PATENTOVÝ SPIS

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000-2151**
(22) Přihlášeno: **21.08.1998**
(30) Právo přednosti: **10.12.1997 JP 1997/362078**
(40) Zveřejněno: **14.03.2001**
(Věstník č. 3/2001)
(47) Uděleno: **18.06.2010**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **28.07.2010**
(Věstník č. 30/2010)
(86) PCT číslo: **PCT/JP1998/003705**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/029424**

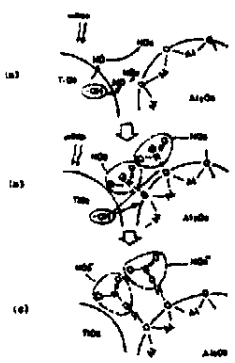
(11) Číslo dokumentu:
301 921
(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.:
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/56 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 780158; JP 9225303; EP 590477; EP 684075; JP 9271676.

(73) Majitel patentu:
TOTO LTD., Kitakyushu-shi, JP
(72) Původce:
Tsujimichi Kazuya, Kitakyushu-shi, JP
Hasuo Hiroto, Kitakyushu-shi, JP
Kobayashi Hideki, Kitakyushu-shi, JP
(74) Zástupce:
JUDr. Zdeňka Korejzová, Spálená 29, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:
Použití složeného materiálu pro odstranění oxidů dusíku, amoniaku, oxidu uhelnatého a/nebo oxidů síry ze vzduchu

(57) Anotace:
Složený materiál obsahující alespoň substrát a povrchovou vrstvu, která je hydrofilní a samočisticí při styku s vodou působením světla a obsahuje složku (i), tvořenou fotokatalyzátorem, který působí jako katalyzátor po vystavení světlu, složku (ii), kterou je alespoň jeden oxid kovu ze skupiny Al_2O_3, ZnO, SrO, BaO, MgO, CaO, Rb_2O, Na_2O, K_2O a P_2O_5 a složku (iii), kterou je alespoň jeden oxid kovu ze skupiny SiO_2, ZrO_2, GeO_2 a ThO_2 se použije pro odstranění oxidů dusíku, amoniaku, oxidu uhelnatého a/nebo oxidů síry ze vzduchu.



CZ 301921 B6

Použití složeného materiálu pro odstranění oxidů dusíku, amoniaku, oxidu uhelnatého a/nebo oxidů síry ze vzduchu

Oblast techniky

Vynález se týká použití složeného materiálu s fotokatalytickým účinkem, který obsahuje fotokatalyzátor, který může mít funkci katalyzátoru po vystavení světlu, pro odstranění oxidů dusíku, amoniaku, oxidu uhelnatého a/nebo oxidů síry ze vzduchu.

Dosavadní stav techniky

Uvedené typy fotokatalyzátorů jsou čím dál tím častěji používány vzhledem k tomu, že energie, užívaná v těchto katalytických reakcích je světelná energie, např. sluneční světlo, které je nevyčerpatelné. Např. v případě oxidu titaničitého, zvláště v krystalické formě anatasu dochází k excitaci elektronů a tvorbě děr s pozitivním nábojem po vystavení světlu, např. ultrafialovému světlu. Excitační elektrony a díry s pozitivním nábojem pak dávají vznik aktivnímu kyslíku, např. ve formě O_2^- nebo O^- a mimo to OH, kde znamená nepárový elektron, takže běží o radikál, k tomuto jevu dochází v přítomnosti kyslíku a vody na povrchu katalyzátoru. Byly již navrhovány různé aplikace, využívající uvedených radikálů, např. čištění vzduchu, při němž jsou oxidy dusíku NOx ze vzduchu oxidovány aktivním kyslíkem a převáděny na neškodné reakční produkty, jako je kyselina dusičná, dále bylo navrhováno využití pro degradaci bakterií oxidací organického materiálu.

V průběhu oxidace oxidů dusíku aktivním kyslíkem vzniká jako meziprodukt oxid dusičitý NO_2, který je dále oxidován a nakonec převeden na kyselinu dusičnou. V důsledku produkce kyseliny dusičné dochází ke snížení oxidů dusíku ve vzduchu a tím k čištění vzduchu. Z tohoto důvodu je současná přítomnost aktivního kyslíku a oxidů dusíku nebo oxidu dusičitého nezbytná pro účinné snížení těchto plynů. Avšak vzhledem k tomu, že oxid dusičitý je chemicky poměrně stálá plynná látka, může tato látka beze změny unikat z reakčního systému. Tímto způsobem se snižuje účinnost oxidace aktivním kyslíkem a tím i účinnost čištění vzduchu. Aby k úniku oxidu dusičitého nedocházelo, bylo navrhováno použití porézních adsorbčních materiálů, jako aktivovaného uhlíku. Jak bude zřejmé z dalšího popisu, tento postup také není vždy účinný.

V případě, že je oxid dusičitý adsorbován na příslušný prostředek, dochází k tomu, že tento plyn často zůstává v pórech adsorpčního prostředku, aniž by byl uvolněn. Z tohoto důvodu se oxid dusičitý v adsorbované formě dostává vně oxidačního systému, v němž se nachází aktivní kyslík, nepodléhá tedy oxidační reakci a nemůže být převeden na kyselinu dusičnou jako konečný produkt. Tímto způsobem opět nedochází k účinnému snížení množství oxidů dusíku. Je nutno uvést, že oxid dusičitý, adsorbovaný na příslušný prostředek v reakčním systému, v němž se také nachází aktivní kyslík, to znamená v blízkosti fotokatalyzátoru, je oxidován na kyselinu dusičnou. Protože však oblast v blízkosti fotokatalyzátoru tvoří pouze malou část celkové oblasti, v níž je tento plyn adsorbován, včetně pórů příslušného prostředku, je možno uvést, že podíl oxidu dusičitého, který nemohl být oxidován na kyselinu dusičnou, je stále vysoký. Znamená to, že adsorpční prostředek pouze adsorbuje a zadržuje oxid dusičitý a nezvyšuje tedy možnost odstranění tohoto plynu jeho přeměnou na kyselinu dusičnou.

Vynález si klade za úkol odstranit nevýhody známých postupů a zvýšit účinnost katalytické reakce, jíž se účastní fotokatalyzátor nebo zlepšit přeměnu reakčních produktů na konečný produkt. Vynález si rovněž klade za úkol zlepšit a doplnit funkci fotokatalyzátoru.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tedy tvoří použití složeného materiálu, obsahujícího alespoň substrát a povrchovou vrstvu, přičemž povrchová vrstva je hydrofilní a samočisticí při styku s vodou působením světla, tato povrchová vrstva obsahuje

složku (i), tvořenou fotokatalyzátorem, který působí jako katalyzátor po vystavení světlu,

složku (ii), kterou je alespoň jeden oxid kovu ze skupiny Al_2O_3, ZnO, SrO, BaO, MgO, CaO, Rb_2O, Na_2O, K_2O a P_2O_5 a

složku (iii), kterou je alespoň jeden oxid kovu ze skupiny SiO_2, ZrO_2, GeO_2 a ThO_2,

pro odstranění oxidů dusíku, amoniaku, oxidu uhelnatého a/nebo oxidů síry ze vzduchu.

Získaný složený materiál s obsahem fotokatalyzátoru se svrchu uvedeným složením podle prvního provedení vynálezu může mít ještě některá další výhodná provedení. Podle prvního výhodného provedení je další sloučeninou reakční složka nebo sloučenina, která se chemicky váže na meziprodukt před katalytickou reakcí reakční složky a jejím převedením na konečný produkt.

V tomto prvním provedení je reakční složka nebo meziprodukt udržován v takovém stavu, v němž je chemicky vázán na další sloučeninu v přítomnosti fotokatalyzátoru. Tato další sloučenina, vázaná na reakční složku nebo na meziprodukt, nemá žádnou porézní strukturu. To znamená, že se reakční složka nebo příslušný meziprodukt nemohou dostat mimo působení systému katalytické reakce, jíž se účastní fotokatalyzátor, to znamená do oblasti, vzdálené od katalyzátoru, nýbrž je zajištěno uložení reakční složky nebo meziproduktu do blízkosti fotokatalyzátoru v katalytickém reakčním systému. Mimo to vzhledem k tomu, že reakční složka nebo meziprodukt jsou chemicky vázány na další sloučeninu, je dále zajištěno umístění těchto materiálů do blízkosti fotokatalyzátoru. V důsledku těchto skutečností může prostředek podle prvního výhodného provedení zajistit správný průběh katalytické reakce a správné zpracování příslušného meziproduktu. Tímto způsobem je dále zvýšena účinnost katalytické reakce. Zlepšením této účinnosti dochází také k dokonalejší přeměně reakční složky na konečný produkt a tím ke snížení jejího množství.

Podle druhého výhodného provedení vytváří působením světla fotokatalyzátor excitační elektrony a díry s pozitivním nábojem, čímž vzniká aktivní kyslík v přítomnosti kyslíku a vody na povrchu katalyzátoru.

Podle tohoto druhého výhodného provedení prostředku podle vynálezu se reakční složka a meziprodukt nacházejí v systému katalytické reakce na bázi aktivního kyslíku, produkovaného fotokatalyzátorem. Tímto způsobem je zajištěna dostupnost reakční složky pro katalytickou reakci nebo dostupnost meziproduktu pro další katalytickou reakci. Tímto způsobem může katalytická reakce probíhat účinněji. V důsledku toho dochází také k účinnému snížení množství reakční složky.

Jako příklady fotokatalyzátorů, použitelných pro toto provedení je možno uvést oxid titaničitý TiO_2, oxid zinečnatý ZnO, oxid vanadičný V_2O_5 a oxid wolframový WO_3. Tyto fotokatalyzátory nejsou omezeny, pokud jde o krystalickou formu a může jít např. o anatas, rutil, nebo brookit, přičemž anatas je velmi výhodný z hlediska dobré dostupnosti.Pokud jde o reakční složky, aplikovatelné v katalytické reakci na bázi aktivního kyslíku, o meziprodukty, získané z těchto reakčních složek a o konečné produkty z těchto meziproduktů, může být reakční složkou např. oxid dusíku, meziproduktem a výsledným produktem jsou pak oxid dusičitý a kyselina dusičná. V případě, že reakční složkou jsou oxidy síry, je meziproduktem oxid siřičitý a konečným produktem kyselina sírová nebo siřičitá. V případě, že reakční složkou je oxid uhelnatý, je meziproduktem oxid uhličitý a konečným produktem kyselina uhličitá. Další reakční složkou

může být také amoniak. V tomto případě je meziproduktem oxid dusnatý nebo oxid dusičitý a konečným produktem je kyselina dusičná.

Podle třetího výhodného provedení je další sloučeninou reakční složka, přiváděná do katalytické reakce na bázi aktivního kyslíku nebo alespoň jeden oxidu kovu, který se volí z oxidů amfoterních kovů, oxidů alkalických kovů a oxidů kyselých kovů, chemicky vázaných na meziprodukt.

Podle tohoto třetího výhodného provedení může při přívodu reakční složky nebo meziproduktu do katalytické reakce na bázi aktivního kyslíku, produkovaného fotokatalyzátorem v případě kyselého meziproduktu, dojít k vytvoření „alkalického bodu" při použití specifického atomu, odvozeného od bazického oxidu kovu. V tomto bodu může být oxid bazického kovu chemicky vázán na reakční složku nebo meziprodukt. V případě, že reakční složka nebo meziprodukt mají alkalickou povahu, může být vytvořen „kyselý bod" při použití specifického atomu, odvozeného od oxidu kyselého kovu. V tomto kyselém bodu může být oxid kyselého kovu bezpečně chemicky vázán na reakční složku nebo na meziprodukt. Dále v případě, že další sloučeninou je oxid amfoterního kovu, může sloužit specifický atom, odvozený od oxidu amfoterního kovu jako alkalický bod nebo jako kyselý bod, kompatibilní s vlastnostmi reakční složky nebo meziprodukty. Z tohoto důvodu v tomto případě je možno pomocí oxidu amfoterního kovu vždy zajistit bezpečnou chemickou vazbu reakční složky nebo meziprodukt.

Jako příklad oxidů amfoterních kovů je možno uvést oxid hlinitý Al_2O_3, oxid zinečnatý ZnO, oxid cínatý SnO a oxid ciničitý SNO_2. Jako příklady oxidů alkalických kovů lze uvést oxid strontnatý SrO, oxid barnatý BaO, oxid hořečnatý MgO, oxid vápenatý CaO, oxid rubidný Rb_2O, oxid sodný Na_2O a oxid draselný K_2O. Jako příklad oxidu kyselého kovu je možno uvést oxid fosforečný P_2O_5. V těchto oxidech je možno připsat tvorbu alkalického bodu nebo kyselého bodu rozdílu v elektronegativitě mezi atomem kovu a atomem kyslíku, které tvoří oxid kovu, tato vlastnost je tedy důsledkem uspořádání atomu kovu a atomu kyslíku na povrchu oxidu kovu. Oxid alkalického kovu, oxid kyselého kovu a oxid amfoterního kovu je možno volit v závislosti na reakční složce, přiváděné do katalytické reakce na bázi aktivního kyslíku a v závislosti na vytvářeném meziproduktu. V některých případech, v nichž že oxid zinečnatý použit jako fotokatalyzátor, není vhodné volit oxid zinečnatý současně jako oxid amfoterního kovu.

Jako příklad je možno použít systém, v němž je fotokatalyzátorem oxid titaničitý, další sloučeninou je oxid hlinitý jako oxid amfoterního kovu a reakční složkou je oxid dusnatý. Na tomto příkladu je možno vysvětlit průběh katalytické reakce a vazbu s použitím oxidu hlinitého. V tomto případě je oxid dusnatý oxidován aktivním kyslíkem z oxidu titaničitého za vzniku oxidu dusičitého jako meziproduktu. Jak je schematicky znázorněno na obr. 1, v případě styku oxidu dusnatého s oxidem titaničitým jako fotokatalyzátorem, dochází k oxidaci oxidu dusnatého hydroxylovým radikálem, který obsahuje aktivní kyslík, produkovaný oxidem titaničitým po působení světla, čímž vzniká plynný oxid dusičitý, jak je zřejmé z obr. 1a. Jak je zřejmé z molekulové struktury, je oxid dusičitý kyselé povahy a oxid hlinitý je oxidem amfoterního kovu, jehož atom kyslíku může sloužit jako alkalický bod pro kyselý plyn. Z tohoto důvodu je oxid dusičitý chemicky vázán na tento atom kyslíku a udržován na oxidu hlinitém, jak je zřejmé z obr. 1b. Síla, jíž je oxid dusičitý přitahován k atomu kyslíku, je coulombova síla a vazba je chemická.

Oxid dusičitý, vázaný na atom kyslíku oxidu hlinitého setrvává v blízkosti oxidu titaničitého jak fotokatalyzátoru a tím i v systému oxidační reakce, vyvolané hydroxylovým radikálem, jak je zřejmé z obr. 1b. Tím je zajištěna oxidace oxidu dusičitého hydroxylovým radikálem s dostatečnou účinností. Oxid dusičitý je pravděpodobně oxidován na dusičnanové ionty, které jsou vázány na atom vodíku v hydroxylovém radikálu a udržovány ve formě kyseliny dusičné jako konečného produktu na atomu kyslíku, sloužícím jako alkalický bod v oxidu hlinitém, jak je zřejmé z obr. 1c.

V případě, že je na začátku reakce přítomen oxid dusičitý jako reakční složka, je tato látka přímo oxidována aktivním kyslíkem, produkovaným oxidem titaničitým a současně je oxid dusičitý,

chemicky vázaný na oxid hlinitý také oxidován aktivním kyslíkem. V tomto případě je vázán oxid dusičitý chemicky jako reakční složka na oxid hlinitý.

Dále bude vysvětlena vazba s použitím oxidu hlinitého v případě oxidace oxidu síry SO a oxidu uhelnatého CO aktivním kyslíkem, produkovaným oxidem titaničitým. Při oxidaci jsou tyto oxidy převáděny na oxid siřičitý nebo oxid uhličitý, to znamená na kyselé plyny. Z tohoto důvodu, jak je schématicky znázorněno na obr. 2, je oxid siřičitý chemicky vázán na atomy kyslíku, které tvoří alkalické body oxidu hlinitého jako oxidu amfoterního kovu a je tím chemicky vázán na oxid hlinitý. Jak je schematicky znázorněno na obr. 3, v případě oxidu uhličitého mohou být atomy uhlíku a kyslíku vázány v různém pořadí. Oxid uhličitý se chemicky váže na jeden atom kyslíku jako na svrchu uvedený alkalický bod podle obr. 3a nebo slouží atomy kyslíku jako alkalické body na obr. 3b, udržované v oxidu hlinitém. V tomto případě je oxid siřičitý, vázaný a přidržovaný na oxidu hlinitém dále uváděn do reakce s aktivním kyslíkem hydroxylového radikálu, produkovaného oxidem titaničitým a jako konečný produkt vzniká kyselina sírová nebo siřičitá, zatímco v případě oxidu uhličitého vzniká jako konečný produkt kyselina uhličitá. Oxid uhličitý může být převeden také na methan nebo methanol reakcí na bázi radikálu vodíkového atomu, vytvářeného v přítomnosti hydroxylového radikálu jako aktivního kyslíku. V takovém případě je konečným produktem reakce methan nebo methanol.

Podle čtvrtého výhodného provedení je další sloučenina vytvářena tak, aby byla splněna podmínka, že poměr $a/(a + b)$ má hodnotu v rozmezí 0,0001 až 0,8, kde a znamená hmotnost další sloučeniny a b znamená hmotnost fotokatalyzátoru.

V případě, že hodnota $a/(a + b)$ je alespoň 0,0001 podle čtvrtého výhodného provedení může další sloučenina, kterou je oxid amfoterního kovu, oxid alkalického kovu nebo oxid kyselého kovu zajistit chemickou vazbu reakční složky nebo meziproduktu tak, aby nedošlo ke snížení účinnosti katalytické reakce. V případě, že uvedená hodnota není vyšší než 0,8, není množství fotokatalyzátoru příliš nízké vzhledem k další sloučenině, takže opět nehrozí snížení účinnosti katalytické reakce.

V tomto případě může být množství fotokatalyzátoru 20 až 95 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství reakční směsi.

Podle pátého výhodného provedení se velikost částic fotokatalyzátoru a další sloučeniny řídí tak, aby se velikost těchto části pohybovala v rozmezí 0,005 až 0,5 mikrometru.

V případě, že průměr částic fotokatalyzátoru i průměr částic další látky, to znamená oxidu amfoterního kovu, oxidu alkalického kovu nebo oxidu kyselého kovu, se pohybuje v rozmezí 0,005 až 0,5 mikrometrů podle pátého výhodného provedení, je možno průměr částic s výhodou řídit mletím ve vhodném zařízení, např. v kuličkovém mlýnu nebo tvorbou solu a gelu. Podle pátého výhodného provedení neexistují podstatné rozdíly mezi průměrem částic fotokatalyzátoru a další sloučeniny. I toto opatření zajišťuje, že se reakční složka nebo meziprodukt, chemicky vázaný na další sloučeninu mohou dostávat do bezprostřední blízkosti fotokatalyzátoru. To opět může zajistit správný průběh katalytické reakce s dostatečnou účinností.

Podle šestého výhodného provedení vynálezu obsahuje prostředek s fotokatalytickým účinkem kromě fotokatalyzátoru a další sloučeniny ještě třetí složku, kterou je látka, na níž se může chemicky vázat hydroxylová skupina a která chemicky adsorbuje a udržuje hydroxylovou skupinu na povrchu fotokatalyzátoru a ve třetí složce, přičemž takto přidržovaná hydroxylová skupina vytváří hydrofilnost prostředku.

Podle tohoto šestého výhodného provedení je hydroxylová skupina, vytvářená při katalytické reakci, jíž se účastní fotokatalyzátor chemicky adsorbována a udržována na povrchu třetí složky, kterou není fotokatalyzátor. Mimo to nedochází k možnosti, že by množství vody na povrchu katalyzátoru (vodní páry ze vzduchu, dešťové vody a podobně) mohlo dosáhnout nulové

hodnoty. Je proto možno uvést, že při působení světla vždy vzniká hydroxylová skupina. To umožní, aby hydroxylové skupiny byly při chemické adsorpci udržovány na vysoké hustotě a pevně přidržovány. Na druhé straně v období, kdy prostředek není vystaven působení světla, nevytvářejí se fotokatalyzátorem hydroxylové skupiny. Avšak vzhledem k tomu, že hydroxylové skupiny, které byly produkovány až do této doby, jsou pevně přidržovány na povrchu fotokatalyzátoru a na třetí složce, není zapotřebí se obávat, že by hydroxylové skupiny mohly být zcela odstraněny. V tomto případě při opětném působení světla rychle dojde k dalšímu vzniku hydroxylových skupin až do jejich vysoké hustoty, přestože při přerušení osvětlení došlo k poklesu počtu hydroxylových skupin. To znamená, že fixace fotokatalytického prostředku podle šestého výhodného provedení na povrch určitého substrátu dovoluje zajistit vysokou hydrofilnost tohoto substrátu a udržet tuto vysokou hydrofilnost v průběhu dlouhého časového období. To také znamená, že fotokatalytický prostředek podle šestého výhodného provedení může být využit jako materiál, jímž je možno zprostředkovat hydrofilnost na povrchu určitého substrátu.

Hydrofilní povaha substrátu může zajistit různé výhodné účinky. Hydrofilnost je především úzce spojena s úhlem styku mezi povrchem určitého materiálu a vodou. Čím vyšší je hydrofilnost, tím nižší je uvedený úhel styku. V případě, že úhel styku je malý, voda nesetrvává na povrchu materiálu. Z tohoto důvodu také nečistoty, uložené na tomto povrchu jsou unášeny spolu se stékající vodou a odstraněny z povrchu materiálu. V případě, že se dosáhne dostatečně vysoké hydrofilnosti pro materiál, při němž je úhel styku nižší než úhel styku anorganického prachu, např. městského prachu s vysokým obsahem oleje a hlinek, je možno tímto způsobem ze substrátu odstranit prach. Mimo to v případě, že se úhel styku blíží 0°, dochází k velkému zvýšení hydrofilnosti a voda vytváří na povrchu substrátu film, který dále usnadňuje odstranění nečistot. Tímto způsobem je možno snadno odstranit nejen městský prach, nýbrž i jakýkoliv jiný anorganický prach, který spolu s vodou snadno stéká s povrchu substrátu. Pro toto použití má být úhel styku s výhodou nejvýš 20° a co nejbližší 0°.

Z uvedeného důvodu může být výhodná fixace fotokatalyzátoru podle šestého výhodného provedení vynálezu na povrchu vnitřních nebo vnějších stěn budov nebo na povrchu vozidel, jako automobilů nebo tramvají, kde může mít vysoká hydrofilnost poměrně značný čisticí účinek. V tomto případě dochází při dešti vzhledem k vysoké hydrofilnosti povrchu ke smývání prachu a dalších nečistot na povrchu těchto materiálů spolu s dešťovou vodou a dochází tak k samočištění těchto povrchů. Tímto způsobem je rovněž možno zabránit pruhům nečistoty, které obvykle při dešti vznikají na takovém povrchu. Mimo to může být výhodné také fixovat prostředek s fotokatalytickým účinkem podle tohoto šestého výhodného provedení na povrch sklenic, čoček, zrcadel a na podobné povrchy.

Podle sedmého výhodného provedení má sloučenina, přítomná v prostředku s fotokatalytickým účinkem jako třetí složka teplo smáčení, které je stejné nebo vyšší než v případě fotokatalyzátoru. V případě materiálu s hydroxylovými skupinami, přítomného na povrchu, může být teplo smáčení ukazatelem schopnosti povrchu zadržovat hydroxylové skupiny. Čím vyšší je teplo smáčení, tím vyšší je schopnost povrchu zadržovat hydroxylové skupiny a tím vyšší je také hustota těchto skupin na příslušném povrchu. Podle sedmého výhodného provedení jsou hydroxylové skupiny, produkované fotokatalyzátorem chemicky adsorbovány a udržovány s vysokou hustotou a vysokou účinností na sloučenině, která je použita jako třetí složka. Tímto způsobem je možno zajistit vysokou hydrofilnost povrchu substrátu po dlouhé časové období. Teplo smáčení oxidu titaničitého, který je zvláště výhodným katalyzátorem, je 320 až 512 x 10^{-3} Jm^{-2} pro formu anatasu a 293 až 645 x 10^{-3} Jm^{-2} pro rutil. Výhodné jsou sloučeniny, které mají teplo smáčení alespoň 500 x 10^{-3} Jm^{-2}.

Podle osmého výhodného provedení je třetí složkou alespoň jeden oxid kovu ze skupiny SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, GeO_2, ThO_2 a ZnO.

Vzhledem k tomu, že uvedené oxidy kovů mají teplo smáčení rovné nebo vyšší ve srovnání s oxidem titaničitým, který je zvláště vhodný jako fotokatalyzátor, je hustota hydroxylových sku-

pin na výhodné úrovni. Výhodnými materiály jsou zejména oxid křemičitý SiO_2, oxid hlinitý Al_2O_3, GeO_2 a ThO_2, a to vzhledem k tomu, že horní hranice tepla smáčení převyšuje 1000×10^{-3} Jm^{-2}.

V tomto případě se každá třetí složka ze skupiny SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, GeO_2, ThO_2 nebo ZnO volí tak, že se bere v úvahu reakční složka, která má být redukována a její kombinace s další látkou, kterou může být Al_2O_3, ZnO, SnO, SNO_2, SrO, BaO, MgO, CaO, Rb_2O, Na_2O, K_2O nebo P_2O_5 v prostředku s fotokatalytickým účinkem. V případě, že se zvolí oxid hlinitý jako další látka, měla by být třetí složka volena ze sloučenin, odlišných od oxidu hlinitého. V případě, že oxid hlinitý jako další látka nemůže být vázán na reakční složku nebo na meziprodukt, volí se další látka ze sloučenin, odlišných od oxidu hlinitého a třetí složku je pak možno zvolit ze všech uvedených sloučenin včetně oxidu hlinitého. Totéž platí také pro oxid zinečnatý.

Podle devátého výhodného provedení se do svrchu uvedeného prostředku přidává ještě čtvrtá složka, kterou je kov s antimikrobiálním účinkem, přičemž tento kov je uložen na fotokatalyzátoru.

Při devátém výhodném provedení dochází v průběhu působení světla k využití antimikrobiální účinnosti fotokatalyzátoru jako takového, zatímco v období, kdy světlo nepůsobí, se využívá antimikrobiální účinnosti kovu, uloženého na fotokatalyzátor. Tímto způsobem je možno doplnit antimikrobiální účinnost fotokatalyzátoru a dosáhnout synergního antimikrobiálního účinku kovu s antimikrobiálním účinkem a fotokatalyzátoru.

Podle desátého výhodného provedení má kov, použitý jako čtvrtá složka redukční potenciál, který je alespoň rovný potenciálu volných elektronů, uvolněných z fotokatalyzátoru.

Podle tohoto desátého výhodného provedení je možno kov snadno uložit na fotokatalyzátoru s využitím redukčního potenciálu tohoto kovu. V tomto případě se kov s výhodou volí ze skupiny stříbro, měď, paladium, železo, nikl, chrom, kobalt, platina, zlato, lithium, vápník, hořčík, hliník, zinek, rhodium a ruthenium vzhledem k tomu, že tyto kovy mají požadovaný redukční potenciál. Zvláště výhodné pro toto použití jsou stříbro, měď, paladium, platina a zlato vzhledem k tomu, že tyto kovy mají pozitivní redukční potenciál. Kov, zvolený jako čtvrtá složka se s výhodou zpracovává tak, aby poměr c/d měl hodnotu 0,00001 až 0,05, kde c znamená hmotnost kovu a d znamená hmotnost fotokatalyzátoru. V případě, že uvedená hodnota pro kov jako čtvrtou složku není nižší než 0,00001, nemůže být množství kovu příliš malé pro vznik synergního antimikrobiálního účinku, zatímco v případě, že tato hodnota nepřevyšuje 0,05, nemůže být množství kovu příliš vysoké pro nepříznivý účinek na katalytickou reakci v přítomnosti fotokatalyzátoru.

Podle druhého provedení vynálezu se vynález týká materiálu s obsahem fotokatalyzátoru, materiál obsahuje fotokatalyzátor, který působí jako katalyzátor při působení světla, může přitom jít o materiál, obsahující prostředek s fotokatalytickým účinkem podle prvního provedení vynálezu nebo pro některého z výhodných provedení prvního provedení, tento prostředek může být smísen a dispergován v barvě nebo polevě pro keramické materiály.

Stejně jako v případě prvního provedení vynálezu může fotokatalyzátor, obsažený v barvách nebo polevách podle druhého provedení vynálezu zvýšit redukci reakčních složek nebo umožnit přítomnost reakční složky nebo meziproduktu v katalytickém reakčním systému v bezprostřední blízkosti fotokatalyzátoru. Tímto způsobem může být reakční složka účinně redukována na povrchu, opatřeném povlakem barvy nebo polevou. Mimo to je možno na takovém povrchu lépe zajistit správný průběh katalytické reakce pro reakční složku i meziprodukt, takže katalytická reakce probíhá účinněji.

V tomto případě je možno pro uvedené účely využít běžné barvy a polevy. V případě polev se fotokatalyzátor a základní látka spolu se surovinou pro polevu, např. fritou nebo uhličitanem

draselným disperguje v roztoku. Při dispergování a mísení fotokatalyzátoru se surovinou pro polevu, se vytváří výsledná poleva.

V materiálu s obsahem fotokatalyzátoru podle druhého provedení vynálezu v případě, že materiál s obsahem fotokatalyzátoru je barva nebo poleva a fotokatalyzátor po působení světla vytváří excitační elektrony a díry s kladným nábojem za vzniku aktivního kyslíku v přítomnosti kyslíku a vody na povrchu katalyzátoru a další sloučeninou je nejméně jeden oxid kovu ze skupiny oxidů amfoterních kovů, oxidů alkalických kovů a oxidů kyselých kovů, schopných se chemicky vázat na reakční složku nebo na meziprodukt při katalytické reakci na bázi aktivního kyslíku, je možno dosáhnout následujících výhod.

V materiálu s obsahem fotokatalyzátoru, v němž je přítomen fotokatalyzátor podle prvního provedení vynálezu, je možno reakční složku nebo meziprodukt bezpečně vázat a udržovat v alkalickém bodu nebo v kyselém bodu a reakční složku nebo meziprodukt je možno uložit do katalytického reakčního systému na bázi aktivního kyslíku. Tímto způsobem může být katalytická reakce uskutečněna účinněji na povrchu, na němž je uložena barva nebo poleva, čímž dochází ke snížení množství reakční složky. Dále v materiálu s obsahem fotokatalyzátoru v případě, že fotokatalyzátor podle prvního provedení obsahuje třetí složku, uváděnou v šestém až osmém výhodném provedení, je možno dosáhnout na takovém povrchu vysokého samočisticího účinku vzhledem k hydrofilnosti tohoto povrchu. Mimo to v případě, že materiál obsahuje fotokatalyzátor s obsahem čtvrté složky podle devátého nebo desátého výhodného provedení, je možno uskutečnit na takovém povrchu synergní antimikrobiální účinek kovu s antimikrobiálním účinkem a fotokatalyzátoru.

V materiálu s obsahem fotokatalyzátoru, zvláště v případě barvy je možno vytvořit na vnitřních nebo vnějších stěnách stavebních struktur povlaky materiálu, který obsahuje fotokatalyzátor. Může jít např. o běžné stavby, domy nebo mosty nebo také o protihlukové bariéry kolem silnic. Použití takových barev je možno dosáhnout podstatného snížení reakčních složek a vysokého samočisticího účinku.

Podle třetího provedení vynálezu se vynález týká fotokatalyticky aktivovatelného materiálu, který je tvořen vrstvou substrátu a povrchovou vrstvou, přičemž na povrchu substrátu se fotokatalyticky aktivovatelný materiál stává aktivním po vystavení světlu, vrstva na povrchu obsahuje prostředek s fotokatalytickým účinkem podle prvního provedení vynálezu nebo podle jakéhokoliv výhodného provedení nebo materiál s obsahem fotokatalyzátoru podle druhého provedení vynálezu.

Ve fotokatalyticky aktivovatelném materiálu podle třetího provedení vynálezu v případě, že povrchová vrstva obsahuje prostředek s fotokatalytickým účinkem nebo materiál s obsahem fotokatalyzátoru a třetí složky nebo kombinace třetí složky s kovem jako čtvrtou složkou, může mít povrchová vrstva geometrii, která splňuje jeden ze dvou následujících požadavků (1) a (2):

(1) tloušťka povrchové vrstvy se pohybuje v rozmezí 0,01 až 3,0 mikrometrů a

(2) rozdíl v barvě povrchové vrstvy před a po ozáření této vrstvy ultrafialovým světlem v přítomnosti 1 % roztoku dusičnanu stříbrného na tomto povrchu po dobu 5 minut při intenzitě ultrafialového světla 1,2 mW/cm^2 je deltaE v rozmezí 1 až 50.

Ve fotokatalyticky aktivovatelném materiálu podle tohoto provedení obsahuje povrchová vrstva třetí složku. Stejně jako v šestém až osmém výhodném provedení prvního provedení vynálezu má vzhledem k této třetí složce povrchová vrstva snížený úhel styku a zlepšenou hydrofilnost, takže je možno dosáhnout vysokého samočisticího účinku. V případě, že tloušťka povrchové vrstvy je nejméně 0,01 mikrometru, není tato vrstva příliš tenká a současně je možno zajistit příslušný úhel styku. I když má substrát vysoký úhel styku, povrchová vrstva tento úhel styku snižuje. V důsledku toho má celý materiál samočisticí účinek. Na druhé straně v případě, že tloušťka

povrchové vrstvy nepřevyšuje 3,0 mikrometru, je možno udržet adhezi povrchové vrstvy na substrát. Tímto způsobem je možno s výhodou zabránit oddělení povrchové vrstvy. To platí při použití třetí složky i v kombinaci s kovem jako čtvrtou složkou.

Stříbrné ionty v roztoku dusičnanu stříbrného na povrchové vrstvě jsou redukovány a sráženy za vzniku barvy v důsledku působení excitačních elektronů z fotokatalyzátoru účinkem ultrafialového světla. Z tohoto důvodu je možno pozorovat barevný rozdíl deltaE před a po ozáření povrchové vrstvy ultrafialovým světlem. Čím větší je množství produkovaných excitačních elektronů, tím větší je výsledný barevný rozdíl. Množství produkovaných excitačních elektronů je faktor, který závisí na účinnosti fotokatalyzátoru. Účinnost fotokatalyzátoru je tedy možno vyhodnotit na základě uvedeného barevného rozdílu. Excitační elektrony fotokatalyzátoru produkují aktivní kyslík, např. hydroxylový radikál ve vzduchu. To znamená, že čím vyšší je fotokatalytická účinnost, tím vyšší je barevný rozdíl a tím vyšší je také množství aktivního kyslíku, např. ve formě hydroxylových radikálů.

Třetí složka, obsažená v povrchové vrstvě, slouží k zadržování hydroxylových radikálů, vyvolaných excitačními elektrony fotokatalyzátoru. Čím větší je množství produkovaných hydroxylových radikálů, tím vyšší je hustota hydroxylových skupin na povrchu třetí složky. Tímto způsobem může být zajištěn malý úhel styku s vodou a tím hydrofilnost. Mimo to čím větší je množství produkovaných hydroxylových radikálů, tím větší množství organických sloučenin se rozloží. V případě, že v povrchové vrstvě je barevný rozdíl nejméně jedna, má tento povrch dostatečnou fotokatalytickou účinnost k vytváření vysoké hustoty hydroxylových skupin. Tím je také zajištěn malý úhel styku na povrchové vrstvě a samočisticí účinek. V případě, že se zvýší množství fotokatalyzátoru vzhledem k pojivu na jednotku plochy, zvýší se také barevný rozdíl. V tomto případě může dojít ke snížení adheze substrátu a k oddělení povrchové vrstvy. Z tohoto důvodu je výhodná povrchová vrstva s barevným rozdílem deltaE nejvýš 50, aby nedošlo k jejímu oddělení.

Podle čtvrtého provedení vynálezu se vynález týká fotokatalyticky aktivovatelného materiálu, který je tvořen vrstvou substrátu a povrchovou vrstvou na vrstvě substrátu, přičemž fotokatalyticky aktivovatelný materiál se stává fotokatalyticky účinným působením světla, povrchová vrstva může obsahovat prostředek s fotokatalytickým účinkem podle prvního provedení vynálezu nebo podle některého z výhodných provedení, tento prostředek je vázán na povrch substrátu pomocí pojiva.

Ve fotokatalyticky aktivovatelném materiálu podle čtvrtého provedení vynálezu je pojivem s výhodou pojivo, které je polymerováno nebo roztaveno při teplotě nižší, než při které dochází ke změně kvality vrstvy substrátu, tak aby bylo možno vázat fotokatalyzátor na povrch vrstvy substrátu, je také možno použít barvy nebo polevy.

Podle pátého provedení vynálezu se vynález týká fotokatalyticky aktivovatelného materiálu, který je tvořen vrstvou substrátu a povrchovou vrstvou na povrchu vrstvy substrátu, fotokatalyticky aktivovatelný materiál se stává fotokatalyticky aktivním působením světla, přičemž povrchová vrstva obsahuje jako fotokatalyzátor oxid titaničitý a mimo to oxid hlinitý, oxid křemičitý a kov s antimikrobiálním účinkem.

Stejně jako v případě prostředku s fotokatalytickým účinkem podle prvního provedení vynálezu, dochází v materiálech podle třetího až pátého provedení vynálezu na povrchu povrchové vrstvy, uložené na vrstvu substrátu ke snížení množství reakční složky a k bezpečnému udržení reakční složky nebo meziproduktu v katalytickém reakčním systému. Z tohoto důvodu dochází na povrchové vrstvě fotokatalyticky aktivovatelného materiálu k účinnému snížení reakční složky a současně k jejímu udržení v katalytické reakci a k možnosti dalšího přívodu meziproduktu do katalytické reakce, takže tato katalytická reakce probíhá s vyšší účinností. Mimo to vzhledem k tomu, že povrchová vrstva obsahuje kov s antimikrobiálním účinkem, má celá povrchová vrstva synergní antimikrobiální účinnost kovu s antimikrobiálním účinkem a fotokatalyzátoru.

Fotokatalyticky aktivovaný materiál podle třetího a čtvrtého provedení vynálezu je materiál, který působením světla produkuje excitační elektronu a díry s kladným nábojem, čímž vzniká aktivní kyslík v přítomnosti kyslíku a vody na povrchu katalyzátoru, další látkou je alespoň jeden oxid kovu, který se volí z oxidů amfoterních kovů, oxidů alkalických kovů a oxidů kyselých kovů, které se chemicky váží na reakční složku nebo meziprodukt při katalytické reakci na bázi aktivního kyslíku. Tímto způsobem je možno dosáhnout následujících výhod.

Stejně jako při prvním provedení vynálezu je možno v těchto fotokatalyticky aktivovatelných materiálech udržet reakční složku nebo meziprodukt v alkalickém bodu nebo v kyselém bodu a tím i v katalytickém reakčním systému na bázi aktivního kyslíku. Tímto způsobem může katalytická reakce probíhat na povrchové vrstvě fotokatalyticky aktivovatelného materiálu účinněji a tím se zvyšuje spotřeba reakční složky. V případě, že fotokatalytický materiál obsahuje třetí složku podle šestého až osmého výhodného provedení prvního provedení vynálezu, je možno dosáhnout vysokého samočisticího účinku, založeného na dosažené hydrofilnosti takových povrchů. Mimo to v případě, že fotokatalyticky aktivovatelný materiál obsahuje jako čtvrtou složku kov podle devátého nebo desátého výhodného provedení prvního provedení vynálezu, je možno dosáhnou synergního antimikrobiálního účinku kovu s antimikrobiálním účinkem a fotokatalyzátoru.

Ve fotokatalyticky aktivovatelných materiálech podle třetího až pátého provedení vynálezu je možno uskutečnit celou řadu výhodných provedení.

Podle prvního výhodného provedení obsahuje vrstva substrátu vhodné materiály, jako jsou keramika, pryže, kovy, sklo, dřevo, desky křemičitanu vápenatého, betonové desky, cementové desky, vytlačované cementové desky, sádrové desky a desky z lehčeného betonu.

Podle tohoto výhodného provedení může fotokatalyticky aktivovatelným materiál působit v místech použití uvedených substrátů, např. na vnitřních a vnějších stěnách stavebních struktur, jako budov, domů a mostů a také silnic, kde působením těchto materiálů dochází k rozkladu nečistot z vnějšího prostředí, jako jsou oxidy dusíku, oxidy síry a oxid uhličitý, takže se zvyšuje čistota ovzduší. Mimo to při použití třetí složky může dojít i k samočisticímu účinku vzhledem k dosažení vysoké hydrofilnosti vnitřních nebo vnějších stěn staveb, silnic apod.

Podle druhého výhodného provedení se povrchová vrstva vytváří tepelných zpracováním, např. vypálením. Podle tohoto provedení je možno vytvořit povrchovou vrstvu, pevně lnoucí k substrátu.

Podle třetího výhodného provedení je možno uložit do povrchové vrstvy kov s antimikrobiálním účinkem nebo sloučeninu takového kovu. Podle tohoto provedení se při působení světla využívá antimikrobiální účinnost fotokatalyzátoru v povrchové vrstvě, zatímco v nepřítomnosti světla se využívá antimikrobiální účinnost kovu nebo oxidu kovu v povrchové vrstvě. Tímto způsobem je možno doplnit antimikrobiální účinnost fotokatalyzátoru. Mimo to vzhledem k tomu, že povrchová vrstva obsahuje svrchu uvedenou další látku, může na jejím povrchu docházet k rozkladu nečistot z vnějšího prostředí a k čištění ovzduší zvýšeným účinkem katalytické reakce, při níž se účastní použitý fotokatalyzátor. Ve fotokatalyticky aktivovatelném materiálu podle šestého až osmého provedení prvního provedení s obsahem třetí složky může docházet vzhledem ke zvýšené hydrofilnosti povrchu ke zvýšenému samočisticímu účinku. Dále v případě fotokatalyticky aktivovatelných materiálů, které obsahují čtvrtou složku podle devátého nebo desátého výhodného provedení prvního provedení vynálezu, je možno dosáhnout synergního antimikrobiálního účinku. Je proto možno udržet množství kovu nebo sloučeniny kovu v povrchové vrstvě na nízké úrovni. Mimo to v případě, že synergní antimikrobiální účinek kovu jako čtvrté složky je vysoký, není nutno použít zakotvení kovu nebo sloučeniny kovu v povrchové vrstvě.

Podle šestého provedení vynálezu se vynález týká způsobu výroby fotokatalyticky aktivovatelného materiálu, tvořeného vrstvou substrátu a povrchovou vrstvou na vrstvě substrátu, foto-

katalyticky aktivovatelný materiál se stává aktivním působením světla, postup spočívá v tom, že se vytvoří prostředek s fotokatalytickým účinkem podle prvního provedení nebo podle některého z výhodných provedení tohoto prvního provedení nebo se vytvoří sol takové prostředku, v němž je prostředek dispergován, tento materiál se uloží na povrch substrátu, čímž se vytvoří povrchová vrstva.

Při tomto postupu je možno připravit dispergovaný sol prostředku s fotokatalytickým účinkem dispergací prostředku v kapalině, např. ve vodě nebo v alkoholu.

Způsob podle šestého provedení vynálezu nevyžaduje žádné specifické provedení. To znamená, že nový fotokatalyticky aktivovatelný materiál je možno snadno vytvořit svrchu uvedeným způsobem s obsahem fotokatalytického prostředku podle prvního provedení, při čemž výsledný fotokatalytický prostředek dovoluje udržet reakční složky nebo meziprodukty v katalytickém reakčním systému a tím zvýšit účinnost katalytické reakce. V tomto případě je možno při tvorbě povrchové vrstvy použít vhodných podmínek, např. působení tepla nebo sušení.

Při provádění způsobu podle šestého provedení vynálezu může vytvoření vnější vrstvy zahrnovat ukládání, povlékání nebo potištění prostředkem s obsahem fotokatalyzátoru nebo nanesení příslušného solu na povrchu substrátu za vzniku povrchové vrstvy fotokatalyzátoru nebo vrstvy dispergovaného solu, čímž je možno dosáhnout následujících výhod.

Podle šestého provedení vynálezu je možno snadno vytvořit fotokatalyticky aktivovatelný materiál s obsahem prostředku s fotokatalytickým účinkem, a tím uskutečnit vysoce účinnou katalytickou reakci na povrchové vrstvě s v podstatě rovnoměrnou tloušťkou. V případě, že má být taková vrstva vytvořena povlékáním, je možno užít jakéhokoliv vhodného postupu, např. postřiku nebo také nanesení pomocí válce nebo potisku válcem.

Podle sedmého provedení vynálezu se vynález týká způsobu výroby fotokatalyticky aktivovatelného materiálu, tvořeného vrstvou substrátu a povrchovou vrstvou, uloženou na vrstvu substrátu, fotokatalyticky aktivovatelný materiál se stává fotokatalyticky aktivním působením světla. Postup spočívá v tom, že se vytvoří prostředek s fotokatalytickým účinkem podle prvního provedení vynálezu nebo některého z výhodných provedení tohoto prvního provedení nebo se vytvoří z tohoto prostředku sol, na vrstvu substrátu se uloží vrstva pojiva a na povrch vrstvy pojiva se uloží prostředek s fotokatalytickým účinkem, popř. ve formě solu, načež se celý materiál zpracovává teplem v závislosti na vlastnostech pojiva za vytvoření povrchové vrstvy s obsahem fotokatalyzátoru.

Při provádění způsobu podle sedmého provedení vynálezu je možno vytvořit povrchovou vrstvu na vrstvě pojiva, takže na rozhraní mezi vrstvou pojiva a povrchovou vrstvou je prostředek s fotokatalytickým účinkem přidržován ve vrstvě pojiva. Tímto způsobem je povrchová vrstva pevně zakotvena ve vrstvě pojiva a současně je možno zajistit účinný styk fotokatalyzátoru s vnějším prostředím. Tímto způsobem je možno získat nový fotokatalyticky aktivovatelný materiál, v němž stejně jako v prvním provedení vynálezu, je možno zajistit udržení reakční složky nebo meziproduktu v katalytickém reakčním systému, takže katalytická reakce může v povrchové vrstvě probíhat s vysokou účinností.

V tomto případě při vytvoření povrchové vrstvy s použitím polevy jako pojiva je možno provádět tepelné zpracování při teplotě, která je o 30 až 300 °C vyšší než je teplota měknutí polevy a současně je nižší než teplota, při níž se mění kvalita substrátu v příslušné vrstvě. Teplota, alespoň o 30 °C vyšší než je teplota měknutí pojiva, např. polevy, je výhodná z toho důvodu, že není zapotřebí příliš dlouhé doby pro měknutí polevy. Teplota, nejvýš o 300 °C vyšší než teplota měknutí polevy je vhodná z toho důvodu, že nedochází k rychlému tání polevy a tím se brání nepříznivým jevům, např. příliš pevného spojení fotokatalyzátoru s polevou, vzniku nepravidelného povrchu nebo jamek. Mimo to se při vytváření povrchové vrstvy tepelné zpracování s výhodou provádí při teplotě 150 až 1300 °C. Tento postup dovoluje využití běžných existují-

cích zařízení pro výrobu nového fotokatalyticky aktivovatelného materiálu, což je k provádění postupu velmi výhodné. Teplota 150 °C nebo vyšší odpovídá tepelnému zpracování běžných polev podle známých provedení. Mimo to teplota nejvýš 1 300 °C opět odpovídá běžným požadavkům na výrobu dlaždic nebo keramického materiálu, takže také v tomto případě není zapotřebí měnit běžné podmínky zpracování.

V případě vytvoření povrchové vrstvy ve formě nebo laku jako pojiva, je možno tepelné zpracování uskutečnit pod teplotou, při níž se mění kvalita vrstvy substrátu. Tímto způsobem je možno dosáhnout tvorbu povrchové vrstvy i na citlivějších substrátech.

V průběhu šestého a sedmého provedení vynálezu je možno po nanesení povrchové vrstvy opatřit materiál ještě povlakem roztoku, který obsahuje kov s antimikrobiálním účinkem nebo sloučeninu takového kovu v dispergovaném stavu, načež se kov nebo jeho oxid zakotví v povrchové vrstvě.

Při výrobě fotokatalyticky aktivovatelného materiálu podle tohoto provedení je možno snadno získat materiál, jehož povrchová vrstva má antimikrobiální vlastnosti nezávisle na působení světla a nezávisle na katalytické reakce v povrchové vrstvě. Mimo to je materiál s touto vlastností možno získat až po vytvoření povrchové vrstvy, která obsahuje fotokatalyticky aktivovatelný materiál.

Při provádění šestého a sedmého provedení vynálezu se může postupovat tak, že se uloží prostředek s fotokatalytickým účinkem nebo jeho sol a pak se uloží povlak s obsahem kovu s antimikrobiálním účinkem nebo sloučeniny takového kovu ve formě disperze a současně se kov nebo oxid kovu při tvorbě povrchové vrstvy zakotví do této vrstvy.

Při výrobě fotokatalyticky aktivovatelného materiálu podle tohoto provedení je možno snadno získat nový materiál, který má antimikrobiální účinnost nezávisle na působení světla a současně je možno jeho použitím zajistit účinnou katalytickou reakci.

V průběhu šestého a sedmého provedení vynálezu je možno po vytvoření povrchové vrstvy ještě nanášet povlak vodného roztoku soli kovu s obsahem iontů kovu s antimikrobiálním účinkem na povrchové vrstvě a ozařování povrchové vrstvy ultrafialovým světlem k dosažení fixace kovu na fotokatalyzátor v této vrstvě.

Podle tohoto provedení je tedy možno snadno získat fotokatalyticky aktivovatelný materiál, který má ve své povrchové vrstvě antimikrobiální účinnost nezávisle na působení světla a současně v něm probíhá účinná katalytická reakce. Mimo to je kov s antimikrobiálním účinkem uložen a fixován na fotokatalyzátor v povrchové vrstvě fotoredukcí působením ultrafialového světla, takže nemůže být od katalyzátoru oddělen. Z tohoto důvodu je možno kombinovanou antimikrobiální účinnost udržet po dlouhé časové období. Mimo to se vyvíjí antimikrobiální účinnost nezávisle na osvětlení. V případě, že materiál obsahuje kov jako čtvrtou složku podle devátého nebo desátého výhodného provedení prvního provedení vynálezu, dochází ke vzniku synergní antimikrobiální účinnosti. Z tohoto důvodu je možno snížit množství kovu v povrchové vrstvě. Mimo to v případě, že synergní antimikrobiální účinnost kovu jako čtvrté složky je vysoká, není nezbytné uložit kov v povrchové vrstvě fotokatalyzátoru.

Podle osmého provedení vynálezu se vynález týká způsobu výroby prostředku s fotokatalytickým účinkem, tvořeného fotokatalyzátorem, který má po vystavení světlu katalytický účinek, další látkou, třetí složkou a kovem jako čtvrtou složkou, postup spočívá v tom, že se připraví sol dispergovaného fotokatalyzátorů s obsahem nejméně jednoho fotokatalyzátoru, další látky a třetí složky, přičemž může jít o fotokatalyzátor podle šestého a osmého výhodného provedení prvního provedení vynálezu, načež se vytvořený sol smísí s vodným roztokem soli kovu s obsahem antimikrobiálních iontů kovu a tento kov se uloží jako čtvrtá složka na fotokatalyzátor.

Podle devátého provedení vynálezu se vynález týká prostředku s fotokatalytickým účinkem, tvořeného fotokatalyzátorem, který vyvíjí svůj účinek působením světla, další látkou, třetí složkou a kovem jako čtvrtou složkou, postup spočívá v tom, že se vytvoří sol, obsahující nejméně jeden fotokatalyzátor, další látku a třetí složku a tento sol se smísí s vodným roztokem soli kovu s obsahem antimikrobiálních iontů kovu, načež se sůl kovu a fotokatalyzátor současně sráží, takže kov je uložen jako čtvrtá složka na fotokatalyzátoru.

Podle desátého provedení vynálezu se vynález týká způsobu výroby fotokatalyzátoru s obsahem fotokatalyzátoru, který vyvíjí svou funkci působením světla, další látky, třetí složky a kovu jako čtvrté složky, postupuje se tak, že se vytvoří sol, v němž je dispergován alespoň jeden fotokatalyzátor, další látka a třetí složka, tento sol se smísí s vodným roztokem soli kovu s obsahem antimikrobiálních iontů kovu, načež se výsledná směs ozáří ultrafialovým světlem k dosažení fotoredukce kovových iontů, čímž je kov jako čtvrtá složka uložen na foto katalyzátor.

Způsobem podle osmého až desátého provedení vynálezu je možno snadno připravit nový fotokatalyzátor, v němž má povrchová vrstva antimikrobiální účinnost nezávisle na působení světla, přičemž současně může probíhat s vysokou účinností katalytická reakce. Mimo to při provádění způsobu podle osmého provedení vynálezu, při němž dochází k uložení a fixaci kovu s antimikrobiálním účinkem na fotokatalyzátor, je zapotřebí pouze smísit sol dispergovaného fotokatalyzátoru s vodným roztokem soli kovu. Tímto způsobem se stává postup velmi jednoduchým. Při provádění devátého a desátého provedení se užívá současného srážení nebo fotoredukce pro uložení a fixaci kovu s antimikrobiálním účinkem na fotokatalyzátor. Tímto způsobem je možno dosáhnout toho, že oddělení kovu od fotokatalyzátoru je méně pravděpodobné a antimikrobiální účinnost je možno zajistit po dlouhé časové období. Dále podle desátého provedení vynálezu, při němž se kov ukládá a fixuje působením ultrafialového světla, není vůbec zapotřebí použít chemické látky. V některých případech je tento postup velmi výhodný.

Při provádění osmého až desátého provedení vynálezu může být sol, v němž je dispergován fotokatalyzátor, materiálem, v němž je dispergován jak fotokatalyzátor, tak další látka, třetí složka a sol tedy obsahuje celý fotokatalyzátor podle šestého až osmého výhodného provedení prvního provedení vynálezu. Mimo to je možno další látku a třetí složku dispergovat v solu až po uložení kovu. V případě, že prostředek s fotokatalytickým účinkem má mít práškovou formu pro snadné skladování, je možno takový sol sušit. Sol přitom může obsahovat všechny uvedené složky, to znamená dispergovaný fotokatalyzátor, kov jako čtvrtou složku, další látku a třetí složku.

Je možno popsat ještě další provedení vynálezu. Podle prvního dalšího provedení vynálezu se vynález týká způsobu výroby prostředku s obsahem fotokatalyzátoru, který může působit jako katalyzátor po vystavení světlu, postupuje se tak, že se

(A) vytvoří první sol, který obsahuje dispergované částice fotokatalyzátoru,

(B) vytvoří se druhý sol, obsahující dispergované částice další látky, chemicky vázané na reakční složku nebo na meziprodukt a vytvořené před převedením reakční složky na konečný produkt v průběhu katalytické reakce, načež se

(C) první sol smísí s druhým solem.

V průběhu tohoto prvního dalšího provedení dovoluje mísení prvního solu s druhým solem snadné dispergování fotokatalyzátoru a další látky v rozpouštědle. Ve výsledném solu po uskutečnění stupně (C) nedochází ke shlukování fotokatalyzátoru ani další látky a výsledný sol obsahuje obě látky ve formě homogenní směsi. Z tohoto důvodu je takový sol velmi vhodný pro použití jako fotokatalyzátor. Tímto způsobem se např. usnadní výroba materiálu, použitelného v kapalném stavu, např. ve formě laku nebo polevy. Mimo to je možno snadno zvážit první i druhý sol. Pak je možno snadno řídit poměr mísení fotokatalyzátoru a další látky. Odstraněním roz-

pouštědla z výsledné směsi sušením nebo jiným způsobem je možno připravit pevný částicový prostředek, tvořený homogenní směsí fotokatalyzátoru a další látky.

V tomto případě se s výhodou užije pro přípravu prvního solu a druhého solu totéž rozpouštědlo nebo se užijí kompatibilní typy rozpouštědel.

V průběhu prvního dalšího provedení vynálezu může stupeň (A) zahrnovat přípravu částic fotokatalyzátoru, který působením světla vytváří excitační elektrony a díry s kladným nábojem za vzniku aktivního kyslíku v přítomnosti kyslíku a vody na povrchu katalyzátoru, stupeň (B) může zahrnovat vytvoření nejméně jednoho oxidu kovu z oxidů amfoterních kovů, oxidů alkalických kovů a oxidů kyselých kovů, tyto oxidy jsou chemicky vázány na reakční složku nebo meziprodukt pro katalytickou reakci na bázi aktivního kyslíku, oxid kovu se připraví v částicové formě.

Podle tohoto druhého dalšího provedení je možno snadno získat prostředek s fotokatalytickým účinkem, který je tvořen homogenní směsí fotokatalyzátoru, schopného vyvolat katalytickou reakci na bázi aktivního kyslíku, přičemž další látka je schopna bezpečně vázat a udržet reakční složku nebo meziprodukt v alkalickém bodu nebo v kyselém bodu.

V průběhu tohoto prvního dalšího provedení je také možno postupovat tak, že stupeň (C) může zahrnovat zpracování prvního solu s druhým solem tak, že se poměr a/(a + b) pohybuje v rozmezí 0,0001 až 0,8, kde a znamená hmotnost oxidu kovu a b znamená hmotnost fotokatalyzátoru.

Podle tohoto třetího dalšího provedení je možno snadno připravit fotokatalyzátor, v němž množství oxidu kovu, a to oxidu amfoterního kovu, oxidu alkalického kovu nebo oxidu kyselého kovu není příliš nízké a současně není příliš nízké množství fotokatalyzátoru vzhledem k oxidu kovu, takže nedochází ke snížení účinnosti katalytické reakce.

Mimo to je v průběhu prvního dalšího provedení možno postupovat tak, že se ve stupni (A) užijí částice fotokatalyzátoru, jejichž průměr je v rozmezí 0,005 až 0,5 mikrometrů a ve stupni (B) se užijí částice oxidu kovu s průměrem 0,005 až 0,5 mikrometrů.

Podle tohoto čtvrtého dalšího provedení je možno snadno řídit průměr částic tak, že se fotokatalyzátor a oxid kovu zpracovávají běžným způsobem mletím, např. v kuličkovém mlýnu nebo tvorbou solu a gelu. Takto je možno získat prostředek s fotokatalytickým účinkem, při jehož použití nedochází ke snížení účinnosti katalytické reakce a současně je možno prostředek snadno připravit bez oddělení reakční složky nebo meziproduktu z fotokatalyzátoru. Mimo to se pohybují průměry částic fotokatalyzátoru a oxidu kovu ve stejném rozmezí, takže se obě látky mohou homogenně promísit, čímž je možno zajistit vysokou účinnost katalytické reakce.

Vynález bude dále osvětlen v souvislosti s přiloženými výkresy.

Přehled obrázků na výkresech

Na obr. 1 je znázorněn schematický diagram oxidace oxidů dusíku oxidem titaničitým jako fotokatalyzátorem, postup katalytické reakce a vazba meziproduktu, vytvořeného katalytickou reakcí na oxid hlinitý v případě použití oxidu hlinitého současně s oxidem titaničitým.

Na obr. 2 je schematický diagram, na němž je znázorněna oxidace oxidů síry oxidem titaničitým, jako fotokatalyzátorem, stav vazby meziproduktu, vytvořeného katalytickou reakcí na oxid hlinitý v případě použití tohoto oxidu spolu s oxidem titaničitým.

Na obr. 3 je schematický diagram, na němž je znázorněna oxidace oxidů uhelnatého oxidem titaničitým jako fotokatalyzátorem, průběh katalytické reakce a vazba meziproduktu, vznikajícího při katalytické reakci na oxid hlinitý v případě, že je tento oxid použit spolu s oxidem titaničitým.

Na obr. 4 je znázorněn blokový diagram zařízení pro měření snížení obsahu oxidů dusíku např. při použití dlaždic podle prvního provedení vynálezu.

Na obr. 5 je znázorněn graf, shrnující výsledky zkoušek na snížení obsahu oxidů dusíku, dlaždicemi podle prvního provedení vynálezu.

Na obr. 6 je uveden graf, v němž jsou shrnuty výsledky zkoušek na snížení obsahu amoniaku, např. při použití dlaždic podle prvního provedení vynálezu.

Na obr. 7 je uveden graf, který znázorňuje výsledky zkoušek na snížení obsahu oxidu siřičitého např. dlaždicemi podle prvního provedení vynálezu.

Na obr. 8 je uveden graf, shrnující výsledky zkoušek na snížení obsahu oxidů dusíku např. dlaždicemi, získanými podle prvního příkladu vynálezu.

Na obr. 9 je uveden graf, shrnující výsledky zkoušek na snížení obsahu oxidů dusíku např. dlaždicemi, získanými podle prvního příkladu vynálezu.

Na obr. 10 je uveden graf, shrnující zkoušky na antimikrobiální účinek např. dlaždic, vyrobených podle třetího příkladu vynálezu.

Na obr. 11 je uveden graf, na němž je znázorněn vztah c/d, kde c znamená hmotnost kovu, uloženého např. na vypalovaných dlaždicích čtyřsložkového systému podle šestého příkladu a d znamená hmotnost oxidu titaničitého, uvedena je antimikrobiální účinnost.

Na obr. 12 je uveden graf, znázorňující vztah mezi poměrem c/d, kde c znamená hmotnost kovu např. na lakovaných dlaždicích čtyřsložkového systému podle šestého příkladu a d znamená hmotnost oxidu titaničitého, uloženého v dlaždicích k antimikrobiální účinnosti.

Na obr. 13. je uveden graf, na němž je znázorněn vztah mezi tloušťkou povrchové vrstvy a úhlem styku při působení světla, např. v případě dlaždic ze čtyřsložkového vypáleného systému podle šestého příkladu vynálezu.

Na obr. 14 je uveden graf, na němž je znázorněn vztah mezi tloušťkou povrchové vrstvy a antimikrobiální účinnosti, např. v případě vypalovaných dlaždic ze čtyřsložkového systému podle šestého příkladu vynálezu.

Na obr. 15 je uveden graf, na němž je znázorněn vztah mezi tloušťkou povrchové vrstvy a degradací oleje na vypalovaných dlaždicích ze čtyřsložkového systému podle šestého příkladu vynálezu.

Na obr. 16 je uveden graf, na němž je znázorněna závislost mezi tloušťkou povrchové vrstvy a oxidací NO, např. na vypalovaných dlaždicích ze čtyřsložkového systému podle šestého příkladu vynálezu.

Na obr. 17 je uveden graf, na němž je znázorněna závislost mezi tloušťkou povrchové vrstvy a úhlem styku při působení světla např. na vypalovaných dlaždicích třísložkového systému podle sedmého příkladu vynálezu.

Na obr. 18 je uveden graf, na němž je znázorněna závislost mezi barevným rozdílem deltaE a úhlem styku při působení světla, např. na lakovaných dlaždicích ze čtyřsložkového systému podle šestého příkladu vynálezu.

Na obr. 19 je uveden graf, na němž je znázorněna závislost mezi barevným rozdílem deltaE a antimikrobiální účinností např. na lakovaných dlaždicích čtyřsložkového systému podle šestého příkladu.

Na obr. 20 je znázorněn graf, na němž je znázorněna závislost mezi barevným rozdílem deltaE a degradací oleje např. na lakovaných dlaždicích čtyřsložkového systému podle šestého příkladu vynálezu.

Na obr. 21 je uveden graf, na němž je znázorněna závislost mezi barevným rozdílem deltaE a oxidací NO např. na lakovaných dlaždicích ze čtyřsložkového systému podle šestého příkladu vynálezu.

Na obr. 22 je uveden graf, na němž je znázorněna závislost mezi barevným rozdílem delta E a úhlem styku při působení světla např. na lakovaných dlaždicích třísložkového systému podle sedmého příkladu vynálezu.

Praktické provedení vynálezu bude popsáno v následujících příkladech provedení.

Příklady provedení vynálezu

Především bude popsána příprava prostředků s fotokatalytickým účinkem. V těchto prostředcích se jako fotokatalyzátor užívá především oxid titaničitý ve formě anatasu. Oxid hlinitý se často užívá jako amfoterní oxid kovu a oxid strontnatý a barnatý se užívají jako oxidy alkalických kovů.

Prostředky s fotokatalytickým účinkem se vyrábějí následujícími stupni

(i) Příprava fotokatalyzátoru a částic oxidu kovu

Výchozí materiály oxid titaničitý, oxid hlinitý, oxid strontnatý a oxid barnatý byly upraveny na práškovou formu mletím, např. v kuličkovém mlýnu nebo tvorbou solu a gelu. Tímto způsobem byly získány jemné částice uvedených materiálů. Velikost částic byla řízena tak, aby průměr částic uvedených látek byl v rozmezí 0,005 až 0,5 mikrometru.

(ii) Příprava solu

Svrchu uvedené materiály byly dispergovány v rozpouštědle, např. ve vodě nebo v alkoholu za vzniku solu jednotlivých materiálů. V tomto případě je nutno předem vypočítat množství materiálu, např. hmotnostní množství materiálu každé složky na příslušný objem použitého rozpouštědla.

(iii) Příprava prostředku s fotokatalytickým účinkem

Sol oxidu titaničitého se smísí se solem oxidu kovu, to znamená solem oxidu hlinitého, solem oxidu strontnatého nebo solem oxidu barnatého. Tímto způsobem se získá sol směsi oxidu titaničitého a oxidu hlinitého, sol oxidu titaničitého a oxidu strontnatého a sol oxidu titaničitého a oxidu barnatého. Při přípravě těchto směsí se jednotlivé soli zváží a směs se připraví s různými podíly fotokatalyzátoru a oxidu kovu změnami použitého množství solu fotokatalyzátoru a solu oxidu kovu. Specificky se tento poměr vyjadřuje jako a/(a + b), kde a znamená hmotnost oxidu kovu v solu a b znamená hmotnost fotokatalyzátoru v tomto solu.

Kromě postupů podle uvedených stupňů (i) až (iii) je možno ještě přidávat částice oxidu hlinitého s příslušnými rozměry a dispergovat tyto částice v solu fotokatalyzátoru za vzniku solu Ti/Al

a podobně. Mimo to je možno částice fotokatalyzátoru s požadovaným průměrem a částice oxidu hlinitého nebo podobné látky střídavě nebo současně dispergovat v rozpouštědle.

Dále budou popsány fotokatalyticky aktivovatelné materiály s fotokatalytickým účinkem, vyrobené s použitím prostředků s fotokatalytickým účinkem s obsahem svrchu uvedených solů. V prvním příkladu byly jako fotokatalyticky aktivovatelný materiál vyráběny dlaždice dále popsaným způsobem.

Substrátem byla nepolévaná dlaždice. Na povrch této dlaždice byly naneseny ve formě postřiku svrchu uvedené směsi solů ve specifických koncentracích. Doba postřiku byla řízena tak, aby tloušťka fotokatalyzátoru na povrchu dlaždice byla po vypálení přibližně 0,85 mikrometru. Dlaždice, opatřené postřikem směsi solů, byly pak vypáleny při teplotě, určené na základě teploty tání oxidu křemičitého a podobných materiálů pro fixaci fotokatalyzátoru a teploty tání oxidu titaničitého a každého z oxidů kovů. V tomto příkladu byla teplota vypalování přibližně 800 °C a vypálení trvalo přibližně 60 minut. Tímto způsobem byl získán fotokatalyticky aktivovatelný materiál, tvořený povrchovou vrstvou z fotokatalyzátoru a oxidu hlinitého nebo podobných látek a substrátu, kterým byla původní nepolévaná dlaždice. Získaný fotokatalyticky aktivovatelný materiál byl podroben zkouškám na snížení množství oxidů dusíku, amoniaku a oxidu siřičitého jako škodlivých látek v okolním prostředí nebo v místnosti. Dále bude krátce popsáno provedení zkoušky. Je nutno uvést, že pro postřikování solem nebo směsí solů je možno použít jakýkoliv postup, odlišný od přímého postřiku, např. ponořením do příslušného roztoku.

(1–1) Zkouška 1: Účinek oxidu hlinitého na snížení množství oxidů dusíku

Jako srovnávací materiál pro srovnání s výrobky podle vynálezu byla použita fotokatalyticky aktivovatelná dlaždice, neobsahující oxid hlinitý, strontnatý ani barnatý a obsahující pouze oxid titaničitý, mimo to byly použity fotokatalyticky aktivovatelné dlaždice podle vynálezu. Tyto dlaždice byly připraveny následujícím způsobem. Při výrobě srovnávací dlaždice byl sol oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru nanášen postřikem na povrch dlaždice. Koncentrace oxidu titaničitého v roztoku byla 7,5 % hmotnostních. Dlaždice pak byla vypálena při teplotě přibližně 800 °C přibližně 60 minut. Při povlékání postřikem byla doba postřiku volena tak, aby hmotnost oxidu titaničitého na povrchu dlaždice po vypálení byla přibližně $3,3 \times 10^{-4}$ g/cm^2 při tloušťce vrstvy oxidu titaničitého přibližně 0,85 mikrometru. Jako dlaždice podle vynálezu byly použity dlaždice s obsahem Ti/Al, Ti/Sr a Ti/Ba.

Dlaždice s obsahem titanu a hliníku byla připravena postřikem solu Ti/Al s obsahem oxidu titaničitého 7,5 % hmotnostních, přičemž poměr a/(a + b) byl 1:11 (v solu Ti/Al byl hmotnostní poměr oxidu titaničitého k oxidu hlinitému 0,1), po nanesení solu byly povlečené dlaždice vypáleny stejným způsobem jako srovnávací dlaždice. Dlaždice s obsahem Ti/Sr byly připraveny nanášením solu, obsahujícího oxid titaničitý a oxid strontnatý v tomtéž poměru jako svrchu, dlaždice byly vypáleny stejným způsobem jako srovnávací dlaždice. Také dlaždice s obsahem Ti/Ba byly připraveny stejným způsobem. Srovnávací dlaždice obsahovala na svém povrchu pouze oxid titaničitý pro srovnání. To znamená, že při zkouškách těchto dlaždic bylo možno srovnávat, zda dojde nebo nedojde ke zlepšení katalytické účinnosti při přidání oxidu kovu a bylo rovněž možno vyhodnotit stupeň tohoto zlepšení. Jak již bylo uvedeno, srovnávací dlaždice obsahovaly v povrchové vrstvě pouze oxid titaničitý, zatímco dlaždice podle vynálezu obsahovaly kromě oxidu titaničitého ještě oxid hlinitý, oxid strontnatý nebo oxid barnatý.

Srovnávací dlaždice a dlaždice podle jednotlivých příkladů byly podrobeny zkouškám tak, že ke zkoušce byl použit vzorek s plochou 10 cm^2. Pro každý z těchto vzorků bylo sledováno snížení množství oxidů dusíku při použití zařízení, znázorněného na obr 4. V tomto zařízení se nachází válec 12, naplněný oxidem dusnatým se stálou koncentrací, vzorek je uložen do hermeticky uzavřené skleněné komory 10. Oxid dusnatý z válce 12 se mísí se vzduchem, který se pak nasává pomocí čerpadla 14 a upravuje na požadovanou vlhkost v ústrojí 15, načež se vede přes průtokový ventil 16 do skleněné komory 10. Oxid dusnatý v předem určené koncentraci přibližně

0,95 ppm protéká stálou rychlostí 1 l/min průtokovým ventilem 16 do skleněné komory 10. Za ní je zařazeno čidlo 18 pro měření koncentrace oxidů dusíku v procházejícím plynu. Čidlo 18 je konstruováno tak, aby bylo možno trvale měřit v procházejícím vzduchu koncentraci uvedených plynů a naměřená hodnota koncentrace oxidu dusnatého se pak sčítá s naměřenou hodnotou pro oxid dusičitý na výslednou koncentraci oxidů dusíku. Mimo to je zařízení vybaveno lampou 20 pro ozařování ultrafialovým světlem s vlnovou délkou 300 až 400 nm. Intenzita ultrafialového světla ve vzorku při zapnutí lampy 20 je 1,2 mW/cm^2. Vzorek materiálu se uloží do skleněné komory 10 při působení ultrafialového světla. Hodnoty oxidů dusíku pro srovnávací dlaždice a dlaždice z jednotlivých příkladů, a to koncentrace NO_2 a koncentrace NOx se zaznamenávají v průběhu času. Výsledky jsou uvedeny na obr. 5. Lampa 20 je zapnuta až po dosažení stálé koncentrace NOx na výstupu ze zařízení při začátku pokusu.

Při vyhodnocovací zkoušce 1 v případě, že neprobíhá oxidace oxidu dusnatého, např. v případě, že skleněná komora 10 je uložena do tmy, takže nevzniká aktivní kyslík působením oxidu titaničitého v povrchové vrstvě a nemůže tedy probíhat katalytická reakce, prochází zkoumaný plyn do čidla 18, aniž by docházelo k jakékoliv reakci. Čidlo 18 tedy zjistí stejnou koncentraci CNO/in jako je koncentrace CNO/out. Avšak v případě, že oxid dusnatý je oxidován katalytickou reakcí na bázi aktivního kyslíku, produkovaného oxidem titaničitým v povrchové vrstvě, sníží se koncentrace NO z hodnoty CNO/in o to množství NO, které bylo oxidováno. Mimo to v případě, že se z povrchu dlaždice uvolní oxid dusičitý NO_2, produkovaný oxidací NO, zvýší se koncentrace tohoto plynu. Stupeň snížení množství NOx se stanoví ze vztahu mezi snížením koncentrace NO oxidací a zvýšením koncentrace NO_2 uvolněním vytvořeného plynu z povrchu dlaždice.

Jak je znázorněno na obr. 5, v případě srovnávací dlaždice se koncentrace NOx po zahájení zkoušky rychle snižuje. Přibližně po 5 minutách od počátku zkoušky se tato koncentrace zvýší a přiblíží se počáteční koncentraci. Mimo to v případě srovnávací dlaždice koncentrace NO_2 po začátku pokusu postupně stoupá a 30 minut od začátku zkoušky dosahuje přibližně 0,18 ppm. Obě koncentrace stoupají přibližně stejným způsobem. To znamená, že v případě srovnávací dlaždice reakce oxidu titaničitého v povrchové vrstvě vede k oxidaci NO, takže koncentrace tohoto plynu se zvýší v tomto případě vyvolává vzestup NO_2 redukci oxidů dusíku. Pro srovnávací dlaždici je tedy další oxidace oxidu dusičitého na povrchu dlaždice nevýznamná. Pro koncentraci NOx 30 minut po začátku zkoušky s hodnotou 0,66 ppm je tedy snížení obsahu NOx ve srovnávací dlaždici celkem 30,5 % [(0,95–0,66)/0,95].

Na druhé straně v případě všech dlaždic podle vynálezu s obsahem Ti/Al, Ti/Sr a Ti/Ba dochází stejně jako v případě srovnávací dlaždice k rychlému snížení koncentrace NOx po zahájení zkoušky. Pak se tato koncentrace udržuje na hodnotě, která je o něco vyšší než minimální koncentrace. Mimo to koncentrace oxidu dusičitého podstatně nestoupá a i po 30 minutách od začátku zkoušky je pouze 0,05 ppm. Z těchto skutečností je nejprve možno uzavřít, že v případě dlaždic podle vynálezu probíhá v povrchové vrstvě fotokatalytická reakce působením oxidu titaničitého, takže dochází k oxidaci NO a ke snížení obsahu této látky. Mimo to se oxid dusičitý váže na oxid hlinitý, strontnatý nebo barnatý a není tedy uvolněn z povrchu dlaždice, takže probíhá další oxidace oxidu dusičitého oxidem titaničitým a ke zvýšení jeho koncentrace tedy nedochází. Z tohoto důvodu je možno při použití dlaždic podle vynálezu snížit obsah NOx s vysokou účinností. Koncentrace NOx je 30 minut po začátku pokusu přibližně 0,45 ppm a snížení obsahu NOx je tedy o 52,6 % [(0,95–0,45)/0,95], jde o přibližně dvojnásobnou hodnotu než v případě srovnávacích dlaždic. Bylo tedy prokázáno, že i při opakovaných pokusech se dosahuje vysokého snížení obsahu NOx. Zkouška byla ukončena 12 hodin od začátku pokusu. Povrch dlaždic podle vynálezu byl omyt vodou a tato voda byla analyzována na obsažené látky. Ve vodě byla prokázána přítomnost kyseliny dusičné.

Mimo to měly všechny dlaždice podle vynálezu velmi dobrou kvalitu povrchu bez nepřijatelných nepravidelností. Na dlaždicích byl proveden test na otěr při použití plastického nástroje pro otěr podle normy JIS A 6808. Bylo prokázáno, že všechny dlaždice podle vynálezu po 40násobném opakování pokusu si zachovaly povrchovou vrstvu bez poškození nebo oddělení, což znamená,

že odolnost proti otěru je velmi dobrá. Prostředek s fotokatalytickým účinkem podle vynálezu, získaný smísením různých solů svrchu uvedeným způsobem, je možno nanášet nejen vypalováním, nýbrž také potištěním, pomocí pojiva apod. Mimo to je možno fotokatalyticky aktivovatelný materiál pro snížení obsahu oxidů dusíku snadno připravovat svrchu uvedeným způsobem.

(1–2) Vyhodnocovací test 1: Vliv oxidu hlinitého na snížení obsahu amoniaku

Snížení obsahu při použití srovnávacích dlaždic, dlaždice s obsahem Ti/Al a dlaždice Ti/Sr bylo sledováno také v případě amoniaku při použití téhož zařízení a téhož postupu jako v případě oxidů dusíku. V tomto případě obsahoval zkušební plyn, přiváděný do skleněné komory 10 přibližně 4 ppm plynného amoniaku. Koncentrace amoniaku v plynu, který prošel skleněnou komorou 10 byla měřena příslušným detektorem. V případě srovnávacích dlaždic i dlaždic podle vynálezu byla koncentrace amoniaku vztažena na dobu, která uplynula od začátku pokusu. Výsledky jsou uvedeny na obr. 6.

Jak je zřejmé z obr. 6, došlo v případě srovnávacích dlaždic i dlaždic podle vynálezu ke snížení koncentrace amoniaku. V průběhu času však došlo v případě dlaždic podle vynálezu k vyššímu snížení této koncentrace než v případě srovnávacích dlaždic. Přibližně 10 minut po zahájení zkoušky bylo možno pozorovat přibližně stálé koncentrace amoniaku. Pro srovnávací dlaždice byla tato koncentrace 3,5 ppm, pro dlaždice Ti/Al byla tato koncentrace 2,5 ppm a pro dlaždice Ti/Sr byla tato koncentrace 2,6 ppm. Snížení obsahu amoniaku bylo tedy 12,5 % [(4–3,5)/4] pro srovnávací dlaždici, přibližně 37,5 % [(4–2,5)/4] pro dlaždici s obsahem Ti/Al a přibližně 35 % [(4–2,6)/4] pro dlaždice s obsahem Ti/Sr. Z těchto údajů je zřejmé, že v případě srovnávací dlaždice probíhala fotokatalytická reakce působením oxidu titaničitého v povrchové vrstvě s důsledkem chemické přeměny amoniaku na NO, NO_2 apod. a tím došlo k určitému snížení obsahu amoniaku, zatímco v případě obou dlaždic podle vynálezu došlo k daleko vyššímu snížení obsahu amoniaku než u srovnávací dlaždice.

Příčinou tohoto jevu jsou pravděpodobně následující skutečnosti. V případě, že přeměna amoniaku na jiné materiály neprobíhá, prochází zkušební plyn až do detektoru, aniž by došlo k jakékoliv reakci. V tomto případě je naměřené množství tohoto plynu totožné s jeho počáteční koncentrací. Avšak v případě, že se amoniak účastní katalytické reakce na bázi aktivního kyslíku, produkovaného oxidem titaničitým v povrchové vrstvě, dochází ke snížení koncentrace amoniaku z počáteční koncentrace na koncentraci, sníženou o množství přeměněného amoniaku. Z tohoto důvodu se u všech dlaždic snížila koncentrace amoniaku ihned na počátku zkoušky. Vzhledem k tomu, že amoniak se účastní katalytické reakce, dochází k oxidaci atomů dusíku, amoniaku a vznikají oxid dusnatý a oxid dusičitý jako meziprodukty. Jak již bylo svrchu uvedeno, NO se oxiduje na NO_2 aktivním kyslíkem a NO_2 pak může být oxidován aktivním kyslíkem až na kyselinu dusičnou, takže dochází ke zvýšené chemické přeměně amoniaku přes oba oxidy až na kyselinu, čímž může dojít k podstatnějšímu snížení obsahu amoniaku.

Dlaždice podle vynálezu jsou odlišné od srovnávacích dlaždic v tom smyslu, že oxid hlinitý nebo oxid strontnatý jsou schopné vázat oxid dusičitý a brání tedy jeho úniku z povrchu dlaždice. V případě srovnávací dlaždice je oxid dusičitý, produkovaný z amoniaku z dlaždice uvolněn a z tohoto důvodu neprobíhá ve větší míře další oxidace tohoto plynu až na kyselinu dusičnou. Na druhé straně v případě dlaždic podle vynálezu není oxid dusičitý, získaný přeměnou amoniaku z povrchu dlaždic uvolněn, takže probíhá jeho další oxidace aktivním kyslíkem až na kyselinu dusičnou. Z tohoto důvodu je v případě dlaždic podle vynálezu snížení množství amoniaku vyšší.

(1–3) Vyhodnocovací test 1: Vliv oxidu hlinitého na snížení koncentrace oxidu siřičitého.

Také v případě oxidu siřičitého bylo sledováno snížení koncentrace tohoto plynu při použití srovnávacích dlaždic a dlaždic s obsahem Ti/Al při použití téhož zařízení a postupu jako v případě oxidů dusíku. V tomto případě obsahoval plyn, přiváděný do skleněné komory 10 přibližně 10 ppm plynného oxidu siřičitého. Koncentrace oxidu siřičitého v plynu, který prošel skleněnou

komorou 10, byla měřena příslušným detektorem. V případě srovnávací dlaždice i dlaždice podle vynálezu s obsahem Ti/Al byla koncentrace oxidu siřičitého vztažena k času, který uplynul od začátku pokusu. Výsledky jsou znázorněny na obr. 7.

Jak je zřejmé z obr. 7, došlo jak u srovnávací dlaždice, tak u dlaždice podle vynálezu ke snížení koncentrace oxidu siřičitého po zahájení zkoušky. V průběhu času bylo pak možno pozorovat v případě dlaždice podle vynálezu vyšší snížení koncentrace oxidu siřičitého než v případě srovnávací dlaždice. Přibližně 30 minut po zahájení zkoušky byla koncentrace oxidu siřičitého v případě srovnávací dlaždice 7,7 ppm a v případě dlaždice podle vynálezu pouze 2,7 ppm. To znamená, že snížení koncentrace oxidu siřičitého bylo v případě srovnávací dlaždice 23 % [(10–7,7)/10] a v případě dlaždice podle vynálezu přibližně 73 % [(10–2,7)/10]. Z těchto skutečností je zřejmé, že na povrchu srovnávací dlaždice probíhá fotokatalytická reakce na bázi oxidu titaničitého k chemické přeměně oxidu siřičitého na kyselinu sírovou, siřičitou apod., čímž dochází ke snížení koncentrace oxidu siřičitého, zatímco v případě dlaždice podle vynálezu je snížení koncentrace oxidu siřičitého daleko účinnější. Příčinou tohoto jevu jsou pravděpodobně následující skutečnosti.

Příčinou snížení koncentrace oxidu siřičitého ve srovnávací dlaždici i v dlaždici podle vynálezu je stejně jako v případě oxidů dusíku a amoniaku katalytická reakce oxidu siřičitého na bázi aktivního kyslíku, produkovaného oxidem titaničitým v povrchové vrstvě a převedení na kyselinu sírovou nebo siřičitou. V tomto případě se koncentrace oxidu siřičitého snižuje o to množství, které bylo přeměněno na kyseliny. Oxid siřičitý je kyselý plyn. Z tohoto důvodu, jak bylo vysvětleno v souvislosti s obr. 2, je tento plyn chemicky vázán a adsorbován na oxid hlinitý jako oxid alkalického kovu. Srovnávací dlaždice oxid hlinitý neobsahuje, takže oxid siřičitý se oxiduje aktivním kyslíkem a chemicky převádí na kyselinu sírovou nebo siřičitou bez adsorbce na povrch dlaždice. Reakce tedy probíhá mírnou rychlostí. Na druhé straně v případě dlaždice podle vynálezu je oxid siřičitý oxidován aktivním kyslíkem a převáděn na kyselinu sírovou nebo siřičitou a současně adsorbován na povrch dlaždice. Tímto způsobem je reakce podporována a urychlována. Z tohoto důvodu dochází v případě dlaždice podle vynálezu k vyššímu snížení koncentrace oxidu siřičitého.

Vztah mezi podílem oxidu hlinitého a fotokatalyzátorem a jeho vliv na snížení koncentrace oxidů dusíku byl vyhodnocen následujícími dvěma metodami.

(2) Vyhodnocovací test 2: Vliv podílu oxidu hlinitého na snížení koncentrace oxidů dusíku–část 1

Pro srovnání byly vyrobeny srovnávací dlaždice a fotokatalyticky aktivovatelné dlaždice podle vynálezu, podobné dlaždicím, použitým ve vyhodnocovacím testu 1. Srovnávací dlaždice byla připravena postřikem solem fotokatalyzátoru s obsahem 7,5 % hmotnostních oxidu titaničitého na povrch dlaždice s následným vypalováním dlaždice 60 minut při teplotě 800 °C. Doba postřiku byla volena tak, aby hmotnost oxidu titaničitého na povrchu dlaždice po vypálení byla $3{,}3 \times 10^{-4}$ g/cm^2, tloušťka vrstvy oxidu titaničitého byla 0,85 mikrometru. Jako dlaždice podle vynálezu byla použita dlaždice s obsahem Ti/Al.

Dlaždice s obsahem Ti/Al byla připravena postřikováním dlaždice solem fotokatalyzátoru, obsahujícím 7,5 % hmotnostních oxidu titaničitého stejně jako v případě srovnávací dlaždice při obsahu oxidu hlinitého v poměru a/(a + b) v rozmezí 0,0001 až 0,8, povlečená dlaždice byla vypalována stejným způsobem jako srovnávací dlaždice. Byly vypáleny různé dlaždice s obsahem Ti/Al, v nichž hmotnost oxidu titaničitého na povrchu výsledné dlaždice po vypálení byla totožná s hmotnostních na povrchu srovnávací dlaždice, to znamená přibližně $3{,}3 \times 10^{-4}$ g/cm, zatímco hmotnost oxidu hlinitého na povrchu dlaždice po vypálení byla měněna. Tyto dlaždice pak byly použity k vyhodnocení vyhodnocovacím testem 2. V případě, že poměr a/(a + b) = 0,1, pak a = b/99. V tomto případě je hmotnost oxidu hlinitého na povrchu dlaždice po vypálení přibližně $3{,}3 \times 10^{-6}$ g/cm^2, Na druhé straně v případě, že poměr a/(a + b) = 0,5, pak a = b.

V tomto případě je hmotnost oxidu hlinitého na povrchu dlaždice po vypálení přibližně 3,3 x 10^{-4} g/cm^2. Také při tomto vyhodnocovacím testu 2 bylo možno pozorovat při srovnání se srovnávací dlaždicí vliv množství oxidu hlinitého, zejména zvýšením katalytické účinnosti při jinak stejném obsahu fotokatalyzátoru v obou typech dlaždic.

Při vyhodnocovacím testu 2 bylo užito totéž zařízení jako při vyhodnocovacím testu 1. 30 minut po zahájení zkoušky, to znamená od zahájení průtoku plynu s předem stanovenou koncentrací 0,95 ppm při stálé rychlosti a od zapnutí lampy 20 byly měřeny koncentrace oxidu dusičitého a koncentrace NOx pro srovnávací dlaždice i pro dlaždice podle vynálezu. Pro každou z dlaždic bylo graficky znázorněno množství odstraněných oxidů NOx, stanovené odečtením naměřené hodnoty NOx od koncentrace oxidu dusnatého v počátečním plynu, mimo to byla graficky znázorněna také koncentrace oxidu dusičitého. Výsledky testu jsou znázorněny na obr. 8. Pro srovnávací dlaždici byl poměr a/(a + b) = 0 vzhledem k tomu, že tato dlaždice vůbec neobsahovala oxid hlinitý.

Na obr. 8 jsou znázorněny výsledky pro srovnávací dlaždici, v níž a/(a + b) = 0 na ose Y. Jak je zřejmé z obr. 8, koncentrace oxidu dusičitého byla 0,17 ppm, zatímco množství odstraněných oxidů NOx bylo přibližně 0,3 ppm. Přestože koncentrace NOx byla snížena na hodnotu, nižší než koncentrace v počátečním plynu, je možno prokázat přítomnost oxidu dusičitého, který ve zkušebním plynu nebyl obsažen vzhledem k tomu, že fotokatalytická reakce oxidem titaničitým v povrchové vrstvě probíhá tak, že oxid dusičitý může unikat z povrchu dlaždice.

Na rozdíl od tohoto stavu jsou poměry na dlaždici podle vynálezu s obsahem Ti/Al a s poměrem a/(a + b) s různými hodnotami odlišné. Uvedená hodnota je znázorněna na ose X. V případě, že množství oxidu hlinitého je malé, to znamená, že poměr a/(a + b) = 0,1, je koncentrace NO_2 přibližně 0,15 ppm a množství odstraněných oxidů NOx je přibližně 0,4 ppm. V případě, že množství oxidu hlinitého je stejné jako množství oxidu titaničitého, takže a/(a + b) = 0,5, je koncentrace NO_2 přibližně 0,14 ppm, zatímco množství odstraněných oxidů NOx je přibližně 0,43 ppm. V případě dlaždice s obsahem Ti/Al, v níž poměr a/(a + b) = 0,05 až 0,2, byla koncentrace NO_2 přibližně 0,06 až 0,13 ppm a množství odstraněných oxidů NOx bylo 0,44 až 0,46 ppm. To znamená, že ve srovnání se srovnávací dlaždicí je možno u těchto dlaždic pozorovat daleko nižší koncentraci NO_2 a daleko větší množství odstraněných oxidů NOx. Také v případě dlaždic podle vynálezu s poměrem a/(a + b) = 0,0001, jsou výsledky (koncentrace NO_2 = 0,155 ppm, množství odstraněných oxidů NOx = 0,36 ppm) obdobné jako v případě dlaždice podle vynálezu kde uvedený poměr má hodnotu 0,01. Výsledky dlaždice podle vynálezu s obsahem Ti/Al nebyly na tomto výkrese uvedeny vzhledem k tomu, že se hodnoty blížily nule.

Jak je zřejmé z uvedených skutečností v případě, že se poměr a/(a + b) pohybuje v rozmezí 0,0001 až 0,5, může oxid hlinitý zabránit úniku oxidu dusičitého z povrchu dlaždice, takže dochází k vyššímu snížení jeho koncentrace ve srovnání se snížením srovnávací dlaždicí. Zvláště výhodný je poměr a/(a + b) v rozmezí 0,05 až 0,2 vzhledem k tomu, že při těchto hodnotách je možno dosáhnout daleko vyššího snížení obsahu oxidů NOx než v případě srovnávací dlaždice. Mimo to i v případě, že množství oxidu hlinitého je velmi malé, to znamená i při poměru a/(a + b) = 0,0001, je možno dosáhnout vysokého snížení koncentrace NOx.

Dlaždice podle vynálezu svrchu uvedeného typu s obsahem Ti/Al mají vždy velmi dobrou kvalitu povrchu a současně velmi dobrou odolnost proti otěru.

(3) Vyhodnocovací test 3: Vliv podílu oxidu hlinitého na snížení koncentrace oxidů dusíku–část 2

Při vyhodnocovacím testu 3 se zachovává stálé množství oxidů titaničitého jako fotokatalyzátoru a oxidu hlinitého vcelku, avšak mění se podíl oxidu titaničitého k oxidu hlinitému, tak aby bylo možno sledovat vliv tohoto poměru na snížení koncentrace oxidů dusíku.

Pro srovnání se připraví srovnávací dlaždice a mimo to fotokatalyticky aktivovatelné dlaždice podle vynálezu, podobné dlaždicím, připraveným při vyhodnocovacím testu 1. Srovnávací dlaždice byla totožná se srovnávací dlaždicí, použitou při vyhodnocovacím testu 2, přičemž hmotnost oxidu titaničitého na povrchu této dlaždice po vypálení byla přibližně $3{,}3 \times 10^{-4}$ g/cm^2. Mimo to byla připravena také jednoduchá dlaždice bez fotokatalytické účinnosti při použití materiálu, obsahujícího pouze oxid hlinitý bez jakéhokoliv fotokatalyzátoru, přičemž hmotnost oxidu hlinitého na povrchu dlaždice byla přibližně $3{,}3 \times 10^{-4}$ g/cm^2. Mimo to byly jako dlaždice podle vynálezu připraveny následující dlaždice Ti/Al.

Dlaždice Ti/Al byly připraveny tak, že dlaždice byly postřikovány solem Ti/Al, přičemž celkové množství oxidu titaničitého a oxidu hlinitého bylo stejné jako ve srovnávací dlaždici, to znamená 7,5 % hmotnostních, současně byl poměr oxidu hlinitého k oxidu titaničitému řízen v rozmezí 0,05 až 0,95, a/(a + b) stejným způsobem jako svrchu, také vypalování probíhalo svrchu uvedeným způsobem. Tímto způsobem byly připraveny různé vypálené dlaždice Ti/Al, v nichž byl obsah oxidu titaničitého na povrchu dlaždice po vypálení snížen z původního obsahu $3{,}3 \times 10^{-4}$ g/cm^2, přičemž byla zvyšována hmotnost oxidu hlinitého. Dlaždice tohoto typu byly použity jako dlaždice podle vynálezu při vyhodnocovacím testu 3. V případě, že poměr a/(a + b) je 0,05, odpovídá a + b svrchu uvedené hodnotě $3{,}3 \times 10^{-4}$ g/cm^2. Z tohoto důvodu je hmotnost a oxidu hlinitého na povrchu dlaždice po vypálení přibližně $1{,}65 \times 10^{-5}$ g/cm^2, zatímco hmotnost b oxidu titaničitého je přibližně $3{,}135 \times 10^{-4}$ g/cm^2. Na druhé straně v případě, že poměr a/(a + b) = 0,95, je hmotnost a oxidu hlinitého přibližně $3{,}135 \times 10^{-4}$ g/cm^2, zatímco hmotnost b oxidu titaničitého je přibližně $1{,}65 \times 10^{-5}$ g/cm^2. Při vyhodnocovacím testu 3 má srovnávací dlaždice běžnou katalytickou účinnost a srovnání této dlaždice s dlaždicemi podle vynálezu s měnícím se poměrem oxidu titaničitého a oxidu hlinitého je tedy možno pozorovat vliv množství jednotlivých oxidů na katalytickou účinnost dlaždice.

Při vyhodnocovacím testu 3 bylo použito totéž zařízení jako při vyhodnocovacím testu 1, výsledky byly zpracovány tak, že byla graficky znázorněna koncentrace NO_2 v průběhu času a také množství odstraněných oxidu dusíku NOx stejně jako při vyhodnocovacím testu 2. Výsledky jsou znázorněny na obr. 9. V případě srovnávací dlaždice, která vůbec neobsahuje oxid hlinitý, je poměr a/(a + b) = 0. V případě dlaždice bez fotokatalytického účinku, která neobsahuje oxid titaničitý, je uvedený poměr roven 1.

Na obr. 9 jsou uvedeny výsledky pro srovnávací dlaždici, pro kterou a/(a + b) = 0 na ose Y. Jak je zřejmé z obr. 9, byla pro srovnávací dlaždici koncentrace NO_2 přibližně 0,17 ppm, zatímco množství odstraněných oxidů dusíku NOx bylo přibližně 0,3 ppm. Příčina, pro kterou bylo možno prokázat přítomnost NO_2, přestože tento plyn nebyl v uvedené koncentraci přítomen v původním plynu, je vysvětleno u vyhodnocovacího testu 2. Pro jednoduchou dlaždici bez fotokatalytického účinku byly výsledky zaznamenány na ose X. Jak je z grafu zřejmé, byla koncentrace NO_2 rovna 0, stejně jako množství odstraněných oxidů dusíku NOx.

V případě dlaždice podle vynálezu s obsahem Ti/Al, která má různé hodnoty poměru a/(a + b), jak je naneseno na ose X v případě, že množství oxidu hlinitého je nízké, to znamená, že například poměr a/(a + b) = 0,05 byla koncentrace NO_2 přibližně 0,07 ppm, zatímco množství odstraněného NOx bylo přibližně 0,46 ppm. V případě, že množství oxidu hlinitého bylo vyšší než množství oxidu titaničitého a poměr a/(a + b) = 0,8, byla koncentrace NO_2 přibližně 0,13 ppm, zatímco koncentrace odstraněných oxidů dusíku byla přibližně 0,32 ppm. Pro dlaždice, v nichž se poměr a/(a + b) pohyboval v rozmezí 0,05 až 9,65, byla koncentrace NO_2 přibližně v rozmezí 0,07 až 0,09 ppm, zatímco množství odstraněných oxidů dusíku NOx bylo v rozmezí 0,43 až 0,52 ppm. To znamená, že při srovnání se srovnávací dlaždicí bylo možno pozorovat v případě dlaždic podle vynálezu daleko nižší koncentraci NO_2 a současně daleko vyšší množství odstraněných oxidů dusíku. Pro ty dlaždice, v nichž bylo množství oxidu hlinitého daleko vyšší, než množství oxidu titaničitého, to znamená v případě, že poměr a/(a + b) = 0,9 nebo více, se koncentrace NO_2 a množství odstraněných oxidů dusíku blíží hodnotám pro srovnávací dlaždice.

Ze svrchu uvedených skutečností je zřejmé, že v případě, že se poměr a/(a + b) pohybuje v rozmezí 0,0001 až 0,8 při stálém celkovém množství oxidu titaničitého a oxidu hlinitého, může přítomnost oxidu hlinitého zabránit unikání NO_2 povrchu dlaždice, takže dochází k vyššímu snížení obsahu tohoto plynu a jeho redukci a tím také k vyššímu snížení obsahu oxidů dusíku než u srovnávací dlaždice. Zvláště výhodný je poměr a/(a + b) v rozmezí 0,05 až 0,6 vzhledem k tomu, že při tomto poměru je možno dosáhnout zvláště vysokého snížení oxidů dusíku NOx ve srovnání se srovnávacími dlaždicemi. V případě, že poměr a/(a + b) je nižší než 0,0001 nebo vyšší než 0,8, dosáhne se přibližně stejných výsledků jako při použití srovnávací dlaždice. Avšak zejména v případě, že poměr a/(a + b) je nejméně 0,9, je množství oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru tak nízké, že částice oxidu titaničitého jsou obklopeny úplně částicemi oxidu hlinitého. Tímto způsobem se patrně brání přístupu světla k oxidu titaničitému, čímž dochází k nízké fotokatalytické účinnosti.

Mimo to měly dlaždice Ti/Al podle vynálezu s různými hodnotami poměru a/(a + b) také velmi dobrou kvalitu povrchu a velmi dobrou odolnost proti otěru.

V prvním příkladu byl použit jako oxid titaničitý anatas a oxid hlinitý byl použit jako amfoterní oxid kovu, mimo to byly použity oxid strontnatý a oxidu barnatý jako oxidy alkalických kovů spolu s katalyzátorem. Snížení obsahu oxidů dusíku je však možno zajistit i při kombinaci fotokatalyzátoru s jinými oxidy kovů. Např. v případě oxidu titaničitého je možno použít jako krystalickou formu rutil nebo brookit. Mimo to je možno použít další oxidy kovů, jako ZnO, V_2O_5, WO_3, SNO_2, $SrTiO_3$, Bi_2O_3 nebo Fe_2O_3 s obdobným účinkem na snížení obsahu oxidů dusíku. Mimo to je možno dosáhnout snížení množství těchto oxidů při použití oxidu zinečnatého a oxidu cínatého jako amfoterních oxidů kovů a oxidu hořečnatého, vápenatého, rubidného, sodného nebo draselného jako oxidů alkalických kovů místo svrchu uvedených oxidů. V případě, že plyn, jehož množství má být sníženo, je bazický plyn, je možno kromě amfoterních oxidů kovů použít také oxid fosforečný jako oxid kyselého kovu.

Dále bude popsán druhý příklad. V tomto druhém příkladu je způsob vytváření povrchové vrstvy fotokatalytického prostředku, obsahujícího fotokatalyzátor, jako oxid titaničitý, specifický oxid kovu, jako oxid hlinitý, odlišný od postupu v prvním příkladu. Podle druhého příkladu se nejprve připraví substrát, na němž má být vytvořena povrchová vrstva. Může jít o keramický materiál, pryskyřici, kov, sklo, kameninu, dřevo, desky z křemičitanu vápenatého, betonu, cementu, sádry, vytlačované desky z cementu a podobné materiály. Pokud je substrát použit pro stavební účely, např. v domech nebo jiných stavbách, mostech a protihlukových bariérách u silnic, je možno na těchto materiálech účinně snížit množství znečištěnin v ovzduší, např. oxidů dusíku.

Pak se na povrchu substrátu vytvoří vrstva pojiva. Při tvorbě vrstvy pojiva se jako pojivo volí materiál s teplotou měknutí, která je nižší než teplota, při níž se mění kvalita substrátu. Vrstva pojiva se vytvoří způsobem, který je kompatibilní s vlastnostmi pojiva. Např. v případě, že substrátem je dlaždice, je možno nanést pojivo jako smalt, polevu nebo potisk apod. Po tvorbě vrstvy pojiva se vytvoří vrstva fotokatalytického prostředku, která je později povrchovou vrstvou. V tomto případě je možno využít povlékání solem Ti/Al jako v prvním příkladu, potisku nebo nanesení směsi částic oxidu titaničitého a oxidu hlinitého, získané odstraněním rozpouštědla ze solu. Vrstvu fotokatalyzátoru je také možno vytvořit na odděleně vytvořené vrstvě pojiva s následným uložením této vrstvy pojiva na povrch substrátu. Nezbytné je, aby vrstva fotokatalyzátoru byla vytvořena na vrstvě pojiva tak, aby se obě vrstvy při následném vypalování od sebe neoddělily.

V případě, že se vrstva pojiva vytvoří jako poleva, probíhá tepelné zpracování při teplotě 30 až 300 °C nad teplotou měknutí pojiva ve formě polevy a současně pod teplotou, při níž dochází ke změnám kvality substrátu. Tepelné zpracování umožní roztavení pojiva a jeho ztuhnutí. Vrstva pojiva je pak pevně fixována na povrch dlaždice a současně dochází ke tvorbě povrchové vrstvy, tvořené prostředkem s fotokatalytickým účinkem. V tomto případě dochází na rozhraní mezi povrchovou vrstvou a vrstvou pojiva k usazování částic fotokatalyzátoru, to znamená částic

oxidu titaničitého a oxidu hlinitého na povrchu vrstvy pojiva v průběhu tavení materiálu pojiva. Částice jsou tímto způsobem přidržovány ve vrstvě pojiva, takže povrchová vrstva je silně fixována na vrstvu pojiva. Mimo to jsou v povrchové vrstvě sousední částice fotokatalyzátoru vzájemně vázány sintrováním při vypálení povrchové vrstvy. V této povrchové vrstvě se nacházejí částice oxidu titaničitého a oxidu hlinitého na povrchu. Tímto způsobem se mohou uvedené částice oxidu titaničitého a oxidu hlinitého dostávat účinně do styku s ovzduším. V materiálu podle druhého příkladu je tedy možno dosáhnout tvorby povrchové vrstvy, na níž s vysokou účinností probíhá katalytická reakce.

V tomto případě je výhodné použít tepelné zpracování při teplotě nejméně 30 °C nad teplotou měknutí materiálu pojiva tak, aby nebylo nezbytné použít příliš dlouhé doby k měknutí pojiva. Mimo to v případě, že použitá teplota není vyšší než 300 °C nad teplotou měknutí, je možno vyvarovat příliš rychlého tání materiálu pojiva a tím i příliš velkého usazení oxidu titaničitého a oxidu hlinitého, vzniku nepravidelností na povrchu a podobně. Tepelné zpracování se s výhodou provádí při teplotě 50 až 150 °C nad teplotou měknutí materiálu pojiva.

Ve druhém příkladu je možno jako fotokatalyzátor použít také oxid titaničitý v krystalické formě rutilu nebo brookitu. Mimo to je jako fotokatalyzátor možno použít také ZnO, V_2O_5, WO_3, SNO_2, $SrTiO_3$, Bi_2O_3 a Fe_2O_3. V případě, že plyn, jehož množství má být sníženo, je kyselý plyn, například NOx, je možné použít oxid zinečnatý a oxid cíničitý jako oxidy amfoterních kovů, oxid zinečnatý, vápenatý, rubidný, sodný a draselný jako oxidy alkalických kovů místo oxidu hlinitého. V případě, že plyn, jehož množství má být sníženo, je bazický plyn, je možno použít oxid fosforečný jako oxid kyselého kovu kromě amfoterních oxidů kovů.

V následujícím textu budou popsány ještě další příklady. V prvním a druhém příkladu byla fotokatalyzátorem a svrchu uvedenou specifickou sloučeninou udržována reakční složka, například oxid dusnatý nebo meziprodukt, např. oxid dusičitý v katalytickém reakčním systému k zajištění přítomnosti reakční složky v katalytické reakci nebo k zajištění přítomnosti meziproduktu v této reakci za současného snížení množství škodlivých látek, jako oxidů dusíku. V následujících příkladech jsou kromě svrchu uvedených složek přidávány ještě další sloučeniny k dalšímu zlepšení účinku, pokud jde o snížení oxidů dusíku nebo pro dosažení účinků, které dosud nebyly svrchu popsány.

Dále bude popsán třetí příklad. Tento třetí příklad popisuje fotokatalyticky aktivovatelný materiál, kterým je možno zajistit účinnou katalytickou reakci a současně antimikrobiální účinnost na bázi produkce aktivního kyslíku fotokatalyzátorem. Při výrobě fotokatalyticky aktivovatelného materiálu se nejprve připraví dva soly. Jedním z těchto solů je sol Ti/Al, v němž je oxid hlinitý přítomen spolu s oxidem titaničitým ve svrchu uvedených poměrech. Tímto solem je možno zajistit účinnou katalytickou reakci. Dalším solem je třetí sol, který obsahuje dispergované částice mědi, oxidu měďnatého, stříbra nebo oxidu stříbrného. Postupuje se tak, že se nanese sol Ti/Al na povrch dlaždice a dlaždice se vypálí. Pak se na vrstvu Ti/Al nanese třetí sol a tento třetí sol se na povrchu uvedené vrstvy fixuje fotoredukcí nebo podobným způsobem. Vzniklá dlaždice je dlaždice podle třetího příkladu, která je opatřena povrchovou vrstvou s obsahem oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru spolu s oxidem hlinitým, na tuto vrstvu je fixována měď nebo jiné částice. Při přípravě třetího solu je nutno dbát toho, aby byl zajištěn přístup světla k fotokatalyzátoru. Je např. možno použít měď v množství 0,8 až 2,0 mikrogramu/cm^2, při tomto množství je možno dosáhnout uspokojivých výsledků. Dlaždice podle třetího příkladu a srovnávací dlaždice byly vyhodnoceny na antimikrobiální účinnost. Jako zkušební mikroorganismus byl použit kmen Escherichia coli w3110.

Postup byl prováděn tak, že povrch dlaždice podle třetího příkladu a povrch srovnávací dlaždice byly sterilizovány 70% ethanolem. Pak byla na povrch dlaždic nanesena suspenze 0,15 ml (1 až 5 x 104 CFU) Escherichia coli. Na povrch dlaždic pak byla uložena skleněná deska tak, aby se mikroorganismus dostal do styku s povrchem dlaždice. Pro každou dlaždici byly připraveny dva vzorky. Jeden ze vzorků byl vzorek třetí dlaždice a druhý srovnávací vzorek byl ozářen světlem

z fluorescenční lampy přes skleněnou desku. Další dvojice vzorků obsahovala vzorek podle třetího příkladu a srovnávací dlaždici, chráněnou proti světlu. Pak byla měřena doba přežívání mikroorganismu ve vzorcích, ozářených fluorescenčním světlem a ve vzorcích, udržovaných ve tmě v průběhu času. Antimikrobiální účinnost (podíl Escherichia coli, usmrcený nebo zastavený v růstu) byla rovněž vyjádřena v průběhu času. Výsledky jsou uvedeny na obr. 10. Při měření doby přežívání byla suspenze Escherichia coli na každém ze vzorků otřena sterilizovanou gázou a shromážděna v 10 ml fyziologického roztoku chloridu sodného, načež bylo měřeno množství živých mikroorganismů ve fyziologickém roztoku.

Jak je zřejmé z obr. 10, při ozáření fluorescenčním světlem, bylo možno pozorovat v případě dlaždice podle třetího příkladu u v případě srovnávací dlaždice vysokou antimikrobiální účinnost. Příčinou tohoto jevu je patrně skutečnost, že působením fluorescenčního světla dochází ke tvorbě aktivního kyslíku z oxidu titaničitého v povrchové vrstvě a tím i k rozložení organických složek mikroorganismu, takže dojde k jeho uhynutí nebo alespoň k zastavení jeho růstu. Ve tmě nedochází v případě srovnávací dlaždice k produkci aktivního kyslíku, takže není možno pozorovat žádnou antimikrobiální účinnost, zatímco v případě dlaždice podle třetího příkladu je i za těchto podmínek možno pozorovat poměrně vysokou antimikrobiální účinnost vzhledem k tomu, že částice mědi nebo jiné částice, fixované na povrchu dlaždice vyvíjejí antimikrobiální účinek i za nepřístupu světla. To znamená, že v případě dlaždice podle třetího příkladu je možno i ve tmě dosáhnout antimikrobiálního účinku, jejž v tomto období není možno dosáhnout přítomností oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru, takže je možno výhodně doplnit antimikrobiální účinek fotokatalyzátoru v dlaždici.

Také v případě třetího příkladu je možno jako oxid titaničitý použít krystalickou formu rutilu nebo brookitu. Dále je možno jako fotokatalyzátor užít jiné oxidy, jako ZnO, V_2O_5, WO_3, SNO_2, $SrTiO_3$, Bi_2O_3 a Fe_2O_3. Oxid zinečnatý a oxid cíničitý mohou být použity jako oxidy amfoterních kovů, oxid hořečnatý, vápenatý, rubidný, sodný a draselný mohou být použity jako oxidy alkalických kovů a oxid fosforečný může být použit jako oxid kyselého kovu místo oxidu hlinitého. Místo mědi je možno užít oxid měďnatý, stříbro, oxid stříbrný a další kovy s antimikrobiálním účinkem, jako jsou paládium, nikl, kobalt, platina, zlato, hliník, železo, zinek, chrom, rhodium a ruthenium.

Dále bude popsán čtvrtý a pátý příklad. Podle čtvrtého příkladu jde o čtyřsložkový systém, obsahující fotokatalyzátor a oxid hlinitý nebo jiný oxid kovu, jako oxid amfoterního kovu, alkalického kovu, nebo kyselého kovu, stejně jako v prvním a druhém příkladu, mimo to je obsažena další sloučenina a kov, jako měď nebo stříbro stejně jako ve třetím příkladu. V pátém příkladu jde o třísložkový systém, který obsahuje fotokatalyzátor, oxid hlinitý nebo jiný oxid kovu, jako oxid amfoterního kovu, alkalického kovu nebo kyselého kovu a kromě toho další sloučeniny.

Podle čtvrtého příkladu je kovem, použitým v kombinaci s dalšími složkami s výhodou kov s redukčním potenciálem vyšším než je potenciál volných elektronů (–3,2 V), uvolněných z oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru vzhledem k tomu, že kov může být uložen na oxidu titaničitém pomocí redukčního potenciálu. Specifickým příkladem použitelných kovů jsou přechodné kovy, jako stříbro, měď, paladium, železo, nikl, chrom, kobalt, platina, zlato, lithium, vápník, hořčík, hliník, zinek, rhodium a ruthenium. Zvláště výhodné jsou pro toto použití stříbro, měď, paladium, platina a zlato vzhledem ke kladnému redukčnímu potenciálu. Při použití těchto kovů v kombinaci s dalšími složkami, budou nyní popsány způsobem ukládání těchto kovů na fotokatalyzátor.

(i) Jednoduché mísení. Vodný roztok soli kovů s obsahem zvoleného kovu se přidá k solu fotokatalyzátoru a smísí se s ním tak, aby ionty kovu byly adsorbovány na povrch částic fotokatalyzátoru za uložení kovu na fotokatalyzátor.

(ii) Současné srážení. Vodný roztok soli kovu s obsahem zvoleného kovu se přidá k solu fotokatalyzátoru s následným přidáním srážecího činidla, nebo zahřátím, čímž dojde k současnému srážení soli kovu a fotokatalyzátoru. Tímto způsobem dojde k uložení kovových iontů na povrch částic fotokatalyzátoru.

(iii) Uložení před fotoredukcí. Vodný roztok soli kovu s obsahem zvoleného kovu se přidá k solu fotokatalyzátoru a směs se ozáří ultrafialovým světlem. Tímto způsobem dojde k uložení kovu na částice fotokatalyzátoru při využití fotoredukce iontů kovu.

(iv) Uložení po fotoredukci. Vodný roztok soli kovu s obsahem zvoleného kovu se uloží ve formě povlaku na vrstvu fotokatalyzátoru s následným ozářením ultrafialovým světlem. Tím dojde k uložení kovu na povrch vrstvy fotokatalyzátoru při využití fotoredukce iontů kovu.

(v) Ukládání ve formě par. Zvolený kov v částicové formě nebo ve formě sloučeniny kovu se uloží ve formě par.

(vi) Další postupy. Ionty zvoleného kovu nebo sloučeniny kovu se přidají před granulací fotokatalyzátoru tvorbou solu a gelu s následným současným srážením komplexu fotokatalyzátorua iontů zvoleného kovu.

Jako sloučenina, použitá s kombinací fotokatalyzátoru a oxidu kovu, např. oxidu hlinitého, byl užit oxid křemičitý. Místo oxidu křemičitého je však možno užít i jiné oxidy, jako ZrO_2, GeO_2, ThO_2, ZnO a další.

Ve čtvrtém příkladu bylo použito jednoduchého mísení, ukládání před fotoredukcí nebo současného srážení a byly použity fotokatalyzátory s uloženým kovem.

V případě fotokatalyticky aktivovatelné dlaždice podle čtvrtého příkladu byly připraveny soly fotokatalyzátoru, obsahující fotokatalyzátor, jako oxid titaničitý s uloženým stříbrem nebo mědí, přičemž dispergování bylo uskutečněno jednoduchým mísením, uložením před fotoredukcí nebo současným srážením. Stejným způsobem jako svrchu v souvislosti s vyhodnocovacím testem 1 v prvním příkladu byly smíseny soly dvou dalších složek, oxidu hlinitého a oxidu křemičitého se solem fotokatalyzátoru s kovem, uloženým na fotokatalyzátoru a směs byla promíchána. Pak byla směs solů nanášena postřikem na dlaždice, které pak byly vypáleny. Tímto způsobem byly připraveny dlaždice podle čtvrtého příkladu se čtyřsložkovým systémem, tvořeným fotokatalyzátorem, kovem, jako stříbrem nebo mědí, oxidem hlinitým a oxidem křemičitým. V tomto případě, aby bylo možno sledovat vliv přidaného kovu a oxidu křemičitého, byla také připravena referenční dlaždice, obsahující dvousložkový systém, tvořený fotokatalyzátorem a kovem, jako stříbrem nebo mědí. Dlaždice podle pátého příkladu byly připraveny tak, že byl nejprve připraven sol fotokatalyzátoru, obsahující pouze oxid titaničitý jako fotokatalyzátor, jak bylo popsáno v prvním příkladu. Stejným způsobem jako svrchu při vyhodnocovacím testu 1 v prvním příkladu, byly smíseny se solem fotokatalyzátoru soly dvou dalších složek, oxidu hlinitého a oxidu křemičitého a výsledná směs byla promíchána. Směs solů byla nanesena na dlaždici postřikem s následným vypálením dlaždice. Tímto způsobem byly připraveny dlaždice podle pátého příkladu s třísložkovým systémem, tvořeným fotokatalyzátorem, oxidem hlinitým a oxidem křemičitým. Dlaždice podle vynálezu a referenční dlaždice podle čtvrtého a pátého příkladu, dlaždice podle vynálezu podle prvního příkladu a srovnávací dlaždice byly vyhodnoceny na snižování množství oxidů dusíku NOx. Dlaždice podle prvního příkladu a srovnávací dlaždice byly popsány svrchu v souvislosti s vyhodnocovacím testem 1 v prvním příkladu. V případě dlaždice z prvního příkladu byl poměr $a/(a + b) = 1/11$. Podle čtvrtého příkladu byl poměr $SiO_2/-(TiO_2 + Al_2O_3 + SiO_2) = 1/11$. Pro dlaždici z pátého příkladu byl poměr $Al_2O_3/-(TiO_2 + Al_2O_3 + SiO_2) = 1/11$. V případě referenční dlaždice s obsahem dvousložkového systému byl hmotnostní poměr kovu k oxidu titaničitému 0,001 v případě dvou složkového systému s obsahem stříbra a 0,01 (Cu/TiO_2) pro referenční dlaždici s obsahem mědi.

Pro tyto dlaždice byly měřeny hodnoty CNO/out a CNO_2/out zařízením, znázorněným na obr. 4 stejným způsobem jako svrchu při použití vyhodnocovacího testu 1 v prvním příkladu. Byly stanoveny hodnoty (CNO/in–CNO/out), CNO_2/out, a snížení obsahu NOx 30 minut po zahájení působení světla na bázi naměřených hodnot CNO/out a CNO_2/out a známé koncentrace CNO/in. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 1.

Tabulka 1

Klasifikace	Složení	Uložení kovu	CNO/in - CNO/out	CNO_2/out	Snížení NOx (%)
Srovnávací dlaždice	TiO_2		0	0,19	30,5
Dlaždice z př. 1	TiO_2+Al_2O_3		0,55	0,05	52,6
Referenční dlaždice (dvousložková)	TiO_2+Ag	Jednoduché mísení	0,46	0,17	30,5
Referenční dlaždice (dvousložková)	TiO_2+Ag	Uložení před fotoredukcí	0,75	0,27	50,5
Referenční dlaždice (dvousložková)	TiO_2+Cu	Jednoduché mísení	0,48	0,17	32,6
Referenční dlaždice (dvousložková)	TiO_2+Cu	Uložení před fotoredukcí	0,6	0,22	40
Referenční dlaždice (dvousložková)	TiO_2+Cu	Současné srážení	0,5	0,17	33
Dlaždice z př. 5 (třísložková)	TiO_2+Al_2O_3 +SiO_2		0,53	0,05	50,5
Dlaždice z př. 4 (čtyřsložková)	TiO_2+Al_2O_3 +SiO_2+Ag	Uložení před fotoredukcí	0,62	0,11	53,7
Dlaždice z př. 4 (čtyřsložková)	TiO_2+Al_2O_3 +SiO_2+Cu	Uložení před fotoredukcí	0,59	0,13	48,4

Hodnota (CNO/in–CNO/out) znamená množství NO, oxidovaného na NO_2 nebo NO_3^-, tedy množství sníženého NO a představuje hodnotu, která je průkazná pro účinnost oxidace NO. CNO_2/out představuje množství NO_2, uvolněné mimo systém. Čím menší je toto množství tím vyšší je schopnost zabránit úniku tohoto plynu mimo systém, to znamená, že tím vyšší je schopnost adsorbovat NO_2. Jak je zřejmé z tabulky 1, dlaždice podle čtvrtého příkladu měla oxidační účinnost pro NO rovno nebo vyšší než dlaždice z prvního příkladu a při jejím použití bylo možno dosáhnout vysokého snížení obsahu NOx. Zvláště dlaždice ze čtvrtého příkladu z obsahem stříbra měla vysokou hodnotu (CNO/in–CNO/out), to znamená vysokou oxidační účinnost pro NO a nízkou hodnotu CNO_2/out, to znamená vysokou adsorbční účinnost pro NO_2. To znamená, že dlaždice podle čtvrtého příkladu měla kombinaci dobrého kombinačního účinku a dobré adsorpční účinnosti.

Výsledky testu s referenční dlaždicí prokazují, že uložení před fotoredukcí umožní oxidaci NO a snížení obsahu NOx v podstatě ve stejné míře jako v případě dlaždice z prvního příkladu i při použití dvousložkového systému oxidu titaničitého a kovu. Jak je zřejmé z uvedených výsledků, v případě dlaždice podle pátého příkladu, podporuje přítomnost oxidu křemičitého oxidaci NO a snížení NOx v podstatě stejným způsobem, jako je tomu v případě dlaždice z prvního příkladu, takže při zařazení oxidu křemičitého nevznikají žádné problémy, spojené se snížením obsahu NOx.

V případě čtvrtého a pátého příkladu je možno použít oxid titaničitý jako fotokatalyzátor také v krystalické formě brookitu nebo rutilu. Mimo to je jako fotokatalyzátor možno použít také oxidy ze skupiny ZnO, V_2O_5, WO_3, SNO_2, $SrTiO_3$, Bi_2O_3 a Fe_2O_3. V případě, že plyn, jehož množství má být sníženo, je kyselý plyn, jako NOx, je možné použít oxid zinečnatý a oxid cíničitý jako oxidy amfoterního kovu, oxid hořečnatý, vápenatý, rubidný, sodný a draselný jako oxidy alkalických kovů místo oxidu hlinitého. V případě, že plyn, jehož množství má být sníženo, je alkalický plyn, je možno použít oxid fosforečný jako oxid kyselého kovu kromě amfoterního oxidu kovu. Dále je možno užít svrchu uvedené kovy místo stříbra a mědi a svrchu uvedené oxidy místo oxidu křemičitého.

Dále bude popsán šestý a sedmý příklad. Stejně jako v případě čtvrtého příkladu se šestý příklad týká čtyřsložkového systému, který je tvořen kombinací fotokatalyzátoru, typicky oxidem titaničitým, amfoterním, kyselým oxidem kovu, typicky oxidem hlinitým, kovem, popsaným v souvislosti se čtvrtým příkladem, jako mědí, stříbrem, paladiem, železem, niklem, chromem, kobaltem, platinou, zlatem, rhodiem nebo rutheniem a další sloučeninou, kterou je obvykle oxid, popsaný svrchu v souvislosti se čtvrtým příkladem, jako oxid křemičitý. V příkladu 7 se popisuje třísložkový systém, obsahující kombinaci fotokatalyzátoru, oxidu amfoterního, alkalického, nebo kyselého kovu, typicky oxidu hlinitého a další složku obvykle oxid, popsaný svrchu v souvislosti se čtvrtým příkladem, např. oxid křemičitý. Směsi, použité v šestém a sedmém příkladu mohou zlepšit účinnost rozkladu znečištěnin životního prostředí, např. NOx.

Stejně jako v případě čtvrtého příkladu se v šestém příkladu nejprve připraví sol fotokatalyzátoru, který obsahuje fotokatalyzátor, obvykle oxid titaničitý a stříbro nebo měď na tomto fotokatalyzátoru, dispergovaném jednoduchým mísením nebo uložením před fotoredukcí. Stejně jako ve čtvrtém příkladu byla dlaždice podle šestého příkladu připravena způsobem, který je uveden svrchu, v souvislosti s vyhodnocovacím testem 1 v prvním příkladu. Stejně jako v pátém příkladu byla dlaždice podle sedmého příkladu připravena smísením solu fotokatalyzátoru se solem dalších složek, oxidu hlinitého a oxidu křemičitého, promícháním směsi a jejím uložením na dlaždici s následným vypálením povlečené dlaždice. Odděleně, aby bylo možno zjistit vliv přídatného kovu a oxidu křemičitého, byly připraveny referenční dlaždice s obsahem dvousložkových systémů fotokatalyzátoru a kovu ze skupiny stříbro nebo měď nebo fotokatalyzátoru a oxidu křemičitého nebo obsahující třísložkový systém fotokatalyzátoru, kovu ze skupiny stříbro nebo měď a oxidu křemičitého. V tomto případě je při nanášení fotokatalyzátoru ve formě solu na dlaždici jako substrát je možno místo postřiku použít ponoření dlaždice do roztoku nebo jiného způsobu povlékání. Fixace solu fotokatalyzátoru na povrch substrátu byla uskutečněna vypálením stejně

jako při vyhodnocovacím testu 1 v prvním příkladu nebo smísením silikonové pryskyřice se solem fotokatalyzátoru s následným vytvrzením silikonové pryskyřice při poměrně nízké teplotě. Pak byla vyhodnocena účinnost dlaždic podle šestého a sedmého příkladu, účinnost referenční dlaždice a srovnávací dlaždice. Jako srovnávací dlaždice byla použita dlaždice, připravená podle vyhodnocovacího testu 1 z prvního příkladu.

Poměr $SiO_2/(TiO_2 + Al_2O_3 + SiO_2)$ pro dlaždici z šestého příkladu byl 1:10. Poměr $Al_2O_3/-(TiO_2 + Al_2O_3 + SiO_2)$ pro dlaždici ze sedmého příkladu byl rovněž 1:10. Poměr $SiO_2/-(TiO_2 + SiO_2)$ pro referenční dlaždici ve dvousložkovém systému fotokatalyzátoru a oxidu křemičitého byl 1:5. Pokud jde o referenční dlaždici ve dvousložkovém systému fotokatalyzátoru a kovu, byl poměr kovu k oxidu titaničitému 0,001 v případě dvousložkového systému s obsahem stříbra a 0,01 v případě dvousložkového systému s obsahem mědi. V případě referenční dlaždice z třísložkového systému fotokatalyzátoru, kovu a oxidu křemičitého, byl poměr kovu k oxidu titaničitému stejný jako v předchozí dlaždici, to znamená 0,001 při použití stříbra a 0,01 při použití mědi a poměr $SiO_2/(TiO_2 + SiO_2)$ byl 1:5.

Aby bylo možno sledovat vliv přidaného kovu, budou dále popsány referenční dlaždice s dvousložkovým systémem fotokatalyzátoru a kovu ze skupiny stříbro nebo měď. V případě referenčních dlaždic s dvousložkovým systémem, které byly vypáleny, byly použity různé soli kovů (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) do solu oxidu titaničitého STS–11 (Ishihara Sangyo kaisha Ltd.). Sůl kovu byla použita v množství 0,001 až 10 %, vztaženo na množství oxidu titanu v pevné formě v solu oxidu titaničitého. Pak bylo stříbro nebo měď uloženo na fotokatalyzátor jednoduchým mísením, uložením před fotoredukcí nebo současným srážením. Při ukládání před fotoredukcí byl postup prováděn tak, že se solem oxidu titaničitého byl smísen vodný roztok soli kovu ze skupiny stříbro nebo měď a směs byla vystavena působení ultrafialového světla s intenzitou 1 mW/cm^2 po dobu dvou hodin. Tímto způsobem byl připraven sol fotokatalyzátoru s uloženým kovem. V případě současného srážení byl jako výchozí materiál použit roztok $TiOSO_4$ a k tomuto roztoku byl přidán vodný roztok soli kovu s následnou hydrolýzou za vzniku solu fotokatalyzátoru s uloženým kovem. Takto získaný sol fotokatalyzátoru byl nanášen ve formě postřiku na dlaždici, výsledný povlak měl po vypálení tloušťku přibližně 0,8 mikrometru. Povlečené dlaždice byly vypalovány při teplotě 600 až 900 °C nebo 800 °C v případě referenčních dlaždic s dvousložkovým systémem.

V případě, nanášení ve formě laku byly různé soli kovů zapracovány do solu oxidu titaničitého TA–15 a (Nissan Chemical Industries Ltd.). Sůl kovu byla použita v množství 0,001 až 1 %, vztaženo na oxid titaničitý v pevné formě v solu oxidu titaničitého. Pak byl sol fotokatalyzátoru s uloženým stříbrem nebo mědí smísením před fotoredukcí dále mísen se silikonovou pryskyřicí jako pojivem při poměru oxidu titaničitého k silikonové pryskyřici 7:3. Směs pak byla nanesena na povrch dlaždice a povlečené dlaždice byly zahřívány na 150 °C za vzniku referenčních dlaždic s dvousložkovým systémem.

Referenční dlaždice s dvousložkovým systémem, jak vypalované, tak lakované pryskyřicí s poměrně malým zahříváním, byly vyhodnoceny na schopnost rozkládat chemické látky. Tuto účinnost je možno přímo vyhodnotit na základě antimikrobiálního účinku a rozkladu oleje. V tomto příkladě byla antimikrobiální účinnost vyhodnocena schopností usmrtit nebo potlačit růst kmene Escherichia coli w3110, tak/jak bylo popsáno ve třetím příkladu. V tomto případě byla antimikrobiální účinnost dlaždice s vrstvou fotokatalyzátoru pouze na bázi oxidu titaničitého považována za hodnotu 1. Rozklad oleje byl stanoven následujícím způsobem. Na vzorek dlaždice byl nanesen jako povlak salátový olej v množství 1 $mg/100\ cm^2$ a povlečený vzorek byl ozářen ultrafialovým světlem s intenzitou 1 mW/cm^2 po dobu 7 dnů. Lesk vzorku byl měřen před nanesením oleje, okamžitě po nanesení oleje a na konci doby ozáření. Rozklad oleje byl stanoven podle následujícího vzorce.

Rozklad oleje v % = [{(lesk na konci ozáření)–(lesk ihned po nanesení oleje)}/{(lesk před nanesením oleje)–(lesk ihned po nanesení oleje)}] x 100.

Rozklad chemických látek fotokatalyzátorem probíhá převážně přes oxidaci aktivním kyslíkem, uvolněným z fotokatalyzátoru, aktivovaného světlem. Oxidační účinnost fotokatalyzátoru je tedy možno použít jako index účinnosti fotokatalyzátoru pro rozklad chemických látek. Účinnost oxidace oxidu dusnatého byla také vyhodnocována pokud jde o přeměnu oxidu dusnatého na oxid dusičitý jako modelová reakce. Aby bylo možno stanovit oxidační účinnost pro NO, byla měřena hodnota CNO/out při použití zařízení, znázorněného na obr. 4 stejným způsobem, jaký byl popsán v souvislosti s vyhodnocovacím testem 1 z prvního příkladu. Hodnota (CNO/in CNO/out) byla stanovena v průběhu času po ozáření světlem z naměřené hodnoty CNO/out a ze známé koncentrace plynu CNO/in a celkový počet NO v molech, oxidovaných v průběhu času mezi ozářením světlem a jednou hodinou po ozáření světlem, byl vypočítán z hodnoty (CNO/in–CNO/out) a byl označen jako oxidační účinnost pro oxid dusnatý. V uvedeném případě byla rychlost průtoku plynu s obsahem oxidu dusnatého 2 l/min a zkušební vzorek měl rozměry 5 x 50 cm^2.

V případě referenčních dlaždic s dvousložkovým systémem, vypalovaného typu nebo lakovaného typu, je antimikrobiální účinnost, schopnost rozkládat olej a oxidační účinnost pro oxid dusnatý shrnuta v následující tabulce 2. Jak je zřejmé ze svrchu uvedeného popisu, byla antimikrobiální účinnost, rozklad oleje a oxidační účinnost pro oxid dusnatý v tabulce 2 měřena po osvětlení dlaždic.

Tabulka 2 - část 1

Vyhodnocení účinnosti rozkladu chemických látek pro vypalované referenční dlaždice

Přidaný kov	M/TiO_2, %	Nanesení kovu	Antimikrobiální účinnost	Rozklad oleje, %	Oxidační účinnost NO, µmol/h
-	0,000	-	1,0	30	1,9
Cu	0,001	Nanesení před fotoredukcí	1,2	40	1,6
	0,010	Nanesení před fotoredukcí	1,5	50	2,0
	0,100	Nanesení před fotoredukcí	1,5	50	2,0
	1,000	Nanesení před fotoredukcí	2,0	60	2,4
	1,000	Jednoduché mísení	1,5	50	1,9
	10,00	Nanesení před fotoredukcí	1,2	30	1,2
	1,000	Koprecipitace	1,6	50	2,0
Ag	0,100	Nanesení před fotoredukcí	2,5	50	3,3
	0,100	Jednoduché mísení	1,5	35	1,9
Pd	0,100	Nanesení před fotoredukcí	2,0	60	2,4
Fe	0,100	Nanesení před fotoredukcí	1,5	65	2,4

Tabulka 2 - část 2

Vyhodnocení účinnosti rozkladu chemických látek pro lakované referenční dlaždice

Přidaný kov	M/TiO_2, %	Nanesení kovu	Antimikrobiální účinnost	Rozklad oleje, %	Oxidační účinnost NO, µmol/h
-	0,000	-	1,0	50	0,6
Cu	0,001	Nanesení před fotoredukcí	1,2	50	0,5
	0,010	Nanesení před fotoredukcí	1,5	70	0,6
	0,100	Nanesení před fotoredukcí	2,0	90	0,6
	1,000	Nanesení před fotoredukcí	2,0	90	0,7
	1,000	Jednoduché mísení	1,8	55	0,6
	1,000	Koprecipitace	1,9	60	0,6
Ag	0,100	Nanesení před fotoredukcí	3,0	80	1,0
Ag	0,100	Jednoduché mísení	2,5	55	0,6

Z tabulky 2 je zřejmé, že v případě referenčních dlaždic s obsahem mědi ve vypalované formě s obsahem 1 % mědi na oxidu titaničitém při ukládání před fotoredukcí je možno dosáhnout nejlepší antimikrobiální účinnosti, rozkladu oleje i oxidace oxidu dusnatého. Také v případě systému s použitím stříbra je možno dosáhnout při uložení před fotoredukcí lepších výsledků, pokud jde o antimikrobiální účinnost, rozklad oleje a oxidaci NO. V případě přidání jakéhokoliv kovu v tabulce je antimikrobiální účinnost, rozklad oleje a oxidace NO vždy vyšší než pro systém, který neobsahuje kov, což znamená, že kovy, jako měď, stříbro, paladium a železo, uložené na oxidu titaničitém přispívají ke zlepšení účinnosti oxidu titaničitého. V případě systému s obsahem mědi ve vypalovaných dlaždicích měly nejvyšší antimikrobiální účinnost dlaždice, obsahující 0,1 až 1 % mědi, uložené na oxid titaničitý před fotoredukcí. Mimo to bylo prokázáno, že systém s obsahem stříbra má vyšší antimikrobiální účinnost než systém s obsahem mědi.

Z výsledků je zřejmé, že v případě vypalovaných i lakovaných referenčních dlaždic mohou uložené kovy, jako měď, stříbro, paladium a železo zlepšit účinnost rozkladu. To znamená, že uvedené kovy zlepšují účinnost oxidu titaničitého. Pokud jde o ukládání, je uložení před fotoredukcí vhodnějším postupem než jednoduché mísení. Mimo to může množství uloženého kovu měnit účinnost oxidu titaničitého.

Antimikrobiální účinnost vypalovaných referenčních dlaždic s dvousložkovým systémem ve tmě, byla rovněž sledována. V případě referenční dlaždice s obsahem 0,1 % mědi, uložené na oxidu titaničitém jednoduchým mísením, byla antimikrobiální účinnost přibližně 0,3. Také v případě referenční dlaždice s obsahem 1 % mědi, uložené na oxidu titaničitém jednoduchým mísením, byla antimikrobiální účinnost přibližně 0,3. Rovněž pro referenční dlaždici, obsahující 0,1 % stříbra, uloženého na oxidu titaničitém jednoduchým mísením byla antimikrobiální účinnost přibližně 0,3. Ve tmě za podmínek, při nichž nedochází k aktivaci fotokatalyzátoru, je antimikrobiální účinnost referenčních dlaždic zajišťována pouze uloženým kovem. Antimikrobiální účinnost dlaždice bez uloženého kovu, to znamená dlaždice, která obsahuje pouze fotokatalyzátor, je za nepřístupu světla nulová, při osvětlení však antimikrobiální účinnost těchto referenčních dlaždic převyšuje antimikrobiální účinnost kovu jako takového i antimikrobiální účinnost dlaždice, obsahující pouze fotokatalyzátor a uvedené jako první vzorek v tabulce 2. Podle tabulky 2 je například antimikrobiální účinnost referenční dlaždice, obsahující 0,1 % mědi, uložené na oxidu titaničitém jednoduchým mísením 1,5. Tato hodnota převyšuje součet antimikrobiální účinnosti mědi, která je 0,3 a antimikrobiální účinnost dlaždice, která obsahuje pouze fotokatalyzátor a má hodnotu 1. Je tedy možno uzavřít, že uložením mědi na oxid titaničitý, je možno zajistit vyšší účinek než při jednoduchém smísení mědi s tímto oxidem.

Na bázi svrchu uvedeného účinku referenčních dlaždic budou popsány dlaždice podle vynálezu podle šestého a sedmého příkladu. V šestém a sedmém příkladu byla vyhodnocována také hydrofilnost, která je další hodnocenou vlastností dlaždic. Nejprve před popisem zkoušek na hydrofilnost a dalších zkoušek bude popsán vztah mezi hydrofilností dlaždice a nečistotami na jejím povrchu.

V poslední době bylo prokázáno, že v případě, že je možno učinit určitý povrch hydrofilním, je možno zabránit jeho znečištění, např. podle publikace Kobunshi, Polymer, svazek 44, květen 1995, strana 307. Hydrofilnost je možno vyjádřit ve formě úhlu styku povrchu s vodou. Čím menší je úhel styku, tím lepší je smáčivost určitého povrchu vodou. V tomto případě voda, která se dostává do styku s hydrofilním povrchem, nezůstává lnout na tomto povrchu. V tomto případě dochází k tomu, že ani nečistoty, např. městský prach, který je obsažen v dešťové vodě spolu s vodou, je smýván z hydrofilního povrchu spolu s vodou, takže důsledkem tohoto účinku je zábrana znečištění hydrofilního povrchu.

Z tohoto důvodu bylo navrhováno nanášet jako povlak hydrofilní roubovaný polymer na zevní stěny staveb a podobných konstrukcí, tak, aby bylo možno tímto povlakem roubovaného polymeru zabránit znečištění takto upravených stěn. Avšak vzhledem k tomu, že hydrofilnost povlaku roubovaného polymeru, vyjádřená jako úhel styku tohoto povlaku s vodou, je v rozmezí

30 až 40°, má voda poměrně značnou tendenci lnout k povrchu a zůstávat na tomto povrchu. Z uvedených důvodů není možno tímto způsobem účinně zabránit znečištění povrchu. Anorganický prach, např. minerální hlinka, má úhel styku s vodou přibližně v rozmezí 20 až 50° a má proto afinitu k roubovanému polymeru se svrchu uvedeným rozmezím úhlu styku, takže je pravděpodobné, že se bude ukládat na povrch roubovaného polymeru. Tato skutečnost znesnadňuje zajištění odstranění nečistot nebo jejich prevence z povrchu, ošetřeného povlakem roubovaného polymeru, zejména v případě, že touto nečistotou je anorganický prach.

V případě, že úhel styku je menší než úhel styku anorganického prachu, např. městského prachu s vysokým obsahem lipofilní složky, různých minerálních hlinek apod., je možno zabránit znečištění povrchu prachem s větší účinností. V případě, že se úhel styku blíží 0°, dojde ke zvýšení hydrofilnosti a voda ve formě filmu má tendenci stékat po povrchu substrátu, takže nejen městský prach, nýbrž také anorganický prach snadno stéká spolu s vodou po povrchu substrátu. V tomto případě je úhel styku s výhodou nejvýš 20° a zvláště se blíží 0, čímž je možno dosáhnout zvláště dobrých výsledků.

Na bázi tohoto problému byly sledovány dlaždice podle vynálezu podle šestého a sedmého příkladu při použití fotokatalyzátoru. Vzhledem k tomu, že v průběhu katalytické reakce fotokatalyzátoru, vznikají hydroxylové radikály, je úhel styku dlaždic s vodou ukazatelem hydrofilnosti. Dále budou uvedeny výsledky měření tohoto úhlu.

Zkušební vzorky vypalovaných dlaždic vhodného rozměru podle šestého a sedmého příkladu, referenční dlaždice s obsahem dvousložkového a třísložkového systému a srovnávací dlaždice svrchu uvedeného typu byly připraveny předem. Úhel styku vodních kapek s povrchem vzorku byl měřen po aplikaci ultrafialového světla s vlnovou délkou 320 až 380 nm, množství světla, dopadajícího na vzorek bylo přibližně 1 mW/cm^2, osvětlení trvalo přibližně 24 hodin. Pak byl vzorek uložen do tmy na dostatečně dlouhou dobu, aby došlo k úplnému zastavení účinnosti fotokatalyzátoru. Výsledky těchto zkoušek jsou shrnuty v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Vypalované dlaždice

Klasifikace	Složení	Hydrofilnost (úhel styku)		Oxidační účinnost			Tvrdost filmu (Mohs)
		Světlo	tma	Antimikrobiální účinnost	Rozklad oleje, %	Oxidace NO µmol/h	
Srovnávací dlaždice	TiO_2	10	27	1,0	30	1,9	4
Dlaždice z př. 7 (tři složky	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2$	3	20	1,0	30	1,9	6
Referenční dlaždice (dvě složky)	TiO_2+Ag	10	25	2,5	50	3,3	4
Referenční dlaždice (dvě složky)	TiO_2+Cu	10	27	1,5	50	2,4	4
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Ag$	3	20	2,5	50	3,3	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Cu$	6	20	1,5	50	2,4	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Pd$	3	20	2,8	55	6,0	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Fe$	3	20	1,5	50	3,0	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Ni$	3	20	2,5	50	3,1	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Cr$	3	20	1,5	50	2,4	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Co$	3	20	1,5	30	1,7	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Pt$	3	20	2,8	60	6,0	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Au$	3	20	1,5	50	2,4	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Rh$	3	20	1,5	50	2,4	6
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Ru$	3	20	1,5	50	2,4	6

Z výsledků, uvedených v tabulce 3, je zřejmé, že stejně jako v referenčních dlaždicích s dvousložkovým systémem, které byly sledovány na vliv uloženého kovu, je také v případě dlaždic se čtyřsložkovým systémem podle šestého příkladu možno pozorovat, že kovy, jako stříbro a měď, mohou zlepšit jak antimikrobiální účinnost, tak schopnost rozkládat olej a oxidační účinnost pro NO. Mimo to bylo možno pozorovat u dlaždic podle vynálezu mikrobiální účinnost, která převyšuje součet antimikrobiální účinnosti kovů, uvedených v tabulce jako takových, např. mědi a stříbra a antimikrobiální účinnosti srovnávací dlaždice, která obsahuje pouze fotokatalyzátor a také dlaždice se třísložkovým systémem. Tvrdost povrchové vrstvy dlaždice je stejná jako tvrdost jednoduché dlaždice bez jakékoliv povrchové vrstvy, což znamená, že dlaždice ze šestého příkladu je možno použít běžným způsobem.

Úhel styku v případě šestého a sedmého příkladu je nižší než úhel styku pro srovnávací dlaždice nezávisle na tom, zda jsou dlaždice uloženy ve tmě nebo zda jsou osvětleny, což znamená, jak již bylo svrchu uvedeno, že oxid křemičitý nebo oxid hlinitý jako takové nebo ve směsi, mohou spolu s oxidem titaničitým přispívat ke zlepšení hydrofilnosti povrchu dlaždice zadržováním hydroxylových skupin. Bylo dále prokázáno, že při ukládání kovů, uvedených v tabulce, jako mědi nebo stříbra, nedochází ke zvýšení úhlu styku, to znamená ke snížení hydrofilnosti. Z uvedených skutečností je zřejmé, že uložením kovů je možno připravit tenké funkční filmy s vysokou účinností a hydrofilností a materiály, opatřené takovými filmy a tak dosáhnout přidáním mědi, stříbra, paladia, železa, niklu, chromu, kobaltu, platiny, zlata, rhodia a ruthenia k oxidu titaničitému a popř. oxidu křemičitému a hlinitému zlepšení hydrofilnosti materiálu.

Dlaždice ze šestého a sedmého příkladu tedy mohou snižovat koncentraci škodlivých látek, např. oxidů dusíku, jak již bylo popsáno v prvním a druhém příkladu, protože povrchová vrstva obsahuje kromě oxidu titaničitého také oxid hlinitý. Dlaždice podle sedmého příkladu s třísložkovým systémem bez svrchu uvedeného kovu má oxidační účinnost pro NO stejnou jako srovnávací dlaždice. Dlaždicemi podle šestého a sedmého příkladu však dochází také ke snížení koncentrace oxidu dusičitého, a to vzhledem k tomu, že tato látka je chemicky převáděna na kyselinu dusičnou. Dlaždice podle šestého a sedmého příkladu tedy snižují koncentraci všech škodlivých látek včetně oxidu dusnatého a dusičitého.

Zlepšení účinnosti bylo sledováno na lakovaných dlaždicích podle šestého a sedmého příkladu. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4. Výsledky prokazují, že také v případě dlaždic lakovaného typu podle šestého a sedmého příkladu zvyšují kovy, uvedené v tabulce mikrobiální účinnost, schopnost rozkládat olej a oxidační účinnost pro NO. Stejně jako v případě vypalovaných dlaždic, může docházet ke zlepšení hydrofilnosti povrchu dlaždice adsorpcí hydroxylových skupin, odvozených z oxidu křemičitého, který je v dlaždicích obsahem spolu s oxidem titaničitým. Povrch lakovaných dlaždic měl tvrdost 4H při zkoušce tužkami, což znamená, že tyto dlaždice je možno využít obvyklým způsobem.

Tabulka 4

Lakované dlaždice					
Klasifikace	Složení	Oxidační účinnost			Tvrdost při zkoušce tužkou
		Antimikrobiální účinnost	Rozklad oleje, %	Oxidace NO µmol/h	4H
Referenční dlaždice (dvě složky)	TiO_2+SiO_2	1	50	0,6	4H
Dlaždice z př. 7 (tři složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2$	1	50	0,6	4H
Referenční dlaždice (tři složky)	$TiO_2+Ag+SiO_2$	2,5	90	1,0	4H
Referenční dlaždice (tři složky)	$TiO_2+Cu+SiO_2$	2	90	0,7	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Ag$	3	90	1,0	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Cu$	2	90	0,7	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Pd$	2,8	55	6,0	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Fe$	1,5	50	3,0	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Ni$	2,5	50	3,1	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Cr$	1,5	50	2,4	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Co$	1,5	30	1,7	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Pt$	2,8	60	6,0	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Au$	1,5	50	2,4	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Rh$	1,5	50	2,4	4H
Dlaždice z př. 6 (4 složky)	$TiO_2+Al_2O_3+SiO_2+Ru$	1,5	50	2,4	4H

Množství mědi, stříbra a dalších kovů bude popsáno na příkladu dlaždic ze šestého příkladu se čtyřsložkovým systémem, to znamená s obsahem fotokatalyzátoru, kovu, oxidu hlinitého a oxidu křemičitého. V dlaždicích podle šestého příkladu byl poměr $SiO_2/(TiO_2+Al_2O_3+SiO_2)$ udržován na stálé hodnotě 1:10, přičemž obsah kovu v poměru c/d byl měněn, kde c znamená hmotnost kovu a d znamená hmotnost oxidu titaničitého. Byly sledovány např. dlaždice s různými poměry kovu tak, aby byla zjištěna jejich antimikrobiální účinnost. Výsledky jsou znázorněny na obr. 11 pro vypalované dlaždice a na obr. 12 na lakované dlaždice. Antimikrobiální účinnost byla vyjadřována tak, že účinnost dlaždice ze sedmého příkladu se třísložkovým systémem, to znamená s obsahem fotokatalyzátoru, oxidu hlinitého a oxidu křemičitého byla považována za 1.

Jak je zřejmé z obr. 11 a 12, bylo možno dosáhnout pro vypalované dlaždice i pro lakované dlaždice antimikrobiální účinnosti nejméně 1 také v případě použití jakéhokoliv kovu ze skupiny stříbro, paladium, platina, měď a chrom v případě, že svrchu uvedený poměr kovu k oxidu titaničitému byl alespoň 0,00001. Antimikrobiální účinnost dosáhla maxima při uvedeném poměru 0,001 v případě stříbra, paladia a platiny a přibližně 0,01 v případě mědi a chromu. Po dosažení nejvyšší antimikrobiální účinnosti docházelo k postupnému poklesu. To prokazuje, že dobrých výsledků je možno dosáhnout v případě, že se příslušné kovy, jako stříbro, paladium, platina, měď a chrom zpracují při použití svrchu uvedeného poměru v rozmezí 0,00001 až 0,05. V případě, že se kovy použití při poměru nejméně 0,00001, vyloučí se možnost, že by kov nepřispíval ke zlepšení antimikrobiální účinnosti vzhledem ke své nízké koncentraci. Na druhé straně v případě, že se kovy použijí při poměru nejvýš 0,05, neexistuje možnost, že by množství kovu bylo příliš vysoké vzhledem k množství fotokatalyzátoru, to znamená oxidu titaničitého a že by mohlo dojít k nepříznivému ovlivnění katalytické reakce. Bylo dále prokázáno, že dlaždice podle vynálezu, obsahující v povrchové vrstvě stříbro, paladium nebo platinu jako čtvrtou složku mají velmi dobré antimikrobiální vlastnosti, vyšší než dlaždice, které jako čtvrtou složku v povrchové vrstvě obsahují měď nebo chrom.

Vlastnosti povrchové vrstvy, vytvořené na povrchu dlaždice s použitím solu fotokatalyzátoru svrchu popsaným způsobem, budou nyní popsány na dlaždici ze šestého příkladu se čtyřsložkovým systémem, obsahujícím fotokatalyzátor, kov, oxid hlinitý a oxid křemičitý a na dlaždici ze sedmého příkladu s třísložkovým systémem, obsahující fotokatalyzátor, oxid hlinitý a oxid křemičitý. V tomto případě byl v povrchové vrstvě udržován poměr $SiO_2/-(TiO_2+Al_2O_3+SiO_2)$ na stálé hodnotě 1/10 a byla měněna tloušťka povrchové vrstvy, aby bylo možno sledovat závislost vlastností povrchové vrstvy na její tloušťce. Byly zkoumány např. vztahy mezi tloušťkou povrchové vrstvy a úhlem styku, antimikrobiální účinností, schopnosti rozkládat olej a schopností oxidace NO. Výsledky jsou znázorněny na obr. 13 až 17.

Na obr. 13 až 16 jsou znázorněny výsledky, získané při použití vypalovaných dlaždic ze šestého příkladu se čtyřsložkovým systémem. Na obr. 13 je uveden graf, znázorňující vztah mezi tloušťkou povrchové vrstvy a úhlem styku při osvětlení, na obr. 14 je uveden graf pro vztah mezi tloušťkou povrchové vrstvy a antimikrobiální účinností, obr. 15 znázorňuje vztah mezi tloušťkou povrchové vrstvy a schopností této vrstvy rozkládat olej a na obr. 16 je znázorněn vztah mezi tloušťkou povrchové vrstvy a schopností oxidovat NO. V tomto případě byla antimikrobiální účinnost vyjádřena tak, že antimikrobiální účinnost dlaždice s povrchovou vrstvou s obsahem fotokatalyzátoru, oxidu hlinitého a oxidu křemičitého byla považována za 1. Na obr. 17 je znázorněn graf pro vztah mezi tloušťkou povrchové vrstvy a úhlem styku při osvětlení pro vypalované dlaždice podle sedmého příkladu s třísložkovým systémem. Dlaždice se čtyřsložkovým systémem byly opatřeny povrchovou vrstvou, která obsahovala stříbro, paladium, platinu, měď nebo chrom a měla tloušťku 0,005 až 3 mikrometry.

V dlaždicích s třísložkovým systémem a čtyřsložkovým systémem svrchu uvedeného typu obsahuje povrchová vrstva oxid křemičitý, který může přispívat ke zlepšení hydrofilnosti adsorbcí hydroxylových skupin je možno předpokládat zlepšení této funkce. V tomto případě, jak již bylo svrchu uvedeno, je možno zlepšení hydrofilnosti potvrdit na základě hodnoty úhlu styku, jehož výhodná hodnota je nejvýš 20°. Z výsledků, uvedených na obr. 13 a 17 je zřejmé, že

v případě vypalovaných dlaždic s třísložkovým systémem a čtyřsložkovým systémem je možno dosáhnout úhlu styku nejvýš 20° v případě, že tloušťka povrchové vrstvy je alespoň 0,01 mikrometru. V tomto případě je možno zabránit vzniku znečištěnin na dlaždici. Příčina tvorby malého úhlu styku v případě tloušťky povrchové vrstvy alespoň 0,01 mikrometru spočívá patrně v tom, že právě tato tloušťka vrstvy stačí ke snížení úhlu styku i v případě, že úhel styku substrátu pod touto vrstvou je velký.

Jak je zřejmé z obr. 13 a 17 v případě, že tloušťka povrchové vrstvy není menší než 0,5 mikrometrů, udržuje se úhel styku na nízké hodnotě. Na druhé straně dochází ke zvýšení hmotnosti styku povrchové vrstvy se zvyšující se tloušťkou této vrstvy. V případě, že je tato tloušťka příliš vysoká, může dojít ke snížení adheze mezi substrátem a povrchovou vrstvou a tím k oddělení této vrstvy. Z tohoto důvodu je tloušťka povrchové vrstvy s výhodou nejvýš 3 mikrometry, aby byla zachována soudržnost mezi substrátem a povrchovou vrstvou. Mimo to v případě, že je tloušťka povrchové vrstvy příliš velká, nemůže ultrafialové světlo vůbec proniknout do spodní části této vrstvy. Tím se bráni vzniku fotokatalytické účinnosti v celé tloušťce povrchové vrstvy. Také z tohoto důvodu je tedy tloušťka povrchové vrstvy nejvýš 3 mikrometry.

Jak je znázorněno na obr. 14 až 16, dochází v případě. že tloušťka povrchové vrstvy je v rozmezí 0,01 až 3 mikrometry, ke zlepšení antimikrobiální účinnosti, schopnosti rozkládat olej a schopnosti oxidovat NO.

Kromě tloušťky povrchové vrstvy byly sledovány ještě další vlastnosti povrchu dlaždice.

Po ozáření ultrafialovým světlem, vznikají ve fotokatalyzátoru excitační elektrony a hydroxylové radikály. Z tohoto důvodu mohou specifické fenomeny, vytvořené v povrchové vrstvě excitačními elektrony prokazovat produkci těchto elektronů a tím i tvorbu hydroxylových radikálů. Např. v dlaždicích podle šestého a sedmého příkladu obsahuje povrchová vrstva oxid křemičitý, který může adsorbovat a udržovat hydroxylové skupiny v materiálu. Je tedy možno předpokládat, že se na povrchu tohoto materiálu bude nacházet větší množství hydroxylových radikálů s vysokou hustotou, čímž současně dojde ke snížení úhlu styku s vodou a tím i ke zvýšení hydrofilnosti. Z tohoto důvodu v případě, že se na povrch nanese roztok dusičnanu stříbrného a pak se povrch ozáří ultrafialovým světlem, bude se náboj stříbrného iontu v roztoku dusičnanu stříbrného v povrchové vrstvě měnit působením excitačních elektronů za vzniku barevné reakce. Tím vzniká barevný rozdíl deltaE mezi barevným odstínem před ozářením ultrafialovým světlem a po tomto ozáření. Uvedený barevný rozdíl se zvyšuje se zvýšením počtu excitačních elektronů a může tedy sloužit jako indikátor hydrofilnosti. Barevný rozdíl deltaE byl sledován následujícím způsobem.

Pro měření barevného rozdílu byl použit 1 % roztok dusičnanu stříbrného, který je běžným činidlem pro barevné reakce. Stříbrné ionty, obsažené v tomto roztoku, se vysráží jako stříbro v důsledku reakce s excitačními elektrony e^-, produkovanými fotokatalyzátorem podle následující rovnice. Vysrážení stříbra vede ke změně barvy povrchu, potřeného roztokem dusičnanu stříbrného na hnědou nebo černou, takže vzniká zřetelný barevný rozdíl deltaE.

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \downarrow$$

Postup byl prováděn tak, že 1 % roztok dusičnanu stříbrného byl uložen na povrch lakovaných dlaždic podle šestého příkladu se čtyřsložkovým systémem a podle sedmého příkladu s třísložkovým systémem. Pak byly dlaždice ozářeny ultrafialovým světlem, načež byl na dlaždicích měřen barevný rozdíl deltaE. Ultrafialové světlo bylo použifóna 5 minut při intenzitě 1,2 mW/cm^2 a byl sledován vztah mezi změřeným barevným rozdílem deltaE a úhlem styku, antimikrobiální účinností, schopností rozkládat olej nebo schopností oxidovat NO. Výsledky jsou znázorněny na obr. 18 až 22. V průběhu měření byly zbytky vodného roztoku na povrchu dlaždice otírány savým materiálem (Kim) a byl stanoven rozdíl v barevném rozdílu stříbra na povrchu dlaždice před provedením zkoušky, to znamená před ozářením ultrafialovým světlem a po tomto ozáření.

Vznik barevného odstínu se měří zařízením ND300A (Nippon Denshoku Co., Ltd.) podle normy JIS z 8729 (1980) a JIS z 8730 (1980).

Na obr. 18 až 21 jsou znázorněny výsledky zkoušek pro lakované dlaždice ze šestého příkladu se čtyřsložkovým systémem. Na obr. 18 je znázorněn graf pro vztah mezi barevným rozdílem deltaE a úhlem styku při osvětlení, obr. 19 znázorňuje vztah mezi barevným rozdílem deltaE a antimikrobiální účinností, na obr. 20 je uveden graf pro vztah mezi tloušťkou povrchové vrstvy a schopností rozkládat olej a na obr. 21 je uveden graf pro vztah mezi barevným rozdílem deltaE a schopností oxidovat NO. Také v tomto případě byla antimikrobiální účinnost vyjádřena tak, že účinnost dlaždice s povrchovou vrstvou, obsahující fotokatalyzátor, oxid hlinitý a oxid křemičitý byla považována za 1. Obr. 22 znázorňuje graf pro vztah mezi barevným rozdílem deltaE a úhlem styku při osvětlení pro lakovanou dlaždici ze sedmého příkladu s třísložkovým systémem. Dlaždice se čtyřsložkovým systémem obsahovala v povrchové vrstvě stříbro a zkoušky byly prováděny na dlaždicích s barevným rozdílem deltaE v rozmezí 0 až 60. Dlaždice, jejíž barevný rozdíl deltaE = 0, byla jednoduchá dlaždice, která nebyla schopna produkovat excitační elektrony, to znamená dlaždice, jejíž povrchová vrstva obsahovala pouze běžný nátěr.

Jak je zřejmé z obr. 18 a 22, je výhodný barevný rozdíl deltaE s hodnotou alespoň 1 vzhledem k tomu, že v tomto případě je úhel styku nejvýš 20° a hydrofilnost je zvýšena, takže dochází k samočisticímu účinku. V případě, že barevný rozdíl deltaE je alespoň 10, úhel styku je stále nízký. Na druhé straně při zvyšujícím se množství fotokatalyzátoru, se zvyšuje také produkce excitačních elektronů a tím i barevný rozdíl deltaE. V tomto případě však množství fotokatalyzátoru, vztažené na celkový obsah dalších složek, to znamená oxidu hlinitého, oxidu křemičitého nebo směsi těchto látek s kovem, začíná být tak vysoké, že dochází ke snižování přilnavosti k substrátu a může docházet k oddělování povrchové vrstvy. V případě, že barevný rozdíl deltaE nepřevyšuje 50, není množství fotokatalyzátoru vzhledem k ostatním složkám příliš vysoké a je možno očekávat, že nedojde k oddělení povrchové vrstvy.

Jak je znázorněno na obr. 19 až 21, pohybuje se barevný rozdíl deltaE s výhodou v rozmezí 1 až 50 tak, aby bezpečně došlo ke zvýšení antimikrobiální účinnosti, schopnosti rozkládat olej a schopnosti oxidovat NO.

Dále bude popsáno zvýšení hydrofilnosti, jehož je možno dosáhnout přidáním dalších složek, zejména oxidů kovů, které přispívají ke zlepšení hydrofilnosti oxidu titaničitého. Jde zejména o oxidu křemičitý nebo o oxid hlinitý. Nejprve budou popsány vypalované dlaždice podle osmého příkladu.

(i) příprava fotokatalyzátoru a solu oxidu kovu Fotokatalytický materiál

Sol TiO_2 má střední průměr částic přibližně 0,02 mikrometru (STS–11, Ishihara Sangyo kaisha Ltd.) nebo přibližně 0,01 mikrometru (A–6L, Taki Chemical Co, Ltd.).

Sol SNO_2 má střední průměr části přibližně 0,002 mikrometru (Taki Chemical Co., Ltd.)

V osmém příkladu byl užit sol SNO_2 kromě solu oxidu titaničitého ve formě anatasu. Jde o neškodnou, chemicky stálou a levnou formu. Je však možno použít také jiné krystalické fotokatalyticky aktivní látky, jako TiO_2, $SrTiO_3$, ZnO, SiC, GaP, CdS, CdSe, MoS_3, V_2O_5, WO_3, SNO_2, Bi_2O_5 a Fe_2O_3.

Sol oxidu kovu a oxidu křemičitého měl střední průměr částic v rozmezí 0,007 až 0,009 mikrometru (Snowtex S, Nissan Chemical Industry Ltd.)

Sol oxidu hlinitého měl střední průměr částic 0,01 až 0,1 mikrometru (Alumina Sol 200 v amorfní formě, Nissan Chemical Industry Ltd.) nebo 0,01 až 0,02 mikrometru (Alumina Sol 520 ve formě boehmitu Nissan Chemical Industry Ltd.).

Sol směsi oxidu křemičitého a draselného (Snowtex K, molární poměr SiO_2/K_2O je 3,3 až 4,0, Nissan Chemical Industry Ltd.).

Sol směsi oxidu křemičitého a oxidu lithného (Lithium silicate 35, molární poměr SiO_2/LiO_2 je 3,5, Nissan Chemical Industry Ltd.).

Sol oxidu zirkoničitého má střední průměr části přibližně 0,07 mikrometru (NZS–30B, Nissan Chemical Industry Ltd.).

Všechny svrchu uvedené soly se běžně dodávají. Je také možno použít kapalinu, připravenou přidáním inhibitoru hydrolýzy, jako kyseliny chlorovodíkové nebo ethylaminu k alkoxidu kovu jako výchozí látce, zředěním směsi alkoholem, jako ethanolem nebo propanolem a hydrolýzou do úplného nebo částečného dovršení. Z alkoxidů titanu, které je možno použít, lze uvést tetraethoxytitan, tetraisopropoxytitan, tetra–n–propoxytitan, tetrabutoxytitan a tetramethoxytitan. Mimo to je možno použít jiné organokovové sloučeniny, jako cheláty a acetáty a anorganické sloučeniny kovů, jako chlorid titaničitý nebo síran titaničitý.

(ii) Příprava materiálů, zvyšujících hydrofilnost

Smísí se sol fotokatalytického materiálu se solem oxidu kovu, přičemž každý ze solů se předem zředí na obsah pevných látek 0,4 % hmotnostní a soly se smísí v poměrech, uvedených v následující tabulce 5 a směs se důkladně promíchá. Poměr pevných látek po smísení je stejný jako poměr použitých solů.

(iii) Příprava hydrofilních dlaždic

Jako substrát byla použita polévaná dlaždice AB06E11 (TOTO). Tato dlaždice byla postřikem povlékána předem určeným množstvím směsi solů až do tloušťky povrchové vrstvy 0,5 mikrometru. Pak byla dlaždice vypálena při maximální teplotě 700 až 900 °C po dobu 60 minut v peci typu RHK. Tímto způsobem byla získána dlaždice podle osmého příkladu. Kromě nanášení povlaku postřikem je možno také použít jiné způsoby nanášení, např. ponořením, pomocí válce, kartáče apod. V osmém příkladu byla jako substrát použita dlaždice, bylo by však možno použít také kovové materiály, keramiku, kameninu, sklo, plastické hmoty, dřevo, kámen, cement, beton nebo kombinace těchto substrátů. V osmém příkladu je sol dvousložkový nebo třísložkový a jde o kombinaci fotokatalyzátoru, oxidu amfoterního, bazického nebo kyselého kovu, typicky oxid hlinitý a další látky ve formě oxidu, např. oxidu křemičitého podle čtvrtého příkladu. V některých případech je však možno použít řadu oxidu kovů jako jednu složku, jak je uvedeno v tabulce 5.

(iv) Vyhodnocení

Hydrofilnost byla vyhodnocena podle úhlu styku s vodou. Srovnávací dlaždice a dlaždice podle vynálezu byly ozářeny ultrafialovým světlem z fluorescenční lampy FL20BLB (Sankyo Electric Co., Ltd.) s intenzitou 1,5 mW/cm^2 po dobu 24 hodin, načež byl měřen úhel styku s vodou. Pak byly dlaždice uloženy ve tmě na 72 hodin a měření bylo opakováno. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce. V tabulce jsou rovněž uvedeny hodnoty tvrdosti podle Mohse.

Tabulka 5

Č.	Vypálení	Poměr složek									Výsledky měření			
		TiO_2		SnO_2	SiO_2	Al_2O_3		SiO_2+K_2O	SiO_2+LiO_2	ZrO_2	Po osvětlení	Po uložení ve tmě		Tvrdost (Mohs)
		STS-11	A-6L		Snowtex S	Sol 200	Sol 520	Snowtex K	Křemičitan lithný 35	NZS-30B	Úhel styku	Úhel styku		
1											40	40		6
2		100									10	27		4
3		80			20		0				5	26		6
4	800 °C	80			10		10				3	20		6
5		80			0		20				3	18		4
6	až	50			50		0				9	24		6
7		50			30		20				8	17		6
8	900 °C	50			10		40				8	15		4
9		50			0		50				6	15		4
10		20			80		0				19	26		5
11		20			60		20				19	21		5
12		20			40		40				18	19		4
13		20			20		60				14	16		3
14		20			0		80				14	15		3
15	700 °C		100								12	29		4
16			50					50			10	21		6
17	až		40				10	50			7	18		6
18	800 °C		40			10		50			4	14		6
19		50							50		10	25		6
20		80								20	7	26		4
21	750 až			100							16	35		6
22	850 °C			90			10				11	29		6

Jak je zřejmé ze vzorků 2 až 14 v tabulce 5, při ozáření ultrafialovým světlem pro dosažení hydrofilnosti povrchové vrstvy v případě, že $TiO_2/(TiO_2 + SiO_2 + Al_2O_3) \geq 0,4$, je úhel styku dlaždice s vodou nejvýš 10°, což prokazuje, že bylo dosaženo dostatečné hydrofilnosti. Po uložení na tmavém místě v případě, že množství oxidu titaničitého je stejné, udrží se hydrofilnost na vyšší úrovni při přidání zvýšeného množství oxidu hlinitého. Mimo to v případě, že se přidá oxid křemičitý, je možno zvyšovat tvrdost dlaždice se zvyšujícím se množstvím této látky. Z těchto skutečností je zřejmé, že při přidání oxidu křemičitého a oxidu hlinitého k oxidu titaničitému jako fotokatalyzátoru, je možno připravit materiál, který má ve srovnání se samotným fotokatalyzátorem lepší hydrofilnost na světle, lépe si udržuje hydrofilnost ve tmě a mimo to má tvrdší povrchovou vrstvu. Při použití solů podle vynálezu se zvýšená hydrofilnost získá převážně přidáním oxidu hlinitého a zlepšená tvrdost povrchové vrstvy se dosahuje přidáním oxidu křemičitého. Ve vzorku 1 v tabulce 5 je uveden výsledek pro polévanou dlaždici, zatímco pro vzorek 2 jsou uvedeny výsledky pro dlaždici, která obsahuje pouze fotokatalyzátor, to znamená pro srovnávací dlaždici.

U vzorku 15 až 18 v tabulce 5 jsou uvedeny výsledky pro tytéž dlaždice s tím rozdílem, že část oxidu křemičitého byla nahrazena oxidem draselným. Také v tomto případě bylo dosaženo zlepšené hydrofilnosti a zvýšené tvrdosti povrchové vrstvy po vypalování při teplotě 700 až 800 °C po přidání oxidu křemičitého, oxidu draselného a oxidu hlinitého. U vzorku 19 jsou uvedeny výsledky pro dlaždici, v níž byla část oxidu křemičitého nahrazena LiO_2. Také v tomto případě byla zlepšena hydrofilnost i tvrdost povrchové vrstvy.

U vzorků 17 a 18 jsou uvedeny výsledky, získané při tvarování výchozí látky s použitím solu oxidu hlinitého. Sol oxidu hlinitého je amorfní látka s nízkou hustotou, která dále zlepšuje hydrofilnost. Je tedy možno předpokládat, že při zlepšování hydrofilnosti je účinnější použít strukturu s vyšším obsahem hydrofilních skupin než částicovou formu téže látky.

U vzorku 20 jsou uvedeny výsledky testu, při němž byl k oxidu titaničitému přidán oxid zirkoničitý. Z výsledků je zřejmé, že také oxid zirkoničitý účinně zlepšuje hydrofilnost.

U vzorků 21 a 22 jsou uvedeny výsledky testů, při nichž byl jako fotokatalyzátor použit oxid cíničitý. Je zřejmé, že použití samotného oxidu cíničitého může rovněž zajistit hydrofilní účinek a mimo to je možno přidáním oxidu hlinitého zlepšit hydrofilnost. Tvrdost povrchové vrstvy při tom nebyla snížena a bylo také potvrzeno, že oxid cíničitý má současně funkci pojiva.

Dále, jak je zřejmé z výsledků pro vzorky 3 až 14, čím vyšší množství oxidu hlinitého se přidá, tím nižší je úhel styku a tím vyšší je hydrofilnost. Hydrofilnost je tedy možno měnit řízením množství přidaného oxidu hlinitého. Z výsledků, které jsou uvedeny v tabulce 2 je zřejmé, že účinnost oxidu titaničitého je možno měnit řízením množství přidaných kovů, jako mědi, stříbra, paladia a železa, uložených na fotokatalyzátoru. Řízením množství přidaného oxidu hlinitého a současně množství uvedených kovů, je tedy možno vyvážit poměr mezi hydrofilností a účinností fotokatalyzátoru. V případě, že se požaduje vysoká účinnost fotokatalyzátoru, je možno této účinnosti dosáhnout při udržení původní hydrofilnosti celého materiálu nebo i jeho zvýšené hydrofilnosti.

Skutečnost, že materiál je hydrofilní, a současně je fotokatalyzátor dostatečně účinný má následující výhody. Dvoustupňové odstraňování nečistot na bázi hydrofilní povahy a na bázi účinnosti fotokatalyzátoru může zajistit podstatné zlepšení odstranění uložených nečistot při vyšší rychlosti odstraňování. V případě některých nečistot může dojít k tomu, že na materiálu zbydou skvrny nečistoty, které pevně lnou k materiálu. Tyto skvrny však jsou později odstraněny účinností fotokatalyzátoru, přičemž toto odstranění je možno dále zlepšit řízením množství kovu, uloženého na fotokatalyzátoru. Mimo to je možno odstraněním nečistot zabránit stínění fotokatalyzátoru před světlem. Tímto způsobem je odstraněním nečistot vzhledem k hydrofilní povaze materiálu a vzhledem k účinnosti fotokatalyzátoru možno udržet na vysoké úrovni.

Souhrnem je možno říci, že přidáním oxidu křemičitého, oxidu hlinitého nebo oxidu zirkoničitého k fotokatalyzátoru, může vést ke zlepšení úhlu styku při osvětlení a k udržení hydrofilnosti po uložení ve tmě. Tento účinek je založen na hydrofilní povaze uvedených materiálů. Teplo smáčení je možno uvést jako indikátor hydrofilnosti materiálů. Toto teplo je v případě oxidu titaničitého, který je výhodným fotokatalyzátorem v rozmezí 320 až 512 x 10^{-3} Jm^{-2} pro formu anatasu a 293 až 645 x 10^{-3} Jm^{-2} pro rutil. Z tohoto důvodu jsou výhodné látky, jejichž teplota smáčení není nižší než 500 x 10^{-3} Jm^{-2}. Mimo to je možno použít tři svrchu uvedené oxidy kovů, a to GeO_2, ThO_2 a ZnO. Tyto oxidy kovů mohou být použity v krystalické formě i v amorfní formě. Průměr částic těchto kovů má být nejvýš 0,1 mikrometru. Mimo to bylo zjištěno, že přidáním oxidu křemičitého je možno zlepšit tvrdost povrchové vrstvy. V případě, že se část přidaného oxidu křemičitého nahradí oxidem draselným nebo LiO_2, dojde ke zlepšení tvrdosti povrchové vrstvy i při nižší vypalovací teplotě. Tento účinek je možno očekávat zvláště v případě, že poměr TiO_2/(celkový obsah pevných látek v materiálu pro zvýšení hydrofilnosti) $\geq 0,5$ a poměr SiO_2/(celkový obsah pevných látek v materiálu pro zvýšení hydrofilnosti) $\leq 0,5$.

Dále bude popsáno vysoké zvýšení hydrofilnosti přidáním další složky, kterou je oxid kovu, zvyšující hydrofilnost oxidu titaničitého, např. jde o oxid křemičitý nebo hlinitý a zlepšení dalších funkčních vlastností včetně tvrdosti povrchové vrstvy ve dlaždicích, opatřených nátěrem podle devátého příkladu.

(i) Příprava fotokatalyzátoru a solů oxidů kovů

Fotokatalytický materiál obsahuje sol oxidu titaničitého TA–15 (Nissan Cemical Industry Ltd.).

V devátém příkladu byl kromě anatasu jako solu oxidu titaničitého použit také sol oxidu křemičitého, který je neškodný, chemicky stálý a levný. Je však možno použít také jiné fotokatalyticky účinné krystalické materiály, jako jsou TiO_2, $SrTiO_3$, ZnO, SiC, GaP, CdS, CdSe, MoS_3, V_2O_5, WO_3, SNO_2, Bi_2Os a $Fe2O_3$.

Je možno použít směsi oxidu kovu a solu oxidu křemičitého, který se běžně dodává pod názvem Galsca T2202 (Japan Synthetic Ruber Co., Ltd.).

Sol oxidu hlinitého má střední průměr částic v rozmezí 0,01 až 0,02 mikrometru, dodává se pod názvem Alumina Sol 520 ve formě boehmitu (Nissan Chemical Industry Ltd.).

Také oxid křemičitý se užívá v běžně dodávané formě. Je také možno užít materiál pro výrobu fólií, obsahující silikon ze skupiny organopolysiloxanů nebo prekurzor silikonu. Také v případě solů oxidu titaničitého a hlinitého se užívají běžně dodávané výrobky. Stejně jako v osmém příkladu je tyto soly možno získat také svrchu uvedenými postupy, např. přidáním inhibitorů hydrolýzy, jako kyseliny chlorovodíkové nebo ethylaminu k alkoxidu kovu jako výchozího materiálu.

(ii) Příprava materiálů pro zvýšení hydrofilnosti

Svrchu uvedené výchozí materiály se smísí v daném poměru. Směs se třikrát zředí ethanolem za vzniku kapaliny pro tvorbu povlaků. Složení této kapaliny bylo následující.

Tabulka 6

TiO_2	SiO_2	Al_2O_3
1	1/10	0 až 1/12
1	1/5	0 až 3
1	1/2	0 až 3
1	1	0 až 3
1	2	0 až 3
1	5	0 až 3

(iii) Příprava hydrofilních dlaždic

Stejně jako v osmém příkladu byla jako substrát připravena polévaná dlaždice, na tuto dlaždici pak byla nanesena tekutina pro tvorbu povlaku. Povlečený substrát byl zahříván 30 minut na teplotu 150 °C pro vytvrzení povlaku. Podle devátého příkladu je možno nanést povlak jakýmkoliv způsobem, např. postřikem, ponořením, pomocí válce, kartáče, pomocí odstředivky apod. Také podle devátého příkladu je možno použít jako substrát kromě dlaždic také kovy, keramické materiály, kameninu, sklo, plastické hmoty, dřevo, kámen, cement, beton nebo kombinace nebo lamináty těchto substrátů. Podle devátého příkladu byly použity svrchu popsané soly v poměrech, uvedených v tabulce 6, obsahující oxid titaničitý, oxid křemičitý a popř. oxid hlinitý. Povrchová vrstva tedy obsahovala dvousložkový nebo třísložkový systém kombinace fotokatalyzátoru, amfoterního, bazického nebo kyselého oxidu kovu, typicky oxid hlinitý a další sloučeninu, kterou je rovněž oxid, např. oxid křemičitý, tak jak bylo popsáno ve čtvrtém příkladu.

(iv) Vyhodnocení

Tvrdost povrchové vrstvy byla zkoumána zkouškou s použitím tužek podle normy JIS K 5400. Zkouška byla provedena na dlaždici podle devátého příkladu a na srovnávací dlaždici. Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 7. V případě hydrofilnosti materiálu byl opět měřen úhel styku s vodou v případě dlaždic podle vynálezu podle devátého příkladu a v případě srovnávacích dlaždic, stejně jako v osmém příkladu. Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce 8. V tomto případě bylo použito ozáření ultrafialovým světlem s intenzitou 1,2 mW/cm^2 po dobu 12 hodin.

Tabulka 7

Al_2O_3/TiO_2 / SiO_2/TiO_2	0	1/24	1/12	1/6	1/4	1/2	1	2	3
1/10	≤ B	≤ B	≤ B	-	-	-	-	-	-
1/5	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
1/2	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
1	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
2	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
5	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H

Tabulka 8

Al_2O_3/TiO_2 / SiO_2/TiO_2	0	1/24	1/12	1/4	1/2	1	2	3
1/5	60	70	45	30	0	10	45	75
1/2	60	60	45	40	0	20	45	70
1	60	60	20	0	0	0	20	55
2	70	60	50	50	50	55	60	70
5	80	75	75	75	80	80	80	80

Z tabulky 7 je zřejmé, že v případě, že poměr oxidu křemičitého k oxidu titaničitému je nejvýš 0,1, je množství pojiva, kterým je sol oxidu křemičitého nedostatečné, takže dochází ke snížené pevnosti povrchové vrstvy. Dále, jak je zřejmé z tabulky 8, v případě, že Al_2O_3/TiO_2 = 1/12 až 2, přičemž SiO_2/TiO_2 je 1/5 až 2, dochází ke zlepšení hydrofilnosti přidáním oxidu hlinitého. Jak bylo popsáno v osmém příkladu, tento jev vzniká hydrofilní povahou oxidu hlinitého. Teplota smáčení oxidu titaničitého, který je výhodným fotokatalyzátorem, je 320 až 512 x 10^{-3} Jm^{-2} pro formu anatasu a 293 až 645 x 10^{-3} Jm^{-2} pro rutil. Z tohoto důvodu jsou výhodné látky, jejichž teplota smáčení není nižší než 500 x 10^{-3} Jm^{-2}. Také v tomto příkladu může být použit ještě kromě oxidu zirkoničitého některý z dalších tří oxidů, GeO_2, ThO_2 a ZnO. Tyto oxidy kovů mohou mít krystalickou formu nebo amorfní formu.

Vynález byl popsán v souvislosti s některými výhodnými provedeními, uvedenými v příkladech, je však zřejmé, že by bylo možno uskutečnit ještě řadu variací a modifikací, rovněž spadajících do rozsahu vynálezu. Je tedy zřejmé, že vynález nemůže být na uvedená provedení omezen.

Například při zakotvení částic mědi nebo jejího oxidu do dlaždice k dosažení vyšší antimikrobiální účinnosti by mohlo být použito postupu, při němž by nejprve byla vytvořena povrchová vrstva fotokatalyzátoru nanesením povlaku solu Ti/Al na povrch dlaždice s následným vypálením, načež by bylo možno nanést na povrch dlaždice třetí sol a dlaždici znovu vypálit.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití složeného materiálu, obsahujícího alespoň substrát a povrchovou vrstvu, přičemž povrchová vrstva je hydrofilní a samočisticí při styku s vodou působením světla, tato povrchová vrstva obsahuje

složku (i), tvořenou fotokatalyzátorem, který působí jako katalyzátor po vystavení světlu,

složku (ii), kterou je alespoň jeden oxid kovu ze skupiny Al_2O_3, ZnO, SrO, BaO, MgO, CaO, Rb_2O, Na_2O, K_2O a P_2O_5 a

složku (iii), kterou je alespoň jeden oxid kovu ze skupiny SiO_2, ZrO_2, GeO_2 a ThO_2,

pro odstranění oxidů dusíku, amoniaku, oxidu uhelnatého a/nebo oxidů síry ze vzduchu.

2. Použití podle nároku 1, při němž platí, že a/ (a+b) je v rozmezí 0,0001 až 0,8, přičemž a znamená hmotnost oxidu kovu jako složky (ii) a b znamená hmotnost fotokatalyzátoru jako složky (i).

3. Použití podle nároku 1 nebo 2, při němž fotokatalyzátor jako složka (i) a oxid kovu jako složka (ii) mají formu částic s průměrem 0,005 až 0,5 mikrometru.

4. Použití podle nároků 1 až 3, při němž povrchová vrstva má geometrii, splňující některý z následujících požadavků

(1) tloušťka povrchové vrstvy se pohybuje v rozmezí 0,01 až 3,0 mikrometru a

(2) barevný rozdíl v povrchové vrstvě před ozářením a po ozáření povrchové vrstvy ultrafialovým světlem v přítomnosti 1% roztoku dusičnanu stříbrného na povrchu této vrstvy po dobu 5 minut při intenzitě záření na povrchové vrstvě 1,2 mW/cm^2 je ΔE = 1 až 50.

5. Použití podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, při němž materiál obsahuje pojivo, uložené mezi vrstvou substrátu a povrchovou vrstvou.

6. Použití podle nároku 5, při němž že pojivo je polymerovatelné nebo tavitelné při teplotě nižší než při jaké dochází k deformaci substrátu pro fixaci povrchové vrstvy k substrátu.

7. Použití podle nároku 6, při němž pojivem je keramická poleva nebo nátěr.

8. Použití podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, při němž substrátem je dlaždice.

9. Použití podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, při němž substrátem je keramika, dřevo, kamenina, materiál na bázi silikátu vápenatého, beton, cementová deska, vytlačovaná cementová deska, sádrová deska nebo vylehčená betonová deska.

10. Použití podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9, při němž kov s antimikrobiálním účinkem nebo sloučenina tohoto kovu jsou vázány na povrchu povrchové vrstvy.

16 výkresů

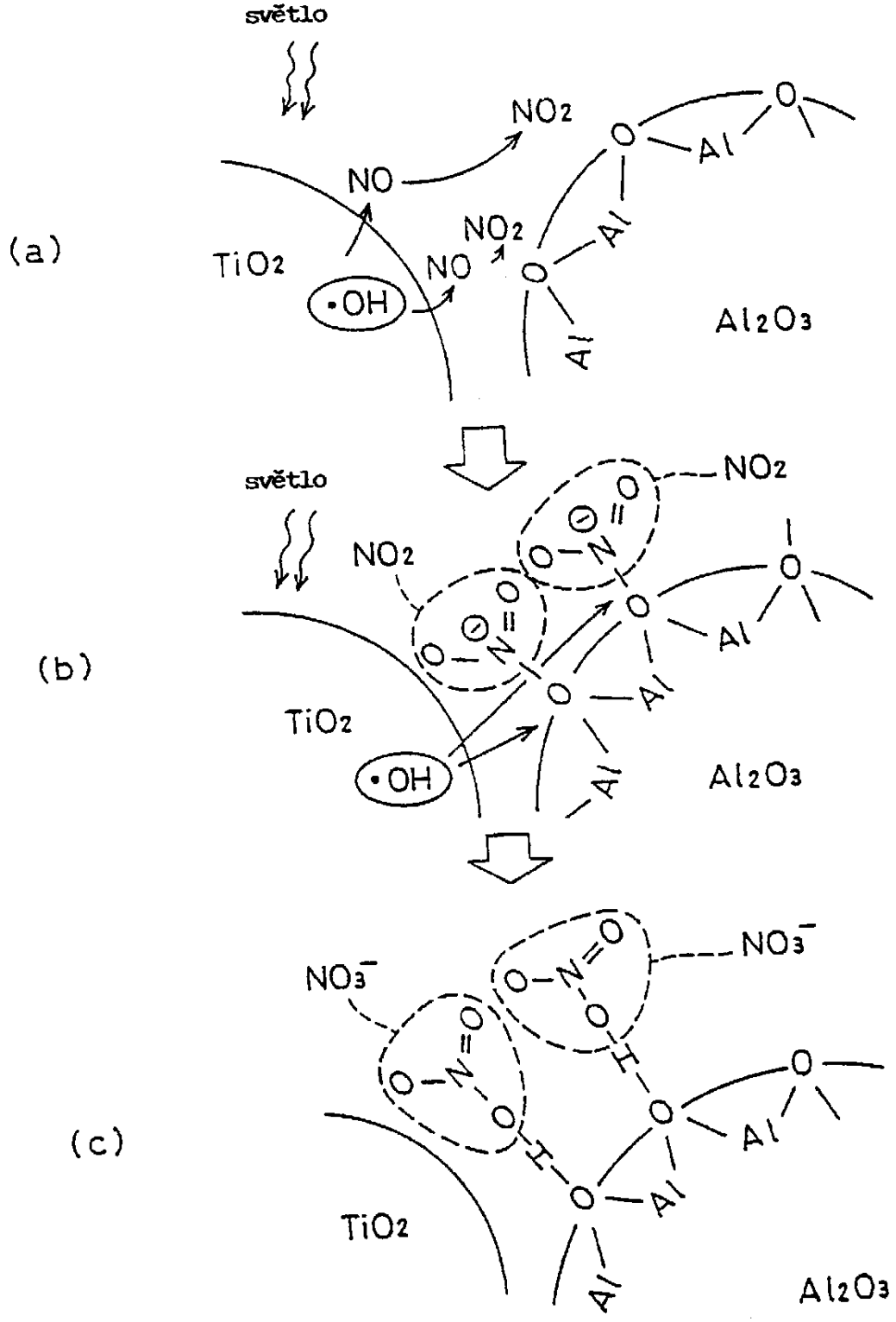

světlo
NO2
NO
NO2
NO
•OH
TiO2
Al2O3
(a)
světlo
NO2
NO2
•OH
TiO2
Al2O3
(b)
NO3−
NO3−
TiO2
Al2O3
(c)

FIG. 1

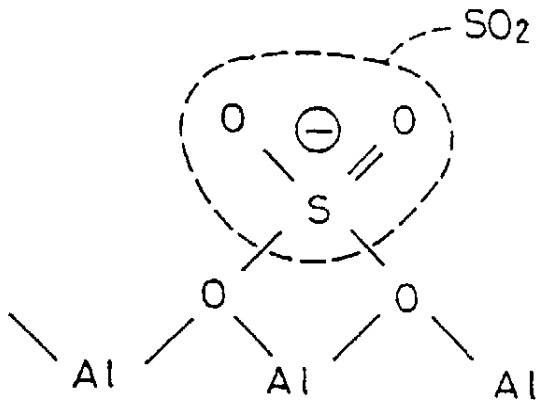


FIG. 2

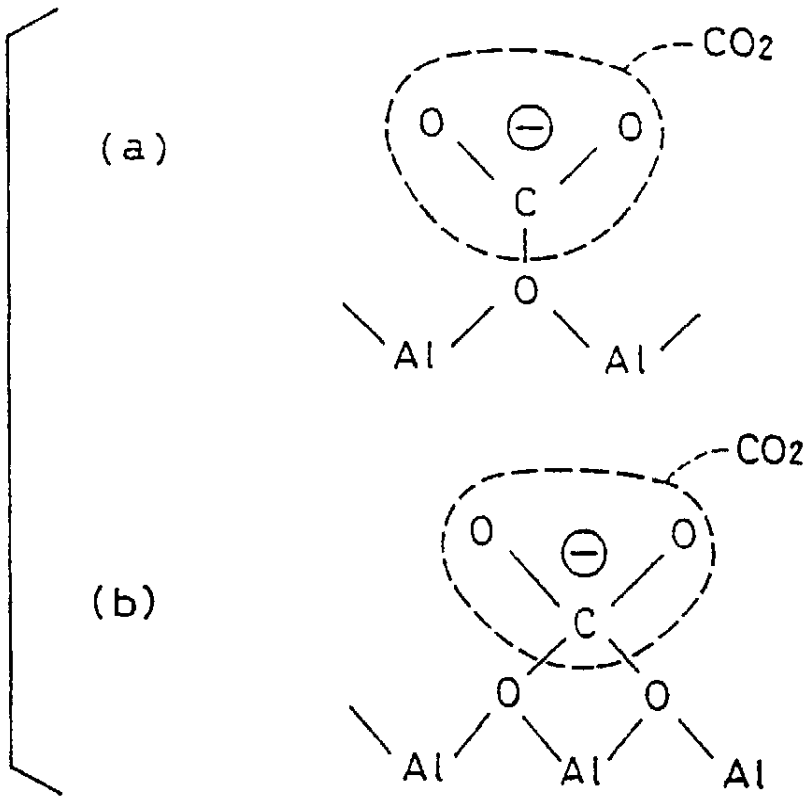


FIG. 3

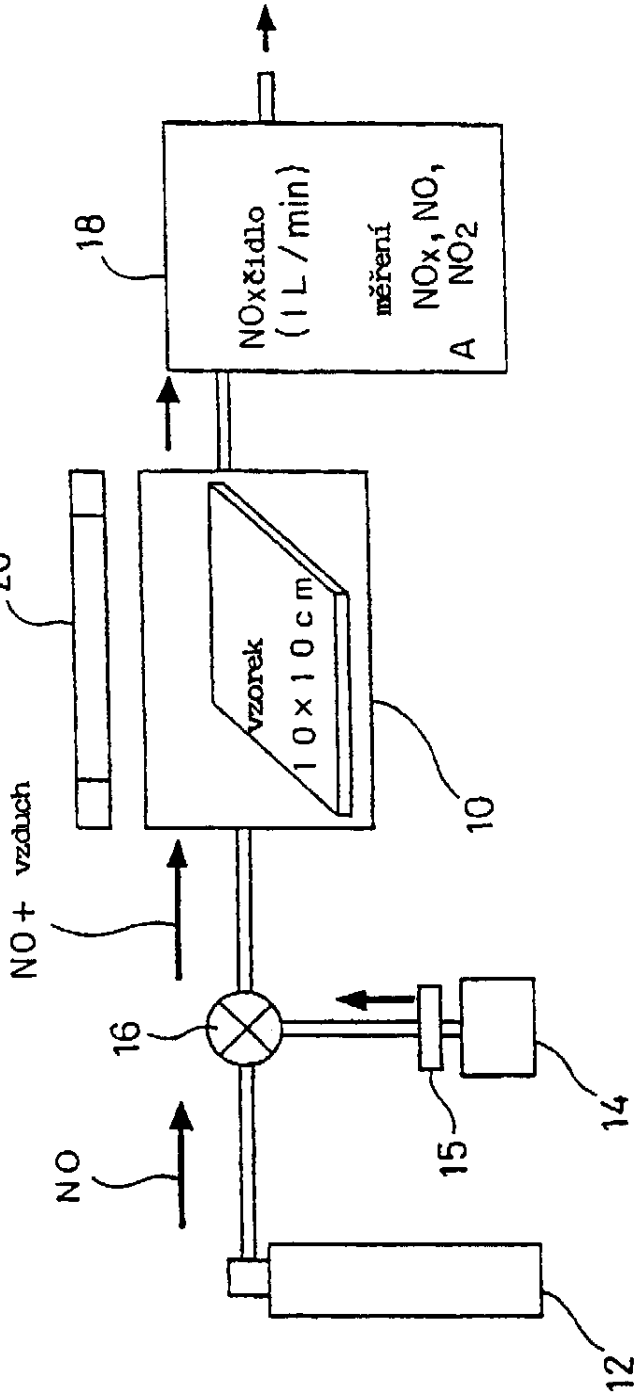

18
NOx čidlo
(1 L / min)
měření
NOx, NO,
A NO2
20
vzorek
10 x 10 cm
10
NO + vzduch
16
NO
15
14
12

FIG. 4

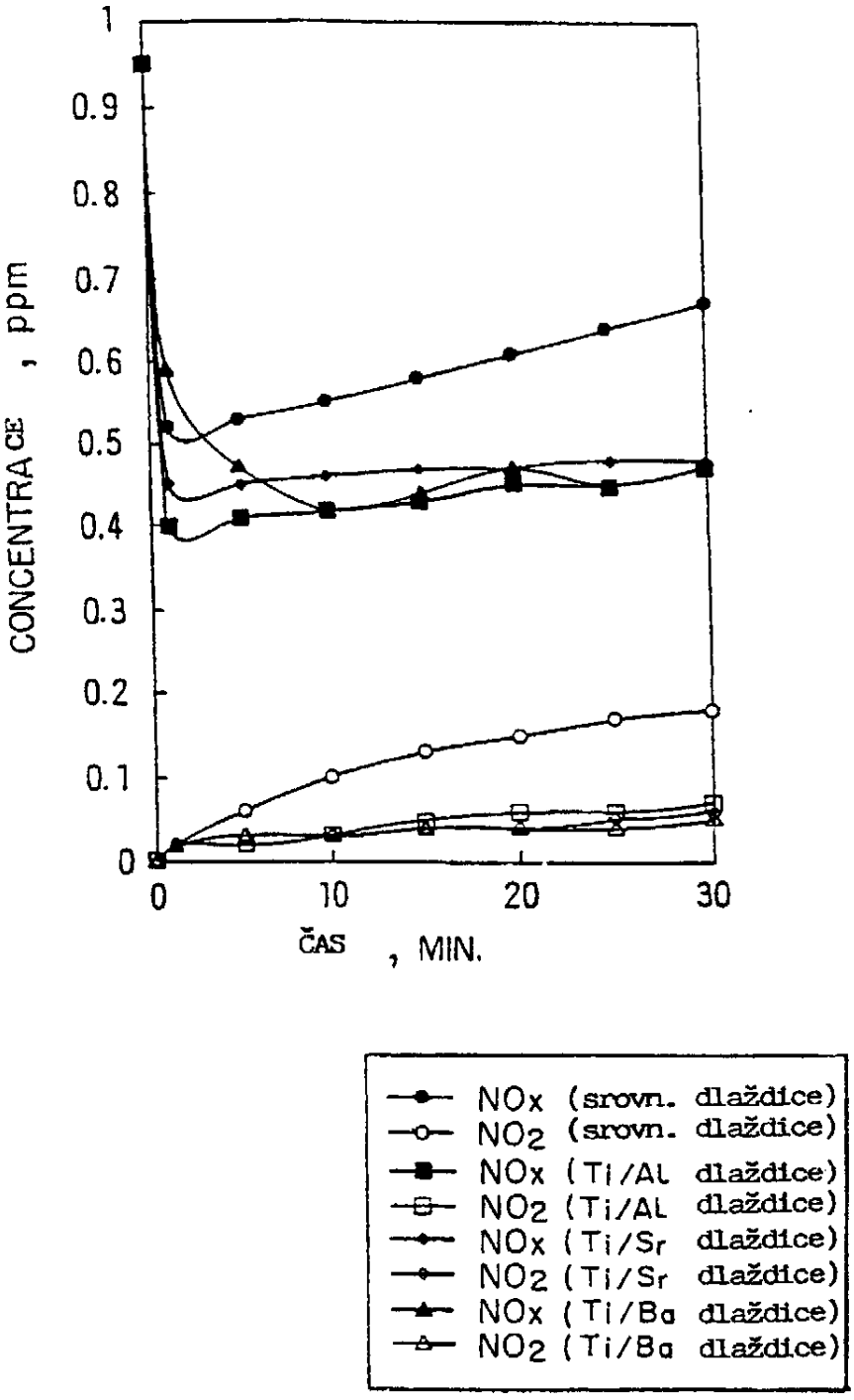

1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
CONCENTRACE , ppm
0
10
20
30
ČAS , MIN.
NOx (srovn. dlaždice)
NO2 (srovn. dlaždice)
NOx (Ti/Al dlaždice)
NO2 (Ti/Al dlaždice)
NOx (Ti/Sr dlaždice)
NO2 (Ti/Sr dlaždice)
NOx (Ti/Ba dlaždice)
NO2 (Ti/Ba dlaždice)

FIG. 5

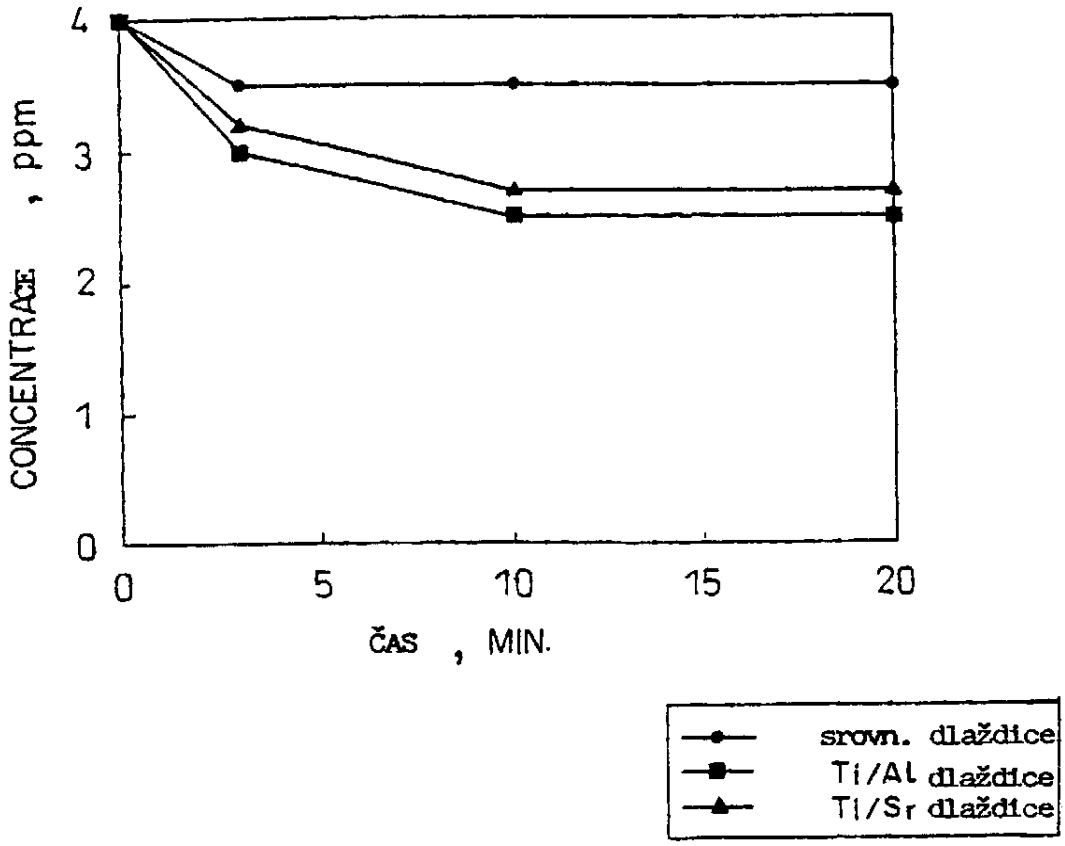

CONCENTRACE , ppm
4
3
2
1
0
0
5
10
15
20
ČAS , MIN.
srovn. dlaždice
Ti/Al dlaždice
Ti/Sr dlaždice

FIG. 6

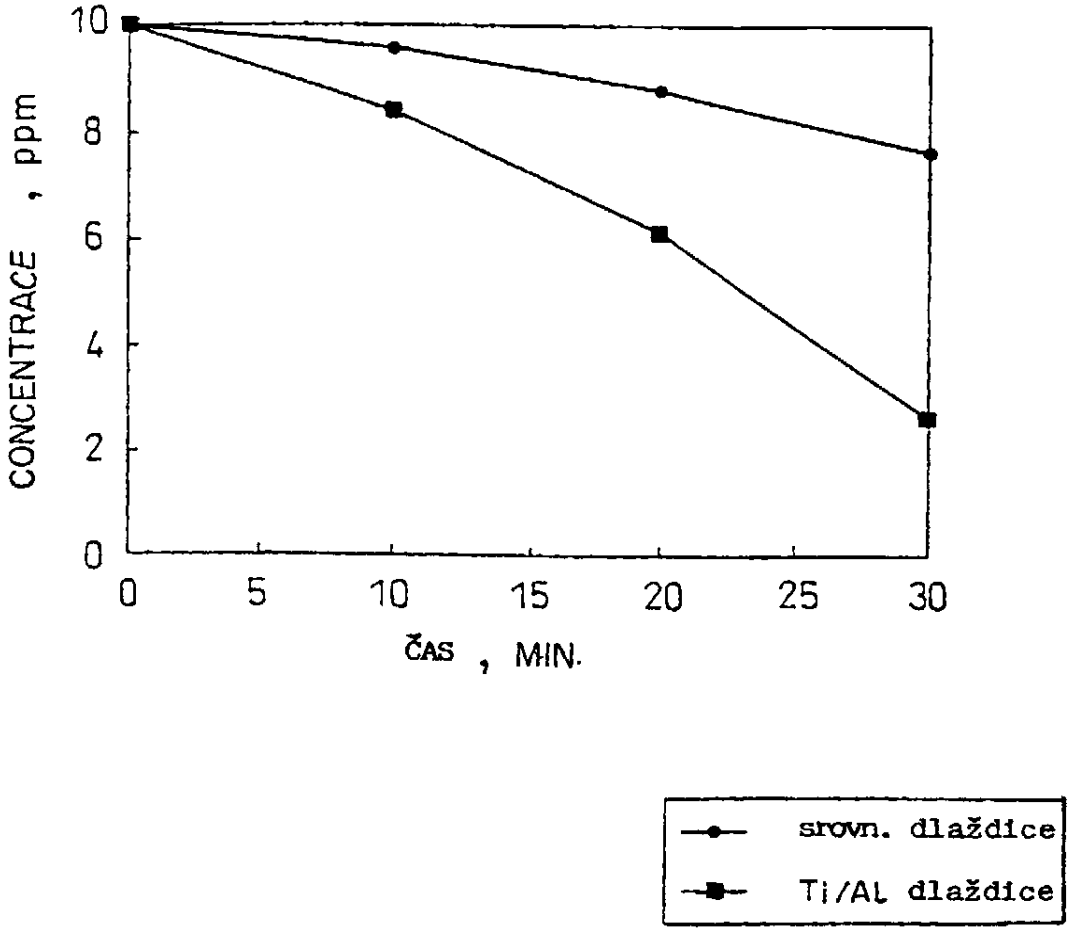
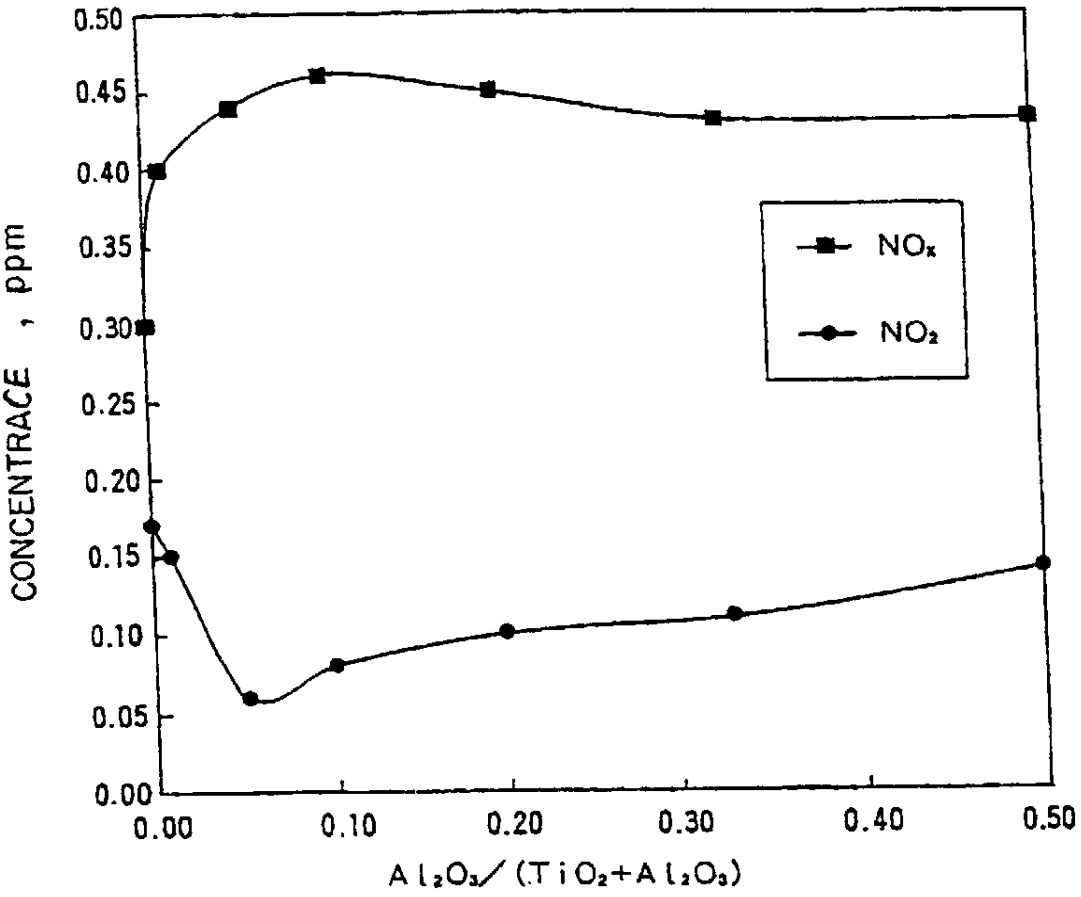
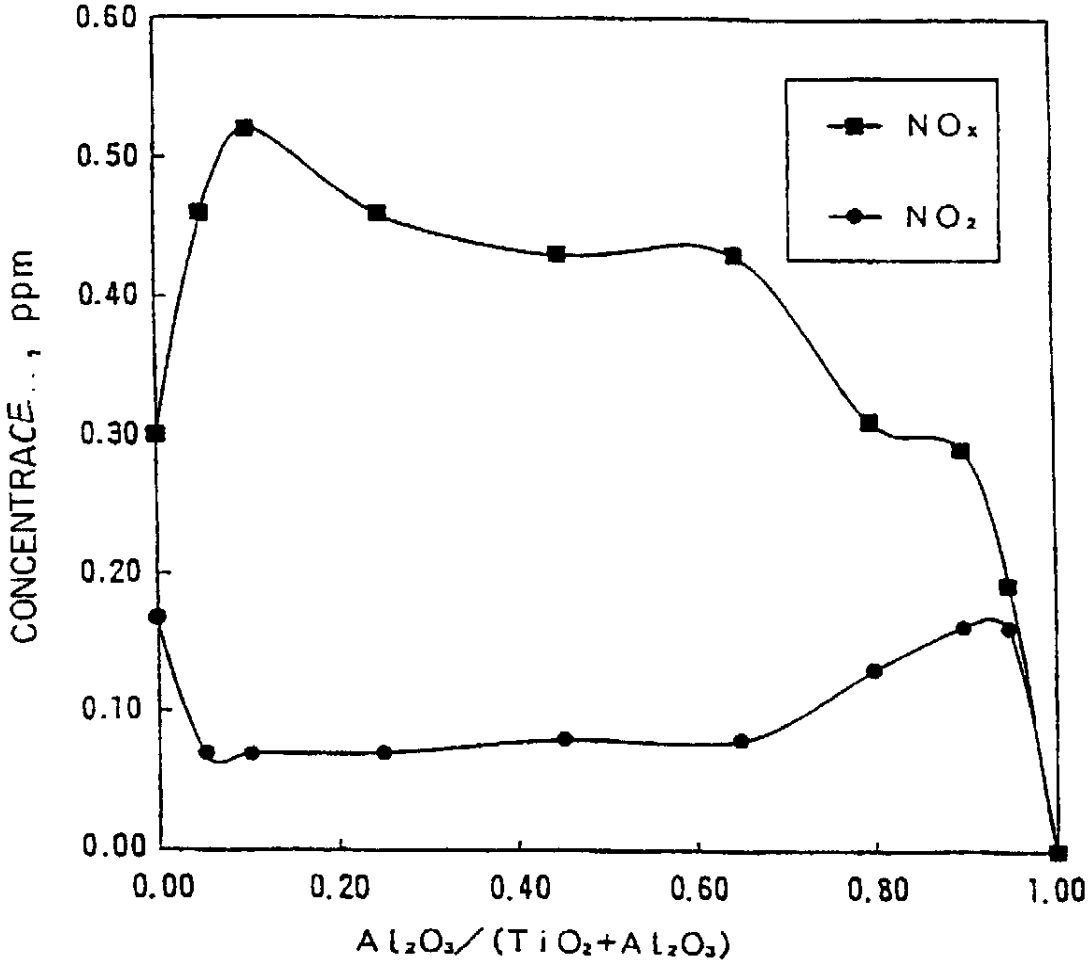

10
8
6
4
2
0
CONCENTRACE , ppm
0
5
10
15
20
25
30
ČAS , MIN.
srovn. dlaždice
Ti/Al dlaždice

FIG. 7



(TiO_2 : stálý)

FIG. 8



(celkové množství TiO_2 A Al_2O_3 : stálé)

FIG. 9

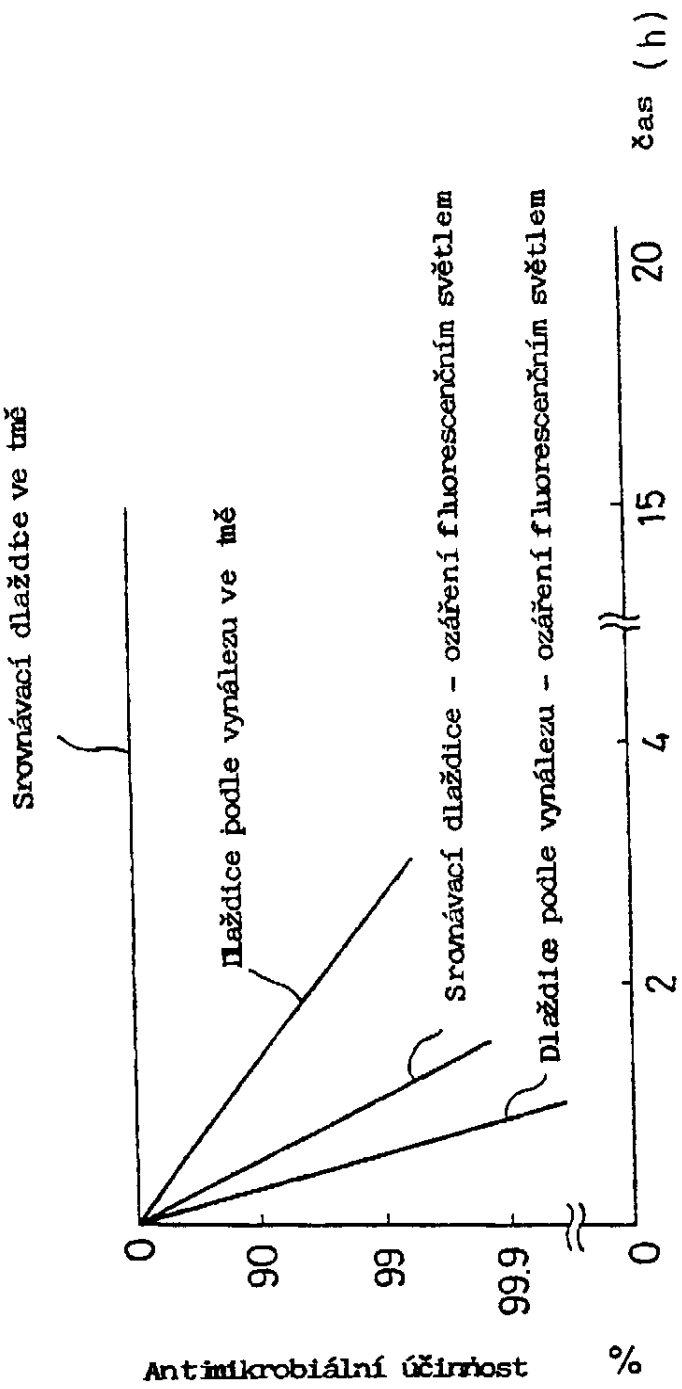

Srovnávací dlaždice ve tmě
Dlaždice podle vynálezu ve tmě
Srovnávací dlaždice - ozáření fluorescenčním světlem
Dlaždice podle vynálezu - ozáření fluorescenčním světlem
Antimikrobiální účinnost
0
90
99
99,9
%
0
2
4
15
20
čas (h)
Antimikrobiální účinnost proti Escherichia coli

FIG. 10

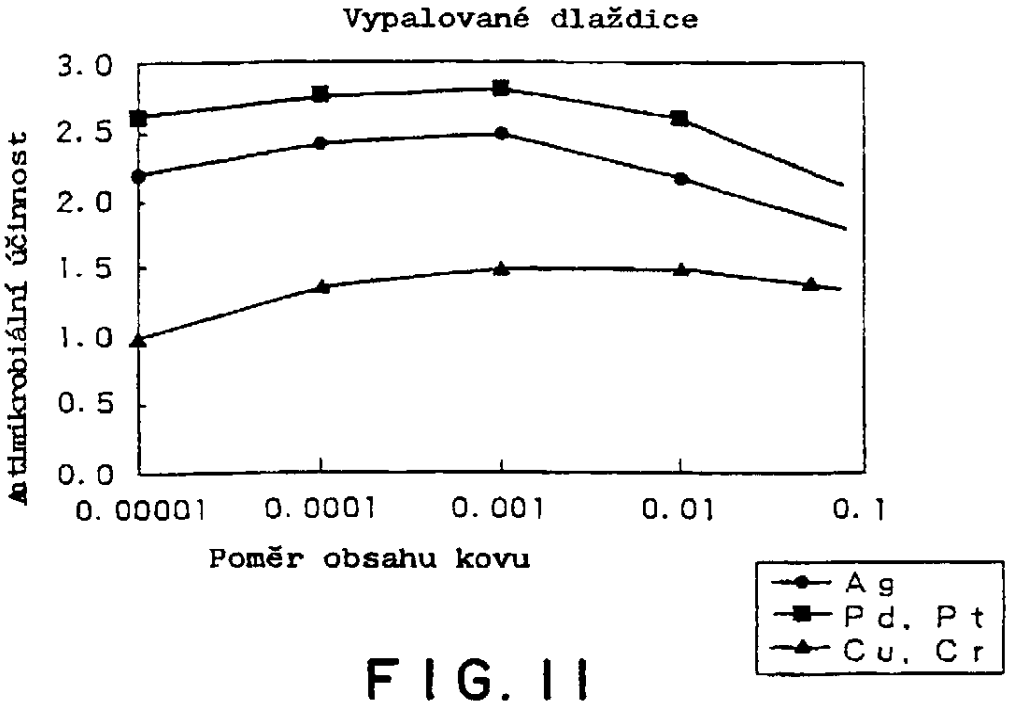

Vypalované dlaždice
Antimikrobiální účinnost
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.00001
0.0001
0.001
0.01
0.1
Poměr obsahu kovu
Ag
Pd, Pt
Cu, Cr

FIG. 11

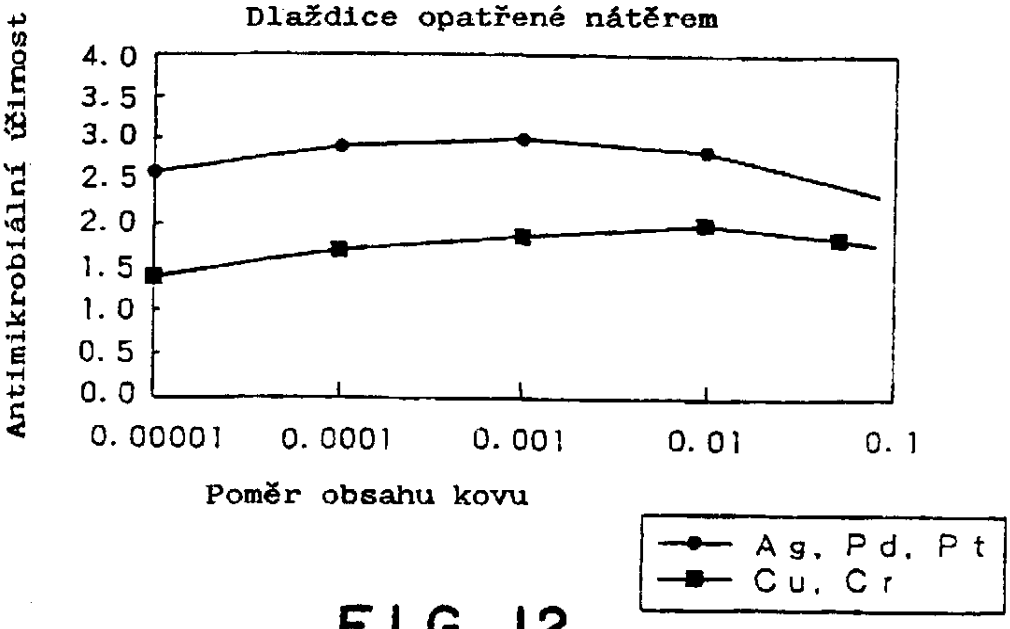

Dlaždice opatřené nátěrem
Antimikrobiální účinnost
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.00001
0.0001
0.001
0.01
0.1
Poměr obsahu kovu
Ag, Pd, Pt
Cu, Cr

FIG. 12

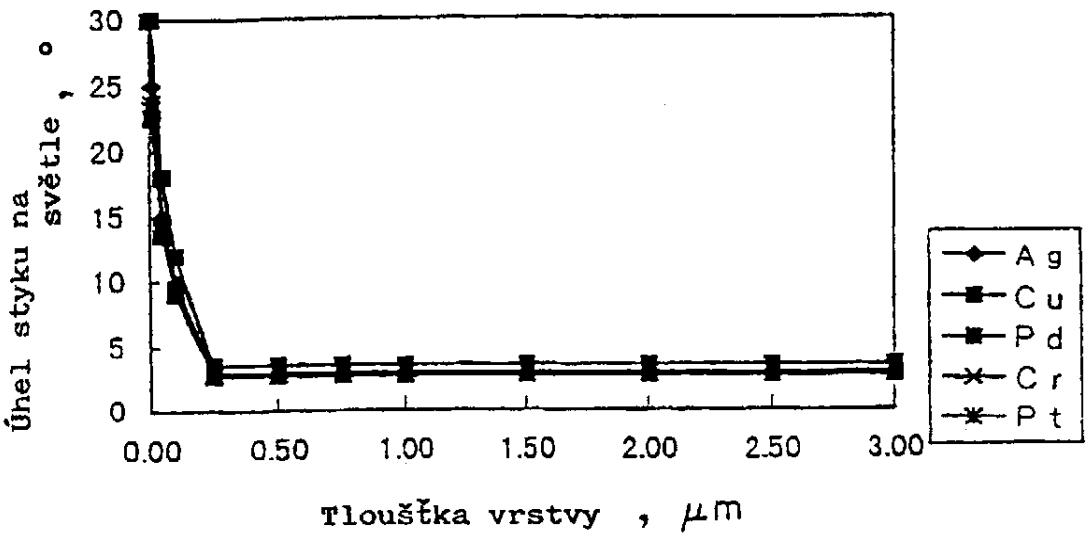

Úhel styku na světle , °
30
25
20
15
10
5
0
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
Tloušťka vrstvy , μm
A g
C u
P d
C r
P t

FIG. 13

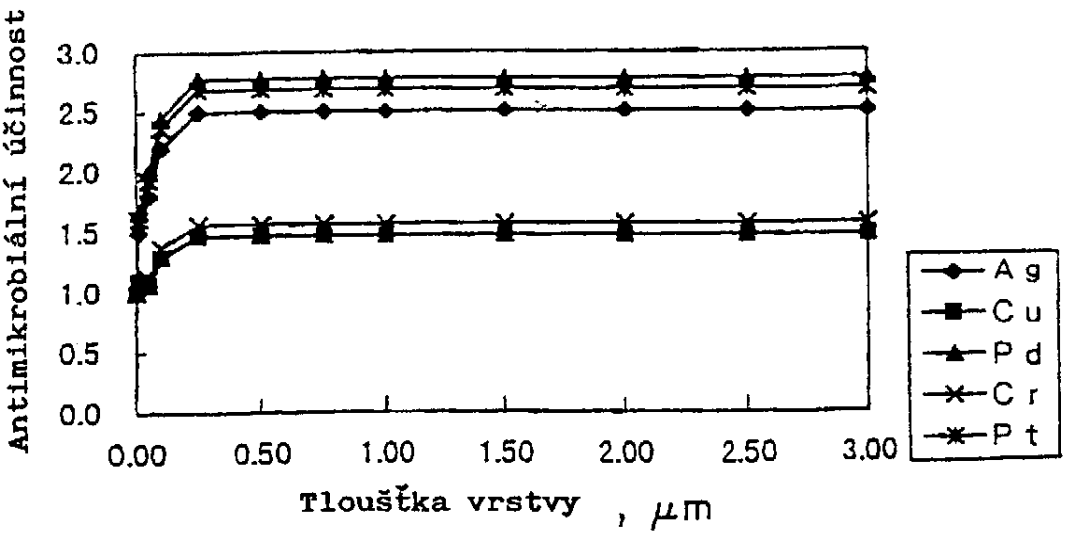

Antimikrobiální účinnost
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
Tloušťka vrstvy , μm
A g
C u
P d
C r
P t

FIG. 14

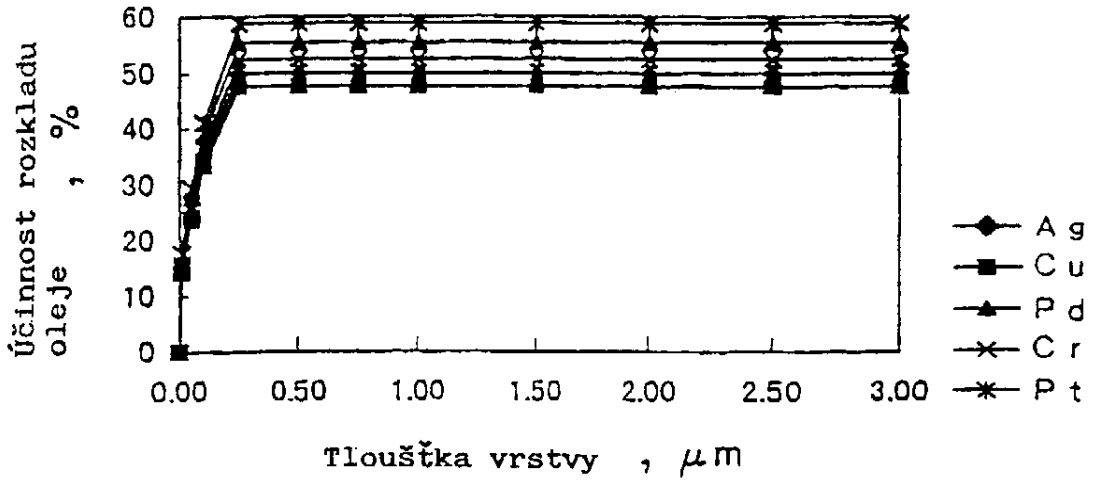

Účinnost rozkladu oleje , %
60
50
40
30
20
10
0
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
Tloušťka vrstvy , μm
Ag
Cu
Pd
Cr
Pt

FIG. 15

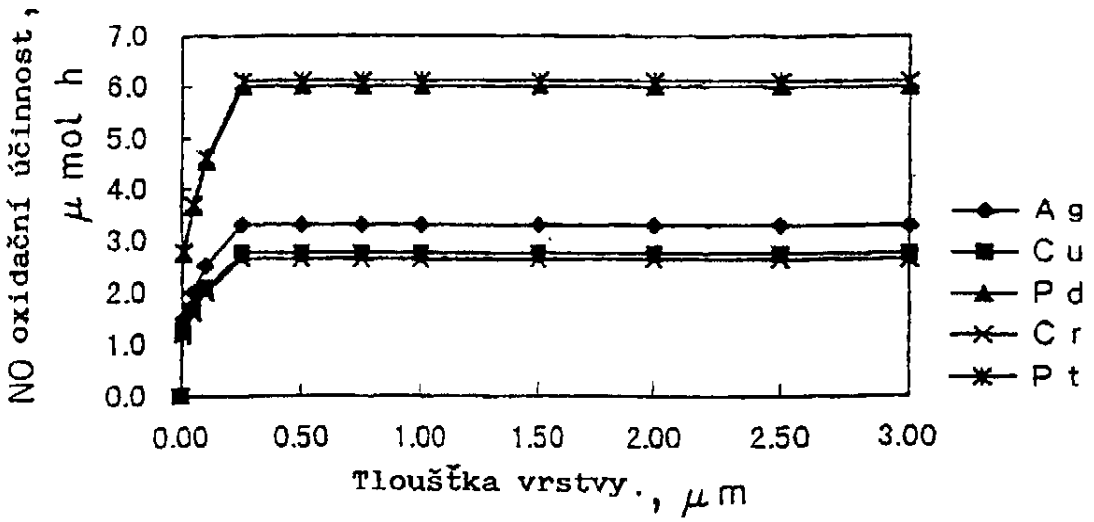

NO oxidační účinnost, μ mol h
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
Tloušťka vrstvy., μm
Ag
Cu
Pd
Cr
Pt

FIG. 16

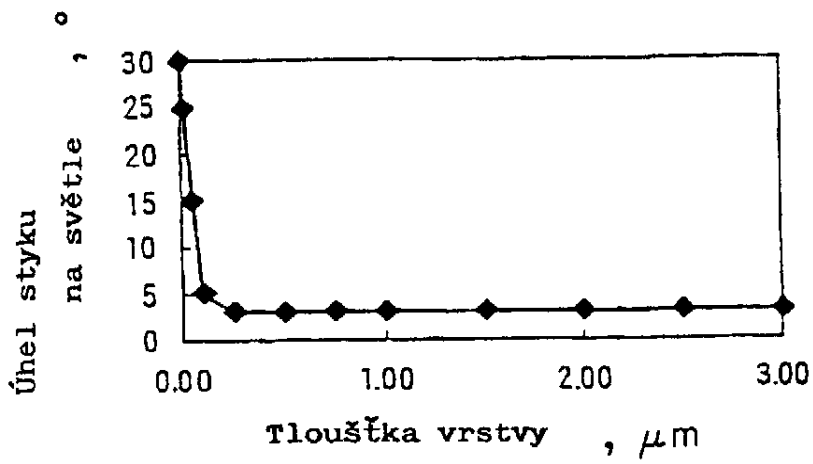

Úhel styku na světle , °
30
25
20
15
10
5
0
0.00
1.00
2.00
3.00
Tloušťka vrstvy , μm

FIG. 17

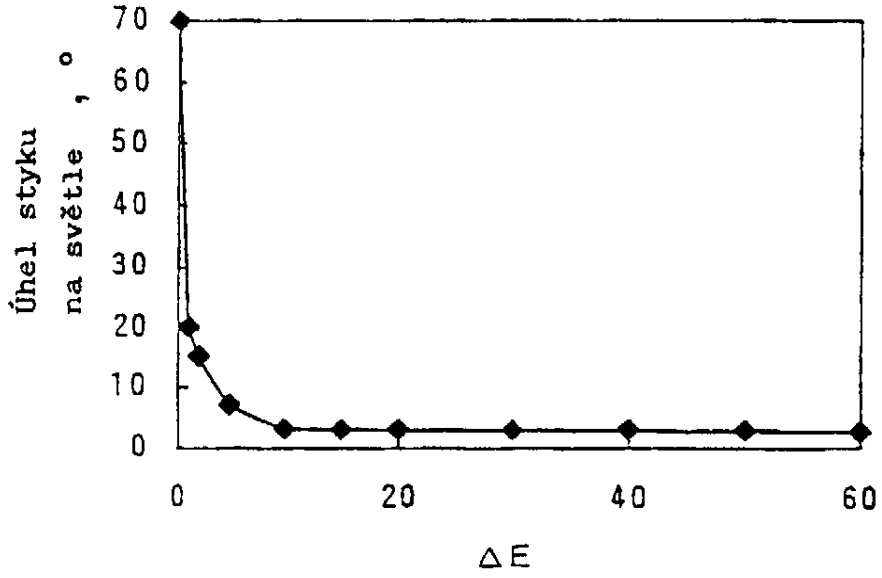

Úhel styku na světle , °
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
ΔE

FIG. 18

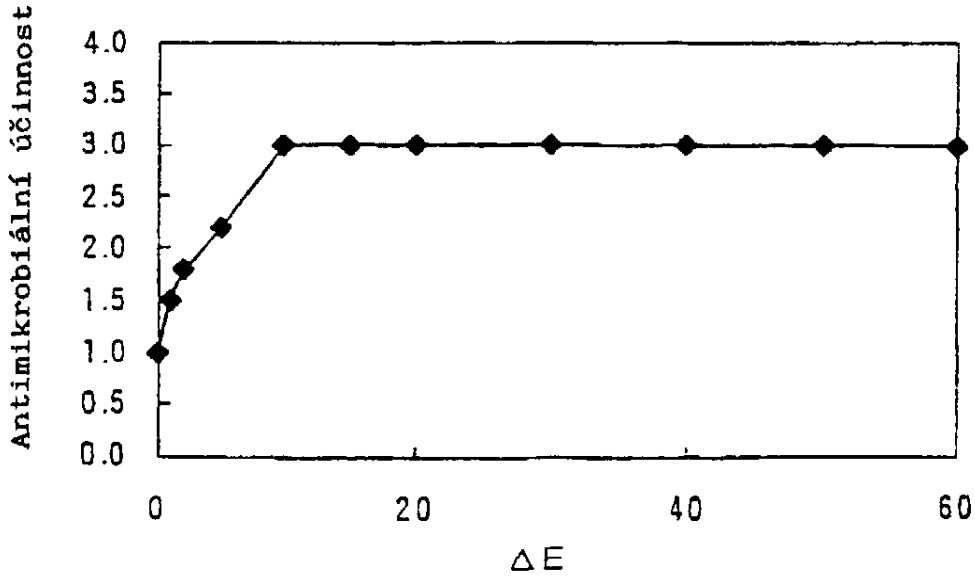

Antimikrobiální účinnost
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
20
40
60
ΔE

FIG. 19

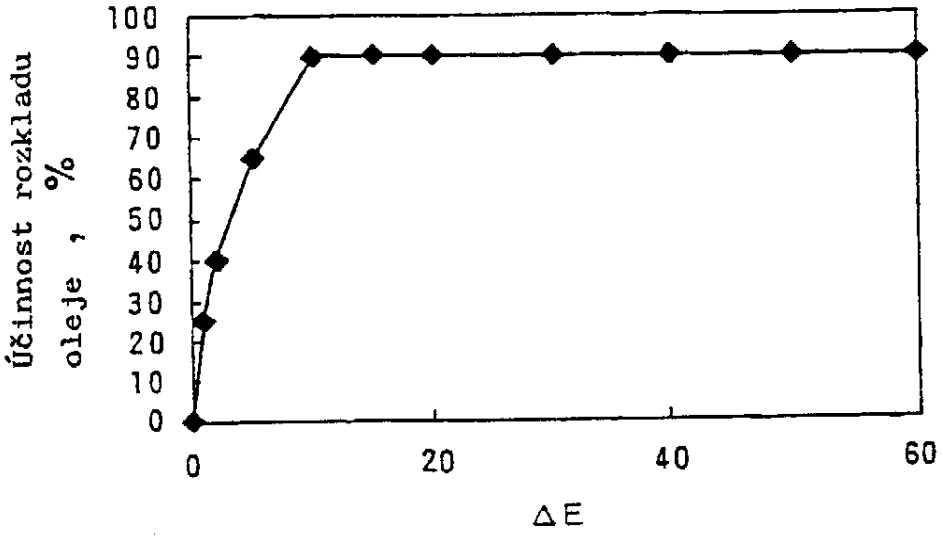

Účinnost rozkladu oleje, %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
ΔE

FIG. 20

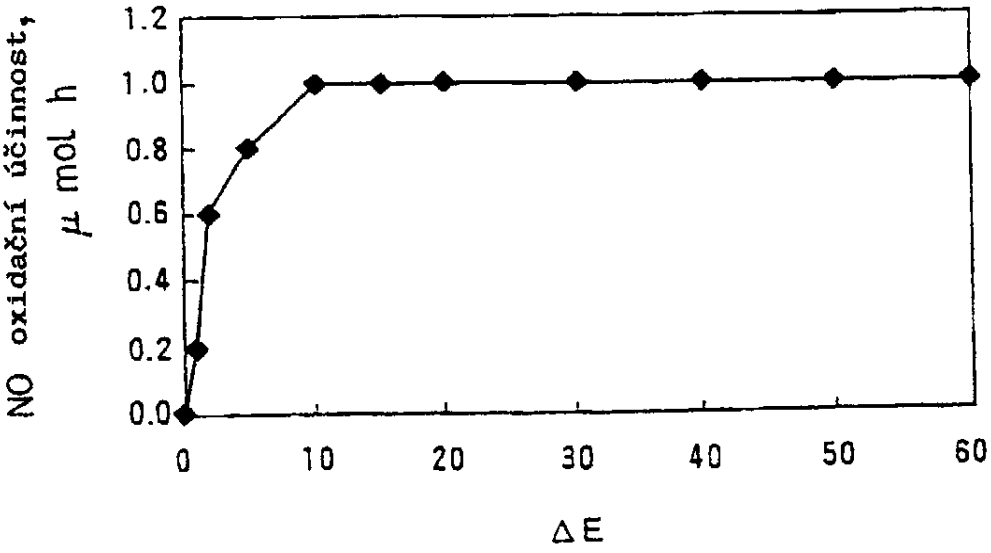

NO oxidační účinnost, μ mol h
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
10
20
30
40
50
60
ΔE

FIG. 21

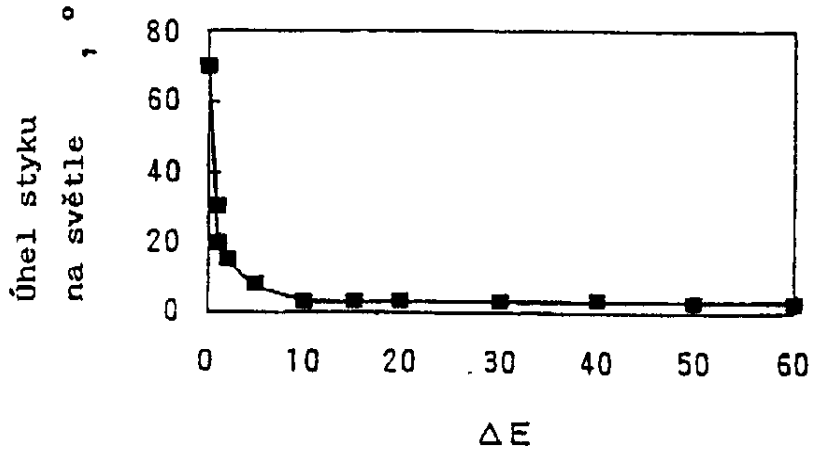


FIG. 22

Konec dokumentu