľnenia energie vo forme tepla. V prípade, že je na povrchu častice adsorbovaný vhodný donor (D) alebo akceptor (A), dochádza k redoxnej reakcii a rekombinácia neprebehne [13].



Obrázok 9: Zjednodušený diagram priebehu fotokatalytického procesu na ožiarenom polovodiči [24]

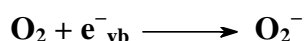
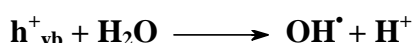
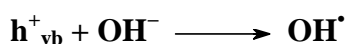
6.1 Oxid titaničitý ako fotokatalyzátor

Spomedzi polovodičov patrí TiO_2 medzi najčastejšie používané fotokatalyzátory hlavne vďaka jeho vhodným vlastnostiam, ktorými sa líši od ostatných polovodičov [14]:

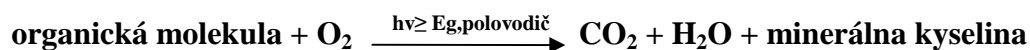
- nie je toxický
- je fotostabilný
- cenovo dostupný
- má vysokú fotokatalytickú aktivitu
- je odolný proti fotoindukovanej korózii
- má vhodné elektrické a optické vlastnosti

Ako už bolo spomenuté, TiO₂ sa vyskytuje v 3 minerálnych formách: rutil, anatas a brookit. Z nich najviac fotoaktívny a najúčinnjší ako polovodič sa javí anatas. Rutil má nižšiu fotokatalitickú aktivitu a brookit sa pre fotokatalytické účely nepoužíva. Rozdiel ich fotokatalytickej aktivity spočíva v rozdielnej energii zakázaného pásu. Táto energia určuje minimálne množstvo energie potrebné pre vybudenie elektrónov z valenčného pásu do vodivostného pásu. Vo valenčnom pásu teda vznikajú diery, ktoré môžu reagovať s vodou za vzniku vysoko reaktívnych hydroxylových radikálov (OH[•]). Pre TiO₂ vo forme anatasu je táto energia 3,23 eV, čo odpovedá žiareniu s vlnovou dĺžkou 388 nm. Pre rutilovú formu je to 3,02 eV, resp. žiarenie s vlnovou dĺžkou 413 nm [14].

Energie valenčných pásov anatasu a rutilu sú podobné a majú relatívne nízku hodnotu oproti ostatným polovodičom. To znamená, že diery valenčného pásu majú vysoký oxidačný potenciál. Energia vodivostného pásu pre rutil je blízka potenciálu, potrebného pre elektrickú redukciu vody na plyný vodík. Pre anatas je táto hodnota vyššia, z čoho vyplýva, že elektróny majú väčšiu redukčnú schopnosť. Vďaka tomu môže prebiehať elektrolytická redukcia molekulárneho kyslíku na superoxidový ión (O₂^{•-}). Vzniknutý hydroxylový radikál a superoxidový ión sa za prítomnosti vzdušného kyslíku spoločne podieľajú na rozklade organických zlúčenín na CO₂, H₂O a minerálnu kyselinu [14]. Tieto reakcie sa dajú popísať uvedenými rovnicami [15]:



Rozklad organických znečisťujúcich látok sa dá tiež všeobecne zapísať rovnicou [15]:



6.2 Vplyvy na fotokatalytickú aktivitu TiO₂

Vo všeobecnosti môžeme rozdeliť oxid titaničitý z hľadiska veľkosti častíc do dvoch kategórií: mikro a nano častice (uvažujeme častice sférického tvaru). Bianchi a kol.[17] uvádzajú hranicu 100 nm ako hraničnú veľkosť nanočastíc, pričom väčšie častice sú už považované za mikročastice. Záleží však aj od tvaru častíc TiO₂. Nakata a Fujishima [13] skúmali vlastnosti nanočastíc TiO₂ podľa ich tvaru. Skúmané boli sférické častice, vlákna, rúrky, nanovrstvy (nanosheets) a trojrozmerné prepojené štruktúry (interconnected three-dimensional architecture). Tým pádom treba brať do úvahy tvar jednotlivých útvarov ako aj ich orientáciu v celku. Podľa Kočí a kol. [19] má mať dobrý fotokatalyzátor vysokú schopnosť premeny fotónov a tiež vysoký špecifický povrch. Ďalej uvádza, že obe vlastnosti sú priamo závislé od veľkosti častíc fotokatalyzátoru. Doteraz bolo uverejnených niekoľko štúdií, ktoré sa zaoberali priamym alebo nepriamym vplyvom veľkosti častíc na fotokatalytickú aktivitu TiO₂.

Diamanti, Pedferri a Ormellese [44] skúmali ideálne množstvo použitého TiO₂ v malte s ohľadom na fotokatalytickú aktivitu a ekonomickú dostupnosť. Aplikácia TiO₂ bola prevedená viacerými spôsobmi: prísada nano prášku, vodná suspenzia alebo povrchová vrstva. Autori zistili, že vhodné fotokatalytické vlastnosti pri nízkom obsahu TiO₂ obsahovala vzorka malty s 3 hm.% prášku a 2 hm.% roztoku. Využitie oboch aplikácií viedlo k zlúčeniu ich výhod a táto malta vykazovala lepšie vlastnosti, než malty s rovnakým obsahom TiO₂ ale iba s jedným spôsobom aplikácie.

Xu a kol. [20] a Jang a kol. [21] experimentálne zisťovali vplyv veľkosti častíc TiO₂ na fotokatalytickú degradáciu farbiva metylénovej modrej vo vodnom uložení. Experimentom bolo zistené, že rýchlosť adsorpcie a množstvo adsorbovaného farbiva sa zvyšovalo so znižujúcou sa veľkosťou častíc TiO₂. Spolu s týmto sa zvyšovala aj fotokatalytická aktivita hlavne u častíc menších ako 30 nm.

Zhang a kol. [22] zistil, že veľkosť častíc nano-TiO₂ katalyzátorov má významnú úlohu pri zmene rýchlosti rekombinácie elektrónov (e⁻) a dier (h⁺). Tiež bolo zistené, že ideálna veľkosť častíc čistého TiO₂ fotokatalyzátoru pri rozklade CHCl₃ v kvapalnej fáze je 10 nm.

Maira a kol. [23] skúmali fotokatalytickú degradáciu trichloroetylenu (TCE) v plynnej fáze s použitím čistých kryštálov a katalyzátorov TiO₂ s veľkosťou častíc od 2,3 do

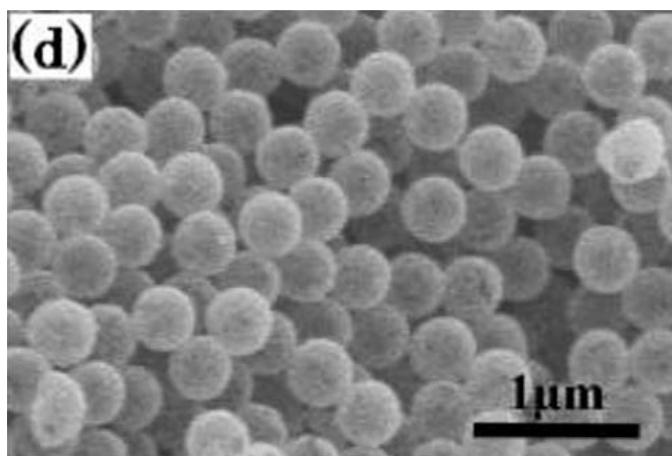
27 nm. Zistili, že ideálna veľkosť častíc je 7 nm, pričom kryštály menšie než 7 nm vykazovali veľký špecifický povrch a vyššiu degradáciu TCE. Naopak katalyzátory s primárnou veľkosťou častíc menšou než 7 nm vykazovali veľký špecifický povrch ale nižšiu degradáciu TCE.

Hao a kol. [24] sa zaoberali zvýšením degradácie farbiva rhodamin B so znižujúcou sa veľkosťou častíc (150, 16 a 8 nm). Najmenšie častice vykazovali najväčšiu schopnosť degradácie a so zväčšujúcim sa priemerom častíc sa táto schopnosť zhoršovala. Výsledok vysvetlili tým, že farbivo je silne adsorbované a vďaka väčšiemu povrchu nanočastíc zvyšuje rýchlosť degradácie.

Almquist a Biswas [25] študovali vplyv veľkosti častíc TiO_2 na rozklad organických zlúčenín vo vodnom prostredí. Pri experimente použili komerčný Degussa P25 a práškový anatas od firmy Sigma–Aldrich s časticami od 5 do 165 nm. Bolo zistené že veľkosť častíc TiO_2 má podstatný vplyv na fotoaktivitu a ideálna veľkosť sa pohybovala v intervale od 25 do 40 nm.

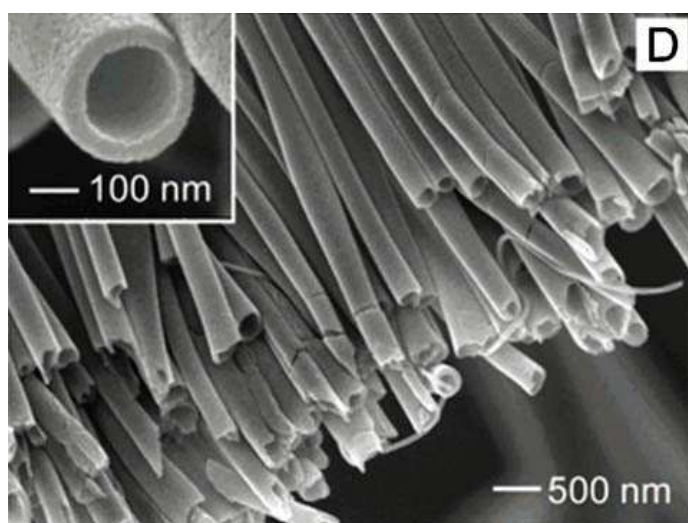
Výskum tiež smeroval k zisťovaniu ideálneho tvaru nanočastíc TiO_2 , ktorý sa dá meniť úpravou parametrov alebo samotného výrobného procesu. Štúdiom rôznych tvarov nanočastíc sa zaoberali Fujishima a Nakata [13]. Zaoberali sa vlastnosťami tvarov, ktoré sú doteraz známe: sféry, vlákna a rúrky, tabuľky a trojrozmerné, navzájom prepojené štruktúry.

Nano alebo mikro sféry sú v praxi najviac využívané a študované. Tieto častice majú vysoký merný povrch, veľký objem a rozmery pórov. Týmito vlastnosťami je zvýšená veľkosť prístupnej plochy a rýchlosť adsorpcie organických znečisťujúcich látok, čo celkovo zlepšuje fotokatalytickú aktivitu, pretože fotokatalytické reakcie sú založené na chemických reakciách na povrchu fotokatalyzátoru. Vďaka tvaru, ktorý má najväčší možný povrch pri najmenšom možnom objeme môže častica prijímať väčšie množstvo svetla [13].



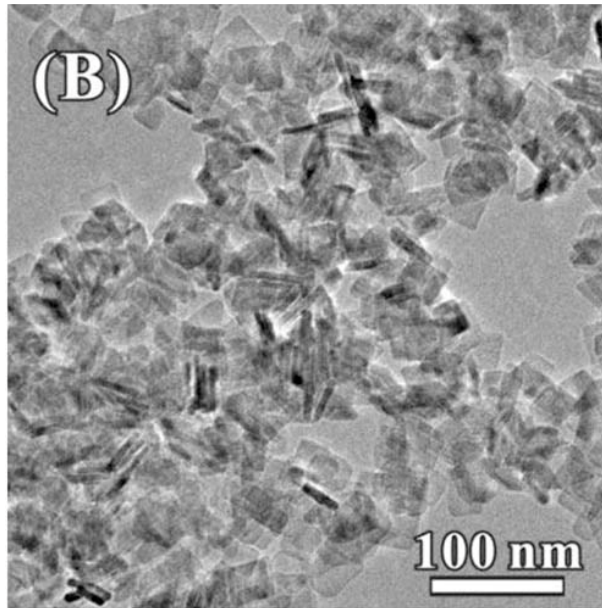
Obrázok 10: Sférický tvar častíc TiO_2 [13]

Vlákná a rúrky TiO_2 , vďaka svojim špecifickým vlastnostiam kladne ovplyvňujú fotokatalytické reakcie. U týchto tvarov má pomer povrchu a objemu vplyv na rýchlosť rekombinácie elektrón – diera a tiež rýchlosť prenosu náboja. Obe tieto vlastnosti pozitívne ovplyvňujú fotokatalytickú aktivitu katalyzátora. Tieto vlákna sú využívané okrem fotokatalyzátorov aj na detekciu plynov, na výrobu solárnych článkov a batérií.



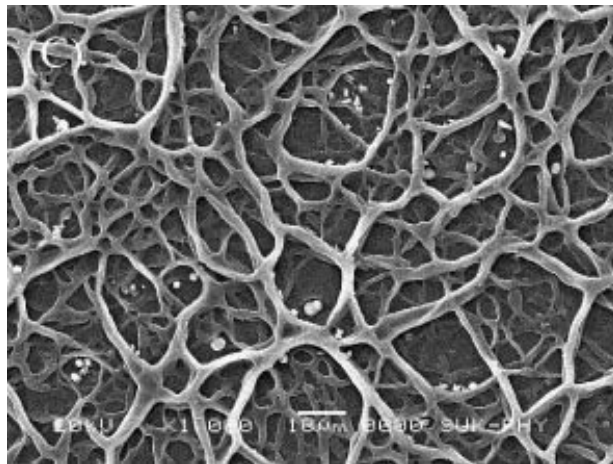
Obrázok 11: Duté vlákna TiO_2 [13]

Doštičky resp. častice tvaru vločky majú plochý povrch a vysoký pomer dĺžky strany ku výške. Ich šírka sa pohybuje v rozmedzí $1\text{--}10\ \text{nm}$ na rozdiel od dĺžky strán, ktoré môžu mať až niekoľko desiatok mikrometrov. Tento tvar zlepšuje usporiadanie častíc, ktoré majú aj výbornú príľnavosť a tvoria hladký povrch.



Obrázok 12: Vločky častíc TiO_2 [13]

Ďalším morfológickým typom častíc sú navzájom prepojené trojrozmerné štruktúry. Tieto štruktúry ešte nie sú veľmi preskúmané ale majú veľký potenciál pre rozvoj nových materiálov a katalyzátorov. Takáto hierarchická trojrozmerná štruktúra má veľký povrch a veľký objem pórov, čím poskytuje výhodu pri difúzii cudzích reaktantov a tým prispieva k zlepšení fotokatalytickej aktivity [13].



Obrázok 13: Trojrozmerná štruktúra TiO_2 [13]

Dôležitou vlastnosťou TiO_2 , ktorá má vplyv na fotokatalyctickú aktivitu je fotoindukovaná hydrofilita. Pri aplikácii tenkej fotoaktívnej vrstvy na povrch látky a jej následným ožiarením (UV žiarením) dochádza k poklesu povrchového napätia vody na povrchu tejto vrstvy a tým pádom sa znižuje jej kontaktný uhol [39]. Pokles povrchového napätia vody počas UV ožiarenia je hlavným dôvodom rozprestierania molekúl vody na povrchu TiO_2 a vzniku tenkého vodného filmu. Ďalší vplyv na zmáčavosť fotoaktívneho

povrchu pri UV žiarení má atmosféra. Bolo zistené [18], že prítomnosť O_2 je nutná pre fotoindukciu hydrofility na povrchu TiO_2 . Vplyv O_2 na fotokatalytickú aktivitu bol zistený pomocou rozkladu acetaldehydu v atmosfére O_2 a N_2 . K fotokatalytickému rozkladu došlo iba v atmosfére O_2 .

Počas fotoindukovanej hydrofility sú taktiež produkované elektróny a diery, ktoré avšak reagujú odlišným spôsobom ako pri fotokatalýze. Elektróny redukujú kationy Ti^{IV} na Ti^{III} a diery oxidujú anióny O_2^- . Vďaka tomu dochádza k vytesneniu kyslíkových atómov a vznikajú tzv. kyslíkové vakancie (deficit kyslíkových atómov). Tieto vakancie môžu okupovať molekuly vody a vytvárať tak adsorbované OH skupiny, ktoré spôsobujú vznik hydrofilného povrchu [16].

Fotokatalytická aktivita a fotoindukovaná hydrofilita môžu spolupôbiť. Pomocou fotoindukovanej hydrofility vzniká väčšie množstvo OH skupín, ktoré prispievajú ku zlepšeniu fotokatalytickej aktivity. Naopak, vplyvom nečistôt na povrchu tenkej vrstvy TiO_2 môže dôjsť k premene hydrofilného povrchu na hydrofóbny. Tieto nečistoty však môžu byť rozložené vďaka fotokatalytickej reakcii a to vedie k obnove hydrofility povrchu. Spolupráca týchto dvoch dejov prispieva k udržaniu samočistiaceho efektu [16].

Pomerne častým spôsobom aplikácie TiO_2 je nanášanie filmu na povrch materiálu. Efektivita rozkladu znečisťujúcich látok pomocou TiO_2 závisí hlavne od hrúbky vrstvy, špecifického povrchu, objemov pórov a pórovitej štruktúry. Pre čo najvyššiu fotokatalytickú aktivitu by boli ideálne otvorené póry s malou veľkosťou, ktoré by zväčšili povrch, na ktorý sa môžu naviazať organické alebo anorganické látky. Treba však dodať, že záleží aj na veľkosti povrchu, ktorý je vystavený UV žiareniu, keďže bez neho by fotokatalytická reakcia neprebehla.

7. Vplyv prídavku TiO_2 na vlastnosti spojív

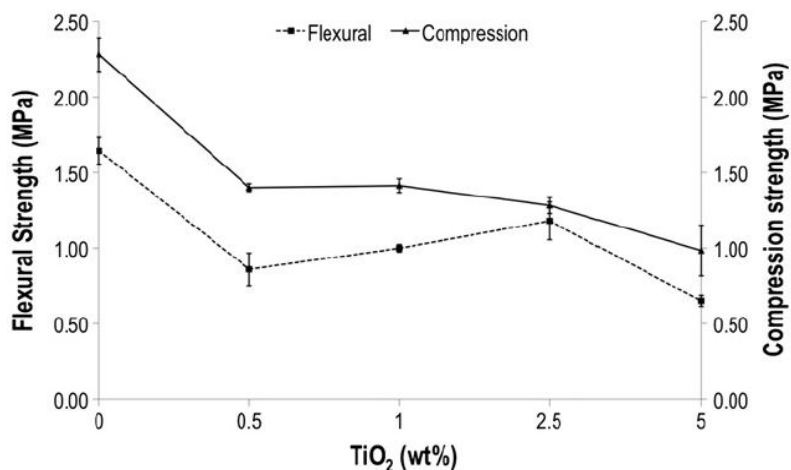
7.1 Pevnosť v tlaku, ťahu ohybom, priečnom ťahu a pórová štruktúra

Doteraz bolo vydaných viacero prác, zaoberajúcich sa vplyvom prídavku oxidu titaničitého na mechanické vlastnosti betónov a mált.

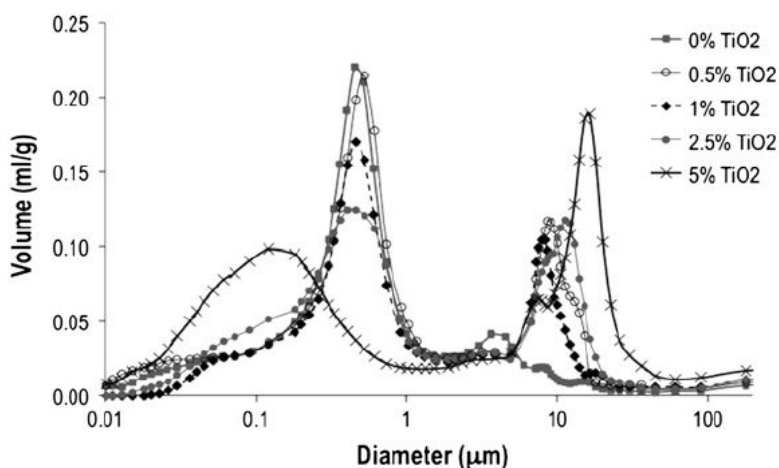
Lucas a kol. [1] skúmali vplyv nanočastíc TiO_2 na vlastnosti rôznych druhov mált. Pri experimente boli použité tieto zámesi: vápenná (L), vápenno-cementová (LC), vápenno-sadrová (LG), cementová (C) a sadrová (G). Do každej zmesi bolo pridané 0; 0,5;

1,0; 2,5 a 5 hm.%. oxidu titaničitého vo forme komerčne predávaného prášku Degussa P25, ktorý sa skladá z 75 % anatasu a 25 % rutilu.

Pri vápenných maltách (L) bol zistený pokles tlakových aj ohybových pevností už pri obsahu TiO_2 0,5 hm.%. S prídavkom TiO_2 sa zväčšoval obsah pórov $>10 \mu\text{m}$, čomu odpovedá aj pokles pevností. Zmeny pevností aj pórovej štruktúry sú zobrazené v grafoch uvedených nižšie.

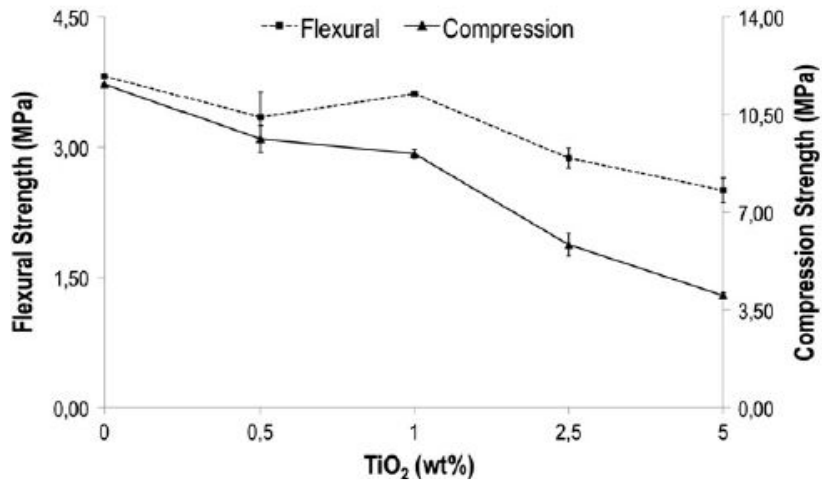


Obrázok 14: Mechanické pevnosti vápennej malty [1]

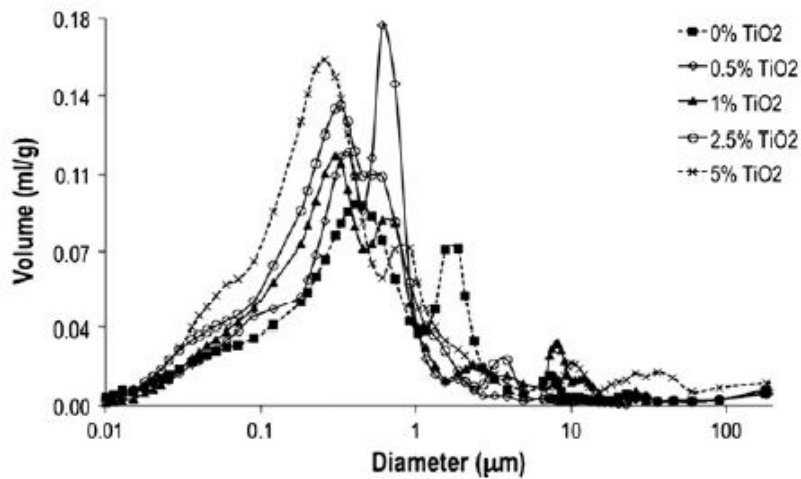


Obrázok 15: Distribúcia pórov vo vápennej malte [1]

U vápenno-cementových mált (LC) spôsobil zvyšujúci sa obsah TiO_2 postupné klesanie pevností. Pokles medzi 0 a 5 hm.% TiO_2 bol približne 40 %. Pórovitosť referenčnej zmesi vykazovala prevažne obsah pórov v dvoch intervaloch a to $2\text{--}3 \mu\text{m}$ a $0,01\text{--}1 \mu\text{m}$. So zvyšujúcim sa prídavkom TiO_2 rástol ich celkový obsah.

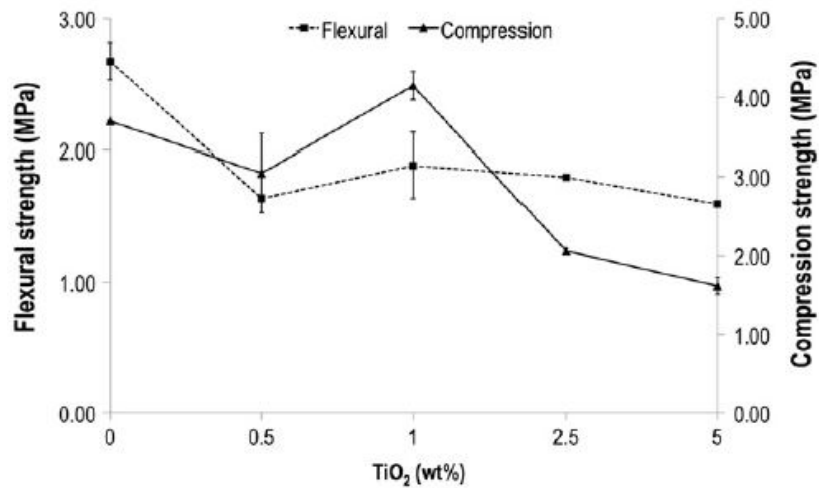


Obrázok 16: Mechanické pevnosti vápenno-cementovej malty [1]

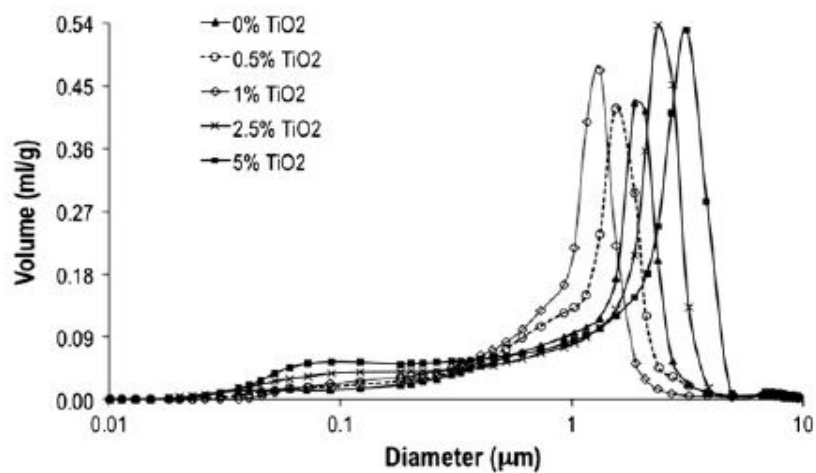


Obrázok 17: Distribúcia pórov vo vápenno-cementovej malte [1]

Tretia vápenno-sadrová (LG) maltová zmes vykazovala pokles pevností oproti referenčnej zmesi okrem 1 hm.% obsahu TiO₂. Pórová štruktúra u referenčnej zmesi bola tvorená pórmí prevažne v intervale 1–4 μm. S prídavkom TiO₂ do 1 hm.% sa veľkosť pórov zmenšila a naopak v prípade 2,5 a 5 hm.% narástla.

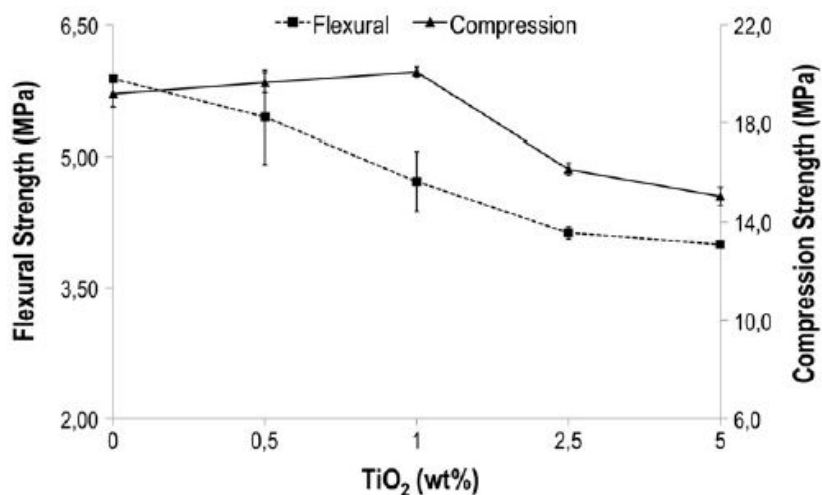


Obrázok 18: Mechanické pevnosti vápenno-sadrovej malty [1]

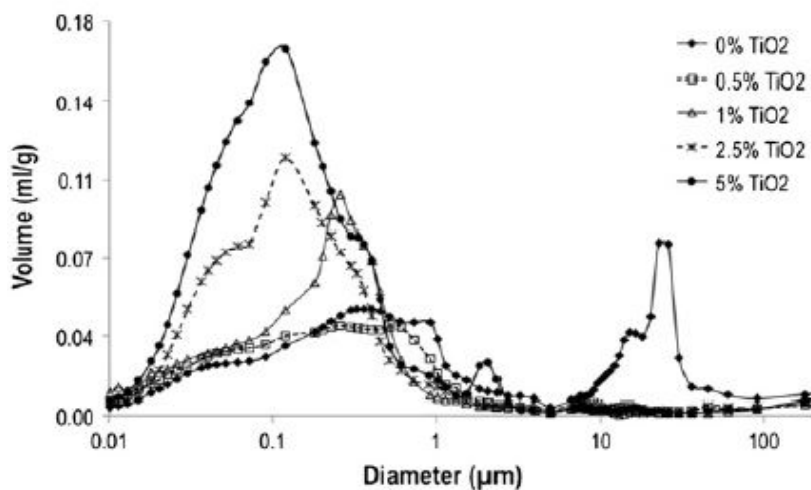


Obrázok 19: Distribúcia pórov vo vápenno-sadrovej malte [1]

Pevnosť cementovej malty (C) postupne klesala s vyšším obsahom ale celkový pokles bol výrazne nižší ako u ostatných mált. Pórovitosť referenčnej zmesi sa pohybovala v intervaloch 10–60 μm a 0,02–1 μm. S prídavkom TiO₂ dochádzalo k zmenšovaniu veľkosti pórov.

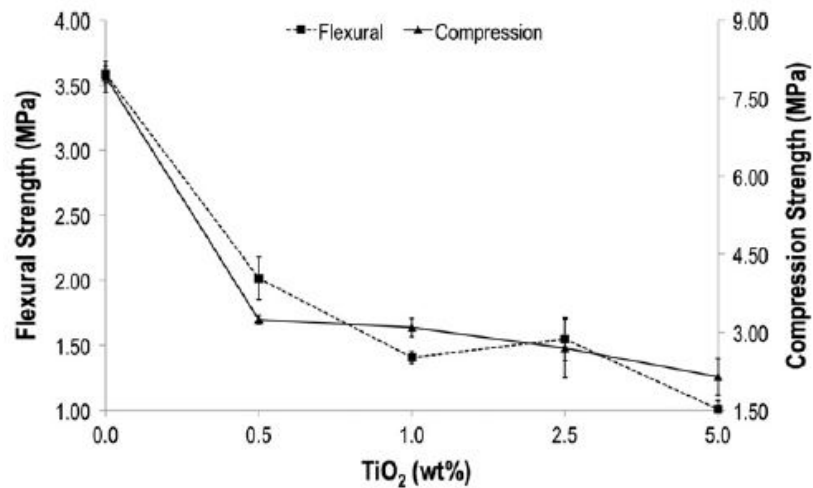


Obrázok 20: Mechanické pevnosti cementovej malty [1]

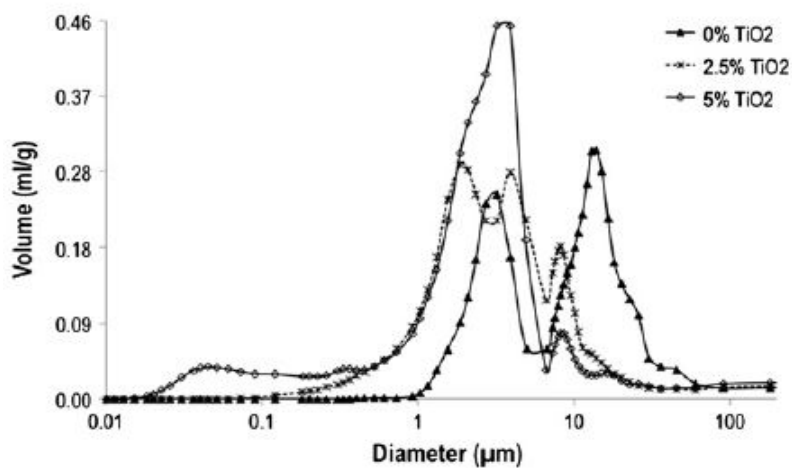


Obrázok 21: Distribúcia pórov v cementovej malte [1]

Sadrová malta (G) vykazovala najväčší pokles pevností, hlavne pri prídavku 0,5 hm.%. Pórová štruktúra referenčnej zmesi sadrovej malty vykazovala výrazný obsah pórov v dvoch intervaloch: 10–45 μm a 1–10 μm. Prídaním TiO₂ sa znížil objem väčších pórov a naopak zvýšil objem pórov veľkosti 1–10 μm.



Obrázok 22: Mechanické pevnosti sadrovej malty [1]



Obrázok 23: Distribúcia pórov v sadrovej malte [1]

Nazari a kol. [27, 28, 29] sa zaoberali vplyvom TiO₂ na vlastnosti betónov s použitím jemne mletej granulovanej trosky ako náhrady za cement, samozhutiteľných betónov a vysokopevnostných betónov. Výsledky týchto troch experimentov sa zhodovali. Všetky výsledky vykazovali nárast pevnosti až do obsahu 3 hm.% TiO₂ a naopak pri ďalšom prídavku mierne klesla. Objem a veľkosť pórov do 3 hm.% TiO₂ sa postupne zmenšoval, čo spôsobilo pevnejšiu a hutnejšiu štruktúru betónu. Pri prídavku 4 hm.% sa mierne zvýšil objem aj priemer pórov, čo spôsobilo následné zníženie pevnosti.

Poon a kol. [3] sa zaoberali štúdiom vlastností cementu s prídavkom nano-TiO₂ vo dvoch formách: Degussa P25 (75 % anatas a 25 % rutil) s priemernou veľkosťou častíc 21 nm a Anatase Sigma-Aldrich (99 % anatas) s veľkosťou častíc 350 nm. Bol zaznamenaný nárast pevnosti so zvyšujúcim sa obsahom TiO₂ u všetkých zmesí a použitie

P25 spôsobilo väčšie pevnosti v tlaku v porovnaní s Anatasom, vďaka menšej veľkosti častíc respektíve väčšiemu mernému povrchu. Dávkovaním 5 hm.% a 10 hm.% TiO_2 do malty spôsobilo pokles objemu pórov ako aj ich veľkosti. Treba dodať, že pórovitosť malty s anatasom bola nižšia ako s použitím P25, napriek tomu, že P25 má menšiu veľkosť častíc.

Vplyv prídavku zmesi metakaolínu a oxidu titaničitého ako latentne hydraulického prímеси do portlandského cementu skúmal Matějka a kol. [30]. Vo svojom experimente zistil, že obsah TiO_2 znižuje pevnosti v tlaku z dôvodu substitúcie častíc metakaolinitu, ktoré pucolánovou reakciou s Ca(OH)_2 vytvárajú hutnejšiu štruktúru malty.

7.2 Nasiakavosť

Nazari a kol. [28, 29] testovali zmenu nasiakavosti samozhutniteľného betónu s prídavkom TiO_2 od 0 do 5 hm. %. Vzorky boli uložené vo vodnom prostredí a nasiakavosť bola stanovená po 2, 7 a 28 dňoch vo vodnom prostredí. Nasiakavosť betónu bez prídavku TiO_2 bola najvyššia po 2 dňoch vo vodnom uložení a postupne klesala. S prídavkom TiO_2 bola počiatočná nasiakavosť menšia, než bez TiO_2 a postupom času taktiež klesala. Po 28 dňoch vo vodnom uložení bola takmer dvakrát nižšia ako u betónu bez TiO_2 . Najnižšiu nasiakavosť mala zmes s 4 hm.% TiO_2 a pri ďalšom prídavku (5 hm.%) znovu mierne stúpala. Nízku konečnú nasiakavosť môžeme pripísať tomu, že TiO_2 zlepšuje pórovú štruktúru, znižuje priemernú veľkosť pórov a okrem toho pôsobí v betóne ako filler, čím prispieva k hutnejšej štruktúre cementového tmelu.

7.3 Rýchlosť hydratácie a hydratačné teplo

Nazari a kol. [27, 28, 29] skúmali vplyv TiO_2 na rýchlosť hydratácie a množstvo hydratačného tepla v cementoch, použitých v 3 typoch betónov: betón s vysokopecnou troskou ako prísadou, samozhutniteľný betón s vysokopecnou troskou a vysokopecnostný samozhutniteľný betón. Všetky 3 experimenty vykazovali rovnaké chovanie hydratácie betónu s prídavkom TiO_2 . Množstvo uvoľneného hydratačného tepla sa znižovalo s narastajúcim obsahom TiO_2 do 3 hm.% a pri ďalšom prídavku (4 hm.%) táto hodnota znovu narástla. Do tohto obsahu TiO_2 bola mierne urýchlená počiatočná fáza hydratácie.

8. Alkalicky aktivovaná troska

Alkalicky aktivovaná troska je zmes jemne mletej granulovanej vysokopecnej trosky a alkalického aktivátoru. Patrí medzi alkalicky aktivované aluminosilikáty, ktoré sa inak nazývajú aj geopolymery. Ide o dvojzložkové spojivá, kde jednou zložkou je aluminosilikát (granulovaná vysokopecná troska) a druhou alkalický aktivátor (najčastejšie hydroxidy, uhličitan, kremičitan). Uvedenie informácií o alkalicky aktivovanej troske v tejto práci je z dôvodu využitia tohto materiálu v praktickej časti tejto práce.

8.1 Vysokopecná troska

Vysokopecná troska je vedľajší produkt hutníckej výroby železa a je definovaná [33] ako „nekovový produkt skladajúci sa z kremičitanov a hlinitokremičitanov vápenatých, ktorý vzniká v tavenine súčasne so železom vo vysokej peci“. Veľmi dôležitou úpravou je chladenie tekutej trosky. Podľa potreby sa môže chlaď pomaly alebo rýchlo, pričom každá metóda vytvára produkt s inými vlastnosťami. Pomalé chladenie trosky vytvára stabilnú tuhú látku z kryštalických Ca-Al-Mg silikátov [36] (melilit, γ -C₂S, merwinít (Ca₃Mg(SiO₄)₂), pseudowollastonít (α -CaSiO₃), rankinit (Ca₃Si₂O₇)). Takáto troska nevykazuje hydraulické ani latente hydraulické schopnosti ale používa sa ako kamenivo do betónu [37]. Pri rýchlom chladení vysokopecnej trosky sa zabráni kryštalizácii jednotlivých zložiek a väčšina teda ostáva v skelnej fázi, ktorá ma pri vhodnom zložení trosky latentne hydraulické vlastnosti. Okrem skelnej fáze obsahuje aj napríklad kryštalický belit alebo melilit, čo je tuhý roztok gehlenitu (Ca₂Al₂SiO₇) a ackermanitu (Ca₂MgSi₂O₇).

Chemické zloženie vysokopecnej trosky je veľmi premenlivé a závisí od typu použitých surovín a spôsobu výroby.

Tabuľka 1: Chemické zloženie granulovanej vysokopecnej trosky [36]

Zložka	Obsah [%]
CaO	30–50
SiO ₂	28–40
Al ₂ O ₃	8–24
MgO	1–18
FeO + Fe ₂ O ₃	0,2–3
S ²⁻	0,5–3
MnO	0,2–2

8.2 Alkalické aktivátory

Používajú sa na vybudenie hydraulických vlastností latentne hydraulických látok, ktoré potom reagujú s vodou, tuhnú a tvrdnú za vzniku C-S-H fází.

Glukhovskij [38] rozdelil alkalické aktivátory do 6 skupín (M je alkalický ión)

- Hydroxidy: MOH
- Soli slabých kyselín M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 atd.
- Silikáty (kremičitany): $M_2O \cdot nSiO_2$
- Alumináty: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
- Soli silných kyselín: M_2SO_4

Najpoužívanejšie alkalické aktivátory sú uhličitan, kremičitan a hydroxidy sodné, menej často sú využívané draselné aktivátory (KOH, $K_2O \cdot nSiO_2$). Vlastnosti alkalicky aktivovanej troskovej zmesi je možné do určitej miery meniť výberom druhu aktivátoru, jeho koncentráciou, pH a pod.

8.3 Vlastnosti troskoalkalických spojív

Z ekologického hľadiska je dnešným trendom nahradzovať portlandský cement za iné materiály. Alkalicky aktivovaná troska je vhodným adeptom keďže sa jedná o odpadný produkt, ktorý je schopný dosiahnuť vlastností podobných, prípadne lepších oproti portlandskému cementu.

Troskoalkalické betóny sa od bežných betónov z portlandského cementu líšia hlavne priebehom hydratácie, fázovom zložení hydratačných produktov a štruktúrou pórového systému. Vlastnosti tohto materiálu sú veľmi premenlivé a závisia od rady faktorov ako napr. druh a koncentrácia alkalického aktivátoru, chemické zloženie trosky, jemnosť mletia, podmienky ošetrovania, typ použitých prísad a prímiesí a podobne [45]. Kombináciou týchto faktorov je možné dosiahnuť veľkej variability vlastností troskoalkalických spojív.

Spracovateľnosť troskoalkalických spojív je možné ovplyvniť výberom správneho aktivátoru. Pri porovnaní roztokov NaOH, Na_2CO_3 a vodného skla bolo zistené, že rovnakej konzistencie pri najnižšom vodnom súčiniteli je možné dosiahnuť použitím vodného skla so silikátovým modulom 0,5–1,0 [46]. Na zlepšenie spracovateľnosti je možné použiť aj anorganické prímiesi ako napríklad popolček alebo mikrosiliku.

Mechanické vlastnosti týchto spojív je možné ovplyvniť kvalitou trosky a tiež druhom a množstvom použitého aktivátoru. Krivenko [47] dosiahol kombináciou aktivátorov vyššie pevnosti ako pri použití aktivátoru jedného druhu. Konečné pevnosti ovplyvňuje aj jemnosť mletia trosky. Parameswaran a Chatterjee [48] študovali vplyv merného povrchu na pevnosti trosky aktivovanej NaOH a prišli k záveru, že pri zvýšení merného povrchu dochádza k výraznému nárastu pevností.

9. Praktická časť

9.1 Materiál a receptúra

Použité suroviny:

- jemne mletá granulovaná troska SMŠ 380 (Kotouč Štramberk, s.r.o.)
- vodné sklo $M_S=1,6$ (Vodní sklo, a.s.)
- kremenný piesok PG1, PG2, PG3 (Filtrační písky, s.r.o.)
- TiO_2 Pretiox (Precheza, a.s.) – anatas o veľkosti častíc $d_{50}=0,582 \mu m$
- voda

Použité zariadenie:

- UV lampa Solarbox 1500
- spektrofotometer PekinElmer Lambda 1050

Receptúra:

Tabuľka 2: Receptúra pre stanovenie mechanických pevností (skúšobné telesá $40 \times 40 \times 160$ mm)

Vzorka	Ti-0	Ti-0,5	Ti-1,0	Ti-1,5	Ti-2,0
Struska (g)	450				
Vodné sklo (g)	220				
Piesok (g)	PG1	450			
	PG2	450			
	PG3	450			
TiO_2 (g)	0	2,25	4,50	6,75	9
Voda (ml)	80	85	85	85	85

Tabuľka 3: Receptúra pre vizuálne sledovanie rozkladu Rhodaminu B (skúšobné telesá \varnothing 100 mm)

Vzorka	Ti-0	Ti-0,5	Ti-1,0	Ti-1,5	Ti-2,0
Struska (g)	150				
Vodné sklo (g)	73				
Peiesok (g)PG1	300				
TiO ₂ (g)	0,00	0,75	1,50	2,25	3,00
Voda (ml)	40	40	40	40	40

Tabuľka 4: Receptúra pre stanovenie reflektancie (skúšobné telesá 30×30×10 mm)

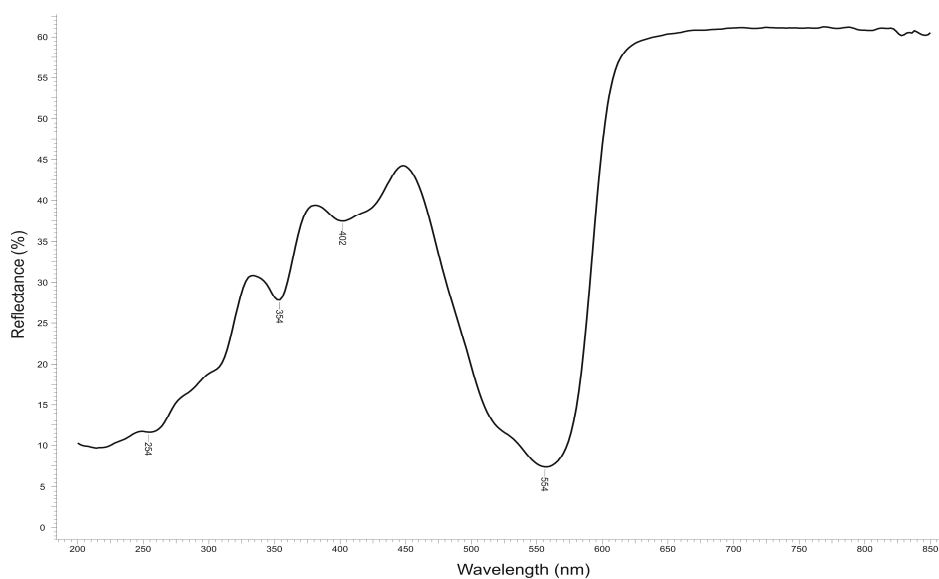
Vzorka	Ti-0	Ti-0,5	Ti-1,0	Ti-1,5	Ti-2,0
Struska (g)	50				
Vodné sklo (g)	22,44				
TiO ₂ (g)	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
Voda (ml)	2	2	2	2	3

9.2 Prevedené skúšky

Podľa receptúry uvedenej v tab.2 bolo vytvorených 5 sád a v každej sade 3 skúšobné telesá o rozmeroch 40×40×160 mm. Tieto telesá boli skúšané na pevnosť v ťahu ohybom a pevnosť v tlaku po 28 dňoch zrania vo vodnom uložení.

Podľa receptúry uvedenej v tab.4 boli vyrobené telesá 30×30×10 mm. Tie boli natreté organickým farbivom Rhodamin B a vystavované UV žiareniu. Na vzorkách bola po intervale 2, 4, 8, 16, 24, 48 a 96 hodín skúšaná reflektancia žiarenia o vlnovej dĺžke 554 nm, pretože pri tejto hodnote má použité farbivo najväčšiu absorbciu svetla (Obr. 24). Tieto hodnoty boli porovnávané s referenčnou hodnotou, ktorá bola nameraná na vzorkách bez farbiva.

Na vzorkách o \varnothing 100 mm, vyhotovených podľa receptúry uvedenej v tab. 3 bolo taktiež aplikované farbivo Rhodamin B a cieľom bolo vizuálne sledovať rozklad farbiva s narastajúcou dobou ožarovania.



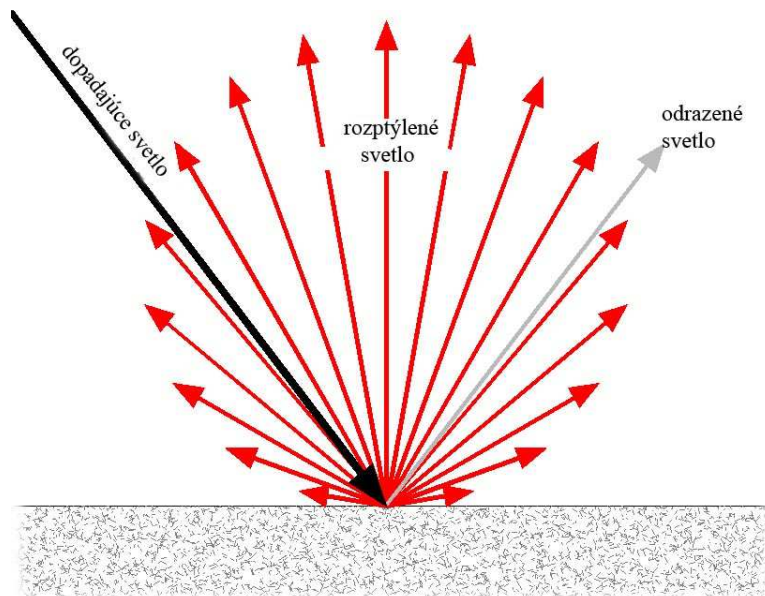
Obrázok 24: Spektrum Rhodaminu B vo viditeľnej oblasti

Vzorky boli ožarované UV lampou Solarbox 1500 od výrobcu Erichsen GmbH. Výkon lampy je 1500 W a možný rozsah vlnovej dĺžky svetla je 300–800 nm. Počas ožarovania boli vzorky vo vzdialenosti 19 cm od zdroja a bol použitý 10. stupeň intenzity, čo odpovedá osvetleniu 800 W/m^2 .

Reflektancia bola skúšaná na spektrofotometri Lambda 1050 od výrobcu PerkinElmer. S možným rozsahom vlnovej dĺžky žiarenia 175–3300 nm. Pri zachytávaní odrazeného žiarenia bol použitý snímač:

- 150mm fotometrický integrátor (integrated sphere) – pre zachytávanie rozptýleného svetla (diffuse)

Meniaca sa hodnota reflektancie má preukázať rozklad aplikovaného farbiva resp. dokázať fotokoatalytickú aktivitu TiO_2 obsiahnutého vo vzorkách.

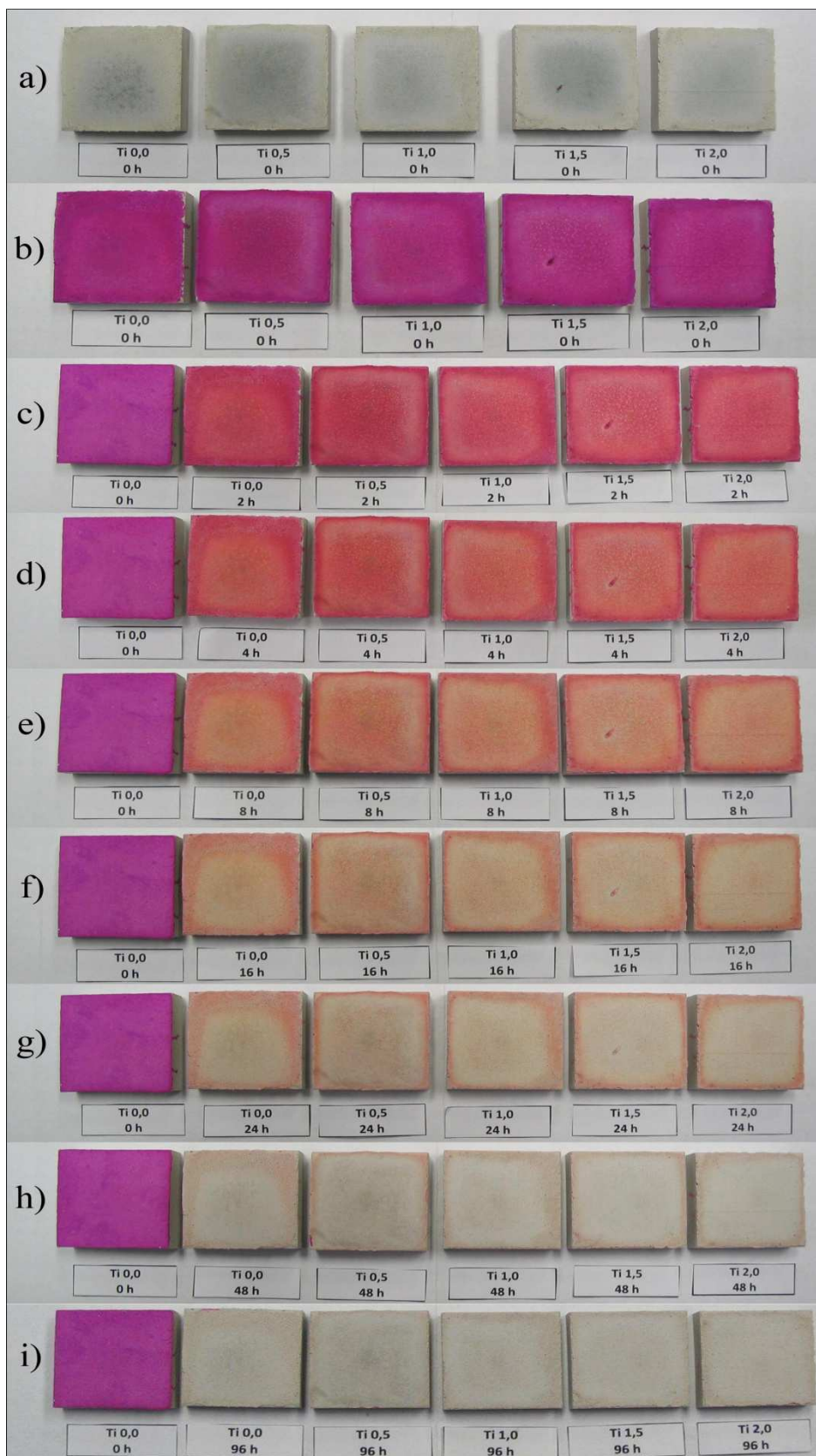


Obrázok 25: Odraz dopadajúceho svetla od vzorky

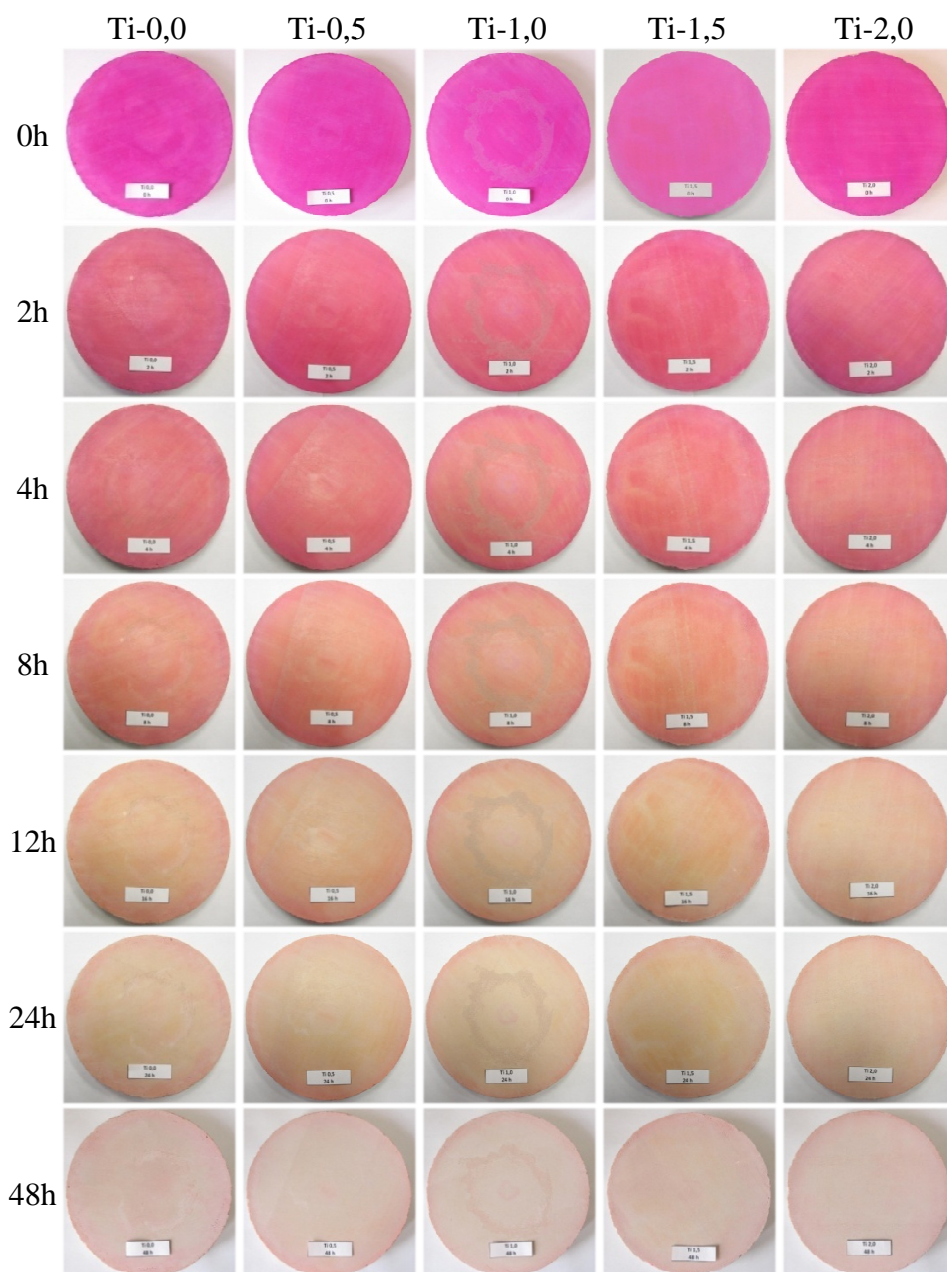
9.3 Výsledky skúšiek a diskusia

Tabuľka 5: Mechanické pevnosti a objemová hmotnosť vzoriek

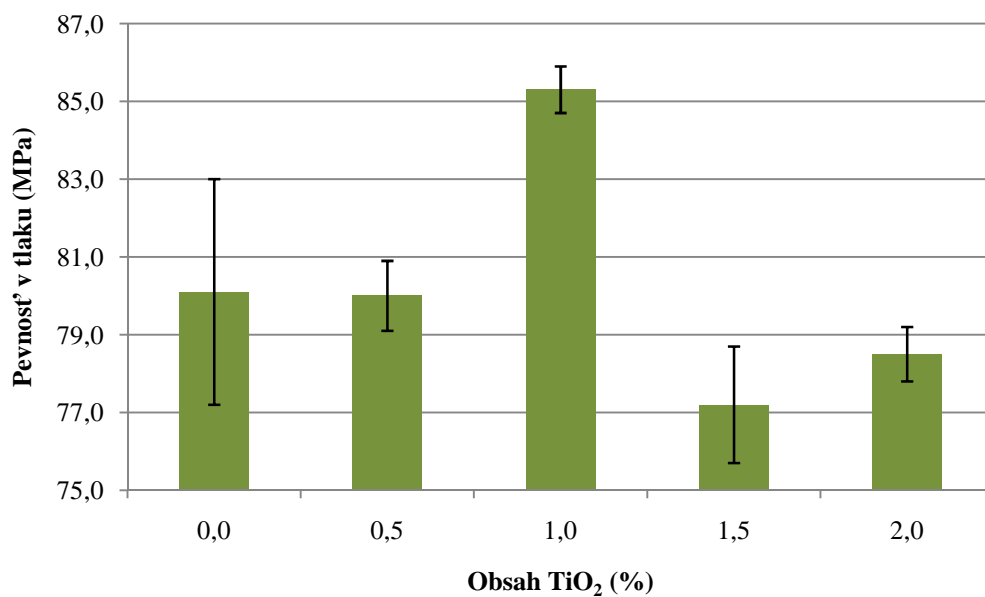
	Ti-0	Ti-0,5	Ti-1,0	Ti-1,5	Ti-2,0
Pevnosť v tlaku (MPa)	$80,1 \pm 2,9$	$80,0 \pm 0,9$	$85,3 \pm 0,6$	$77,2 \pm 1,5$	$78,5 \pm 0,7$
Pevnosť v ťahu ohybom (MPa)	$7,7 \pm 0,3$	$9,1 \pm 0,6$	$8,0 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,7$	$9,0 \pm 0,4$
Objemová hmotnosť (kg/m^3)	2220 ± 17	2240 ± 12	2260 ± 5	2240 ± 5	2220 ± 8



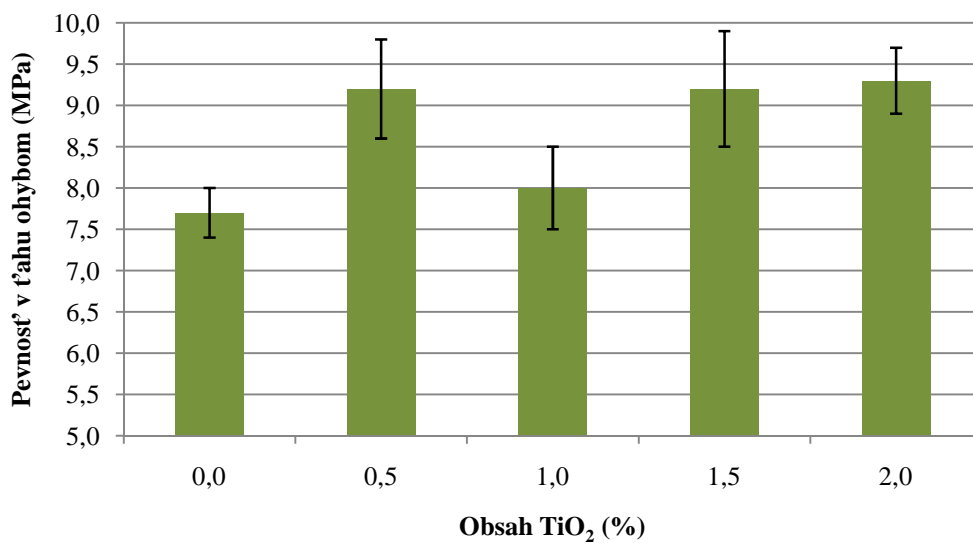
Obrázok 26: a) Vzorky bez farbiva, b) Vzorky po aplikácii farbiva Rhodamin B, c) Vzorky po 2 h ožarovania, d) Vzorky po 4 h ožarovania, e) Vzorky po 8 h ožarovania, f) Vzorky po 16 h ožarovania, g) Vzorky po 24 h ožarovania, h) Vzorky po 48 h ožarovania, i) Vzorky po 96 h ožarovania



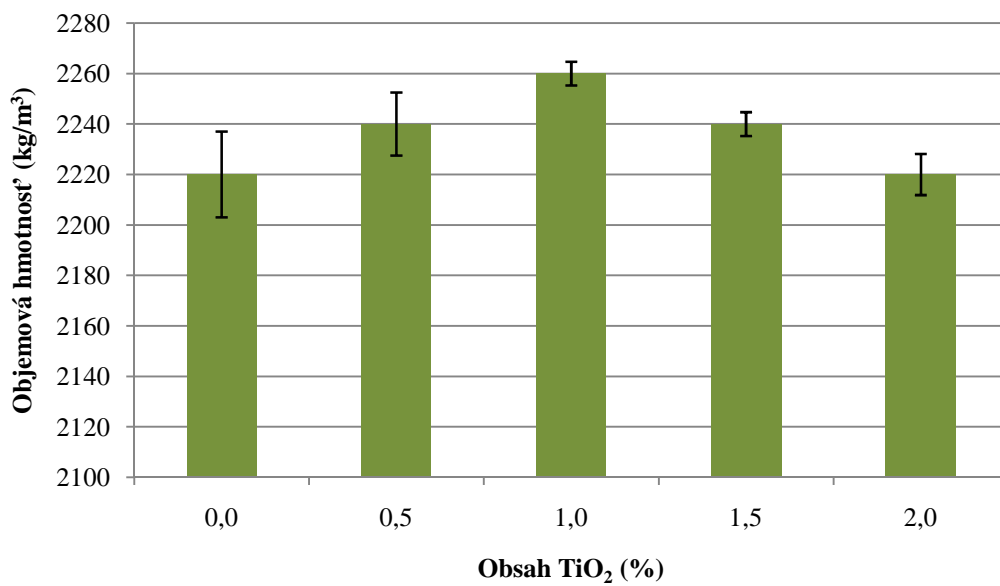
Obrázok 27: Zmena zafarbenia skúšobných vzoriek po pôsobení UV žiarenia od 0 do 48 hodín



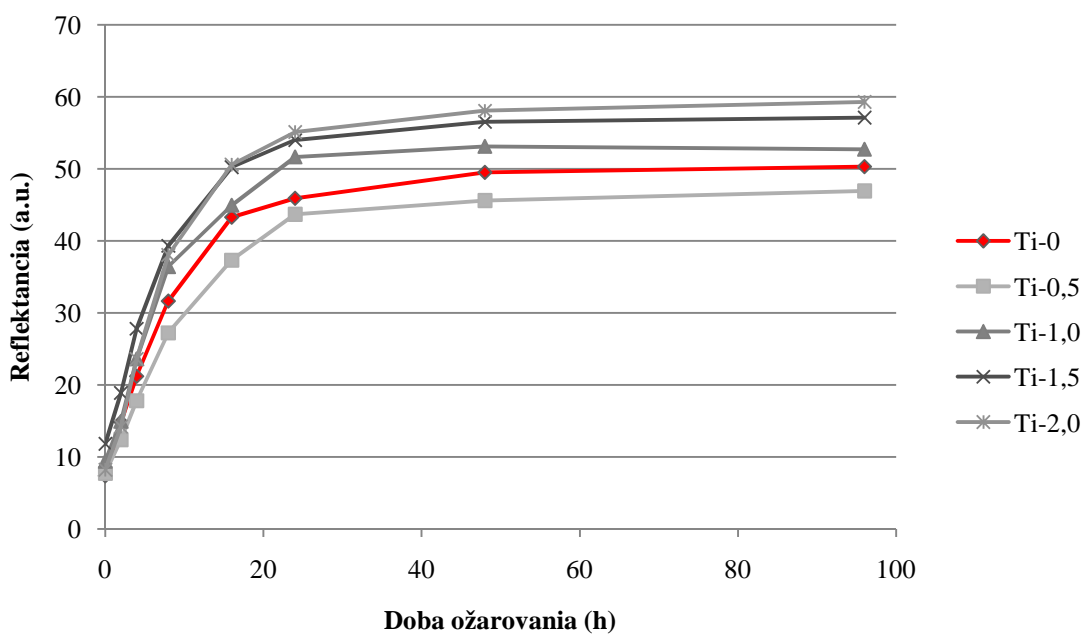
Obrázok 28: Vplyv množstva pridaného TiO₂ na 28 dennej pevnosti v tlaku



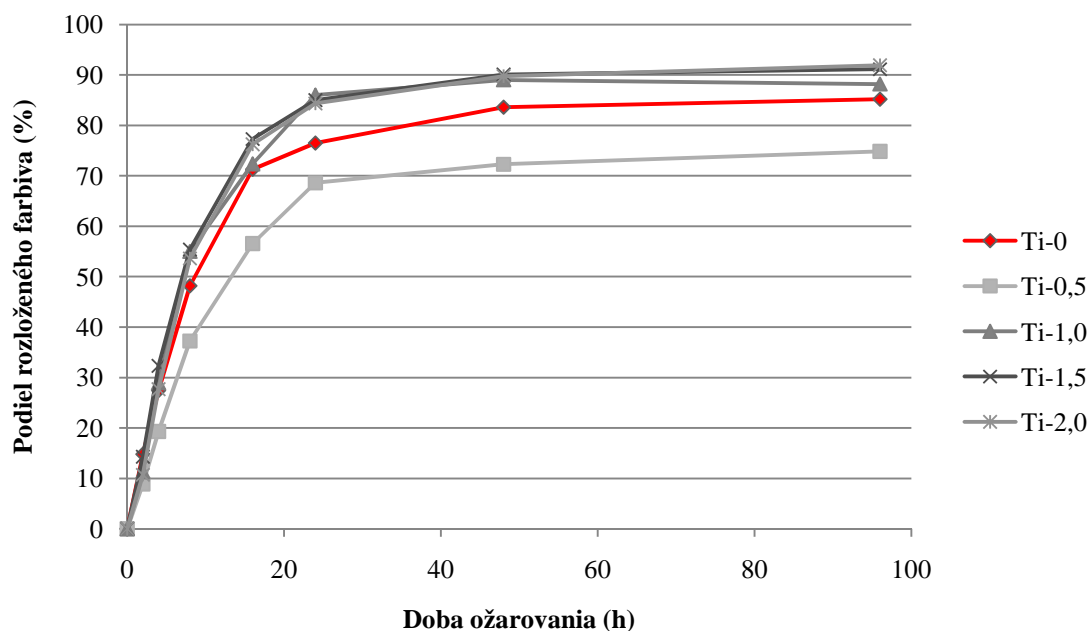
Obrázok 29: Vplyv množstva pridaného TiO₂ na 28dennej pevnosti v ťahu ohybom



Obrázok 30: Vplyv množstva pridaného TiO₂ na objemovej hmotnosti



Obrázok 31: Nárast reflektancie s dobou ožarovania vzoriek



Obrázok 32: Nárast rozloženého podielu farbiva s dobou ožarovania vzoriek

Podľa grafického vyhodnotenia môžeme usúdiť, že prídavok TiO_2 mal vplyv na mechanickú pevnosť a objemovú hmotnosť skúšobných telies z alkalicky aktivovanej trosky. Pri skúšaní pevnosti v tlaku sme zaznamenali výraznú zmenu až pri prídavku 1 % TiO_2 , kedy pevnosť narástla, avšak ďalší prídavok spôsobil mierny pokles oproti referenčnej vzorke bez TiO_2 .

Pevnosť v ťahu ohybom bola prídavkom TiO_2 kladne ovplyvnená hlavne v prípade 0,5; 1,5 a 2,0 %, kde výrazne narástla oproti referenčnej vzorke. Prídavok 1 % TiO_2 spôsobil len minimálny nárast pevnosti čo nekorešponduje s nárastom pevnosti v tlaku a objemovej hmotnosti. To mohlo byť spôsobené trhlinkami vzniknutých počas hydratácie skúšobného telesa, prípadne vplyvom chyby počas merania.

Objemová hmotnosť s prídavkom TiO_2 stúpala do obsahu 1 % ale pri ďalšom prídavku už opäť klesala na pôvodnú hodnotu. Treba však dodať, že celková zmena objemovej hmotnosti nebola významná. Nárast objemovej hmotnosti pri 1 % prídavku koreluje so zistenou vyššou pevnosťou v tlaku tejto vzorky.

Pri vyhodnotení zmeny reflektancie ako dôkazu rozkladu Rhodaminu B, je možné sledovať určité zmeny s prídavkom TiO_2 . Predpokladom k dokázaniu urýchlenia rozkladu spomínaného farbiva pomocou fotokatalytickej reakcie TiO_2 je rýchlejší nárast

reflektancie smerom k referenčnej hodnote oproti nárastu reflektancie vzorky bez prídavku TiO_2 . Výsledky fotometrickej skúšky s použitím fotometrického integrátora (Obr. 29, obr. 30) vykazovali veľmi rýchly rozklad farbiva v počiatočných štádiách ožarovania u všetkých vzoriek, čo znamená, že zvolené farbivo podlieha samovoľnému rozkladu. Mierne urýchlenie rozkladu farbiva je možné sledovať až s obsahom 1,0 % TiO_2 a viac. Táto zmena je viditeľná od počiatku ožarovania do obdobia 24 hodín. Ďalej sa rýchlosť nárastu reflektancie takmer rovnala vzorke bez TiO_2 . Dôvod, prečo vzorka s obsahom TiO_2 0,5 % rozkladala Rhodamin B pomalšie ako referenčná vzorka, nie je známy a jeho skúmanie by bolo nad rámec tejto práce.

Celkovo môžeme zhodnotiť, že prídavok TiO_2 ovplyvnil mechanické vlastnosti aj objemovú hmotnosť alkalicky aktivovanej trosky hlavne pri obsahu 1 %. Avšak všetky zmeny neboli veľmi významné, čo však odpovedá množstvu pridaného TiO_2 . Prídavok TiO_2 tiež výrazne neovplyvnil proces rozkladu Rhodaminu B a jediné viditeľné zmeny sme mohli sledovať iba do obdobia 16 až 24 hodín ožarovania. To môže byť spôsobené viacerými faktormi ako napríklad malé množstvo TiO_2 , príliš výkonný zdroj UV žiarenia prípadne aj chyby merania. Dôležitým faktorom je aj spôsob aplikácie, ktorý v tomto prípade hral významnú úlohu. Je pravdepodobné, že pri použití TiO_2 ako povrchovej úpravy, namiesto prímеси do receptúry, by boli výsledky viditeľnejšie.

10. Záver

V bakalárskej práci bol popísaný mechanizmus fotokatalýzy oxidu titaničitého, jeho výroba a využitie ako fotoaktívnej prímеси, pričom práca bola zameraná hlavne na vplyv tohto oxidu na mechanické a technologické vlastnosti stavebných spojív. Najviac sledované boli zmeny mechanických pevností a pórovej štruktúry a pri cementových maltách aj vplyv na rýchlosť hydratácie. Súhrn získaných poznatkov z teoretickej časti teda môžeme uviesť v niekoľkých bodoch:

- Prídavok TiO_2 ovplyvňuje mechanické pevnosti mált rôzne v závislosti od druhu spojiva. Veľmi negatívne boli ovplyvnené malty s použitím vápna alebo sadry ako spojiva a naopak, cementové malty vykazovali nárast pevností do určitej hodnoty prídavku TiO_2 , ktorá sa pohybovala medzi 1 až 4 %. Z toho dôvodu by bolo vhodné pred použitím TiO_2 ako prímеси overiť túto hodnotu experimentálne.
- Vplyv TiO_2 na pórovú štruktúru mált sa taktiež líšila podľa druhu spojiva z dôvodu závislosti mechanických pevností na veľkosti a obsahu pórov. U vápennej

a sadrovej malty spôsobil zvýšenie obsahu makropórov, čo odpovedá poklesu pevností. U cementovej malty sa znižovala pórovitosť len do určitého obsahu spomenutého vyššie.

- Hydratácia slinku je ovplyvnená v závislosti od pridaného množstva TiO_2 . S prídavkom do 4 % sa spomaľuje hydratácia v čase do 1 dňa, avšak v období medzi 1. a 3. dňom je naopak urýchlená. Pridaním obsahu väčšieho ako 4 % sa hydratácia urýchľuje, ale iba v počiatočnej fázi do 1 dňa. V neskorších fázach už prídavok TiO_2 na rýchlosť hydratácie nevlýva.
- Najčastejší dôvod využitia TiO_2 je práve jeho fotokatalytická aktivita resp. schopnosť rozkladať organické a anorganické polutanty adsorbované na jeho povrchu. Táto vlastnosť môže byť ovplyvnená hlavne veľkosťou častíc, pričom menšie častice vykazujú vyššiu fotokatalytickú aktivitu hlavne vďaka veľkému mernému povrchu. Pri použití nanočastíc TiO_2 je potreba zohľadniť ich negatívny vplyv na ľudské zdravie.

Úlohou praktickej časti tejto práce bolo stanoviť vplyv prídavku TiO_2 na mechanické pevnosti a objemovú hmotnosť alkalicky aktivovanej trosky a tiež preukázať urýchlenie rozkladu organického farbiva. Experimentom boli zistené tieto zmeny vlastností:

- Pevnosť v tlaku bola vyššia iba v prípade prídavku 1 % TiO_2 a so zväčšujúcim sa obsahom klesla približne na pôvodnú hodnotu vzorky bez TiO_2 . Naopak pevnosť v ťahu ohybom bola s prídavkom TiO_2 v akomkoľvek množstve pozitívne ovplyvnená
- Pri stanovení objemovej hmotnosti s ohľadom na smerodajnú odchýlku sme zaznamenali mierny nárast v prípade prídavku 1 % TiO_2 . S použitím 0,5 a 1,5 % bol výsledný nárast objemovej hmotnosti o 20 kg/m^3 , čo môžeme považovať za zmenu zanedbateľnú, prípadne spôsobenú náhodnou chybou.
- Rhodamin B podliehal pomerne dynamickému rozkladu v počiatočných fázach ožarovania bez ohľadu na obsah TiO_2 . Neskôr tento proces prebiehal pozvolnejšie. To bolo hlavne z dôvodu použitia silného zdroja UV žiarenia a nevhodne zvoleného farbiva. Avšak na výsledkoch je možné sledovať mierne urýchlený rozklad na vzorkách s obsahom nad 0,5 % TiO_2 . Táto malá zmena je spôsobená rozptýlením častíc TiO_2 v celom objeme vzoriek, pričom UV žiareniu sú vystavené

len častice na povrchu. Z čoho vyplýva, že na rozkladu Rhodaminu B sa podieľalo veľmi malé množstvo TiO_2 .

11. Zoznam použitej literatúry

- [1] LUCAS, S.S., FERREIRA, V.M. , DE AGUIAR, J.L.B., Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars - Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity, *Cement and Concrete Research*, 2013, **vol. 43**, s. 112–120.
- [2] FOLLI, A., PADE C., HANSEN, T.B., DE MARCO, T., MACPHEE, D.E. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cement and Concrete Research*, 2012, **vol. 42**, s. 539–548.
- [3] CHEN, J., KOU,S., POON, CH., Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 2012, **vol. 34**, s. 642–649.
- [4] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X., TYRK, D, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Report*, 2008, **vol. 63**, s. 515–582.
- [5] ENGELS, S., NOWAK, A., *Chemické prvky: historie a současnost*, 1977, Praha, s. 179.
- [6] DUŘA, R., REJL, L., *Minerály*, 1997, Praha.
- [7] MOELLMANN, J., EHRLICH, S., TONNER, R., GRIMME, S., A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, **vol. 24**, s. 424206–424214.
- [8] KUNDRÁT, L. Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby, Pardubice, 2003, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [9] PROCHÁZKA, J., Cesta od drahých syntéz TiO₂ nanočástic k ekonomické výrobě těchto nanomateriálů. *Keramický zpravodaj*, 2012, **vol. 28**, s. 17–21.
- [10] ŠIMŮNKOVÁ, E., BAYEROVÁ T.: Pigmenty. Společnost pro technologie ochrany památek, 1999, STOP Praha.

- [11] NOVOTNÁ, M. *Fotokatalytická aktivita tištěných vrstev oxidu titaničitého*, Brno, 2009, Diplomová práce, VUT v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie.
- [12] PEKAŘ, M., KLUČÁKOVÁ, M., VESELÝ, M., ČEPPAN, M., *Praktikum Fyzikální chemie II (Fotochemické procesy)*. VUT v Brně, Fakulta chemická, 2000.
- [13] NAKATA, K., FUJISHIMA, A., TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, **vol. 13**, s. 169–189.
- [14] FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., WATANABE, T., TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, 1999, BKC inc.
- [15] CHANG, H., SU, CH., LO, C.-H., CHEN, L.-C., TSUNG, T.-T., JWO, C.-S., Photodecomposition and Surface Adsorption of Methylene Blue on TiO₂ Nanofluid Prepared by ASNSS, *Materials Transactions*, 2004, **vol. 45**, s. 3334–3337.
- [16] GUAN, K., Relationship between photocatalytic activity, hydrophylicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films, *Surface & Coatings Technology*, 2005, **vol. 191**, s. 155–160.
- [17] BIANCHI, C.L., GATTO, S., PIROLA, C., NALDONI, A., DI MICHELE, A., CERRATO, G., CROCELLÀ, V., CAPUCCI, V., Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: comparison between nano and micro-sized TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, **vol. 13**, s. 12521–12529.
- [18] TAKEUCHI, M., SAKAMOTO, K., MARTRA, G., COLUCCIA, S., ANPO, M.: Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO₂ photocatalyst surface, *The Journal of Physical Chemistry*, 2005, **vol. 109**, s. 15422–15428.

- [19] KOČÍ, K., OBALOVÁ, L., MATĚJOVÁ, L., PLACHÁ, D., LACNÝ, Z., JIRKOVSKÝ, J., ŠOLCOVÁ, O., Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **vol. 89**, s. 494–502.
- [20] XU, N., SHI, Z., FAN, Y., DONG, J., SHI, J., HU, M. Z.-C., ŠOLCOVÁ, O., Effects of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions, *Industrial*, 1999, **vol. 38**, s. 373–379.
- [21] JANG, H. D., KIM, S.-K., KIM, S.-J., Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties, *Journal of Nanoparticle Research*, **vol. 3**, s. 141–147.
- [22] ZHANG, Z., WANG, C., ZAKIRA, R., YING, J.Y., Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **vol. 102**, s. 10871–10878.
- [23] MAIRA, A.J., YEUNG, K.L., LEE, C.Y., YUE, P.L., CHAN, C.K., Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO₂ Catalysts, *Journal of Catalysis*, 2000, **vol. 192**, s. 185–196.
- [24] HAO, W. C., ZHENG, S. K., WANG, C., WANG, T. M., Comparison of the photocatalytic activity of TiO₂ powder with different particle size, *Journal of Materials Science Letters*, 2002, **vol. 21**, s. 1627–1629.
- [25] ALMQUIST, C.B., BISWAS, P., Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity, *Journal of Catalysis*, 2002, **vol. 212**, s. 145–156.
- [26] ŠEFFER, L., *Příprava fotokatalytických vrstev oxidu titaničitého*, Brno, 2008, Bakalářská práce, VUT v Brně, Fakulta chemická.
- [27] NAZARI, A., RIAHI, S., The effects of TiO₂ nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, **vol. 528**, s. 2085–2092.

- [28] NAZARI, A., RIAHI, S., TiO₂ nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag as binder, *Energy and Buildings*, 2011, **vol. 43**, s. 995–1002.
- [29] NAZARI, A., RIAHI, S., The effect of TiO₂ nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete, *Materials Science and Engineering: A*, 2010, **vol. 528**, s. 756–763.
- [30] MATĚJKA, V., MATĚJKOVÁ, P., KOVÁŘ, P., VLČEK, J., PŘIKRYL, J., ČERVENKA, P., LACNÝ, Z., KUKUTSCHOVÁ, J., Metakaolinite/TiO₂ composite: Photoactive admixture for building materials based on Portland cement binder. *Construction and Building Materials*, 2012, **vol. 35**, s. 38–44.
- [31] KATYAL, N.K., AHLUWALIA, S.C., PARKASH, R., Effect of TiO₂ on the hydration of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 1999, **vol. 29**, s. 1851–1855.
- [32] SINCLAIR, W., GROVES G.W., Transmission electron microscopy and X-ray diffraction of doped tricalcium silicate, *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, **vol. 67**, s. 325–330.
- [33] KONDO, R., YOSHIDA, K., Miscibility of special elements in tricalcium silicate and alite and the hydration properties of C₃S solid solutions, *5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, I-262, 1968.
- [34] TEOREANU, I., MUNTEAN, M., BALUSOIU, H., Addition of titanium dioxide to Portland cement clinkers, *Il Cemento*, 1987, s. 497–404.
- [35] CERVANTES, V., ROESLER, J., Ground granulated blast furnace slag. *Center of excellence for airport technologies*, University of Illinois, 2001, tech. note no. 35. 4p.
- [36] RINNOVÁ, M., *Vliv složení směsi na vlastnosti alkalicky aktivované strusky*, Brno, 2010, Bakalářská práce, 60 s. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie.

- [37] GREGG, S. J., The surface chemistry of solids, 1961, London: Chapman and Hall Ltd.
- [38] GLUKHOVSKY, V. D., Slag-alkali concretes produced from-fine grained aggregate, 1981, Kiev, USSR : Vyssha Shkola Publisher.
- [39] PACHECO-TORGAL, F., JALALI, S., Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials, *Construction and Building Materials*, 2011, **vol. 25**, s. 582–590.
- [40] GRASSIAN, V., OSHAUGHNESSY, P., ADAMCAKOVA-DODD, A., PETTIBONE, J., THRONE, P., Inhalation exposure study of titanium dioxide nanoparticles with a primary particle size of 2–5 nm, *Environ Health Perspec*, 2007 **vol. 115**, s. 397–402.
- [41] LIU, A., SUN, K., YANG, J., ZHAO, D., Toxicological effects of multi-wall carbon nanotubes in rats, *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, **vol.10** , s. 1303.
- [42] POLAND, C., DUFFIN, R., KINLOCH, I., MAYNARD, A., SEATON WALLACE, W., STONE, A., Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study, *Nature Nanotechnology*, 2008, **vol.3** , s. 423–428.
- [43] DONALDSON, K., POLAND, C., Nanotoxicology: new insights into nanotubes, *Nature Nanotechnology*, 2009, **vol.4**, s. 708–710.
- [44] DIAMANTI, M.V., ORMELLESE, M., PEDEFERRI, M., Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide, *Cement and Concrete Research*, 2008, **vol. 38**, s. 1349–1353.
- [45] FRÝBORTOVÁ, I., *Možnosti aktivace ocelářské strusky*, Brno, 2010, Bakalářská práce, 57 s., Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.

- [46] JOLICOEUR, C., SIMARD, M. A., SHARMAN, J., ZAMOJSKA, R., DUPUIS, M., SPIRATOS, N., DOUGLAS, E., MALHOTRA, V. M., Chemical activation of blast-furnace slag. An overview and systematic experimental investigation. *Advances in concrete technology*, Ministry of supply and services, Ottawa, Canada, 1992, s. 471–502.
- [47] KRIVENKO, P. V., Alkaline cements. 1st International Conference of Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1994, s. 11–130.
- [48] PARAMESWARAN, P. S., CHATTERJEE, A. K., Alkali activation of Indian blast furnace slag. International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, 1986, s. 129–136.

12. Zoznam obrázkov

Obrázok 1: Kryštalická štruktúra rutilu [7]	Obrázok 2: Kryštál rutilu	12
Obrázok 3: Kryštalická štruktúra anatasu [7]	Obrázok 4: Bipiramída anatasu	13
Obrázok 5: Kryštalická štruktúra brookitu [7]	Obrázok 6: Tabuľkovitý kryštál brookitu.....	13
Obrázok 7: Rutilový (vľavo) a anatasový agregát (vpravo), zobrazenie pomocou elektrónového mikroskopu [9]		16
Obrázok 8: Fotografia kompaktných častíc TiO_2 o veľkosti približne 30 nm [9]		17
Obrázok 9: Zjednodušený diagram priebehu fotokatalytického procesu na ožiarenom polovodiči [24].....		20
Obrázok 10: Sférický tvar častíc TiO_2 [13].....		24
Obrázok 11: Duté vlákna TiO_2 [13].....		24
Obrázok 12: Vločky častíc TiO_2 [13]		25
Obrázok 13: Trojrozmerná štruktúra TiO_2 [13]		25
Obrázok 14: Mechanické pevnosti vápennej malty [1].....		27
Obrázok 15: Distribúcia pórov vo vápennej malte [1]		27
Obrázok 16: Mechanické pevnosti vápenno-cementovej malty [1]		28
Obrázok 17: Distribúcia pórov vo vápenno-cementovej malte [1].....		28
Obrázok 18: Mechanické pevnosti vápenno-sadrovej malty [1].....		29
Obrázok 19: Distribúcia pórov vo vápenno-sadrovej malte [1]		29
Obrázok 20: Mechanické pevnosti cementovej malty [1]		30
Obrázok 21: Distribúcia pórov v cementovej malte [1].....		30
Obrázok 22: Mechanické pevnosti sadrovej malty [1]		31
Obrázok 23: Distribúcia pórov v sadrovej malte [1].....		31
Obrázok 24: Spektrum Rhodaminu B vo viditeľnej oblasti		37
Obrázok 25: Odraz dopadajúceho svetla od vzorky		38
Obrázok 26: a) Vzorky bez farbiva, b) Vzorky po aplikácii farbiva Rhodamin B, c) Vzorky po 2 h ožarovania, d) Vzorky po 4 h ožarovania, e) Vzorky po 8 h ožarovania, f) Vzorky po 16 h ožarovania, g) Vzorky po 24 h ožarovania, h) Vzorky po 48 h ožarovania, i) Vzorky po 96 h ožarovania.....		39
Obrázok 27: Zmena zafarbenia skúšobných vzoriek po pôsobení UV žiarenia od 0 do 48 hodín ...		40
Obrázok 28: Vplyv množstva pridaného TiO_2 na 28 dennej pevnosti v tlaku		41
Obrázok 29: Vplyv množstva pridaného TiO_2 na 28dennej pevnosti v ťahu ohybom		41
Obrázok 30: Vplyv množstva pridaného TiO_2 na objemovej hmotnosti.....		42
Obrázok 31: Nárast reflektancie s dobou ožarovania vzoriek		42
Obrázok 32: Nárast rozloženého podielu farbiva s dobou ožarovania vzoriek		43

13. Zoznam tabuliek

Tabuľka 1: Chemické zloženie granulovanej vysokopecnej trosky [36]	33
Tabuľka 2: Receptúra pre stanovenie mechanických pevností (skúšobné telesá 40×40×160 mm).	35
Tabuľka 3: Receptúra pre vizuálne sledovanie rozkladu Rhodaminu B (skúšobné telesá \varnothing 100 mm).....	36
Tabuľka 4: Receptúra pre stanovenie reflektancie (skúšobné telesá 30×30×10 mm).....	36
Tabuľka 5: Mechanické pevnosti a objemová hmotnosť vzoriek.....	38