



Diplomová práce

Vývoj a testování mikrobicidních vrstev na bázi ZnO pro aplikaci na pálené střešní krytiny

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Autor práce:

Bc. Kristýna Švábová

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.

Katedra materiálu

Konzultant práce:

Ing. Michaela Petržílková

Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Liberec 2023



Zadání diplomové práce

Vývoj a testování mikrobicidních vrstev na bázi ZnO pro aplikaci na pálené střešní krytiny

Jméno a příjmení:

Bc. Kristýna Švábová

Osobní číslo:

M20000160

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Zadávající katedra:

Katedra chemie

Akademický rok:

2022/2023

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na téma: materiály pro střešní krytiny, mikrobicidní vrstvy, fotokatalýza, metody hodnocení fotokatalytické a mikrobicidní aktivity.
2. Připravte testovací vzorky, realizujte testy a analyzujte výsledky.
3. Vyhodnoťte výsledky a stanovte závěry.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 50-70 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

1. PAULUS, W. Introduction to microbicides. PAULUS, Wilfried, ed. *Directory of Microbicides for the Protection of Materials* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2005, 2004-11-23. ISBN 978-1-4020-2817-5. Dostupné z: doi:10.1007/1-4020-2818-0_1
2. FUJISHIMA, Akira, Tata N. RAO a Donald A. TRYK. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2000, 1(1). ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2
3. LAVRENČIČ ŠTANGAR, Urška, Marko KETE, Urh ČERNIGOJ a Vilma DUCMAN. Testing of Photocatalytic Activity of Self-Cleaning Surfaces. *Advances in Science and Technology* [online]. 2010, 68. ISSN 1662-0356. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AST.68.126
4. LI, Jiangtian a Nianqiang WU. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2015, 5(3). ISSN 2044-4753. Dostupné z: doi:10.1039/C4CY00974F

Vedoucí práce: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.
Katedra materiálu

Konzultant práce: Ing. Michaela Petržílková
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání práce: 10. října 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 22. května 2023

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Poděkování

Touto formou bych chtěla poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce, užitečné rady a vstřícnost při konzultacích. Dále bych chtěla velmi poděkovat mé konzultantce Ing. Michaele Petržílkové za cenné rady, pomoc při uskutečnění experimentů a podporu při dokončení práce. Také bych chtěla poděkovat Ing. Martinu Stuchlíkovi za vyhotovení FTIR záznamů a rady s jejich vyhodnoceními.

Děkuji také své rodině, příteli a přátelům za neustálou podporu a trpělivost při vypracování této diplomové práce.

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je připravit vrstvu/nátěr na pálené střešní krytiny, který obsahuje nanočástice oxidu zinečnatého, bude mít fotokatalytické účinky a bude také odolný vůči biologickému napadení mikroorganismy. Je sledována výroba ze dvou vstupních prekurzorů (octanu zinečnatého a dusičnanu zinečnatého) a vliv koncentrace v roztocích před výpalem, dále teplota výpalu nátěru a časová závislost náběhu a trvání teploty výpalu na výsledné aktivitě vrstvy. Připravené prášky jsou charakterizovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a fotokatalytická aktivita je sledována za použití rozkladu barviva methylenové modři (MM) a inkoustu resazurinu (Rz) a následně je testována mikrobicidní aktivita. Antialgální testy jsou prováděny za pomoci řasové kultury *Eudorina* a pro bakteriální testy jsou použity bakteriální kolonie *Staphylococcus gallinarum* (na pálených střešních taškách) a *Escherichia Coli* (na připravených prášcích)

Klíčová slova

Oxid zinečnatý, fotokatalýza, mikrobicidní vrstvy, pálená střešní krytina.

Abstract

The aim of this diploma thesis is to prepare a layer/coating for fired roofing that contains zinc oxide nanoparticles which will have photocatalytic effects and will also be resistant to attacking microorganisms. The production from two starting precursors (zinc acetate and zinc nitrate) and the effect of concentration in the solution before firing, as well as the firing temperature of the coating and the time dependence of the rise and duration of the firing temperature on the final activity of the coating are investigated. The prepared powders are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the photocatalytic activity is monitored using the decomposition of the dye methylene blue (MM) and the ink resazurin (Rz), followed by microbicidal activity testing. Antialgal tests are carried out using the algal culture *Eudorina* and for bacterial tests, bacterial colonies of *Staphylococcus gallinarum* (on fired roof tiles) and *Escherichia Coli* (on prepared powders) are used

Key words

Zinc oxide, photocatalysis, microbycidal layers, fired roofing.

OBSAH

1	ÚVOD	11
2	TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1.	Fotokatalýza	12
2.1.1.	Mechanismus fotokatalýzy	13
2.1.2.	Běžné polovodičové fotokatalyzátory	14
2.1.3.	Modifikace polovodičových katalyzátorů	15
2.2.	Oxid zinečnatý	18
2.2.1.	Krystalová struktura.....	18
2.2.2.	Aplikace	20
2.3.	Materiály pro střešní krytiny	21
2.3.1.	Vlastnosti a struktura pálené střešní krytiny	21
2.4.	Metody a hodnocení fotokatalytické aktivity	23
2.4.1.	Rozklad barviv	23
2.4.2.	Rozklad polutantů vzduchu	25
2.4.3.	Rozklad polutantů vody	26
2.5.	Mikrobiologické povlaky	26
2.5.1.	Viry	27
2.5.2.	Bakterie	28
2.5.3.	Řasy	29
2.5.4.	Houby (lišejníky)	29
2.6.	Metody hodnocení účinnosti mikrobicidní vrstvy	30
2.6.1.	Antivirální testy	30
2.6.2.	Antibakteriální testy	30
2.6.3.	Antialgální testy	31
2.6.4.	Antifungální testy	32
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
3.1.	Použité chemikálie	33
3.2.	Použitá zařízení a nástroje.....	34
3.3.	Testování vlivů prekurzorů a koncentrací roztoků.....	35
3.3.1.	Příprava prášků	35
3.3.2.	Skenovací elektronová mikroskopie.....	38

3.3.3.	Testy fotokatalytické aktivity	39
3.3.3.1.	<i>Rozklad methylenové modři</i>	39
3.3.3.2.	<i>Rozklad resazurinu</i>	40
3.4.	Testování různých výpalných teplot	41
3.4.1.	Postup přípravy a testování prášků	41
3.5.	Testování různých dob náběhů teplot výpalu a setrvání na výpalné teplotě....	42
3.5.1.	Postup přípravy a testování prášků	42
3.6.	Mikrobicidní testy	43
3.6.1.	Antialgální testy	44
3.6.2.	Antibakteriální testy	45
4	DISKUZE A VÝSLEDKY	48
4.1.	Testování vlivů prekurzorů a koncentrací roztoků.....	48
4.1.1.	Skenovací elektronová mikroskopie	49
4.1.2.	Testy fotokatalytické aktivity	50
4.1.2.1.	<i>Resazurin</i>	50
4.1.2.2.	<i>Methylenová modř</i>	52
4.2.	Testování různých výpalných teplot	53
4.2.1.	Skenovací elektronová mikroskopie	53
4.2.2.	Testy fotokatalytické aktivity	55
4.2.2.1.	<i>Resazurin</i>	55
4.2.2.2.	<i>Methylenová modř</i>	58
4.3.	Testování různých dob náběhů teplot výpalu a setrvání výpalné teploty	61
4.3.1.	Skenovací elektronová mikroskopie.....	61
4.3.2.	Testy fotokatalytické aktivity	65
4.3.2.1.	<i>Resazurin</i>	65
4.3.2.2.	<i>Methylenová modř</i>	68
4.4.	Mikrobicidní testy	70
4.4.1.	Antialgální testy	70
4.4.2.	Antibakteriální testy	72
5	ZÁVĚR.....	76
6	POUŽITÁ LITERATURA	78

Seznam zkratk a symbolů

AOPs	Pokročilé oxidační procesy (angl. Advanced oxidation processes)
CO ₂	Oxid uhličitý
dH ₂ O	Demineralizovaná voda
DMSO	Dimethylsulfoxid
e	Elektron
E. Coli	Escherichia coli
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
h	Elektronová díra
ISO	International Organization for Standardization
KTJ	Kolonie tvořící jednotky
McF	Jednotka zákalu bakteriálních suspenzí – McFarland
MIC	Minimální inhibiční koncentrace
MM	Methylenová modř
MSA	Kyselina methanosulfonová
MSI	Methanosulfinát
NO	Oxid dusnatý
NO ₂	Oxid dusičitý
Rz	Resazurin
S. Aureus	Streptococcus Aureus
S. Gallinarum	Staphylococcus Gallinarum
TiO ₂	Oxid titaničitý

UV záření	Ultrafialové záření (angl. Ultraviolet)
VIS záření	Záření ve viditelné oblasti spektra (angl. Visible)
ZnAC	Octan zinečnatý
ZnN	Dusičnan zinečnatý
ZnO	Oxid zinečnatý

1 ÚVOD

Jedním z problémů ve stavitelství je znečištění fasád a střech budov. Znečištění může být antropogenního původu (z výfuků aut, prach), ale také biologického (řasy, houby, mikroorganismy). Tyto povlaky vedou nejen k neestetickému vzhledu, ale z dlouhodobého hlediska mohou urychlovat degradaci stavebního materiálu. Proto se vyvíjí mnoho impregnačních a ošetřujících přípravků, které tomu mají předejít.

Z různých materiálů střešních krytin byla vybrána pálená střešní krytina. Pálená taška je jednou z nejdéle a nejčastěji používaných střešních krytin na trhu. Je velice odolná vůči mechanickým i povětrnostním vlivům, je lehká, takže se dá použít na všechny typy staveb a má velkou životnost. Na tento typ střešní krytiny byla zvolena hydrotermální metoda syntézy ZnO.

Oxid zinečnatý je hojně užíván v mnoha oblastech průmyslu od kosmetického až po polovodičový. Je znám svou fotokatalytickou aktivitou, antimikrobiálními účinky a je biokompatibilní. V krystalové struktuře wurtzite vykazuje vynikající elektrické, optické i piezoelektrické vlastnosti. Jedná se o hodně používaný, snadno dostupný materiál, který je probádán v mnoha ohledech i v nanoměřítku. Oxid zinečnatý je také ekonomicky výhodný.

Cílem této práce je vytvořit vrstvu na pálenou střešní krytinu s obsahem nanočástic oxidu zinečnatého, pomocí hydrotermálního rozkladu vybraného prekurzoru. Požadavky na nátěr jsou, aby byl transparentní a nijak neměnil vzhled střešní krytiny. Dále aby byl fotokatalyticky aktivní a samočistící i za nižšího přístupu UV světla. Nátěr by měl vykazovat také mikrobicidní aktivitu.

Jsou sledovány vstupní prekurzory, ze kterých je vyráběn roztok pro následnou hydrotermální syntézu a jejich koncentrace. Předmětem studia v experimentální části je vliv výpalné teploty a také doba náběhu teploty a její doba setrvání. Fotokatalytická aktivita je testována za pomoci rozkladu methylenové modři (MM), která následuje ISO normu 10678:2010 a inkoustu resazurinu (Rz). Mikrobicidní testování je rozděleno na dvě části: testování antialgální a antibakteriální aktivity. Antialgální aktivita je testována pomocí řasy *Eudorina* a jedná se o okometrický test. Antibakteriální aktivita vychází z normy ISO 27447:2009(E) za použití bakterií *E. Coli* a *S. Gallinarum*.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Fotokatalýza

Fotokatalýza se řadí mezi procesy, které se nazývají pokročilé oxidační procesy neboli AOPs (*angl. Advanced Oxidation Processes*). Jedná se o techniky, které jsou používány k odstraňování všech typů znečišťujících látek: látky znečišťující ovzduší a vodu, ropné látky, pesticidy, barviva a další jiné organické látky. AOPs jsou založeny na tvorbě reaktivních forem kyslíku, jako hydroxylové radikály s jedním nepárovým elektronem, a proto aktivně a snadno reagují s řadou chemických látek, které se jinak velmi obtížně rozkládají. AOPs jsou lepší než jiné konvenční metody, protože vytvářejí termodynamicky stabilní oxidační produkty, jako je oxid uhličitý, voda a biologicky odbouratelné organické látky. AOPs zahrnují proces fotokatalýzy, který hraje důležitou roli při nashromáždění slunečního světla fotokatalyzátorem. [1, 2, 3]

Fotokatalýza se skládá ze dvou slov: *foto*, které vychází od slova foton a *katalyzátor*, který mění při vystavení světlu rychlost chemické reakce. Jedná se o děj, při kterém dochází k chemickým reakcím nebo generování chemických látek za pomoci působení elektromagnetického záření v oblasti ultrafialového, viditelného či infračerveného světla. Výzkumy fotokatalýzy vycházejí ze studia, které provedli Fujishima a Honda roku 1972, pomocí elektrochemické fotolýzy vody na polovodičové elektrodě, kdy za použití vysokoenergetického záření dochází k rozkladu vody na plynné složky. [1, 2, 3]

Při fotokatalýze je přítomen fotokatalyzátor, který pohlcuje kvantum fotonů a reakci zprostředkovává či urychluje, avšak během tohoto procesu se nijak nemění, nespotřebovává. Při fotokatalýze vzniká pár elektron-díra. [1, 2]

Fotokatalytické reakce lze rozdělit: [2]

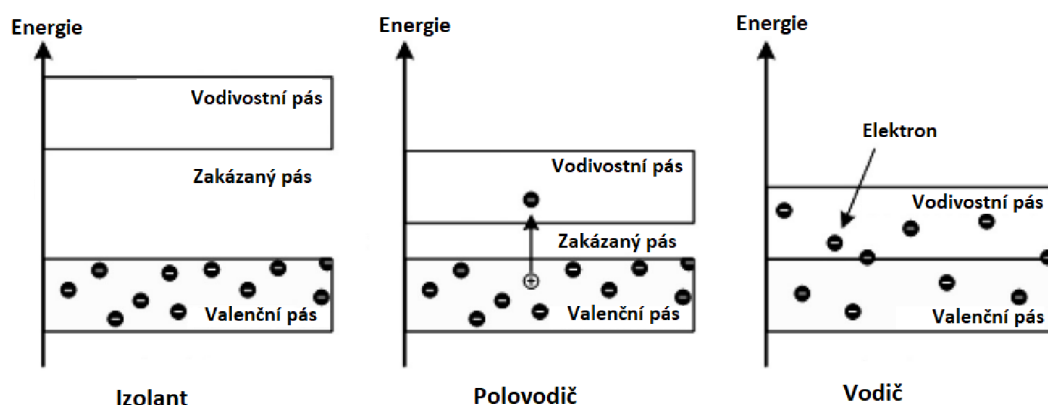
1. Homogenní fotokatalýza – pokud je katalyzátor i reaktant ve stejném skupenství.
2. Heterogenní fotokatalýza – jsou-li katalyzátor a reaktant v různých skupenstvích.

Zakázaný pás je oblast energií mezi valenčním a vodivostním pásem. (1.1). Na základě šíře zakázaného pásu jsou materiály klasifikovány na izolátory, které mají hodnotu rozdílu energií více než 5,0 eV, vodiče, jejichž hodnoty E_g jsou menší než 1,0 eV a polovodiče, jejichž hodnoty rozdílu energií se pohybují mezi nimi (Obr. 1). [2]

Výpočet energie zakázaného pásu:

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

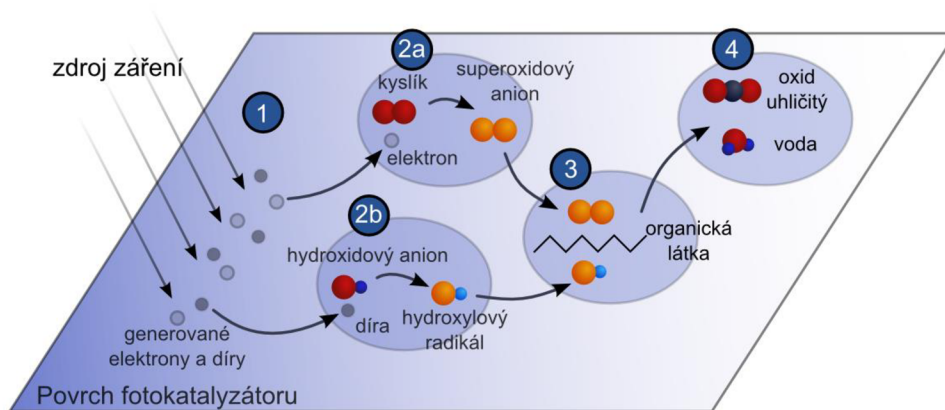
kde E_g je energie zakázaného pásu, h je Planckova konstanta, ν je frekvence fotonu, c je rychlost světla ve vakuu a λ vlnová délka fotonu.



Obr. 1: Rozdělení materiálů na izolátory, polovodiče a vodiče podle pásové struktury, převzato z [2] a upraveno.

2.1.1. Mechanismus fotokatalýzy

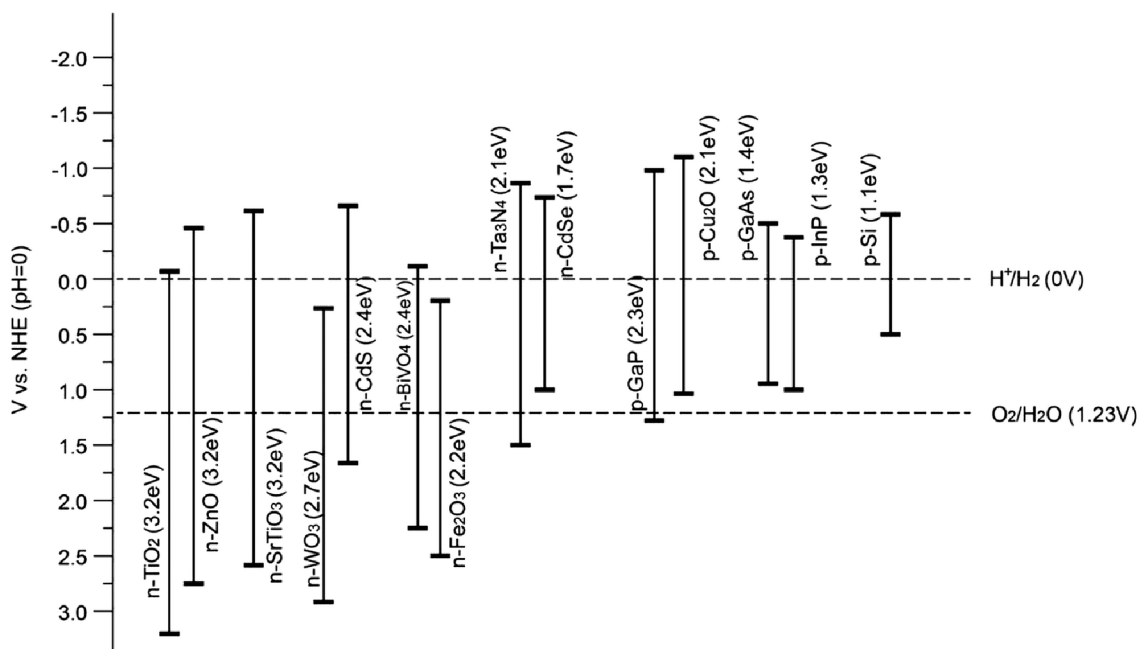
Když je fotokatalyzátor vystaven elektromagnetickému záření požadované vlnové délky (dostatečné energii, která je alespoň rovna velikosti zakázaného pásu), tak je energie fotonů absorbována elektronem z valenčního pásu, který je tak excitován do vodivostního pásu, čímž vzniká pár elektron – díra. Excitovaný elektron tak může reagovat s okolním kyslíkem za vzniku superoxidového anionu a vzniklá díra reaguje s hydroxidovým aniontem za vzniku hydroxylového radikálu. Superoxidový anion a hydroxylový radikál následně reagují a rozkládají organickou, tedy i mikrobiální hmotu na oxid uhličitý a vodu a slabé minerální kyseliny, což je hojně využíváno při odstranění polutantů z vody a ze vzduchu (Obr. 2). [2, 4, 5]



Obr. 2: Princip rozkladu organických sloučenin pomocí fotokatalýzy. [6]

2.1.2. Běžné polovodičové fotokatalyzátory

Nejčastěji používanými polovodičovými fotokatalyzátory jsou oxidy kovů (př. TiO_2 , ZnO , CeO_2) a sulfidy kovů (př. CdS , SnS). Mezi účinné fotokatalyzátory řadíme také polovodiče založené na nekověch (př. C_3N_4). Účinnost těchto materiálů výrazně ovlivňuje rozsah jejich použití a ten je zase ovlivněn vlastnostmi materiálů, včetně krystalografických, optických a elektronických vlastností. Na Obr. 3 jsou vyobrazeny nejčastější používané fotokatalytické sloučeniny s jejich velikostmi energií zakázaných pásů. [7, 8]



Obr. 3: Porovnání energií zakázaných pásů nejčastějších polovodičů. [9]

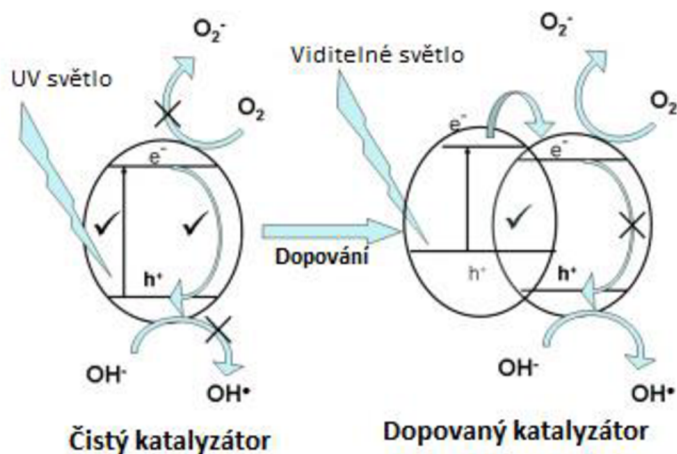
TiO₂ je nejpoužívanějším fotokatalyzátorem díky svým vynikajícím vlastnostem, kterými jsou netoxičnost, vysoká chemická stabilita, vysoká stabilita proti fotokorozi, vysoká fotokatalytická účinnost v UV světle a relativně nízká cena. Bylo prokázáno, že všechny tři polymorfie TiO₂ (anatas, rutil a brookit) vykazují různý stupeň fotokatalytické účinnosti. Anatas je nejučinnější formou pro fotokatalytické aplikace díky delší době rekombinace elektronů a děr a vyšší koncentraci hydroxylových radikálů adsorbovaných na povrchu. Jako další slibný oxid pro fotokatalytické čištění vzduchu se ukázal CeO₂ (oxid ceričitý), zejména díky své chemické stabilitě a odolnosti vůči fotokorozi. [7, 8, 10, 11]

Fotokatalytických materiálů je celá řada, například vanadičnan bismutitý (BiVO₄), který nejlepší fotokatalytické vlastnosti vykazuje v monoklinické fázi. Lze jej připravit metodou šetrnou k životnímu prostředí. Mezi známé fotokatalytické sulfidy patří CdS (sulfid kademnatý), který se používá pro čištění ovzduší a ZnS (sulfid zinečnatý). [7, 8, 11, 12, 13]

Zajímavým bezkovovým materiálem je grafitický nitrid uhlíku (g-C₃N₄), typický 2D fotokatalytický materiál se strukturou podobnou grafenu, který je považován za nejstabilnější z různých nitridů uhlíku. Má velký specifický povrch, který odpovídá za adsorpci znečišťujících látek a využití viditelného světla. [7, 14]

2.1.3. Modifikace polovodičových katalyzátorů

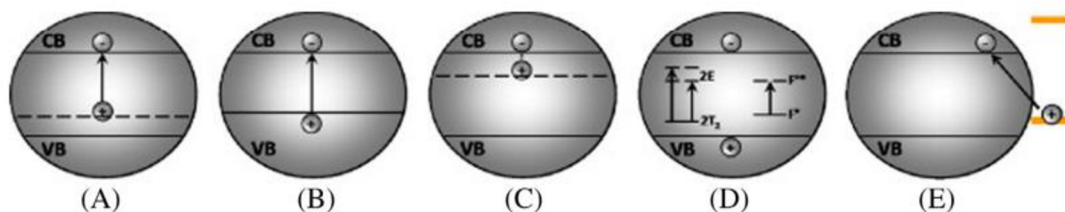
Polovodičové katalyzátory mohou být efektivně využity při odstranění organických molekul, jako jsou barvy, pesticidy a jiné škodlivé látky, a to ekologickým a udržitelným způsobem. Problém stávajících fotokatalyzátorů je velká šířka jejich zakázaného pásu. Pomocí dopování jiného kovu či oxidu kovů je teoreticky možné navýšit jejich fotokatalytickou účinnost i do viditelné oblasti spektra (zmenšíme tak velikost zakázaného pásu viz Obr. 4). Při navrhování fotokatalytických materiálů senzibilizovaných na viditelné světlo je důležité zohlednit mezeru mezi pásy materiálu, defekty a přístupný povrch. Aby bylo možné účinně využít energii slunečního světla, jsou vysoce žádoucí materiály silně interagující se světlem ve viditelném rozsahu spektra s velkým povrchem a delší životností nosiče. Dalším důležitým aspektem, který řídí fotokatalytickou efektivitu, jsou defekty, které mohou sloužit jako centra rekombinace. [2, 15, 16]



Obr. 4: Mechanismus dopování pro zvýšení fotokatalytické účinnosti katalyzátoru. [17]

Zvýšení fotokatalytické aktivity polovodiče lze dosáhnout pěti základními způsoby (Obr. 5):

- A. vytvořením lokalizovaného stavu těsně nad valenčním pásem,
- B. použitím polovodiče s nízkou pásmovou mezerou,
- C. vytvořením lokalizovaného stavu těsně pod vodivostním pásem,
- D. vytvořením barevného centra v pásové mezeře,
- E. a modifikací povrchu.



Obr. 5: Pět základních způsobů, jak zvýšit aktivitu polovodiče. VB *angl. valence band* – valenční pás, CB *angl. conduction band* – vodivostní pás. [2]

Techniky, které se pro modifikaci používají, jsou následující [2]:

1. *Dopování kovem a/nebo nekovem*, které snižuje šíři zakázaného pásu mezi valenčním a vodivostním pásem přidáním „nečistot“ do jinak čistého polovodiče. Polovodič lze dopovat kovy i nekovy. Každý typ dopantu má jedinečný vliv na krystalovou mřížku polovodiče. Kovové dopanty zlepšují morfologii, povrch, fotokatalytickou účinnost,

- elektronické a magnetické vlastnosti fotokatalytických polovodičů. Obecně platí, že oxidy fotokatalyzátoru, které jsou dopovány nekovovými prvky, mají menší šířku zakázaného pásu, a tak je energie viditelného spektra dostačující k excitaci elektronu.
2. *Kodopování různými kombinacemi donorů a akceptorů*, které snižují šíři zakázaného pásu zvýšením rozhraní valenčního pásu a také snížením rozhraní vodivostního pásu. To pomáhá dosáhnout aktivity v širokém rozsahu slunečního spektra.
 3. *Spojování fotokatalyzátorů (kompozit)* je další účinnou metodou, jak dosáhnout fotorezistence polovodičů ve viditelné oblasti spektra. Polovodič s šíří zakázaného pásu se obvykle spojuje s polovodičem s malou pásmovou mezerou, který má nižší úroveň vodivostního pásu. V důsledku toho elektrony ve vodivostních pásech obsazují pozice z polovodiče s malou pásmovou mezerou do polovodiče s velkou pásmovou mezerou. Tyto kompozity poskytují vyšší fotokatalytickou aktivitu než jednotlivé komponenty díky synergickému efektu.
 4. *Senzibilizace* zahrnuje barviva nebo komplexy, které díky jejich redoxním vlastnostem a citlivosti vůči viditelnému světlu použít ve fotokatalytických systémech, včetně solárních článků. Při vystavení viditelnému světlu mohou barviva nebo komplexy přivádět elektrony do vodivostního pásu polovodiče a iniciovat tak katalytickou reakci.
 5. *Substituace*, závisí na změně aktivity fotokatalyzátoru pomocí nahrazení jednoho kovu jiným.

Aplikace fotokatalýzy

Fotokatalyzátory jsou velmi atraktivní materiály díky svým vlastnostem, jako je optická propustnost, nízký odpor, mechanická tvrdost, stabilita při tepelném zpracování, hydrofobní vlastnosti a piezoelektrické chování. Proto se stávají vhodnými kandidáty pro aplikace pro plynové senzory, fotovoltaické články, superkondenzátory, světelné diody, zobrazovací zařízení a solární články. [2]

Fotokatalýza je nejrozšířenějším oborem zelené chemie. Pro čištění odpadních vod lze využít celou řadu chemických a fyzikálních procesů. Jako jedna z neúčinnějších a ekologicky nejšetrnějších technik pro odbourávání organických polutantů z odpadních vod se ukázala fotokatalýza. [2]

Společně s navýšením průmyslové výroby, roste znečištění organickými látkami, proto se hledaly způsoby, jak tento problém řešit. Používají se například adsorpce, sedimentace, filtrace, chlorace a mnoho dalších způsobů, ale jsou těžko proveditelné ve větším měřítku, mohou zasáhnout kvalitu vody nebo jsou finančně nákladné. To je důvod, proč se fotokatalýza využívá nejčastěji, díky svému principu pro čištění vody nebo ovzduší. Dále se dají využít pro odstranění těžkých kovů či odstranění oleje z odpadních vod. [2]

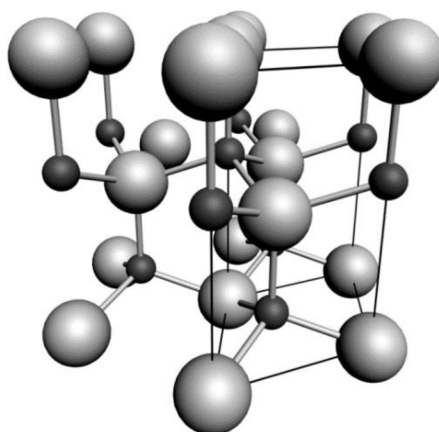
2.2.Oxid zinečnatý

Jedná se o sloučeninu, která je využívána už několik desetiletí z důvodu všestranné aplikovatelnosti. V dnešní době se tento oxid široce zkoumá zejména pro výrobu vysoce kvalitních monokrystalů a epitaxiálních vrstev, které umožňují realizovat nové technologie elektronických a optoelektronických zařízení na bázi ZnO. Důležitou vlastností oxidu zinečnatého, která se v průmyslu využívá, je jeho fotokatalytická aktivita. [18]

Oxid zinečnatý je bílá látka, nerozpustná ve vodě, ale rozpustná v kyselinách či zásadách. Jedná se o relativně měkký materiál s tvrdostí přibližně 5 GPa. Teplota tání ZnO je 1975 °C. [18, 19]

2.2.1. Krystalová struktura

Oxid zinečnatý nejčastěji krystalizuje v hexagonální struktuře nazývané wurtzite (viz Obr. 6), která je charakterizována dvěma vzájemně propojenými sub mřížkami Zn^{2+} a O_2^- , takže každý iont zinku je obklopen tetraedrem iontů kyslíku a naopak. Tato tetraedrická koordinace je typická pro kovalentní vazbu sp^3 , ale tyto materiály mají také podstatný iontový charakter, který má tendenci zvyšovat šíři zakázaného pásu oproti materiálům s vazbou kovalentní. Proto se ZnO pohybuje na pomezí mezi klasifikací kovalentní a iontové sloučeniny. Jedná se o jedinou termodynamicky stabilní fázi oxidu zinečnatého. [18, 19]

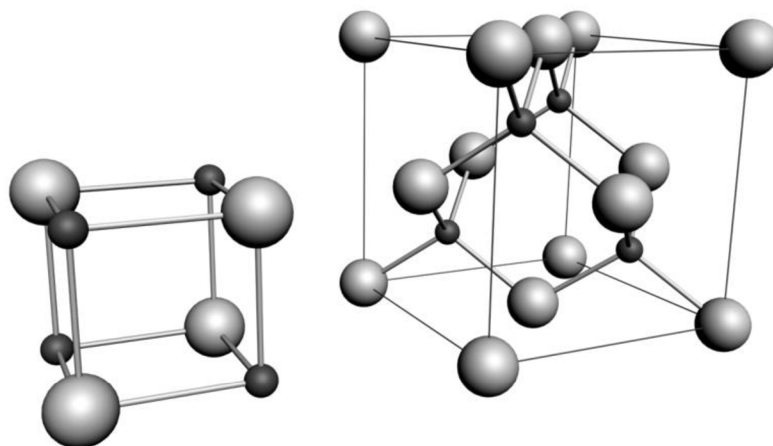


Obr. 6: Hexagonální wurtzite struktura ZnO (větší světle šedé atomy jsou kyslík a menší tmavě šedé jsou atomy zinku). [18]

Kromě wurtzite struktury oxid zinečnatý také krystalizuje v kubické fázi nazývané zinceblende neboli ve formě sfaleritu. Jedná se o metastabilní fázi, která může být stabilizována pouze heteroepitaxním růstem na kubických substrátech, jako jsou například ZnS, GaAs/ZnS a Pt/Ti/SiO₂/Si. V případě vysoce nesourodých substrátů obvykle existuje určité množství zinkové blende fáze oddělené krystalografickými defekty od wurtzitové. Zinceblende struktura se skládá z trojúhelníkově uspořádaných střídajících se biatomických těsně zabalených rovin, což znamená zrcadlový obraz, ale bez rotace v rovině s vazebnými úhly (Obr. 7). [18, 19]

Poslední fází, ve které se oxid zinečnatý může vyskytovat, se nazývá “rocksalt” (nebo také Rochelleova sůl). Strukturu typu rocksalt však nelze stabilizovat epitaxním růstem. Dochází tak při přeměně wurtzitového ZnO na strukturu skalního kamene (NaCl) při vnějších hydrostatických tlacích (~10 GPa), která je spojena s velkým poklesem objemu přibližně o 17 %. Zmenšením mřížkových rozměrů dochází k upřednostňování iontové povahy před kovalentní. [18, 19]

Oxid zinečnatý je polovodič s přímou pásmovou mezerou. Šířka zakázaného pásu je 3,2 eV. [18]



Obr. 7: Krystalické struktury rocksalt (vlevo) a zincblende (vpravo) ZnO. [18]

2.2.2. Aplikace

Oxid zinečnatý je klíčovou složkou v mnoha odvětvích průmyslu a také průmyslových výrobních procesech, včetně nátěrových hmot, kosmetiky, léčiv, plastů, baterií, elektrických zařízení, gumy, mýdla, textilu, podlahové krytiny a mnoho dalších. [18]

Nanostruktury na bázi ZnO, včetně soustav nanodrátů, skýtají řadu příležitostí například pro ploché obrazovky, zdroje polních emisí, plynové, chemické a biologické senzory a také jako emitory a spínače UV záření. [18]

Epitaxní vrstvy a monokrystaly jsou důležité pro vývoj nových technologií optoelektronických (emitorů a detektorů modrého a ultrafialového záření), piezoelektrických a spintronických zařízení. Epitaxní ZnO je také velmi slibný jako tenkovrstvý transparentní polovodič, které budou opět důležité pro solární články, plynové senzory, displeje a aplikace se selektivní vlnovou délkou. [18]

Velký přínos v průmyslu přinášejí také nanočástice ZnO, které umožnily například vývoj lepších ochranných prostředků proti slunečnímu záření, nátěrů a povlaků. [18]

Díky své radiační odolnosti vůči protonovému záření je ZnO ideálním kandidátem pro vesmírné aplikace. [18]

2.3. Materiály pro střešní krytiny

Materiál, který se volí pro střešní krytiny, je velice důležitý, protože střešní krytina chrání celou konstrukci před větrem, deštěm a dalšími mechanickými vlivy. Proto se materiálu a střešní konstrukce pro střechy volí podle klimatických podmínek, kde se daná stavba nachází. V oblastech, kde je více deštivo, se volí střechy šikmé, a naopak, v oblastech, kde převládá sucho, se vyskytují střechy ploché.

Výčet základních typů střešních krytin:

- Plechové krytiny (ocel)
- Vlákno cementová krytina
- Asfaltový šindel
- Betonová střešní krytina
- Pálená střešní krytina (Obr. 8)

Plechová střešní krytina poskytuje výbornou protekční schopnost a je lehká, avšak se musí pravidelně natírat ochrannými prostředky, které se vždy časem smyjí nebo otřou. Vlákno cementová krytina je směs cementu, buničiny a umělých vláken. Stala se oblíbenou náhradou kdysi často používaných, ale škodlivých eternitových krytin, avšak kvůli velice nízké životnosti praskají a deformují se a často se na nich tvoří mechové povlaky. U asfaltového šindele je výhodou jeho nízká hmotnost a také snadná manipulace, bohužel se nehodí do velmi nízkých teplot a má nízkou životnost. Betonová střešní krytina má vysokou životnost a je dobře odolná vůči vodě, kterou skoro vůbec nezadržuje, což je většinou zapříčiněno povrchovým lakem aplikovaným už během výroby. Nevýhoda betonové krytiny je její vysoká hmotnost, proto se nehodí na všechny typy konstrukcí. Naopak, pálená střešní taška je lehká, má vysokou odolnost vůči mechanickým a povětrnostním vlivům a má nejdelší životnost. Nevýhodou pálené střešní krytiny je její pórovitost, které lze zabránit pomocí impregnace nebo glazury. [20]

2.3.1. Vlastnosti a struktura pálené střešní krytiny

Základním používaným materiálem pro výrobu pálené střešní tašky je cihlářská hlína, která může mít mnoho barevných modifikací (ovlivňují různé příměsi, například oxidy železa způsobují žluté zbarvení). Hlavní složkou cihlářské hlíny je křemitý prach,

který se skládá z křemene, živce a slídy a z jílu společně s tzv. “cicváry” neboli hrudkami vápence (CaCO_3). [21]

Hlína se nejprve zpracuje v mazlavou hmotu (netekutou) pomocí mokrého mletí, kdy jednotlivá zrna mají velikost přibližně 1 mm. Následně je směs stlačena v lisu do požadovaného tvaru. Není cílem stlačit hmotu co nejvíce, je třeba zachovat i porozitu. Poté se nechá taška sušit, aby se zbavila vlhkosti, protože kdyby nadbytečná voda zůstala v objemu při výpalu, tak by mohlo dojít k okamžitému odpařování a popraskání. Posledním krokem je výpal, kdy na počátku je teplota 30 °C a následně se parabolicky teplota zvyšuje. [21]

Pálená taška by měla být tvrdá, dobře vypálená, což znamená mít stejnou strukturu v celé ploše, ostrý tvar a rozměry. [21]



Obr. 8: Ukázka pálené střešní krytiny a pálené střešní tašky. [22]

Pevnost v tlaku je mechanická vlastnost používaná ve specifikacích hlín, která je nejdůležitějším hodnotícím aspektem. Vyšší pevnost v tlaku zvyšuje ostatní vlastnosti, jako je ohyb, odolnost proti otěru atd. Široce závisí na použitých surovinách, výrobním procesu, tvaru a velikosti výsledného produktu. Hustota je popsána jako poměr mezi hmotností suché tašky a objemem hliněné tašky, který měří podíl hmoty (hlíny) nacházející se v objemu. Z tohoto popisu je zřejmé, že čím je tato hodnota vyšší, tím je taška hustší, a samozřejmě tím lepší jsou její mechanické a trvanlivé vlastnosti. Typické hodnoty zdánlivé hustoty se pohybují v rozmezí od 1 200 kg/m^3 do 1 900 kg/m^3 . Pórovitost lze definovat jako poměr mezi objemem dutých prostor (pórů a trhlin) a celkovým objemem vzorku. Pórovitost je důležitým parametrem, který má velký vliv na trvanlivosti materiálu. Malé póry negativně ovlivňují kvalitu pálených tašek, protože se zvyšuje jejich schopnost absorbovat a zadržovat vodu. Cihlové tašky obecně vykazují

lepší tepelně izolační vlastnosti než jiné stavební materiály. Tepelná vodivost tašek se pohybuje mezi 0,7 a 1,3 W/m·K. [21, 23]

2.4. Metody a hodnocení fotokatalytické aktivity

Účinek fotokatalýzy nelze vždy snadno vizuálně kontrolovat. Při zavádění fotokatalytických materiálů tak vznikly určité nejasnosti. Rozmanité funkce fotokatalyzátorů navíc nelze hodnotit jedinou metodou, a proto je nutné zajistit různé metody hodnocení pro čištění vzduchu, dekontaminaci vody a samočištění.

Pro hodnocení fotokatalytické aktivity se dá použít více metod, z nichž některé jsou označeny značkou ISO (angl. International Organization for Standardization), což znamená, že se jedná o certifikované metody mezinárodních organizací. Tyto normy zajišťují porovnatelnost výsledků různých laboratoří či publikací, které se řídí přesným pracovním postupem.

2.4.1. Rozklad barviv

Metoda pro hodnocení fotokatalytické aktivity za pomoci barviv je založena na velice jednoduchém principu. Na fotokatalyzátor, který je nejlépe v pevném stavu či je nanesen na pevném substrátu, je naneseno barvivo, kdy za působení záření určité vlnové délky dochází k odbarvení. Následné hodnocení odbarvení roztoku se probíhá za pomoci např. absorpční spektrofotometrie. [24]

Methylenová modř

Mezi nejčastěji používaná barviva se řadí methylenová modř ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$; $M = 373,90 \text{ g/mol}$), což je barvivo s malou absorbancí ve vlnové délce mezi $\lambda = 350 \text{ nm}$ a $\lambda = 450 \text{ nm}$. Testování se nejčastěji řídí normou ISO 10678:2010. Metoda se zaměřuje na stanovení fotokatalytické aktivity povrchů rozkladem molekuly barviva methylenové modři (MM) ve vodném roztoku pomocí umělého ultrafialového (UV) záření a charakterizuje schopnost fotoaktivních povrchů rozkládat rozpuštěné organické molekuly v ultrafialovém záření. Je také použitelná pro hodnocení specifické fotokatalytické samočisticí aktivity povrchů, které jsou ošetřeny příslušnými nátěry. Avšak tato metoda není použitelná pro charakterizaci fotoaktivity povrchů na viditelném záření a stanovení antimikrobiální aktivity povrchů. [24, 25]

Methylenová modř se rozkládá ve vodném roztoku, který je v kontaktu s fotokatalyticky aktivním povrchem. UV záření prochází přes roztok, přičemž světlo není schopno vyvolat přímou fotolýzu barviva ($320 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$). Celkovým výsledkem je dekolizace roztoku. Množství barviva zbývajících v roztoku se v pravidelných intervalech během působení UV záření stanovuje pomocí UV/VIS spektroskopie. Referenční měření se provádí buď se stejným vzorkem bez UV záření nebo s identickým vzorkem v druhé nádobě s fotoaktivním povrchem, který je chráněn krytem před dopadajícím světelným paprskem. Výsledky se použijí k výpočtu specifické rychlosti degradace (1.2) a příslušné fotonické účinnosti charakteristické pro testovaný povrch podle rovnice (1.3). [24, 25]

$$R = \frac{\Delta A_{\lambda} V}{\Delta t \varepsilon d A} \quad (1.2)$$

$$\zeta_{MM} = \frac{P_{MM}}{E_{P,av}} \times 100 \quad (1.3)$$

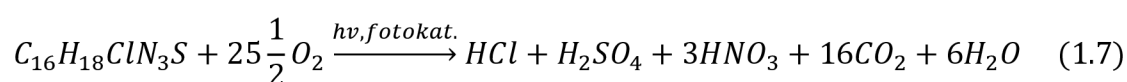
$$P_{MM} = R_{UV} - R_{tma} \quad (1.4)$$

$$E_{P,av} = \frac{\lambda_{max} E_{av}}{hc N_A} \quad (1.5)$$

$$E_{av} = \frac{\int E dt}{t} \quad (1.6)$$

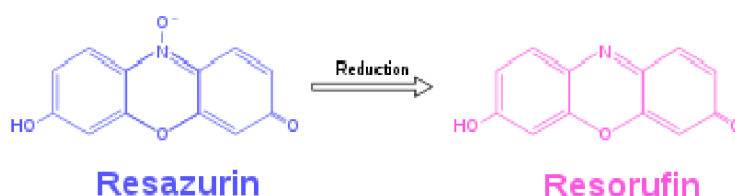
Kde R je specifická rychlost degradace, ΔA_{λ} úbytek absorbance, V je objem roztoku, Δt je daný časový interval, ε je molární absorptivita, d je optická délka kvety, A je obsah testované plochy vzorku, ζ_{MM} je fotonická účinnost, P_{MM} je specifická fotoaktivita (1.4), E_P je fotonická intenzita UV záření (1.5), R_{UV} je specifická míra degradace UV zářením, R_{tma} je specifická míra degradace bez UV záření, λ_{max} je maximum použité vlnové délky, E_{av} je konstantní změřená intenzita UV záření, h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), c je rychlost světla a N_A je Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Fotodegradace MM probíhá podle následující chemické rovnice (1.7):



Resazurin

Zkoušku lze provádět také za pomoci inkoustu na bázi resazurinu pro kvalitativní hodnocení aktivity fotokatalytického povrch. Metoda pak umožňuje následné semikvantitativní vyhodnocení aktivity fotokatalytických povrchů. Ve všech případech se používá umělé ultrafialové (UV) záření. Největším průkopníkem v této oblasti je profesor Andrew Mills, který ve své práci popisuje tuto metodu jako jednoduchou, nenákladnou a efektivní. Následně na základě této práce byla vypracována norma ISO 21066:2018. V barvivu glycerol dodává resazurinu elektrony, kdy se tak glycerol oxiduje na kyselinu glycerovou a resazurin se redukuje na resorufin (modrá barva se mění na barvu růžovou, viz Obr. 9). [24, 26]



Obr. 9: Redukce resazurinu na resorufin. [27]

Na povrch fotokatalyticky aktivního vzorku se nanese tenká vrstva resazurinu a následně se toto místo osvítilo UV zářením (maximální doba je 45 minut) a v pravidelných časových intervalech se zaznamenává barevná změna. [24, 26]

2.4.2. Rozklad polutantů vzduchu

Dále se pro testování využívá rozklad látek v plynné fázi, které se adsorbují na fotokatalyzátor. Těchto norem je více a rozdělují se podle druhu zkoumaného polutantu. Dále existují normy, které zahrnují testování jiných látek, které se běžně vyskytují ve vzduchu jako například: methylmerkaptan (ISO 22197-5:2021), formaldehyd (ISO 22197-4:2021), toluen (ISO 22197-3:2019) a acetaldehyd (ISO 22197-2:2019). [28]

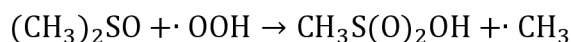
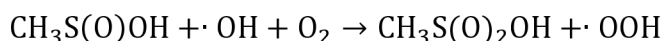
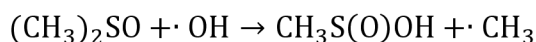
Nejčastěji pro měření rozkladu polutantů ve vzduchu se využívá postupu podle normy ISO 22197-1:2007, která se zejména zaměřuje na odstraňování oxidu dusíku. Tato norma specifikuje zkušební metodu pro stanovení účinnosti čištění vzduchu u materiálů, které obsahují určitý fotokatalyzátor nebo mají na povrchu fotokatalytické vrstvy, nepřetržitou expozicí zkušební vzorku znečištění vzduchu při osvětlení ultrafialovým světlem. [29]

Zkušební vzorek je umístěn v průtočném fotoreaktoru a aktivuje se za pomoci UV záření a následně adsorbuje a oxiduje NO v plynné fázi za vzniku kyseliny dusičné (nebo dusičnanu) na svém povrchu. Část NO se na zkušebním vzorku přemění na oxid dusičitý (NO₂). Výkon čištění vzduchu se určuje z množství odstraněného oxidů dusíku (NO_x), neboli vytvořeného oxidu dusičitého NO₂. [29]

2.4.3. Rozklad polutantů vody

Účinnost fotokatalytické aktivity lze také měřit pomocí tvorby aktivního kyslíku za osvitů UV záření u materiálů, které jsou určeny pro čištění vod. Tímto stanovením se zabývá norma ISO 10676:2010, která jako identifikátor používá dimethylsulfoxid (DMSO, (CH₃)₂SO), přičemž produktem jeho fotokatalytické reakce je kyselina methanosulfonová (MSA, CH₃S(O)₂OH), jako meziprodukt vzniká methanosulfinát (MSI, CH₃S(O)OH). [30]

Vzorek se vloží do průtokového fotoreaktoru, kde se aktivuje pomocí UV záření, tak se DMSO začne rozkládat a na povrchu vzorku tak vzniká MSA. Právě účinnost čištění vody se určuje na základě poklesu koncentrace DMSO a tvorby MSA. Adsorpce DMSO vzorkem se vyhodnocuje pomocí porovnání za osvitů a následujícího postupu ve tmě (bez UV záření). [30]



2.5. Mikrobiologické povlaky

Mikrobiologické povlaky se vyskytují na všech površích architektur včetně střech. Nejčastěji tyto vrstvy lze zaznamenat pouhým okem, kdy můžeme vidět nánosy řas, mechů či jiných nečistot na fasádách. Tyto vrstvy nezpůsobují pouze vizuální škody (viz Obr. 10), ale mohou vést také poškození substrátu. Při delším působení těchto nežádoucích mikroorganismů může materiál ztrácet své vlastnosti a degradovat. Proto

je důležité tyto vlivy z dlouhodobého hlediska preventivně odstranit například impregnačním ošetřením. [31]



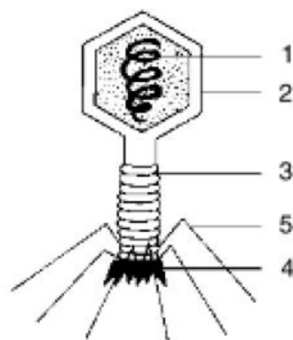
Obr. 10: Ukázka znečištění střech mikrobiologickými povlaky.

V následujících kapitolách si přiblížíme druhy mikrobů, které mohou způsobovat nepříznivé vlivy na povrchu a vlastnosti materiálů.

2.5.1. Viry

Virus je nebuněčná částice, která lze pozorovat pouze pomocí elektronového mikroskopu vzhledem k její velikosti, která je od 15–390 nm. Rozmnožování je virus schopen pouze v hostitelské buňce. Jedná se o původce různých onemocnění, jakými jsou například spalničky, neštovice, chřipka atd. Virová infekce buňky (tzv. bakteriofágem, viz Obr. 11) probíhá v několika fázích, kdy první virion (jednotlivá částice viru infikující buňku) přilne na povrch buňky a buď celý nebo pouze nukleová kyselina (RNA či DNA) tak pronikne do buňky. Nukleová kyselina spustí syntézu bílkovin (protože virus sám tuto syntézu nedokáže), které se podílí na rozmnožení viru. Tak se sestaví nové viriony, které se postupně z buňky uvolňují, a tak mohou napadat buňky další. Viry jsou schopny dokonce vyvolat změnu genetické informace. [32, 33]

Viry se nejčastěji přenáší vzduchem pomocí kapénkové infekce či potravinami, vodou, hmyzem nebo přímým kontaktem mezi lidmi či objekty.



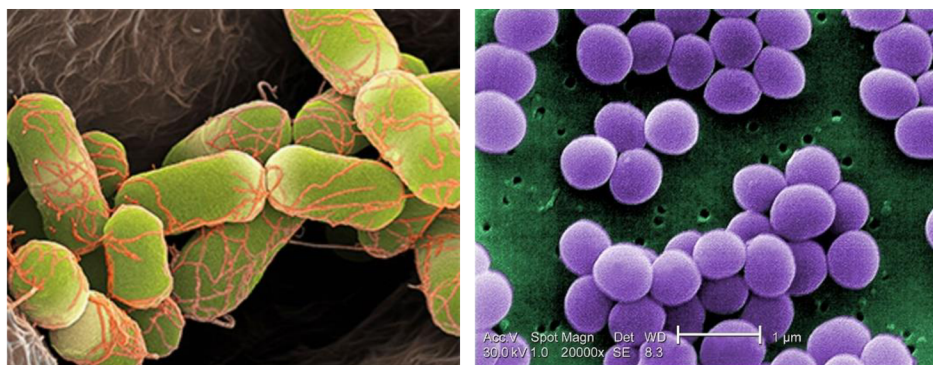
Obr. 11: Molekulární stavba virionu bakteriofága: 1 – molekula DNA, 2 – hlavička, 3 – bičík s pochvou, 4 – bazální ploténka s bodci, 5 – bičíkatá vlákna. [33]

2.5.2. Bakterie

Jsou to jednobuněčné prokaryotické organismy, které mají velikost mezi 0,3–10 μm . Bakterie jsou heterotrofní (příjem organických látek pro zdroj uhlíku) i autotrofní (syntéza organických látek z CO_2) organismy. Obsahují nukleoid, který je tvořen DNA, ale také mají v cytoplazmě stočené malé molekuly DNA, které se nazývají plazmidy a ty jsou schopny pronikat z jedné buňky do druhé. Celá buňka je obalená buněčnou stěnou, která může mít kolem sebe pouzdro tvořené bílkovinou či polysacharidem. Bakterie jsou odolné -190 $^{\circ}\text{C}$ až do 100 $^{\circ}\text{C}$. [32, 33]

Bakterie můžeme dělit podle stavby buněčné stěny a pomocí Gramova barvení na grampozitivní a gramnegativní bakterie. Grampozitivní bakterie (G⁺) má buněčnou stěnu tvořenou velmi silnou vrstvou peptidoglykanu a polysacharidy. Po barvení speciální Gramovou technikou, kdy se používá krystalová violet společně s Lugolovým roztokem (modrá barva), kdy se bakterie zbarví na tmavě fialovou barvu s pomocí přídavku safraninu. Tyto bakterie nelze odbarvit organickými rozpouštědly (nejsou schopny prostoupit buněčnou stěnou). Mezi grampozitivní bakterie řadíme například *Staphylococcus Aureus* (Obr. 12 vlevo) nebo *Streptococcus Gallinarum*. Gramnegativní bakterie (G⁻) má tenkou buněčnou stěnu z peptidoglykanu, nad kterou je vrstva z fosfolipidů, lipoproteinů a lipopolysacharidů. Díky této tenké vrstvě se při Gramově barvení dá barvivo vyplavit pomocí organického rozpouštědla a bakterie se tak odbarví. Pomocí dobarvení safraninem bakterie získávají růžovou nebo červenou barvu. Sem řadíme například *Escherichia Coli* (Obr. 12 vpravo) a různé druhy *Salmonelly*. Také existují bakteriální buňky, které se nebarví vůbec, což je dáno velkým obsahem mastných

kyselin a vosků v buněčné stěně (*Mycobacterium tuberculosis*). Někdy se po několásobném pasážování či dlouhé kultivaci může bakterie změnit z G+ na G-. [32]



Obr. 12: Gramnegativní bakterie (*S. Aureus*) a Grampozitivní bakterie (*E. Coli*).
[34, 35]

2.5.3. Řasy

Jedná se o eukaryotické a nejčastěji o autotrofní organismy, které se řadí do podříše nižší rostliny. Tělo řas tvoří jednobuněčná nebo mnohobuněčná stélka. Nejčastěji se řasy vyskytují ve vodním či vlhkém prostředí, avšak také se některé druhy vyskytují na souši. Jedná se o producenty organické hmoty a kyslíku, dále slouží jako potrava, ale dají se také využít jako zdroj paliva nebo pro výrobu hnojiv. Jedná se o rostliny, které zajišťují největší produkci kyslíku na světě. [32, 33]

Řasy se dělí do dvou oddělení: červené a zelené řasy. Červené řasy neboli ruduchy, se nazývají červenými díky červenému barvivu fykoerythrinu a karotenoidu, dále obsahují chlorofyl a a d a modré barvivo fykocyanin. Většina těchto řas žije v mořích a využívají se do pokrmů, jako zdroj léčiv a pro výrobu agaru (u rodu *Gelidium* pomocí zalití řasy horkou vodou a vyluhováním). Zelené řasy obsahují chlorofyl a a b, karoten a xantofyly. Vyskytují se v mořích i ve sladkovodním prostředí a nejčastěji se využívají jako modelové organismy pro studium fotosyntézy. Tyto řasy se nadále dělí na třídy: zelenivky, spájivky, trubicovky a parožnatky. [32, 33]

2.5.4. Houby (lišejníky)

Jedná se o eukaryotní, heterotrofní, jednobuněčné či mnohobuněčné organismy, které neobsahují chlorofyl, takže nejsou schopny fotosyntézy. [32, 33]

Na budovách a jiných urbanistických stavbách se nejčastěji usazují lišejníky a plísně. Lišejníky vznikají procesem lichenismus, což je soužití houby (mykobiont) se sinicí nebo řasou (fotobiont). Mykobiont určuje charakter stélky a typ pohlavního rozmnožování a fotobiont získává od mykobiontu vodu a minerální látky, a naopak jí poskytuje organické látky. Řadí se mezi tzv. bioindikátory čistoty ovzduší. [32, 33]

2.6. Metody hodnocení účinnosti mikrobicidní vrstvy

Stejně jako testy a metody pro hodnocení fotokatalytické aktivity se metody pro mikrobicidní vrstvy vyhodnocují podle norem ISO. Při všech prováděných mikrobicidních testech musí být zajištěny čisté podmínky pro manipulaci se vzorky, aby nedošlo ke kontaminaci jinými mikroorganismy, bakteriemi či viry a také je potřeba používat vhodné a sterilní nástroje.

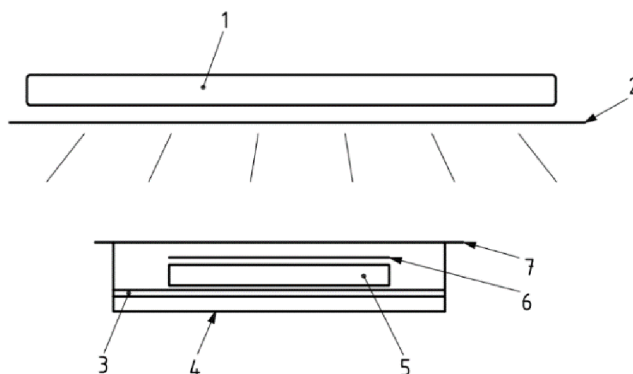
2.6.1. Antivirální testy

Fotokatalytickou aktivitu lze zkoumat pomocí antivirálních testů. Tento test lze provést pomocí normy ISO 18061:2014, která specifikuje zkušební metodu pro stanovení antivirové aktivity materiálů, které obsahují fotokatalytické materiály nebo mají na povrchu fotokatalytické vrstvy, a to stanovením destrukce *bakteriofága Q-beta* po ozáření ultrafialovým světlem. [36]

2.6.2. Antibakteriální testy

Pro antibakteriální testy je sepsána norma ISO 27447:2009(E). Tato mezinárodní norma se vztahuje na zkoušení antibakteriální aktivity fotokatalytické keramiky a jiných materiálů vyrobených buď potažením nebo smícháním fotokatalyzátoru. Antibakteriální testy slouží k zjištění míry potlačení či naprostého utlumení růstu bakterií na povrchu plochých povrchů či tkanin. Nejčastějším výsledkem je rozdíl mezi celkovým počtem životaschopných bakterií na fotokatalyzátorem ošetřených plochých materiálech a materiálech bez fotokatalyzátoru ošetřených materiálů po ozáření UV zářením. [37]

Kmeny bakterií, které se používají při tomto testu, odpovídají kmenům, které jsou uchovávány subjekty registrovanými pod Světovou federací pro sbírky kultur nebo Japonskou společností pro sbírky kultur. Jedná se o *Staphylococcus Aureus*, *Escherichia Coli* a *Klebsiella Pneumoniae*. Během testování musí být dodržovány vysoce sterilní podmínky. Sestavení aparatury je vyobrazeno na Obr. 13. [37]



Obr. 13: Schéma uspořádání aparatury na testování: 1. zdroj světla, 2. děrovaný kov, 3. skleněná tyčinka, 4. papírový filtr, 5. testovací vzorek, 6. adhezivní film nebo sklo, 7. sklo pro uchování vlhkosti. [37]

Pro výpočet hodnoty antibakteriální aktivity fotokatalyzátoru se použijí vztahy (1.8) a (1.9):

$$R_L = \left[\log \left(\frac{B_L}{A} \right) - \log \left(\frac{C_L}{A} \right) \right] = \log [B_L/C_L] \quad (1.8)$$

kde R_L je hodnota antibakteriální aktivity fotokatalyzátoru po ozáření UV zářením o intenzitě L , L je intenzita UV záření (mW/cm^2), A je průměrný počet životaschopných bakterií neošetřených vzorků těsně po inokulaci, B_L je průměrný počet životaschopných bakterií neošetřených vzorků po ozáření UV zářením o intenzitě L a C_L je průměrný počet životaschopných bakterií vzorků ošetřených fotokatalytickým zářením po ozáření UV zářením o intenzitě L .

$$\Delta R = \log \left[\frac{B_L}{C_L} \right] - \left[\log \left(\frac{B_D}{A} \right) - \log \left(\frac{C_D}{A} \right) \right] = \log \left[\frac{B_L}{C_L} \right] - \log \left[\frac{B_D}{C_D} \right] \quad (1.9)$$

kde ΔR je hodnota antibakteriální aktivity fotokatalyzátoru při UV záření, B_D je průměrný počet životaschopných bakterií u neošetřených vzorků po uchování v temnu a C_D je průměrný počet životaschopných bakterií vzorků ošetřených fotokatalyzátorem poté, co byly uchovávány na tmavém místě. [37]

2.6.3. Antialgální testy

Tyto testy se provádí podle normy ISO 19635:2015(E). Jedná se o normu, která popisuje metodu pro objektivní vyhodnocení aktivity při regulaci řas, které jsou primárním

producentem mikrobiální kontaminace (ve formě environmentálních biofilmů) venkovních konstrukcí, kdy po osvětlení ultrafialovým světlem, které simuluje venkovní prostředí, a prostřednictvím regulace řas přispívá k ochraně městské krajiny, prevenci koroze prvků a prevenci zanášení povrchů budov a materiálů vodních nádrží. Na antiplísňové testy se využívá řasa nazývána *Chlorella Vulgaris*. [38]

2.6.4. Antifungální testy

Antifungální testy se nejčastěji provádějí podle normy ISO/FDIS 13125:2012(E), která specifikuje zkušební metodu pro stanovení protiplísňové aktivity materiálů, které obsahují fotokatalyzátor nebo mají na svém povrchu fotokatalytické vrstvy, a to počítáním počtu předem inkubovaných spor hub, které přežijí působení ultrafialového (UV-A) záření. [39]

Antifungální aktivita fotokatalytické reakce se odhaduje jako pokles počtu přežívajících spor na zkušebním vzorku ve srovnání se slepým testem nepotaženého povrchu. Jako nejčastější druhy hub se využívají *Aspergillus Niger* a *Penicillium Pinophilum*. [39]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

S ohledem na technologické a ekonomické aspekty byla pro pálenou střešní tašku zvolena metodika syntézy, která využívá hydrotermální rozklad prekurzoru v peci. Byly testovány různé prekurzory v roztocích o různých koncentracích, a dále byly variovány parametry následného tepelného zpracování. U takto připravených vzorků byla charakterizována struktura a následně byla hodnocena fotokatalytická a u zvolených vzorků také mikrobicidní aktivita.

3.1. Použité chemikálie

- Dihydrát octanu zinečnatého od firmy Lach:NER s.r.o.
- Hexahydrát dusičnanu zinečnatého od firmy Lach:NER s.r.o.
- Demineralizovaná voda
- Resazurin (sodná sůl resazurinu) od firmy Sigma-Aldrich, s.r.o.
- Glycerol od firmy Sigma-Aldrich, s.r.o.
- Hydroxyethylcelulóza od firmy Sigma-Aldrich, s.r.o.
- Methylenová modř od firmy Funchem
- Oxid titaničitý (KronoClean 7000) od firmy Kronos
- Chlorid sodný od firmy Lach:NER s.r.o.
- Nutrient Agar od firmy Oxoid s.r.o.
- Kultury pro antibakteriální testy od CCM (Czech collection of microorganisms)
- Řasová kultura *Eudorina*

3.2. Použitá zařízení a nástroje

- Analytické váhy RADWAG AS 220. R2
- Analytické váhy OHAUS PX224M
- Magnetická míchačka s ohřevem HEIDOLPH
- Pipeta EPPENDORF 10 ml
- Pipeta ECOPIPETTE 10-100 μ l
- Muflová pec MP 05-1.1
- UV lampa
- Sušička DOMO
- UV/VIS spektrofotometr T60, software UVWin Touch od společnosti PG instruments
- Kádinkový fotoreaktor (Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR) – zdroj: Philips BLB (blacklight blue) lamp 8 W, převážně UV-A 365 nm; pro antimikrobiální testy širokospektrální UV/VIS zářivka AQUA-GLO T5 8W a POWER-GLO T8 15 W
- Skleněná sklíčka 2,5x2,5 cm
- Krycí sklíčka 2,2x2,2 cm
- Fotoaparát SONY Alpha III
- Elektronový mikroskop UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus
- Optický mikroskop Zeiss AxioCam 305 color
- infračervený spektrometr s Fourierovskou transformací Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR Spectrometer
- Úhlová bruska NAREX EBU 115-10
- Brusný papír CARBORUNDUM voděodolný v archu | 230x280 mm zr. 60
- Laboratorní autokláv MICROJET (Enbio) - laboratorní autokláv (teplota sterilizace 135 °C, čas 7-12,5 min)
- Vortex mixer BENCHMIXER V2
- Denzitometr McFarland DEN-1B BIOSAN
- Horkovzdušný inkubátor MEMMET UM100 Broedstoof
- Laminar-flow cabinet ALPINA

3.3. Testování vlivů prekurzorů a koncentrací roztoků

3.3.1. Příprava prášků

Postup přípravy prášků byl inspirován podle studie SUNAINA, S. et al. [40], avšak místo rozpouštění dihydrátu octanu zinečnatého v ethylenglykolu bylo zvoleno rozpouštění v demineralizované vodě. Pro první sérii vzorků byly zvoleny prekurzory dihydrát octanu zinečnatého $Zn_4O(CH_3COO)_6 \cdot 2H_2O$ (ZnAC) a hexahdrát dusičnanu zinečnatého $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ZnN). Z každého prekurzoru byly připraveny série vzorků lišící se koncentrací prekurzoru v roztoku, kdy jako rozpouštědlo byla použita demineralizovaná voda (dH_2O) (viz Tabulka č. 1). Po důkladném rozmíchání bylo odebráno 5 ml roztoku do žíhacího kelímku, který byl sušen v sušičce (Obr. 15 a)) při 45 °C po dobu 10 hodin (Obr. č. 14 A). Vyschlé vzorky byly kalcinovány v muflové peci (Obr. 15 b)) při teplotě 300 °C, kdy doba náběhu na požadovanou teplotu byla 3 hodiny a teplota setrvání se udržovala také na 3 hodinách (Graf 1). Následně vzorky v peci vychladly (Obr. č. 14 B).

Tabulka č. 1: Navážky a koncentrace zásobních roztoků.

	ZnAC [g]	dH ₂ O [ml]	ZnN	dH ₂ O [ml]
1 hm. %	0,35	29,65	0,47	29,53
2 hm. %	0,70	29,30	0,94	29,06
5 hm. %	1,75	28,25	2,35	27,65
10 hm. %	3,51	26,49		

Tabulka č. 2: Podmínky přípravy experimentálních vzorků různých teplot výpalu dusičnanu zinečnatého.

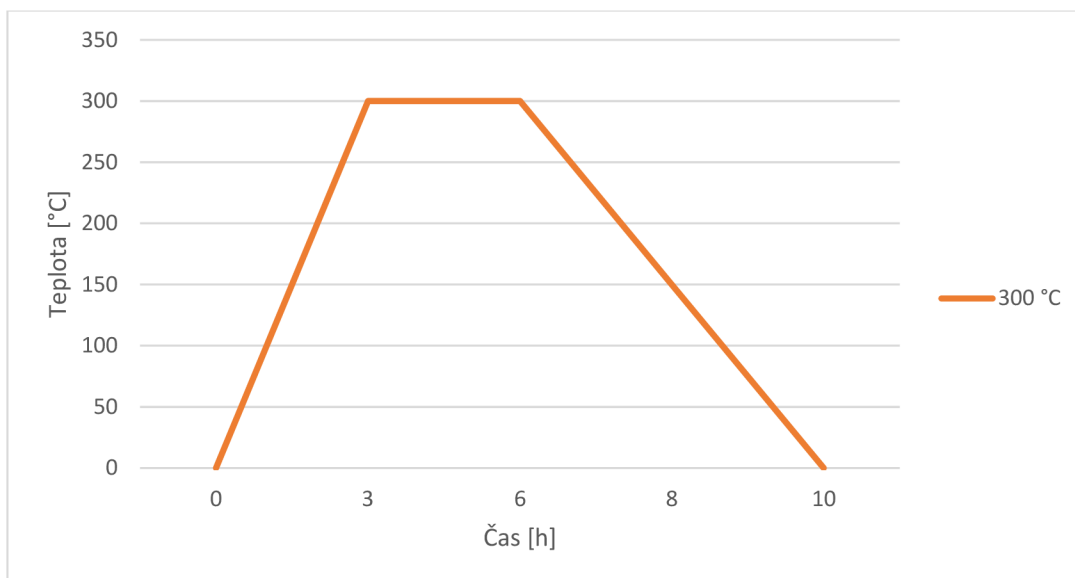
Značení vzorků	Hmotnostní procento ZnN [hm. %]	Teplota výpalu [°C]	Doba náběhu na teplotu výpalu [h]	Setrvání na teplotě [h]
N1_300	1	300	3	3
N2_300	2	300	3	3
N5_300	5	300	3	3

Tabulka č. 3: Podmínky přípravy experimentálních vzorků různých teplot výpalu octanu zinečnatého.

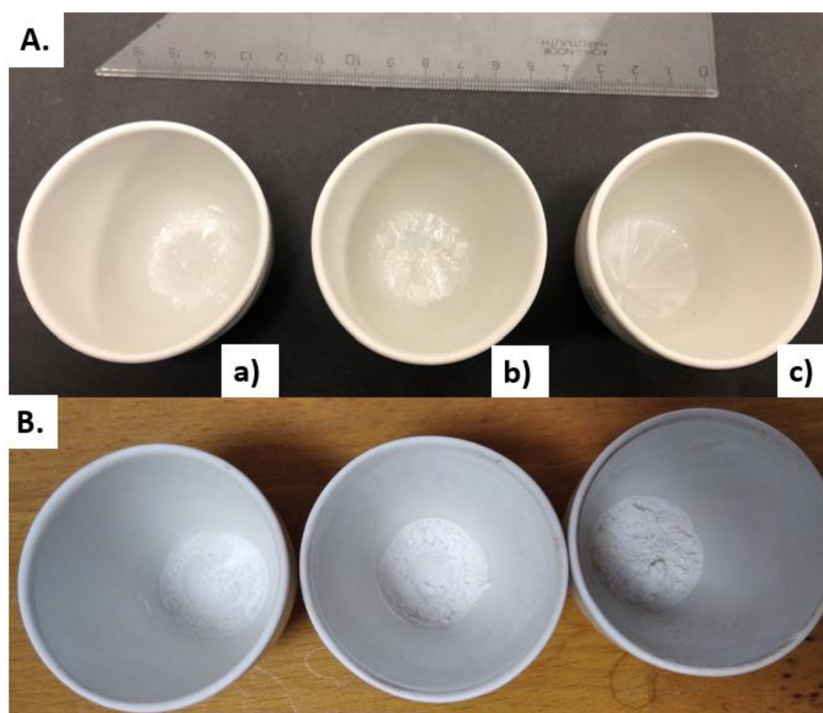
Značení vzorků	Hmotnostní procento ZnAC [hm. %]	Teplota výpalu [°C]	Doba náběhu na teplotu výpalu [h]	Setrvání na teplotě [h]
Ac1_3_3	1	300	3	3
Ac2_3_3	2	300	3	3
Ac5_3_3	5	300	3	3
Ac10_3_3	10	300	3	3
Ac2_200	2	200	3	3
Ac5_200	5	200	3	3
Ac10_200	10	200	3	3
Ac2_250	2	250	3	3
Ac5_250	5	250	3	3
Ac10_250	10	250	3	3
Ac2_350	2	350	3	3
Ac5_350	5	350	3	3
Ac10_350	10	350	3	3

Tabulka č. 4: Podmínky přípravy experimentálních vzorků různých náběhů a setrvání teplot octanu zinečnatého.

Značení vzorků	Hmotnostní procento ZnAC [hm. %]	Teplota výpalu [°C]	Doba náběhu na teplotu výpalu [h]	Setrvání na teplotě [h]
Ac2_1_1	2	300	3	3
Ac5_1_1	5	300	3	3
Ac10_1_1	10	300	3	3
Ac2_1_3	2	300	1	3
Ac5_1_3	5	300	1	3
Ac10_1_3	10	300	1	3
Ac2_3_1	2	300	3	1
Ac5_3_1	5	300	3	1
Ac10_3_1	10	300	3	1



Graf 1: Časový průběh tepelného zpracování na 300 °C.



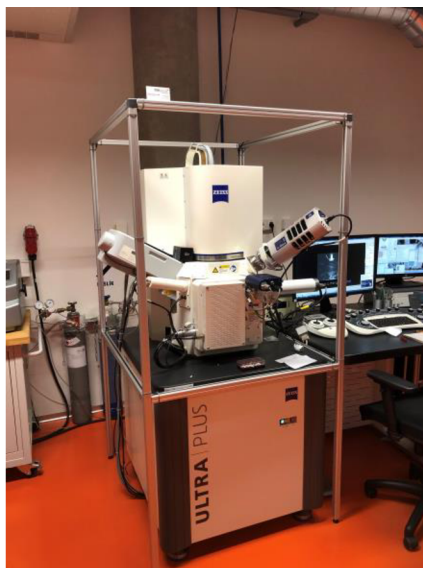
Obr. 14: Žíhací kelímky s roztokem dihydrátu octanu zinečnatého: A. Po vysušení v sušičce (45 °C/10 h): a) 2 hm. %, b) 5 hm. %, c) 10 hm. %, B. Po vytažení z pece.



Obr. 15: a) Sušička, b) Muflová pec.

3.3.2. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie byla použita pro porovnání morfologie nanočástic/mikročástic v závislosti na různých koncentracích vstupních prekurzorů, teploty a průběhu tepelného zpracování. Pro analýzy struktury byl využit skenovací elektronový mikroskop Zeiss Ultra Plus (režim „gentle beam“, urychlovací napětí 1–2 kV, Obr. 16).

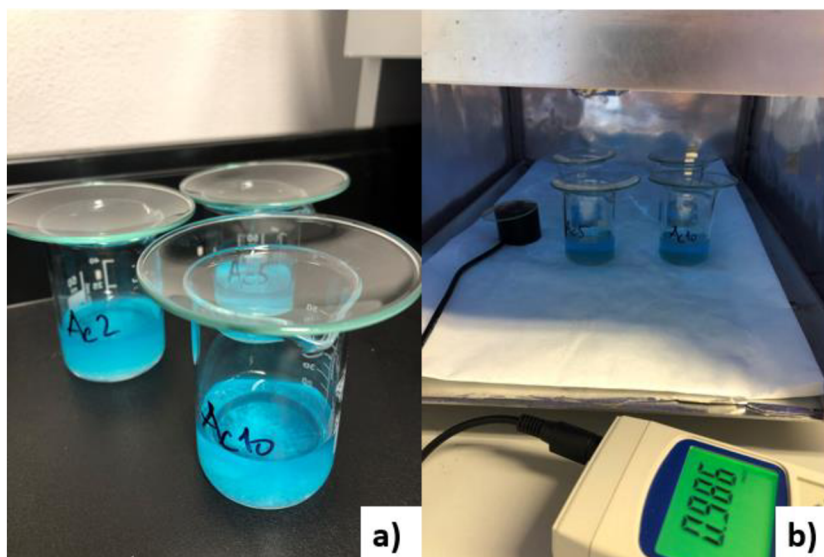


Obr. 16: Skenovací elektronový mikroskop Zeiss Ultra Plus.

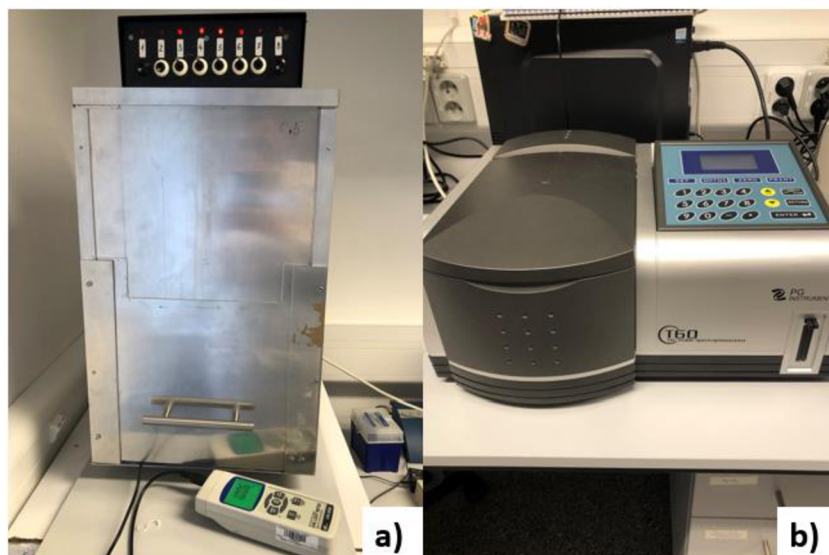
3.3.3. Testy fotokatalytické aktivity

3.3.3.1. Rozklad methylenové modři

Fotokatalytická aktivita byla testována prostřednictvím rozkladu methylenové modři v souladu s normou ISO 10678:2010. Nejprve byl namíchán zásobní roztok methylenové modři. Navážka MM byla 0,08 g prášku v 250 ml vody, tak vznikl 1 mmol roztok. Ten byl následně zředěn v destilované vodě (2 ml MM v 200 ml vody). Absorpční maximum bylo $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ a koncentrace roztoku byla $c = 2,188 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Prášky (navážka 0,02 g) byly nasypány do 50 ml kádinek, do kterých bylo přidáno 20 ml roztoku MM, a poté byly dány do temna. Po 24 h byly kádinky vloženy pod UV záření (Obr. 17) do kádinkového fotoreaktoru (Obr. 18 a)). Zdroj UV záření měl průměrnou hodnotu intenzity $E = 1 \pm 0,1 \text{ mW/cm}^2$. Hned na začátku experimentu bylo odebráno do kyvety pomocí pipety 2 μl roztoku a byla naměřena absorbance pomocí UV/VIS spektroskopie (Obr. 18 b)). Tento postup se vždy opakoval v intervalu po 20 minutách osvitů UV zářením.



Obr. 17: a) Vzorke před uložením do tmy, b) vzorky před osvitom v kádinkovém fotoreaktoru.

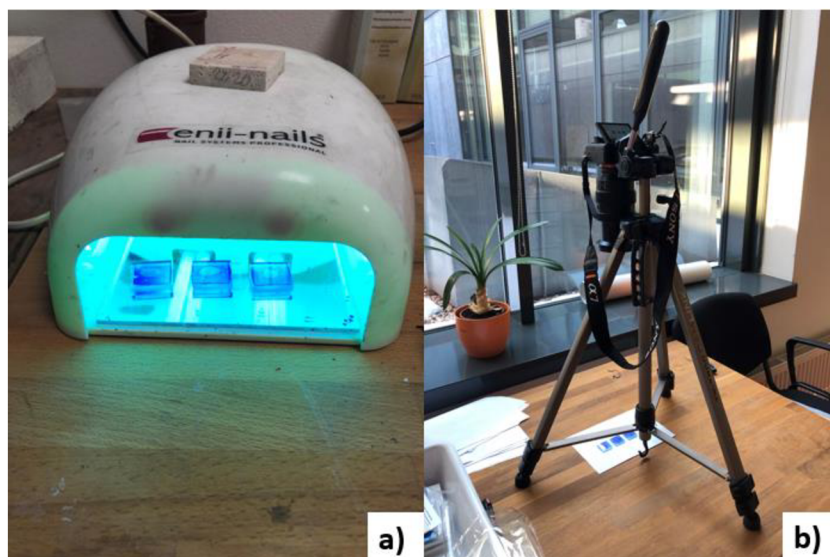


Obr. 18: a) Kádinkový fotoreaktor, b) UV/VIS spektrofotometr.

3.3.3.2. *Rozklad resazurinu*

Nejprve bylo smícháno 0,1 g hydroxyethylcelulózy a 10 ml demineralizované vody za vzniku 1 hm. % roztoku, ke kterému bylo přidáno 1 g glycerolu a 10 mg resazurinu. Tento roztok byl důkladně promíchán na magnetické míchačce a na závěr bylo přidáno 20 mg kokamidopropyl betainu.

Na sklíčka o rozměru 2,5×2,5 cm byla pomocí štětce nanесena vrstva Rz. Následně lžičkou bylo nanесeno malé množství prášku ($\approx 0,005$ g), rozmícháno skleněnou tyčinkou do inkoustu a přiklopeno krycím sklíčkem 2,2×2,2 cm. Na začátku byla sklíčka vyfocena pomocí fotoaparátu (Obr. 19 b)) a poté byla osvícena UV lampou (Obr. 19 a)) v intervalech po 20 sekundách a byla pozorována barevná změna.

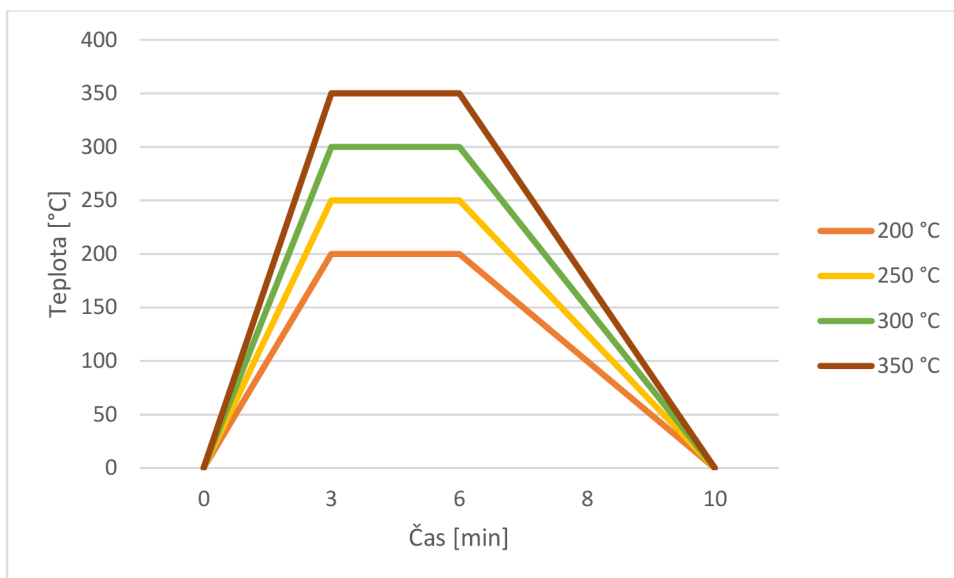


Obr. 19: a) Osvícení vzorku pomocí UV lampy, b) Aparatura sestavená na focení sklíček po osvitu.

3.4. Testování různých výpalných teplot

3.4.1. Postup přípravy a testování prášků

Při přípravě prášku byl použit stejný postup při míchání roztoků jako v podkapitole 3.3.1, jen se vstupní surovinou dihydrátu octanu zinečnatého. Následně byly opět roztoky v kelímcích sušeny v sušičce při 45 °C po dobu 10 hodin. Poté byly kelímky přemístěny do muflové pece a byla zvolena požadovaná teplota. Byly použity čtyři různé teploty: 200 °C, 250 °C, 300 °C a 350 °C (viz Graf 2). Časy náběhů a setrvání teplot zůstaly identické jako v přechodí kapitole (3 hodiny náběh na požadovanou teplotu a doba setrvání 3 hodiny, poté 4 hodiny pokles teploty).



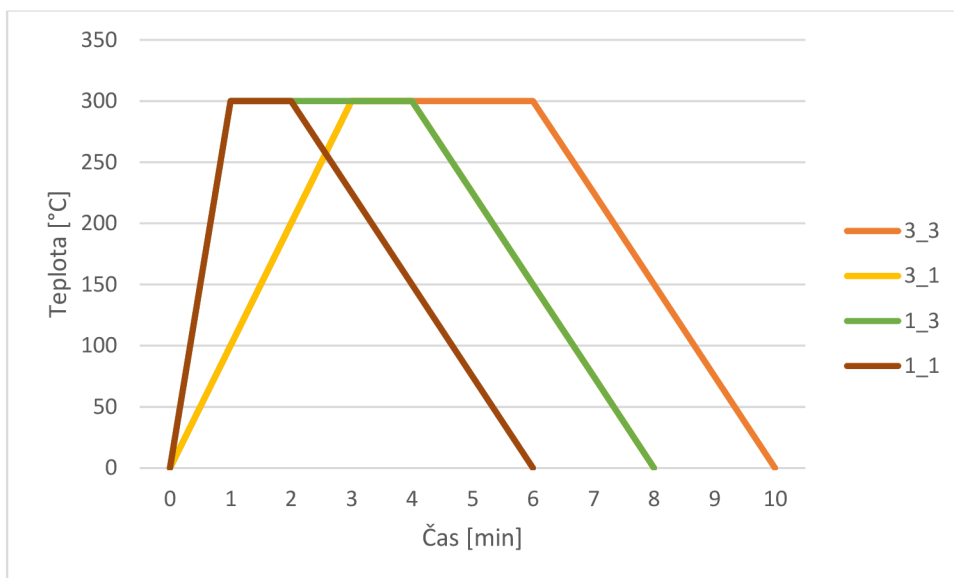
Graf 2: Časový průběh tepelného zpracování vybraných teplot.

Následně byla pomocí skenovacího elektronového mikroskopu zdokumentována struktura prášků a byla testována jejich fotokatalytická aktivita podle postupů uvedených v podkapitolách 3.3.2 a 3.3.3.

3.5. Testování různých dob náběhů teplot výpalu a setrvání na výpalmé teplotě

3.5.1. Postup přípravy a testování prášků

Ze zásobních roztoků, které byly připraveny podle postupu v kapitole 3.3.1., bylo do kelímků odlito 5 ml a byly sušeny v sušárně podle již zmíněných postupů a následně byly kelímky vloženy do muflové pece. Byla vybrána teplota 300 °C na testování různé doby náběhů na danou teplotu a její následné trvání (viz Graf 3).

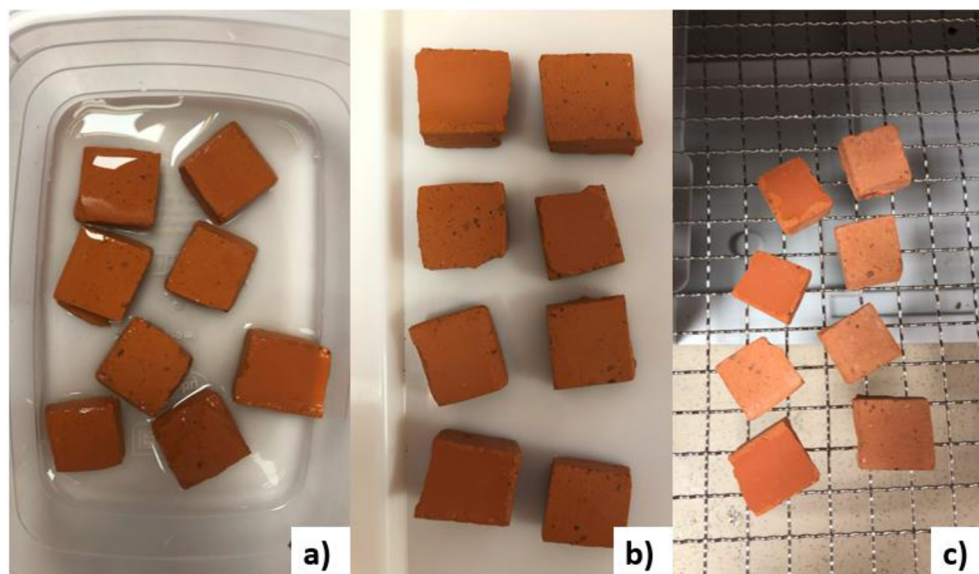


Graf 3: Časový průběh tepelného zpracování na 300 °C za použití různých dob náběhu teploty a její trvání.

Poté byly opět vzorky testovány na jejich fotokatalytickou aktivitu pomocí methylenové modři a resazurinu a následně byla studována jejich morfologie s použitím skenovací elektronové mikroskopie.

3.6. Mikrobicidní testy

Pro testování mikrobicidní aktivity vzorků byly nejprve pomocí úhlové brusky nařezány kvádry z pálené střešní tašky o velikosti $\approx 2 \times 2 \times 0,8$ cm a dále byly broušeny na brusném papíru o zrnitosti 60. Ty byly následně vloženy do pece na 800 °C pro vyčištění od případných nečistot. Poté byly tašky vloženy do nádoby s roztokem octanu zinečnatého o 5 hm. % a ponechaly se v něm po dobu 60 s, aby absorbovaly roztok do svého objemu (Obr. 20 a)). Koncentrace byla zvolena 5 hm. %, protože dosahovala nejlepších výsledků v předchozích fotokatalytických testech. Po minutě byly kvádry tašek vytaženy z roztoku a vloženy do sušárny po dobu 1 hodiny na 45 °C (Obr. 20 b)) a následně do pece na 300 °C. Testovány byly dva různé časy náběhu a setrvání teploty: 1_1 a 3_3 (Obr. 20 c)). Tyto dvě teploty byly vybrány po pozorování vlivu doby setrvání na výpalné teplotě a také z důvodu časové náročnosti při výběru více vzorků.



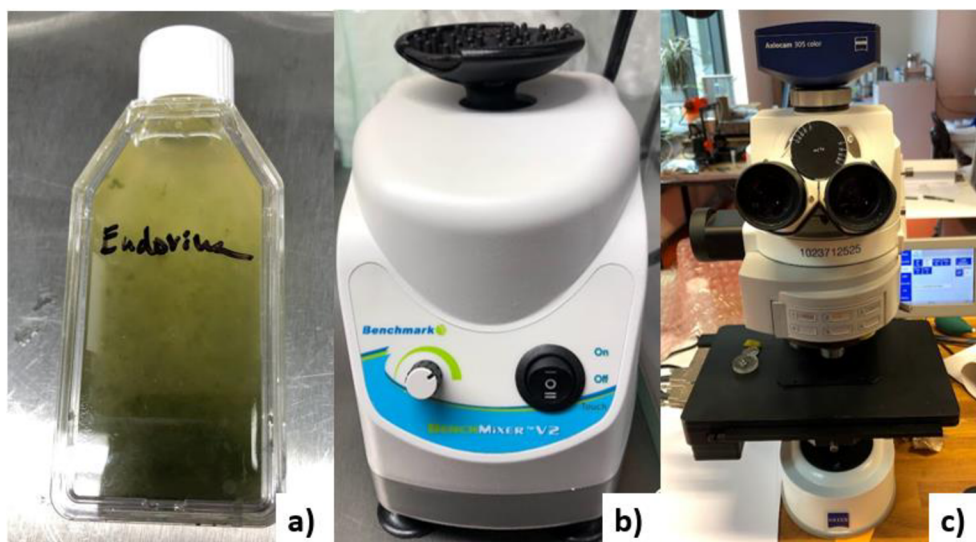
Obr. 20: Příprava pálených střešních tašek pro mikrobicidní testy: a) Namočení tašek do roztoku, b) Tašky před vložením do sušárny, c) Vzorky vytažené z pece.

3.6.1. Antialgální testy

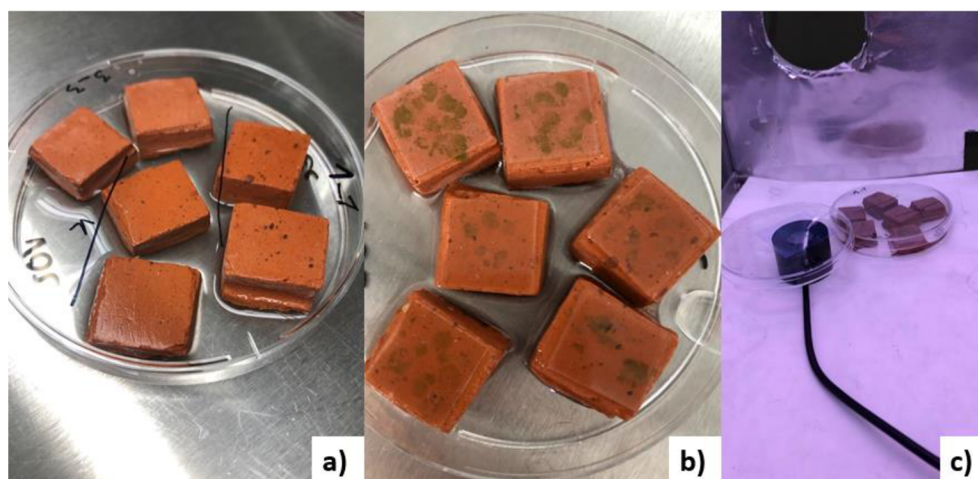
Pro určení antialgální účinnosti cihel bylo provedeno kvalitativní (okometrické) hodnocení. Pro hodnocení byla vybrána řasa *Eudorina*, která byla již připravená ve vodném inokulu (Obr. 21 a)).

Pro testy byly zvoleny vzorky připravené dvěma různými procesními parametry (Ac5_1_1, Ac5_3_3) a vzorky bez povrchové úpravy pro porovnání výsledků. Testy byly provedeny v duplikátech. Nejprve byly tašky vloženy do Petriho misky (\varnothing 9 cm), do které bylo nalito 15 ml sterilizované vody (Obr. 22 a)), aby do sebe tašky natáhly vlhkost a neabsorbovaly do svého objemu řasy (to by samovolně mohlo vést k zahubení řasových buněk a test by nemohl být vyhodnocen). Následně bylo inokulum s řasami rozmícháno pomocí Vortex mixeru (Obr. 21 b)), nanášeno na tašky (0,2 ml) a přikryto světlu propustnou folií o rozměrech 1,8×1,8 cm (Obr. 22 b)).

Pro porovnání životaschopnosti řasových buněk před osvitem a po osvitě byl použit optický mikroskop Zeiss (Obr. 21 c)). Do Petriho misky bylo přidáno malé množství vody pro udržení vlhkosti pro růst řas a byla zakryta víčkem a parafilmem. Poté byla Petriho miska s taškami vložena do osvitového boxu s intenzitou UV záření $\approx 0,22 \text{ mW/cm}^2$ na 48 h (Obr. 22 c)).



Obr. 21: a) Inokulum s řasou *Eudorina*, b) Vortex mixer, c) Optický mikroskop Zeiss.



Obr. 22: a) Tašky ve vodě pro nasáknutí vlhkosti, b) Nanesené řasy *Eudorina* na taškách, c) Vzorčky umístěné pod UV záření.

3.6.2. Antibakteriální testy

Antibakteriální testy byly prováděny dvěma způsoby: na vybraných prášcích a taškách (Ac5_1_1 a Ac5_3_3). Důvod byl odlišnost výpalných parametrů u těchto dvou vzorků. Koncentrace (5 hm. %) a výpalná teplota 300 °C byla u vzorků stejná.

Pro antibakteriální testy byly zvoleny dva kmeny bakterií. *Escherichia Coli* CCM 7929 (gramnegativní bakterie) byla použita pro testování na čistých prášcích vzorku a *Staphylococcus Gallinarum* CCM 3572 (grampozitivní bakterie) na taškách, které byly připraveny na testy postupem v kapitole 3.6.

Nejprve byly bakteriální kultury oživeny (z disku) v 10 ml SOY bujónu a 24 hodin byly inkubovány při 37 °C. Následně bylo živné médium a fyziologický roztok o stabilní koncentraci 8,5 g/l smíchan s 7 g Nutrient agaru a 5,25 g PCA (kyselina protokatechuová) a přenesena do DURAN sterilní skleněné lahve, kde bylo ještě přidáno jako rozpouštědlo 250 ml destilované vody. Poté byla nádoba přenesena do autoklávu, kde roztok s agarem chladnul na požadovanou teplotu 50 °C. Nakonec byla směs nalita na Petriho misky, kde po vychladnutí mohlo dojít k vyočkování inokula a k následnému použití na testování.

Testy na prášcích

Za pomoci jednorázové kličky byly odejmuty kolonie bakterií z pevného agaru do fyziologického roztoku, za vzniku 0,5 McF ($1,5 \times 10^8$ KTJ/ml), což bylo změřeno pomocí denzitometru (Obr. 23 a)).

Na testování antibakteriální aktivity prášků bylo do Petriho misek (9 cm) naváženo 10 mg testovaného prášku (1_1, 3_3) a fotokatalytického TiO_2 , který sloužil jako referenční vzorek. Vždy od každého vzorku byly připraveny dvě Petriho misky, kdy jedna byla umístěna do tmy (T – neaktivní) a druhá do osvitů (O – aktivní). Jedna dvojice Petriho misek byla čistá, která sloužila jako kontrolní. Pro antibakteriální testy bylo inokulum s *E. Coli* a fyziologickým roztokem zředěn na $1,5 \times 10^6$ KTJ/ml a byl odebrán do každé Petriho misky 10 ml. Fyziologický roztok s inokulem byl s práškem důkladně rozmíchán a přikryt víčkem. Neaktivní vzorky byly umístěny na 1,5 h do tmy a aktivní vzorky byly umístěny na 1,5 hodiny do osvitového boxu s intenzitou UV záření $\approx 0,25$ mW/cm (Obr. 23 b)).

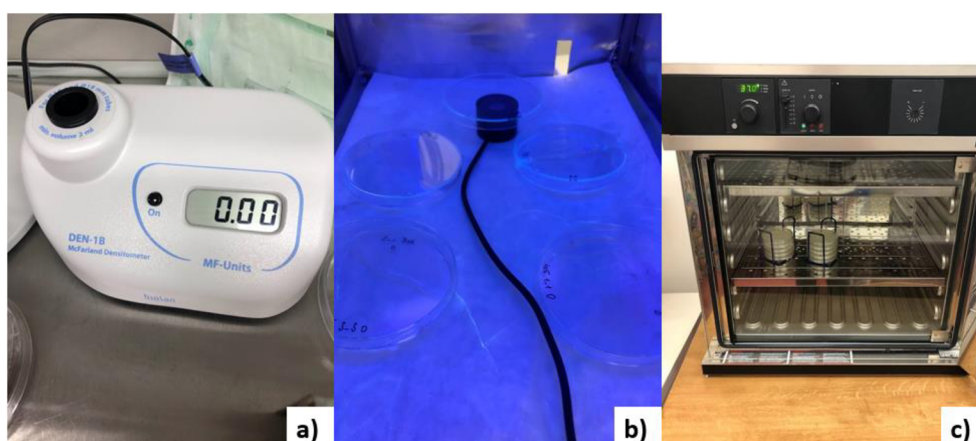
Po vytažení vzorků z osvitů a ze tmy byly nachystány 3 zkumavky s fyziologickým roztokem (9 ml). Ze vzorků byl odebrán 1 ml a přenesen do zkumavky s roztokem pro vytvoření $1,5 \times 10^5$ KTJ/ml. Dále byly vytvořeny koncentrace inokula s fyziologickým roztokem pomocí diluční řady (odebrání 1 ml z vyšší koncentrace a převedení do čistého fyziologického roztoku) pro nalezení minimální inhibiční koncentrace (MIC). Koncentrace inokula $1,5 \times 10^4$ KTJ/ml a $1,5 \times 10^3$ KTJ/ml, byly použity pro následující testy. Byl odebrán 1 ml inokula do Petriho misek, který byl následně zalit tekutým agarem, rozmíchán a nechán vychladnout. Takhle připravené vzorky byly umístěny do

inkubátoru po dobu 48 h při teplotě 37 °C (Obr. 23 c)). Po vytažení z inkubátoru byly narostlé kolonie (KTJ) spočítány na počítače kolonií.

Testy na pálených střešních taškách

Nejprve byly tašky vloženy do Petriho misek o průměru 9 cm, kde byla nalita voda, aby pálené tašky do sebe vtáhly vlhkost. Kdyby tašky byly suché a bakteriální inokulum s fyziologickým roztokem by se na ně aplikovalo volně, mohlo by dojít, že samotné póry tašky by usmrtily bakterie a testy by tak nebyly validní.

Za pomoci jednorázové kličky byly odejmuty kolonie bakterií z pevného agaru do fyziologického roztoku, za vzniku 1 McF (3×10^8 KTJ/ml). Poté bylo inokulum zředěno fyziologickým roztokem na 3×10^6 KTJ/ml a odebráno množství 50 μ l, které bylo přeneseno na vzorek. Opět byla z každého vzorku jedna taška vložena pod UV záření (aktivní – O) a druhá do tmy (neaktivní – T). Jedna dvojice tašek nebyla nijak ošetřena a sloužila jako kontrola. Intenzita UV záření v osvitovém boxu byla $\approx 0,22$ mW/cm. Po 4hodinovém osvitu byly vzorky vytaženy z boxu a vytřepány v 4,95 ml fyziologického roztoku a byl odebrán 1 ml do zkumavky, tak vznikl roztok o koncentraci 3×10^3 KTJ/ml a dále byl roztok opět rozředěn (stejným způsobem jako v předchozí kapitole) na 3×10^2 KTJ/ml a 3×10 KTJ/ml a vždy odebrán 1 ml inokula s fyziologickým roztokem do Petriho misky, který byl následně zalit agarem, rozmíchán a ponechán vychladnout a ztuhnout. Dále byly vzorky inkubovány po dobu 48 hodin při 37 °C a poté byly vytáhnuty a spočítány narostlé kolonie na počítače.



Obr. 23: a) Denzitometr, b) Petriho misky s práškovými vzorky umístěny pod UV osvit, c) Horkovzdušný inkubátor se vzorky.

4 DISKUZE A VÝSLEDKY

Experiment byl rozdělen na 4 části. V první části byly zkoumány dva prekurzory a také jejich koncentrace v aplikovaném roztoku na výslednou morfologii a fotokatalytickou aktivitu prášků ZnO. V druhé části byly porovnávány různé teploty výpalu a v části třetí byla vybrána jen jedna teplota výpalu a hodnocen vliv doby náběhu na výpalnou teplotu a doba setrvání výpalné teploty na výsledné prášky. V poslední části byly vybrány dva vzorky pro pozorování mikrobicidní aktivity prášků a také pálených střešních tašek.

4.1. Testování vlivů prekurzorů a koncentrací roztoků

Pro vytvoření fotokatalytických a mikrobicidních vrstev ZnO byly vybrány dva vstupní prekurzory pro porovnání výsledné morfologie a vlastností ZnO prášků. Konkrétně byly vybrány octan zinečnatý a dusičnan zinečnatý.

Oproti octanu zinečnatému byla manipulace s dusičnanem zinečnatým složitější z důvodu jeho navlhavosti a také následná manipulace s vypálenými prášky, kdy ZnO vycházející z prekurzoru s obsahem dusičnanu zinečnatého se z kelímku hůře vyškrabával, protože se připékal ke kelímku. Oproti tomu prášek z octanu zinečnatého v kelímku neudělal zapečenou vrstvu, ale spíše se jednalo o nadýchanou strukturu, se kterou se lépe pracovalo.

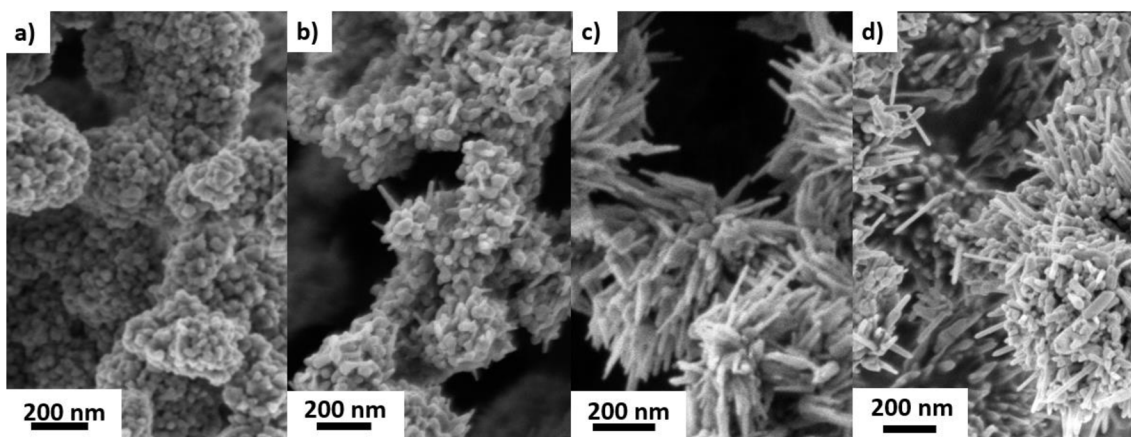
Z důvodu porézní struktury byla pro střešní pálené tašky zvolena hydrotermální metoda přípravy fotokatalytických nanočástic ZnO. Při namočení tašky se roztok s prekurzorem dokáže absorbovat i do pórů, které jsou v objemu tašky a následně lze tento materiál vypálit na požadovanou teplotu. Další výhodou hydrotermální syntézy je její ekonomická, materiální i technologická nenáročnost a nízká citlivost na jednotlivé parametry (vstupní koncentrace roztoku, rychlost náběhu na teplotu a výši teploty výpalu). Jednoduchost a nenáročnost metody umožňuje její snadnou implementaci do průmyslové výroby bez nutnosti vysokých investic do speciálního vybavení.

Abychom mohli posoudit vliv koncentrace prekurzoru ve vstupním roztoku, testovali jsme 3 různé koncentrace (u octanu zinečnatého 4).

4.1.1. Skenovací elektronová mikroskopie

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byla prozkoumána morfologie připravených prášků. Na Obr. 24 si můžeme všimnout, že u vzorku, kdy zásobní roztok měl koncentraci 1 hm. % acetátu zinečnatého, je struktura velmi jemná a také relativně homogenní. Částice mají sférickou strukturu. Velikost částic se pohybuje mezi 20 až 40 nm. U koncentrace roztoku 2 hm. % je struktura také dost jemná a je dost podobná předchozímu vzorku, avšak se zde začínají objevovat jehličkové útvary. Velikost sférických částic je stejná jako u vzorku předchozího. Vzorek s 5 hm. % má pravidelnou jehličkovitou strukturu, která je velmi jemná. Délka jehliček se pohybuje kolem 300 nm a jejich šířka je přibližně 20 nm. Vzorek s nejvyšší koncentrací (10 hm. %) má strukturu tvořenou převážně z jehliček s malým výskytem sférických částic. Jedná se opět o velmi jemnou strukturu. Velikost sférických i jehličkovitých částic odpovídá předchozím případům.

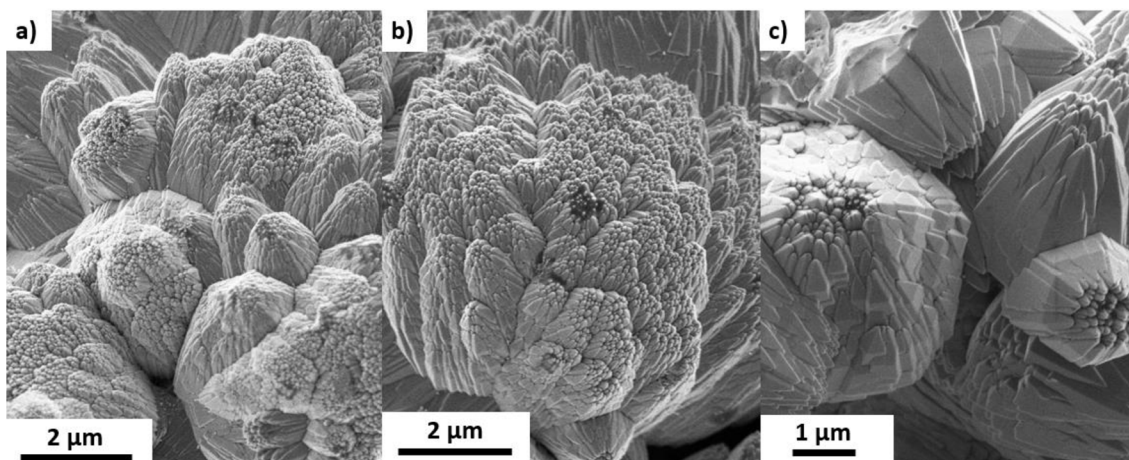
U některých vzorků je z morfologie patrné, že vykazují velký měrný povrch. Převážně se to týká vzorků, které vykazují sférickou strukturu. Všechny částice prášků mají rozměry, které se pohybují v nanorozměrech a jsou velice jemné. Už podle morfologie lze usuzovat, že by vzorky mohly mít větší aktivní povrch.



Obr. 24: Snímky ze SEM (zvětšení 50kx) prášků octanu zinečnatého: a) 1 hm.%, b) 2 hm. %, c) 5 hm. %, d) 10 hm. %.

Částice připravené z roztoku dusičnanu zinečnatého (Obr. 25) připomínají morfologii artyčoky. Jsou poměrně velké (2 až 4 μm), jejich velikost roste s hmotnostní koncentrací vstupního prekurzoru. Na první pohled je patrné, že oproti částicím

vytvořeným z octanu zinečnatého mají menší měrný povrch, a proto lze očekávat také nižší fotokatalytickou aktivitu.



Obr. 25: Snímky ze SEM (zvětšení 10k x) prášků ZnO připraveny z dusičnanu zinečnatého: a) 1 hm. %, b) 2 hm. %, c) 5 hm. %.

4.1.2. Testy fotokatalytické aktivity

Pro testy fotokatalytické aktivity byly vybrány dva způsoby. První způsob byl jednoduchý okometrický test pomocí inkoustu resazurinu a druhý test byl založen na rozkladu barviva methylenové modři.

4.1.2.1. Resazurin

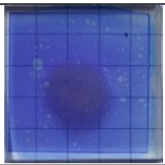
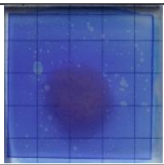
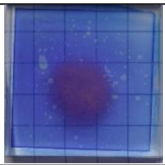
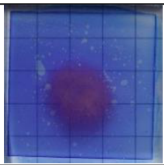
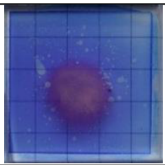
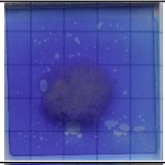
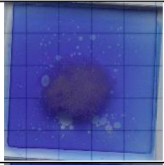
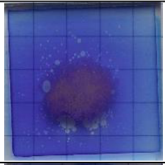
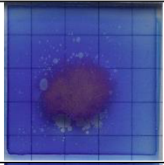
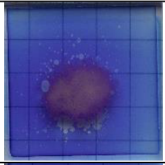
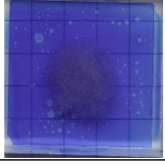
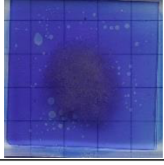
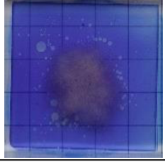
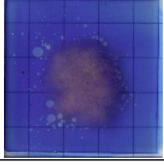
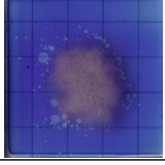
V Tabulkách 5 a 6 jsou uvedeny fotografie vzorků při rozkladu resazurinu po 20 vteřinách. V Tabulce 5 jsou všechny vzorky s různými koncentracemi fotokatalytické. Už po 20 vteřinách lze vidět výraznou barevnou změnu, která je vyvolána přeměnou resazurinu na resorufin (viz kapitola 2.4.1). Po 80 vteřinách u všech vzorků došlo k úplnému odbarvení. Lze vidět, že koncentrace ve výchozím roztoku má vliv na rychlost odbarvení inkoustu resazurinu. Čím vyšší je koncentrace, tím je fotokatalytická aktivita daného vzorku vyšší.

Tabulka 5: Testování fotokatalytické aktivity pomocí resazurinu na vzorcích ZnO ze vstupního prekursoru octanu zinečnatého.

	Čas osvitu UV zářením				
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s
Ac1_3_3					
Ac2_3_3					
Ac5_3_3					
Ac10_3_3					

V Tabulce 6 jsou uvedeny fotografie ukazující průběh testování fotokatalytické aktivity rozkladu prášků připravených z dusičnanu zinečnatého pomocí resazurinu. Fotokatalytická aktivita závisí na koncentraci roztoku, avšak není tak intenzivní jako u prášků z octanu zinečnatého. Prášky připravené z dusičnanu zinečnatého vykázaly velmi malou fotokatalytickou aktivitu, proto byl v dalších experimentech využíván pouze octan zinečnatý.

Tabulka 6: Testování fotokatalytické aktivity pomocí resazurinu na vzorcích ZnO ze vstupního prekursoru dusičnanu zinečnatého.

	Čas osvitů UV zářením				
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s
N1_300					
N2_300					
N5_300					

4.1.2.2. *Methylenová modř*

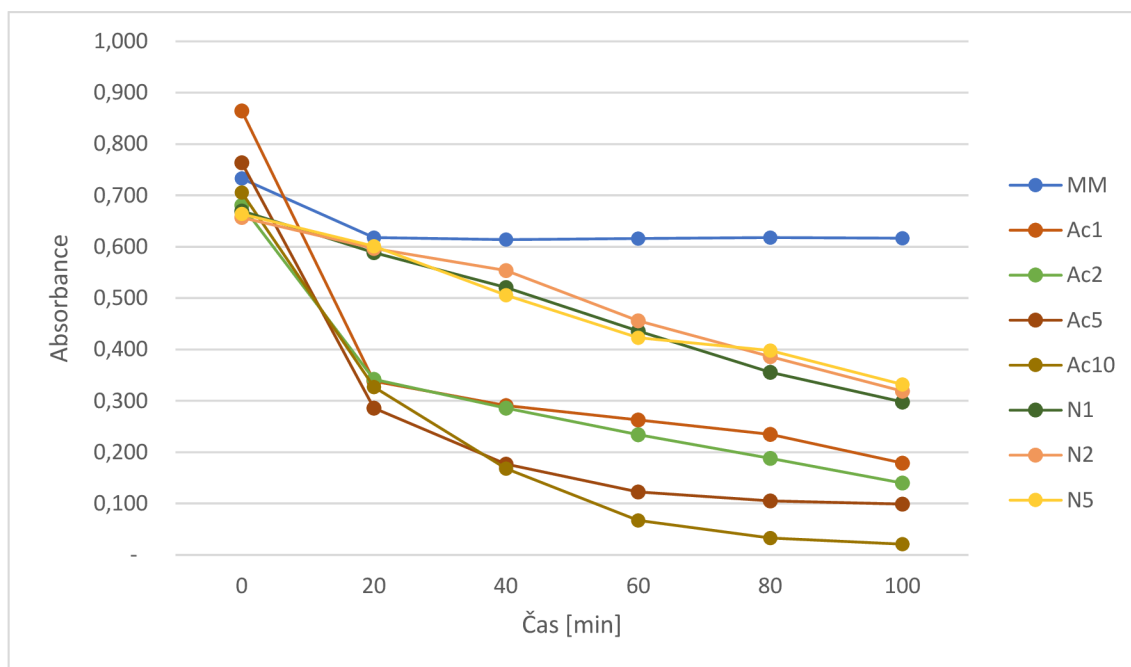
Při testech byl vždy použit testovací vzorek samotného roztoku methylenové modři, aby bylo dokázáno, že nedochází k jeho degradaci během UV osvitů, což můžeme pozorovat u všech grafů na testování rozkladu MM, že hodnoty jsou po celou dobu osvitů konstantní.

U testů rozkladu methylenové modři lze z Grafu 4 vidět pokles absorpance MM, kterou vykazují prášky z roztoků octanu zinečnatého a dusičnanu zinečnatého o různých hmotnostních procentech při teplotě výpalu 300 °C.

Můžeme vidět, že všechny prášky vykazují fotokatalytickou aktivitu. Prášky, které jsou vypáleny z roztoku dusičnanu zinečnatého, vykazují menší aktivitu, zejména prášek obsahující 2 hm. %. Prášky, které byly vyrobeny z octanu zinečnatého, vykazují vyšší fotokatalytickou aktivitu, což potvrdily i testy za pomoci R_z inkoustu.

Vzorky připravené z octanu zinečnatého měly v prvních 20 minutách rychlý průběh rozkladu MM, který byl už viditelný i pouhým okem. Jak už bylo zmíněno u rozkladu

resazurinu, tak čím vyšší je hmotnostní procento octanu zinečnatého obsaženého v roztoku před výpalem, tím je rozklad MM rychlejší a k odbarvení roztoku dochází dříve.



Graf 4: Závislost absorbance MM na čase (vzorky vypáleny při 300 °C).

4.2. Testování různých výpálních teplot

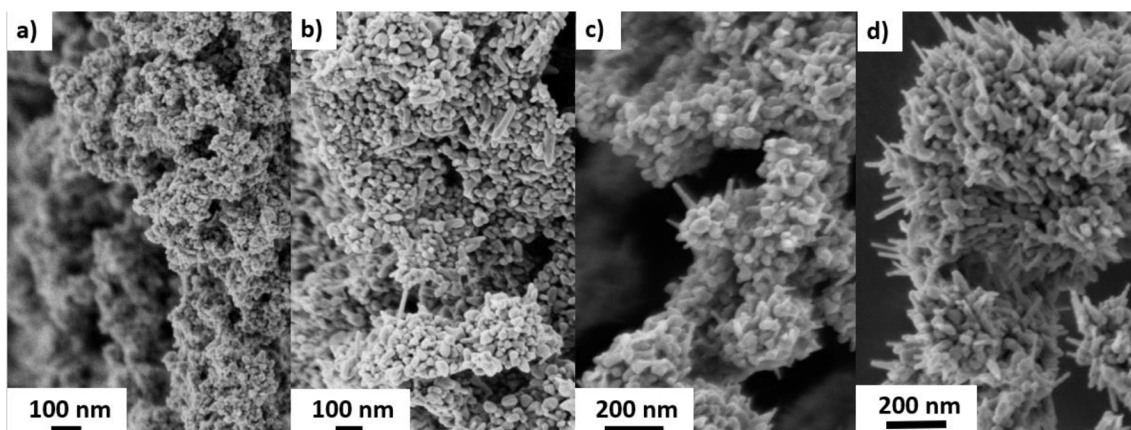
Pro porovnání změn v morfologii a fotokatalytické aktivitě byly zvoleny 4 různé výpální teploty (200 °C, 250 °C, 300 °C a 350 °C). Testovány byly pouze prášky ZnO vypálené z prekurzoru octanu zinečnatého o třech koncentracích (2 hm. %, 5 hm. % a 10 hm. %).

4.2.1. Skenovací elektronová mikroskopie

Všechny vzorky na Obr. 26 byly vytvořeny ze stejného zásobního roztoku acetátu zinečnatého o 2 hm. %. Můžeme tak pozorovat morfologické změny, závislé pouze na teplotě výpalu.

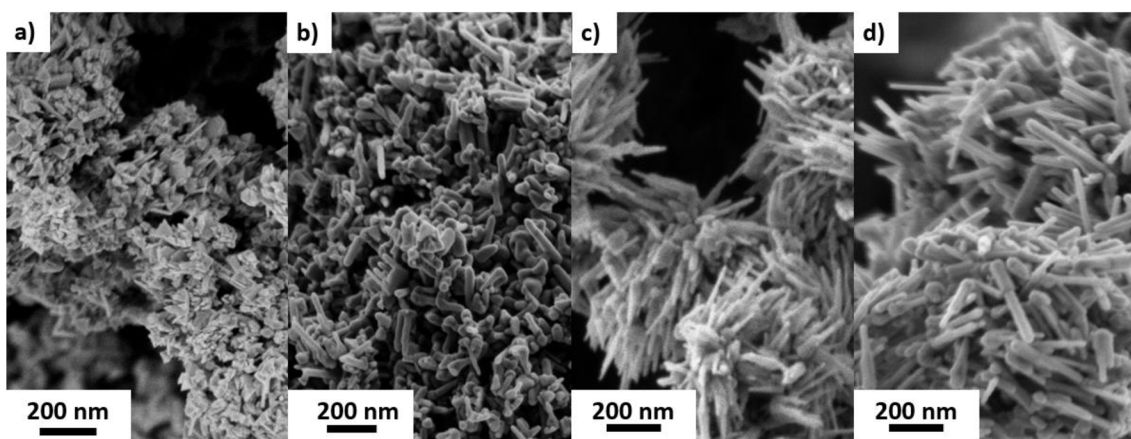
Při výpalu na 200 °C můžeme vidět velice jemnou a homogenní strukturu, která je převážně sférického charakteru, i když se občas zde vyskytují nepravidelné útvary. Velikost všech částic je přibližně stejně veliká. U teploty výpalu 250 °C jsou částice nepatrně větší, ale stále je struktura velice jemná. Objevují se zde minimálně částice, které

mají tvar jehliček, válce a destiček. Při zvýšení teploty o 50 °C (teplota výpalu 300 °C) je struktura velice podobná té předešlé a nedochází k výrazným změnám. Při 350 °C se zvyšuje podíl jehliček ve struktuře.



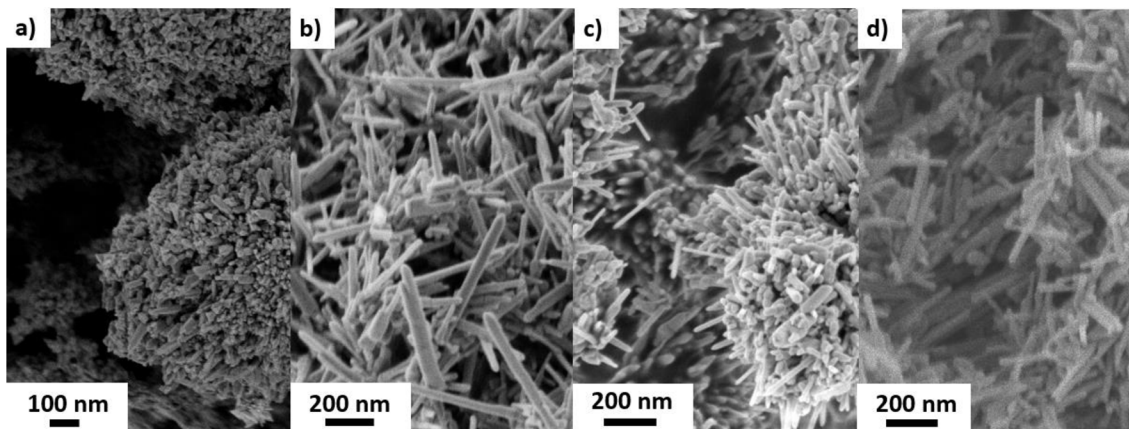
Obr. 26: Snímky ze SEM (zvětšení 50k x) prášků octanu zinečnatého o koncentraci 2 hm. %: a) 200 °C b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C.

Na Obr. 27 jsou všechny prášky vypáleny z roztoku o koncentraci 5 hm. % acetátu zinečnatého. Při výpalu na 200 °C jsou částice zploštělé a můžeme vidět destičky až tenké šupinky, které tvoří shluky. Při 250 °C převažují částice cylindrického tvaru, občas se objeví tvar kulovitý. Při zvýšení teploty na 300 °C se tvoří pouze jehličky, které jsou velice dlouhé a tenké s velkým měrným povrchem. Při 350 °C se jehličky nepatrně zmenšují a nejsou tak ostré a dlouhé, jako v přechodím případě. Mají o trochu větší průměry, ale struktura prášku je relativně pravidelná.



Obr. 27: Snímky ze SEM (zvětšení 50k x) prášků octanu zinečnatého o 5 hm. %: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C.

Všechny prášky na Obr. 28 jsou vypáleny ze zásobního roztoku octátu zinečnatého o 10 hm. %. Při výpalu na 200 °C jsou částice ve větších shlucích a mají tvary trojúhelníkových pravidelných destiček. Při zvýšení teploty se u tohoto roztoku tvary částic významně mění ve velice dlouhé, tenké a pravidelné jehličky s vysokým měrným povrchem. Při 300 °C je struktura stále převážně jehličkového tvaru, ale jehličky jsou kratší a jemnější s příměsí nepravidelných kulovitých útvarů. Při výpalu na 350 °C mají částice tvar jehliček a jsou také převážně pravidelné.



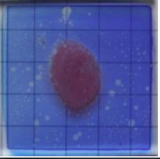
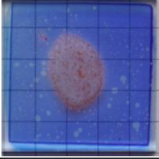
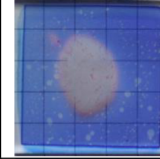
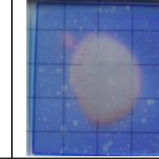
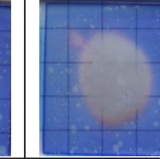
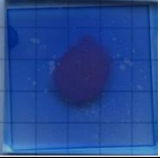
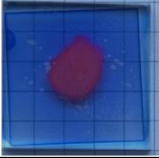
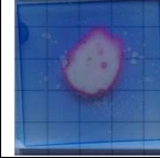
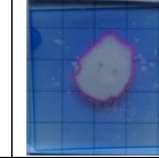
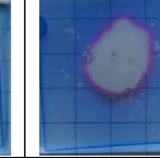
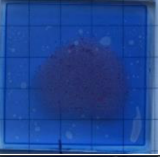
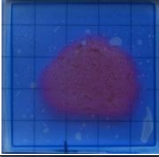
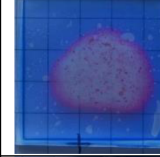
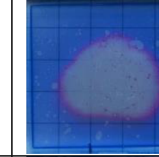
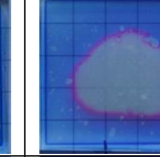
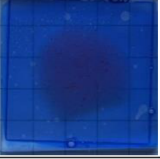
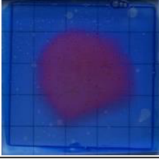
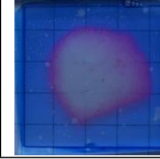
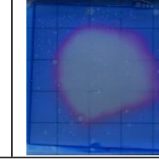
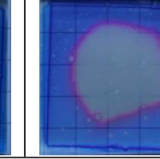
Obr. 28: Snímky ze SEM (zvětšení 50k x) prášků octanu zinečnatého o 10 hm. %:
a) 200 °C b) 250 °C, c) 300 °C, d) 350 °C.

4.2.2. Testy fotokatalytické aktivity

4.2.2.1. Resazurin

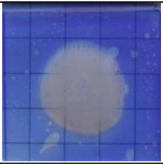
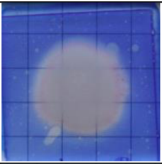
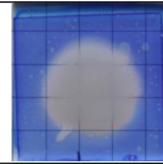
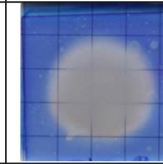
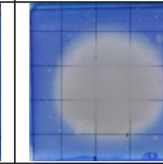
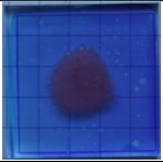
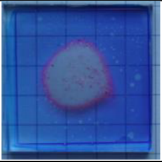
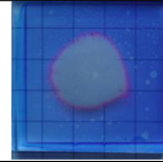
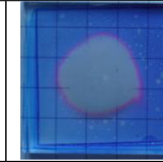
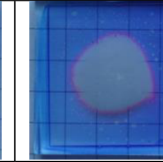
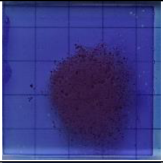
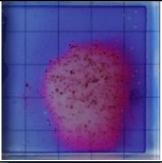
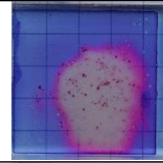
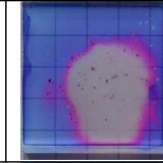
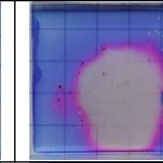
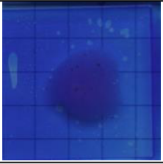
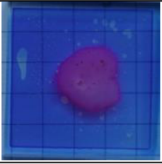
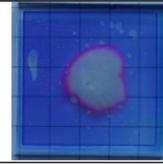
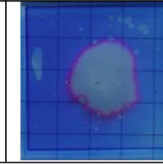
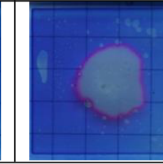
V Tabulce 7 lze vidět, že všechny prášky mají fotokatalytickou účinnost, která je okem patrná již po 20 vteřinách. Se zvyšující se teplotou výpalu, klesá rychlost odbarvování resazurinu. Podle Obr. 21 z SEM to může být způsobeno morfologií daných částic. Čím je teplota výpalu vyšší, tím jsou částice hrubější a větší.

Tabulka 7: Testování fotokatalytické aktivity pomocí resazurinu na vzorcích ZnO ze vstupního prekurzoru octanu zinečnatého (2 hm. %).

	Čas osvitu UV zářením				
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s
Ac2_200					
Ac2_250					
Ac2_3_3					
Ac2_350					

U prášků, které jsou vypáleny z roztoku o koncentraci 5 hm. %, lze pozorovat souvislosti s morfologií jednotlivých prášků (Tabulka 8). Nejpomalejší fotokatalytickou reakci měl prášek, který byl vypálen při teplotě 300 °C. Je to jediný prášek, který měl pouze strukturu tvořenou z jehliček. Všechny ostatní vzorky měly strukturu spíše sférického charakteru. U prášku, který byl vypálen při 200 °C, nastal problém, kdy nanesený prášek začal s Rz inkoustem reagovat, aniž by byl osvícen UV zářením. To by mohlo být způsobeno reziduem octanu zinečnatého po teplotním výpalu na nízké teplotě (kapitola 4.3.1).

Tabulka 8: Testování fotokatalytické aktivity pomocí resazurinu na vzorcích ZnO ze vstupního prekurzoru octanu zinečnatého (5 hm. %).

	Čas osvitů UV zářením				
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s
Ac5_200					
Ac5_250					
Ac5_3_3					
Ac5_350					

U vzorků, které obsahují 10 hm. % octanu zinečnatého (Tabulka 9), lze pozorovat stejný účinek jako u vzorků s 2 hm. %. S rostoucí teplotou výpalu se snižuje účinnost fotokatalytické aktivity. Toto zjištění odpovídá předpokladům stanoveným na základě pozorování mikrostruktury prášků, kdy u 200 °C výpalu je struktura velmi jemná a u 250 °C je struktura tvořena jehličkami a má velmi vysoký měrný povrch, který se se zvyšujícími teplotami snižuje. U prášku, který byl vypálen na 200 °C, lze opět pozorovat mírnou reakci s inkoustem ještě před ozářením UV světlem.

Tabulka 9: Testování fotokatalytické aktivity pomocí resazurinu na vzorcích ZnO ze vstupního prekursoru octanu zinečnatého (10 hm. %).

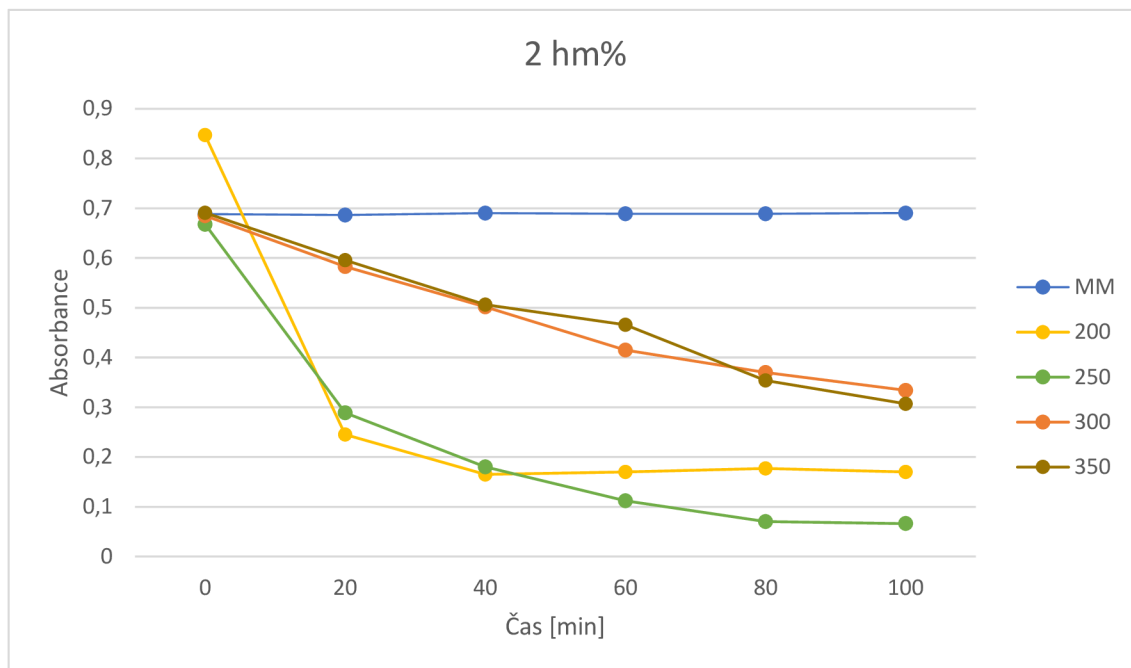
	Čas osvitů UV zářením				
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s
Ac10_200					
Ac10_250					
Ac10_3_3					
Ac10_350					

U každé teploty měl nejvýraznější fotokatalytický účinek prášek, který byl vypálen z roztoku s 5 hm.% octanu zinečnatého (kromě vzorků s teplotou výpalu 300 °C). Rozdíly mezi hmotnostními procenty 2 a 10 je nepatrný a výsledky vychází téměř totožně.

4.2.2.2. *Methylenová modř*

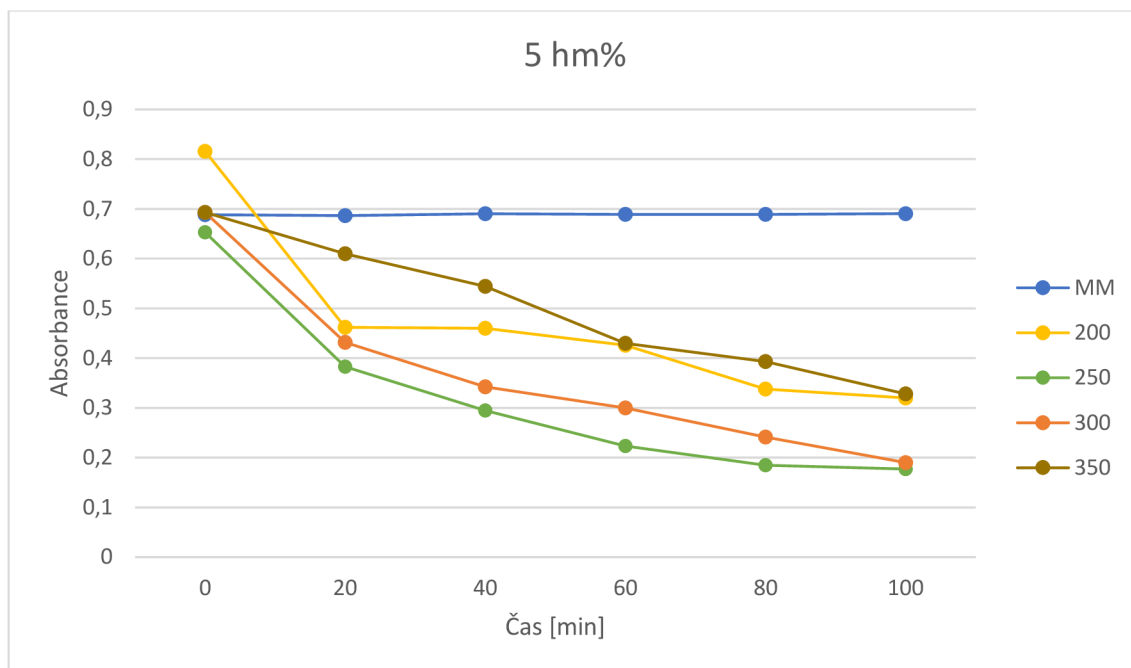
Na grafu 5 u vzorků s obsahem 2 hm. % octanu zinečnatého byla otestována fotokatalytická aktivita. Nejrychleji se po 20 minutách odbarvil vzorek, který měl teplotu výpalu 200 °C a následně měl hodnoty absorbance konstantní, opět to může být způsobeno zbylým obsahem octanu zinečnatého v prášcích, reagujícím s MM. Vzorek s teplotou výpalu 250 °C vykazuje taky rychlejší odbarvení MM po 20 minutách. U vzorků s teplotou výpalu 300 °C a 350 °C je rozklad MM velmi pozvolný. Výsledky testování fotokatalytické aktivity pomocí rozkladu MM potvrdily výsledky testů pomocí

inkoustu resazurinu. Současně se potvrdilo, že jemné struktury pozorované pomocí SEM mají vyšší fotokatalytickou účinnost než struktury hrubší.



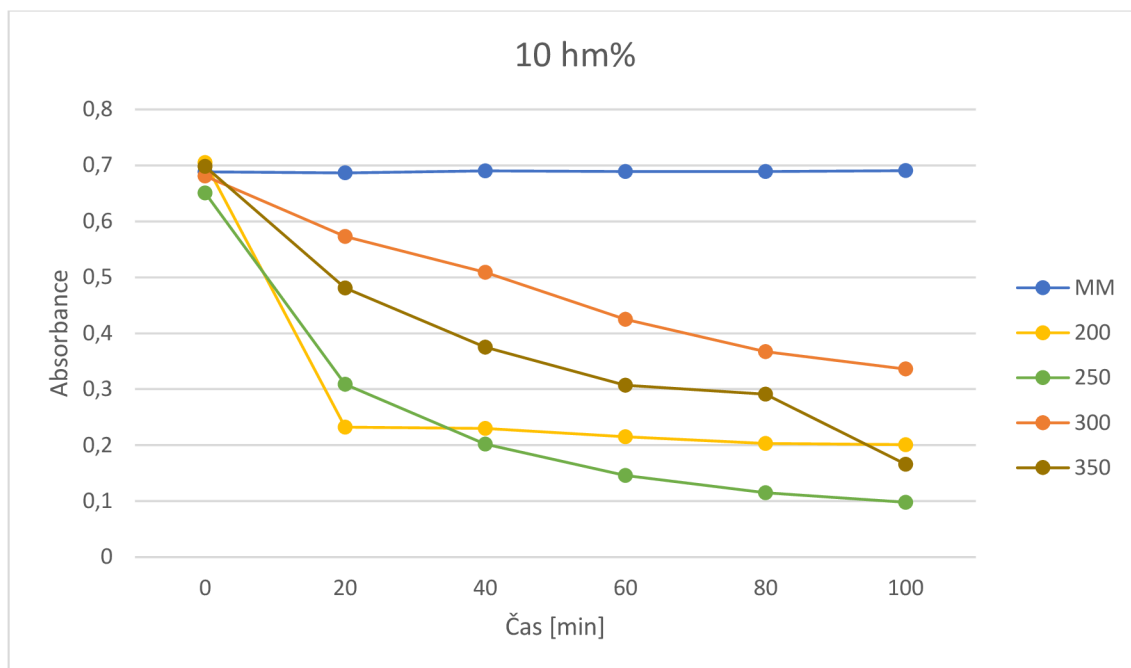
Graf 5: Závislost absorbance MM na čase (2 hm. %).

Na grafu 6 lze vidět fotokatalytickou účinnost vzorků s 5 hm. %. Všechny vzorky vykazují fotokatalytickou aktivitu. Opět u prášku vypáleného při 200 °C je už po 20 minutách viditelný rozklad MM. Prášky, které byly vypáleny při 250 °C, 300 °C a 350 °C, vykazují konstantní rychlost rozkladu methylové modři. Nejlepší výsledky má vzorek vypálený při 250 °C, což také odpovídá rozkladu R_z inkoustu, kdy odbarvení bylo nejrychlejší.



Graf 6: Závislost absorbance MM na čase (5 hm. %).

Na grafu 7 jsou vyobrazeny prášky připravené za různých výpalných teplot ze zásobního roztoku obsahujícího 10 hm. % octanu zinečnatého. Opět lze zaznamenat, že prášek, který byl vypálen při 200 °C, vykazuje velice rychlé odbarvení MM po 20 minutách a následně už nemá žádný účinek na MM. To opět může být zapříčiněno reakcí octanu zinečnatého s methylenovou modří. Stejně jako u 5 hm. % je vzorek s teplotou výpalu na 250 °C nejúčinnější, avšak vzorky při 300 °C a 350 °C mají také dobrou, konstantní účinnost.



Graf 7: Závislost absorbance MM na čase (10 hm.%).

4.3. Testování různých dob náběhů teplot výpalu a setrvání výpalné teploty

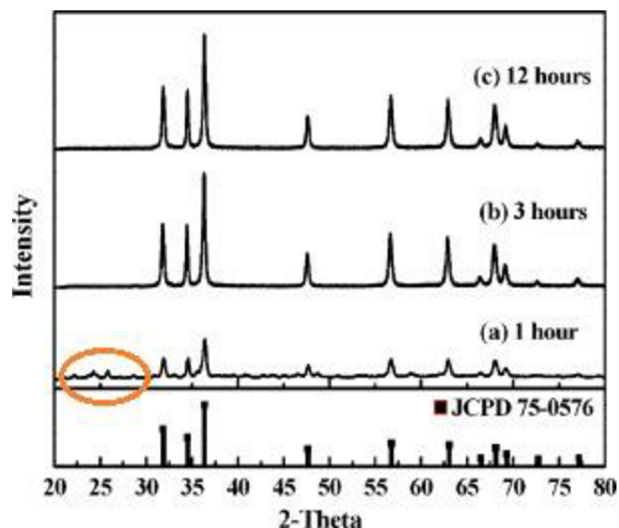
V této části byl prozkoumán vliv doby náběhu na výpalnou teplotu a setrvání na dané teplotě. Pro tyto testy byla vybrána teplota 300 °C, která se z předchozích testů prokazovala nejlepší výsledky. Byly určeny 4 variace doby náběhu na požadovanou teplotu a setrvání na teplotě výpalu.

4.3.1. Skenovací elektronová mikroskopie

Stejně jako u ostatních předešlých vzorků se skenovací elektronové mikroskopie využívala pro studium morfologie prášků.

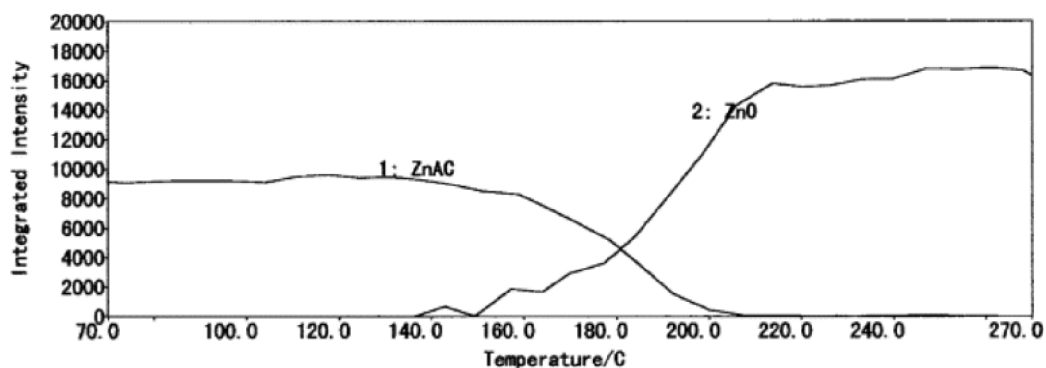
Ve studii Lin C, et al. (2009) zkoumali jakou závislost má při konstantní teplotě (300 °C) doba trvání výpalu na tvorbu nanodrátků ZnO (prekurzor octan zinečnatý). Při trvání pouze jedné hodiny se drátky tvořily zřídka a spíše se jednalo o nahodilou strukturu s pár sférickými částicemi. Při zvýšení doby trvání na 3 hodiny a více se tvořily pouze drátky, které byly převážně stejně orientovány. Uvádají, že od tří hodin výpalu se rozloží veškerý octan zinečnatý a zůstává ve struktuře pouze oxid zinečnatý. Na Obr. 29 je vidět na rentgenovém difrakčním záznamu, že při výpalu na 1 h jsou píky, které představují přítomnost ZnO, ale jsou velmi slabé a na začátku záznamu (oranžově vyznačené) jsou

vyobrazeny píky reprezentující octan zinečnatý. U vzorků s dobou výpalu nad 3 hodiny se v záznamu vyobrazují pouze píky ZnO v krystalické formě wurtzite, které jsou velice intenzivní. [41]



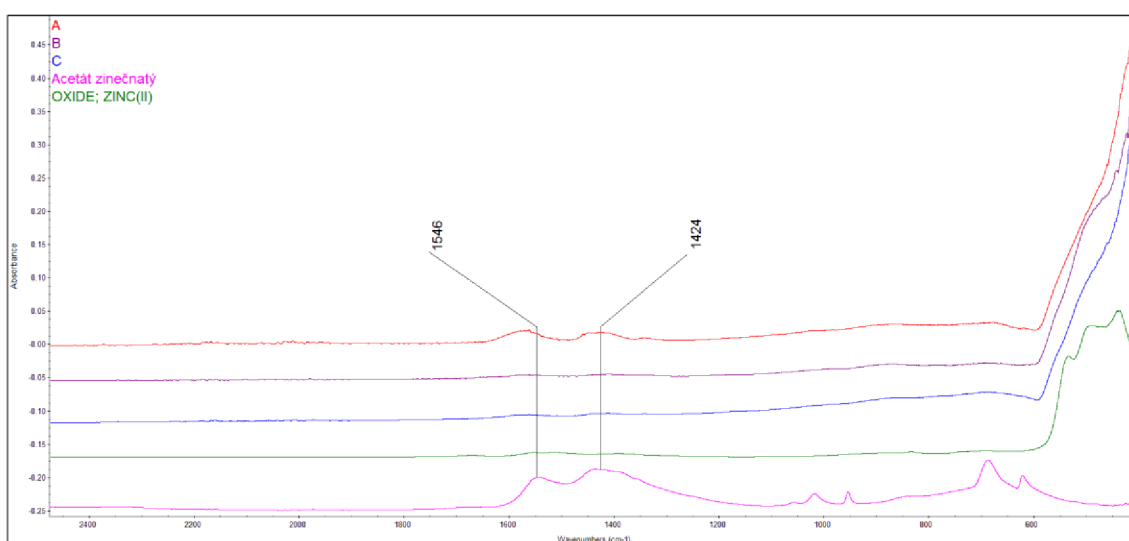
Obr. 29: Rtg. difrakční záznam nanodrátků ZnO připravených při reakční teplotě 300 °C po dobu (a) 1 h, (b) 3 h a (c) 12 h. [41]

U prášků, které byly vypáleny při teplotě 200 °C se stává, že reagují s inkoustem Rz ještě před jejich umístěním pod UV lampu. To je zřejmě způsobeno přítomností octanu zinečnatého, který v práscích zůstává při nízké teplotě výpalu. Toho si lze všimnout na Obr. 30, kde můžeme vidět závislost klesajícího obsahu octanu zinečnatého a narůstajícího obsahu oxidu zinečnatého na teplotě výpalu. Ten následně může reagovat s resazurinem a methylenovou modří ještě před osvětlením UV zářením. [41]



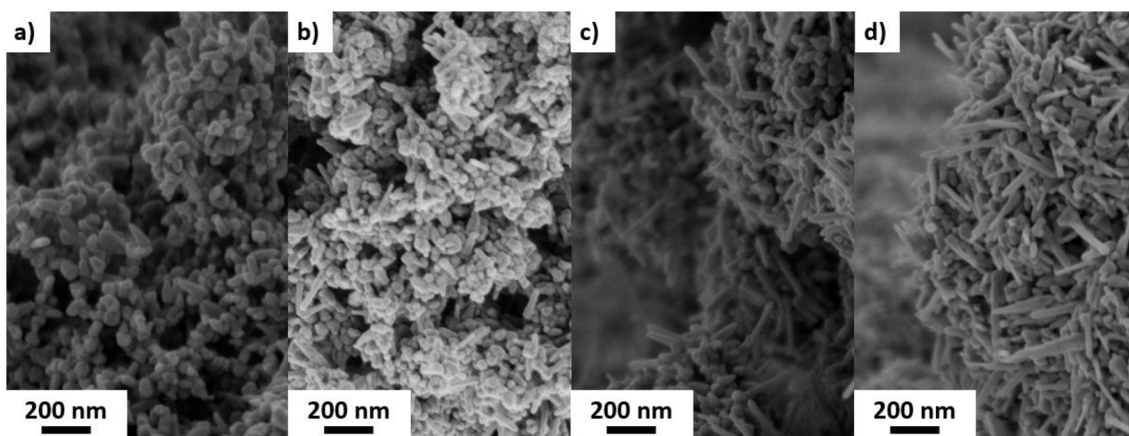
Obr. 30: Integrovaná změna intenzity píku XRD v závislosti na teplotě. [41]

Pro posouzení přítomnosti octanu zinečnatého a oxidu zinečnatého v prášcích byla použita infračervená spektroskopie (FTIR) (Obr. 31). Pro porovnání obsahu zbylého octanu zinečnatého po hydrotermální syntéze byl vybrán vzorek, který byl vypálen na 200 °C a vzorek s nejkratší dobou náběhu a trvání výpalné teploty (1 hodina, 1 hodina). Tyhle dva vzorky by podle literatury (Lin C, et al., 2009) měly obsahovat zbytkové množství acetátu zinečnatého. Jako referenční vzorek byl zvolen Ac5_3_3, který má dostatečně vysokou teplotu výpalu a také výpalnou dobu. Píky charakteristické pro vazbu COO-, které jsou obsaženy v octanu zinečnatém, se nacházejí v oblasti $\approx 1546 \text{ cm}^{-1}$ a 1424 cm^{-1} (růžový křivka odpovídá octanu zinečnatému). Můžeme si všimnout že ve vzorku vypáleném při 200 °C (červená linka) se tyto dva píky projevují a mírně se také projevují u vzorku Ac5_1_1 (modrá linka). U vzorku, který byl měl výpalnou teplotu 300 °C a měl dostatečně dlouhou dobu výpalu tyto píky nevidíme (fialová linka). Pomocí FTIR spektroskopie se potvrdilo, co bylo řečeno v přechozí studii. Vzorky, které mají nízkou teplotu nebo jsou vypáleny po krátkou dobu obsahují zbytkový octan zinečnatý.



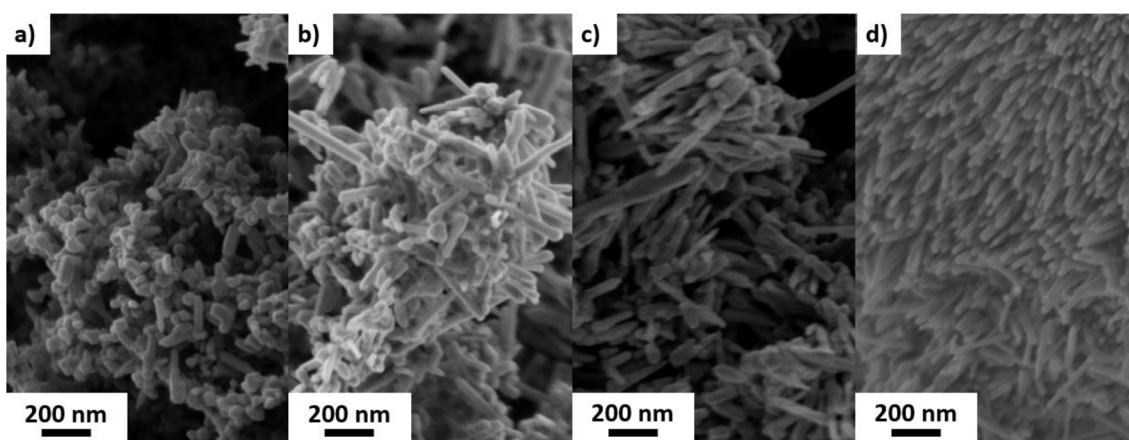
Obr. 31: FTIR záznam: A – Ac5_200, B – Ac5_3_3, C – Ac5_1_1, acetátu (octanu) zinečnatého a oxidu zinečnatého.

Na Obr. 32 jsou vypáleny vzorky ze zásobního roztoku s 2 hm. % octanu zinečnatého při různých dobách náběhů a setrvání výpalné teploty. Rychlejší náběh teploty na 300 °C způsobuje, že se netvoří tyčinky, ale spíše nepravidelní kulovité útvary. Prodloužení doby setrvání teploty při této koncentraci nepomáhá (Obr. 32 b)). Při delší době náběhu (3 hodiny) se tvoří tyčinky a struktura je více pravidelná, což bylo zmíněno v článku. [41]



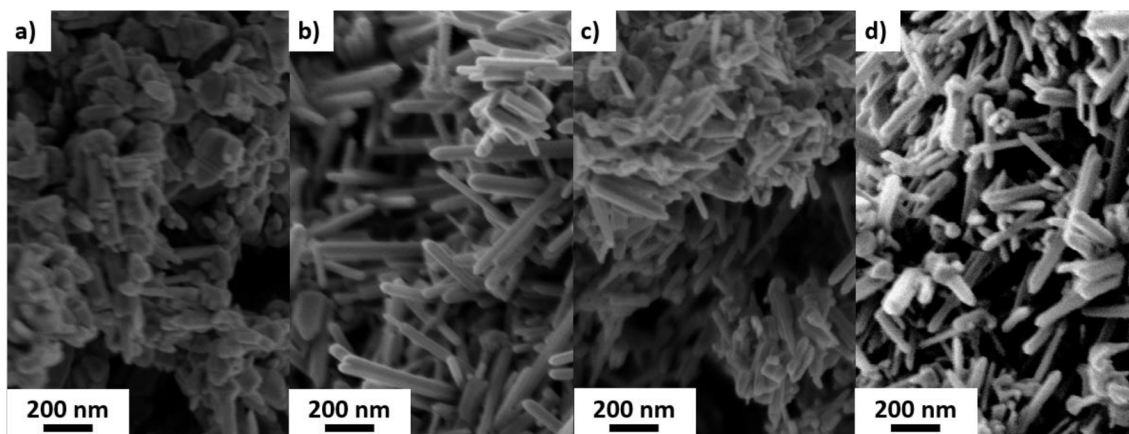
Obr. 32: Snímky ze SEM (zvětšení 50k x) prášků octanu zinečnatého o 2 hm. % při 300 °C: a) 1_1, b) 1_3, c) 3_1, d) 3_3.

U vzorků s vyšší koncentrací octanu zinečnatého (5 hm. %, Obr. 33) v zásobním roztoku se tyčinky ukazují i u vzorku, který má sice krátkou dobu náběhu, ale delší dobu trvání teploty výpalu. Opět vzorky, s delší dobou výpalu obsahují tyčinky a vzorek s nejdelší celkovou dobou výpalu (doba náběhu + setrvání na výpalné teplotě) má strukturu složenou pouze z tyčinek, které jsou homogenní a stejně orientovány.



Obr. 33: Snímky ze SEM (zvětšení 50k x) prášků octanu zinečnatého o 5 hm. % při 300 °C: a) 1_1, b) 1_3, c) 3_1, d) 3_3.

Vzorky s nejvyšší koncentrací prekurzoru (Obr. 34) vykazují jehličkovou strukturu už i při kratší době náběhu na výpalnou teplotu (1_3) a také při krátké době setrvání na výpalné teplotě (3_1). Nejpravidelnější strukturu má opět vzorek s nejdelší dobou výpalu.




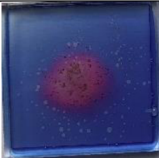

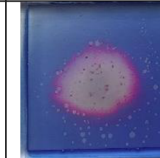
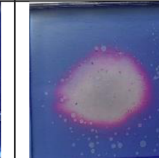
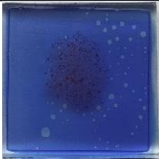
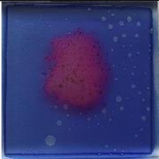
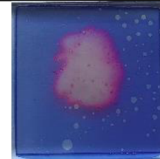
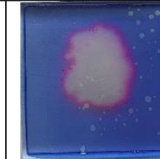
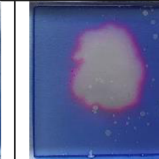
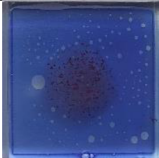

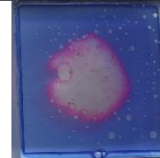
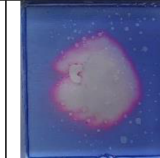
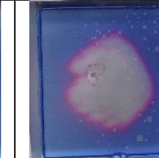
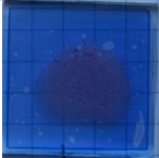
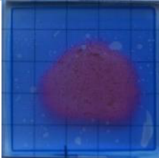
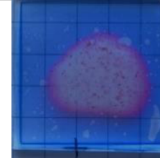
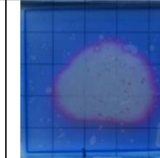
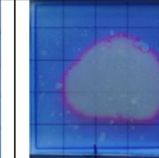
Obr. 34: Snímky ze SEM (zvětšení 50k x) prášků octanu zinečnatého o 10 hm. % při 300 °C: a) 1_1, b) 1_3, c) 3_1, d) 3_3.

4.3.2. Testy fotokatalytické aktivity


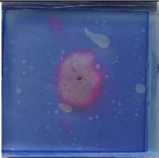
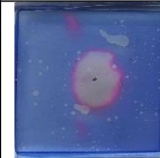
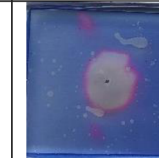
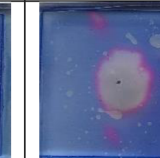
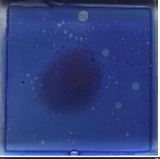
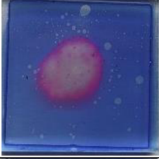
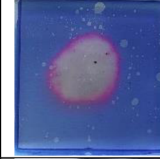
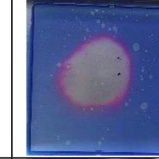
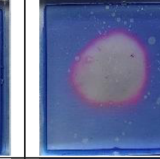
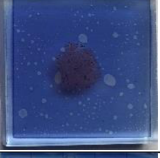



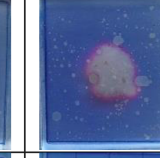
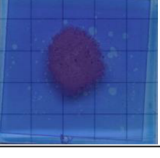
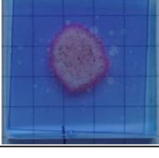
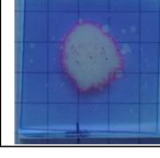
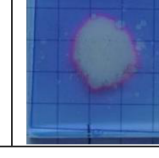
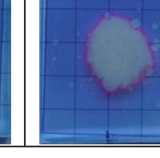
4.3.2.1. *Resazurin*

V tabulkách 10-12 si můžeme všimnout, že všechny vzorky vykazují fotokatalytickou aktivitu. Rozdíly mezi nimi jsou nepatrné. Opět je rychlost odbarvení MM mírně ovlivněna koncentrací octanu zinečnatého v zásobních roztocích. Při nižších hmotnostních procentech prášky projevují fotokatalytickou aktivitu pomaleji, ale i přesto je jejich účinnost vysoká. Na testech s inkoustem Rz se neprojevil charakter zbytkového octanu zinečnatého při vzorcích s kratší dobou výpalu, tak jako při posouzení jejich morfologie. Nedošlo k žádným předběžným reakcím prášků s resazurinem ještě před UV osvitom.

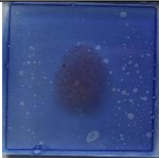
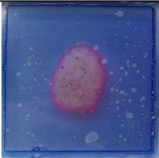
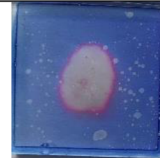
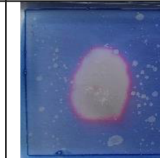
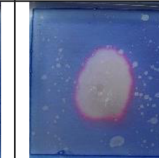
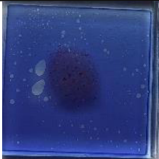
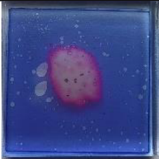
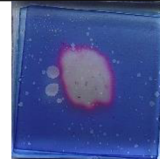
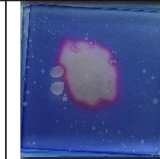
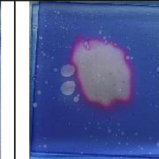
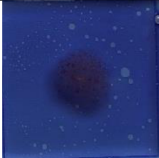
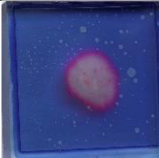
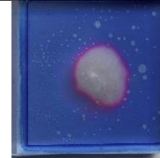
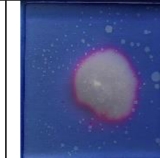

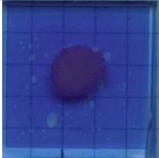
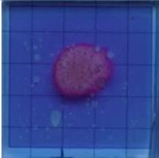
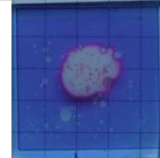
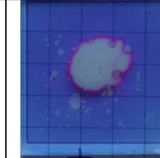
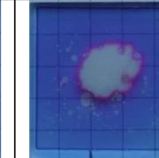
Tabulka 10: Testování fotokatalytické aktivity pomocí resazurinu na vzorcích ZnO ze vstupního prekurzoru octanu zinečnatého (2 hm. %) s různými dobami náběhu a jejími setrváními.

	Čas osvitů UV zářením				
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s
Ac2_1_1					
Ac2_1_3					
Ac2_3_1					
Ac2_3_3					

Tabulka 11: Testování fotokatalytické aktivity pomocí resazurinu na vzorcích ZnO ze vstupního prekursoru octanu zinečnatého (5 hm. %) s různými dobami náběhu a jejími setrváními.

	Čas osvitů UV zářením				
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s
Ac5_1_1					
Ac5_1_3					
Ac5_3_1					
Ac5_3_3					

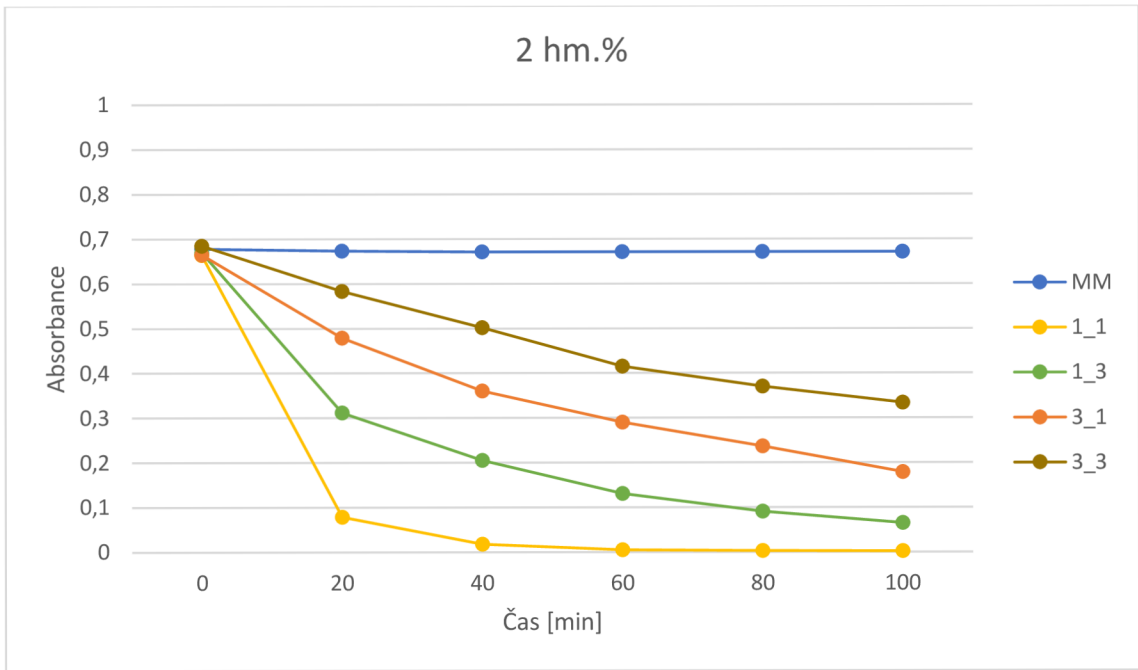
Tabulka 12: Testování fotokatalytické aktivity pomocí resazurinu na vzorcích ZnO ze vstupního prekursoru octanu zinečnatého (10 hm. %) s různými dobami náběhu a jejími setrváními.

	Čas osvitu UV zářením				
	0 s	20 s	40 s	60 s	80 s
Ac10_1_1					
Ac10_1_3					
Ac10_3_1					
Ac10_3_3					

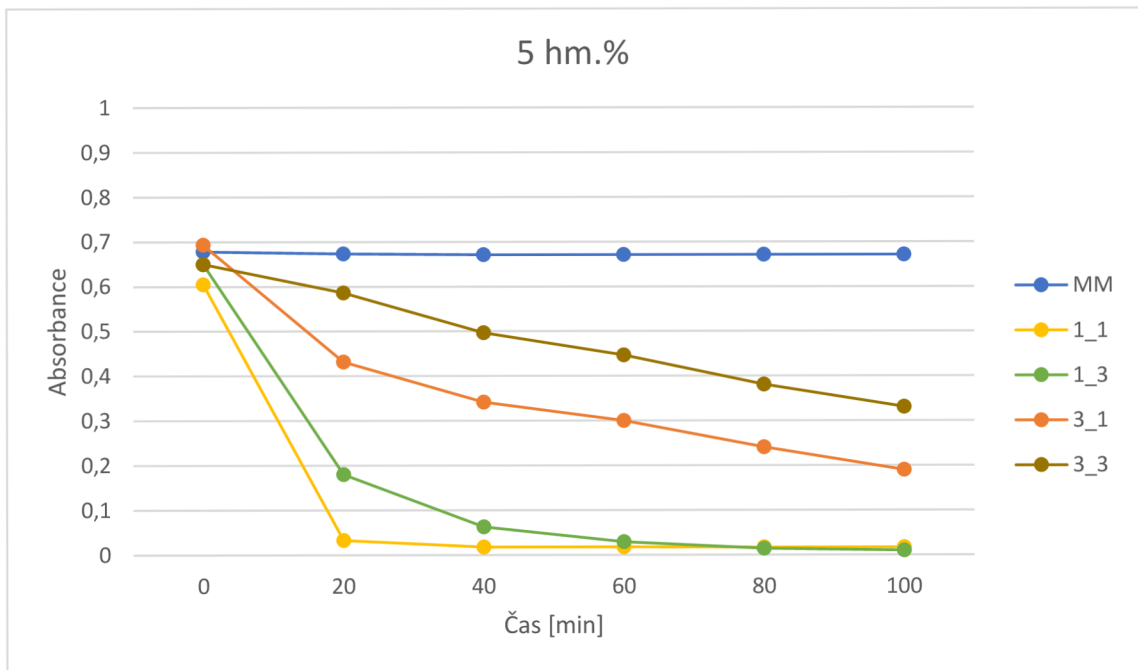
4.3.2.2. *Methylenová modř*

U testů s rozkladem methylenové modři se u vzorků s krátkou dobou výpalu (1_1) opět zřejmě prokázala přítomnost octanu zinečnatého, tak jak bylo předpovězeno v kapitole 4.3.1. Přítomnost octanu zinečnatého se projevila u všech použitých koncentracích. Opět mohlo dojít k reakci prášků s methylenovou modří doprovázené rychlou reakcí a odbarvením roztoku.

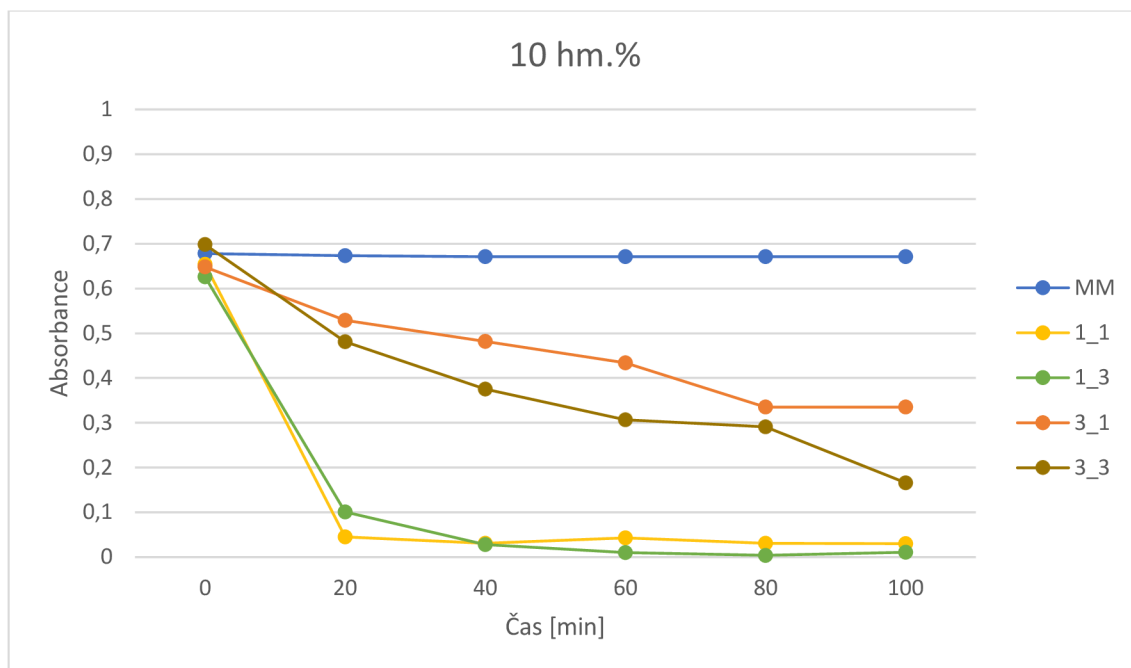
U vzorků s delší dobou náběhu výpalu (3_1 a 3_3) lze pozorovat pomalý, ale efektivní fotokatalytický jev, kdy k odbarvení roztoku dochází pozvolně, bez větších skoků. U koncentrace 10 hm. % vstupního prekursoru octanu zinečnatého byla fotokatalytická aktivita u vzorku ZnAC_3_1 nižší než u vzorku s delší celkovou dobou výpalu.



Graf 8: Závislost absorbance MM na čase (2 hm. %).



Graf 9: Závislost absorbance MM na čase (5 hm. %).



Graf 10: Závislost absorbance MM na čase (10 hm. %).

4.4. Mikrobicidní testy

Pro zkoumání mikrobicidní povahy prášků a pálených střešních tašek byly vybrány dva testy. V prvním testu byla zkoumána vitalita řasových kultur a v testu druhém byly sledovány bakteriální kolonie a jejich životaschopnost na vytvořených vzorcích.

4.4.1. Antialgální testy

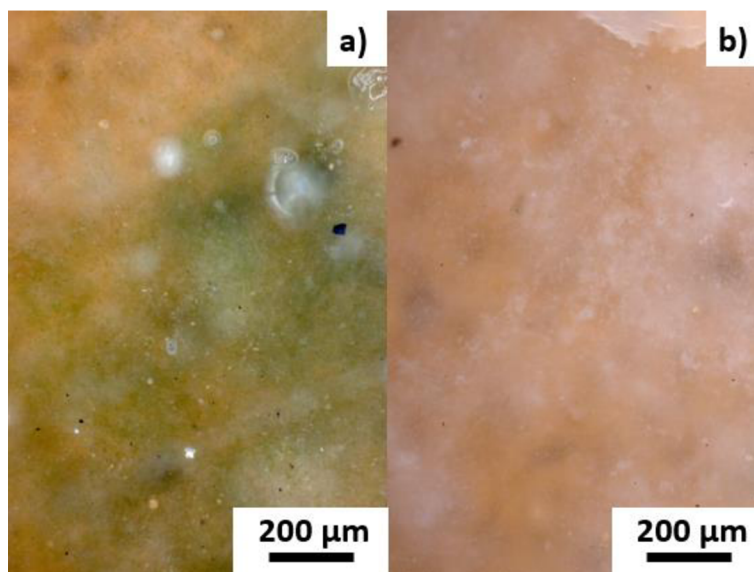
V antialgálním testu byla zkoumána životaschopnost řasové kultury *Eudorina* pomocí okometrického testu a optického mikroskopu.

Po 48 hodinách byly vzorky vytaženy z osvitového boxu a vloženy pod optický mikroskop pro pozorování výsledků po osvětlení UV zářením.

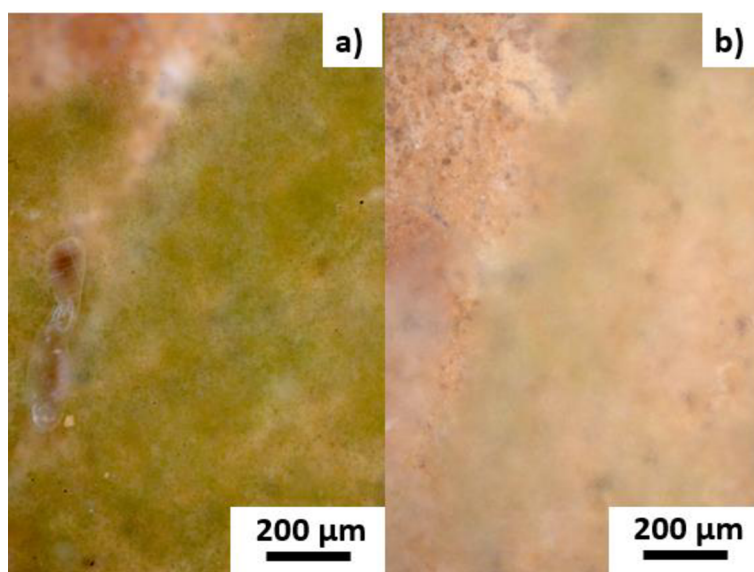
Na Obr. 35 je pálená střešní taška s nátěrem vzorku Ac5_1_1 a na Obr. 36 je taška s nátěrem vzorku Ac5_3_3. Oba vzorky prokázaly antialgální aktivitu. Řasové buňky *Eudorina* ztratily zelené zbarvení, což je způsobeno rozkladem chlorofylů. Na Obr. 37 je snímek z optického mikroskopu kontrolního vzorku pálené střešní krytiny, který nebyl nijak ošetřen. Na tašce po osvětlení (Obr. 37 b)) i přesto, že nemá na sobě žádný nátěr došlo k mírnému úhynu řasových buněk. To může být způsobeno špatnými procesními

podmínkami (teplota v osvitovém boxu, ...). Avšak pro jasné stanovisko by bylo potřeba udělat antialgální testy minimálně ještě jednou, což se z časových důvodů nebylo možné.

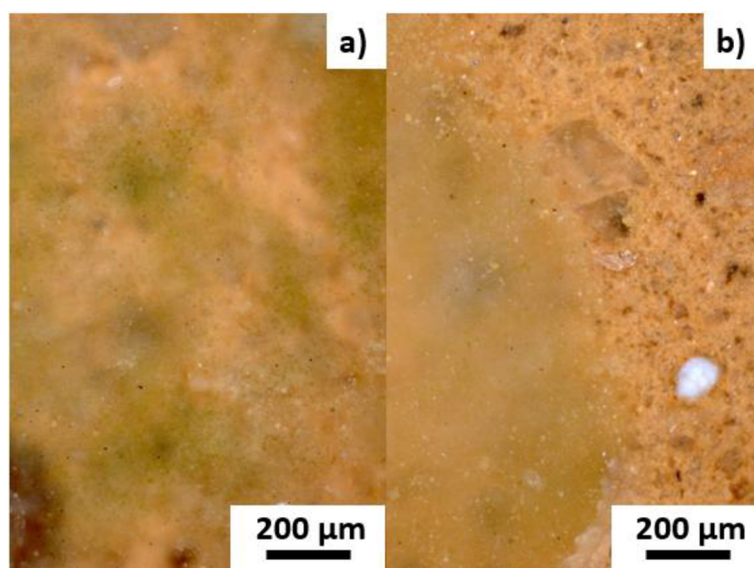
Pod polopropustnými fóliemi byly spatřeny po osvitu vzduchové bubliny, to může být zapříčiněno fotokatalytickým jevem, kdy při chemické reakci ZnO částic s řasovými buňkami dochází k vyloučení oxidu uhličitého (CO₂), ale také to může být způsobeno fotosyntézou řas.



Obr. 35: Snímek vzorku Ac5_1_1 z optického mikroskopu: a) před UV osvitom, b) Po UV osvitu.



Obr. 36: Snímek Ac5_3_3 z optického mikroskopu: a) před UV osvitom, b) Po UV osvitu.



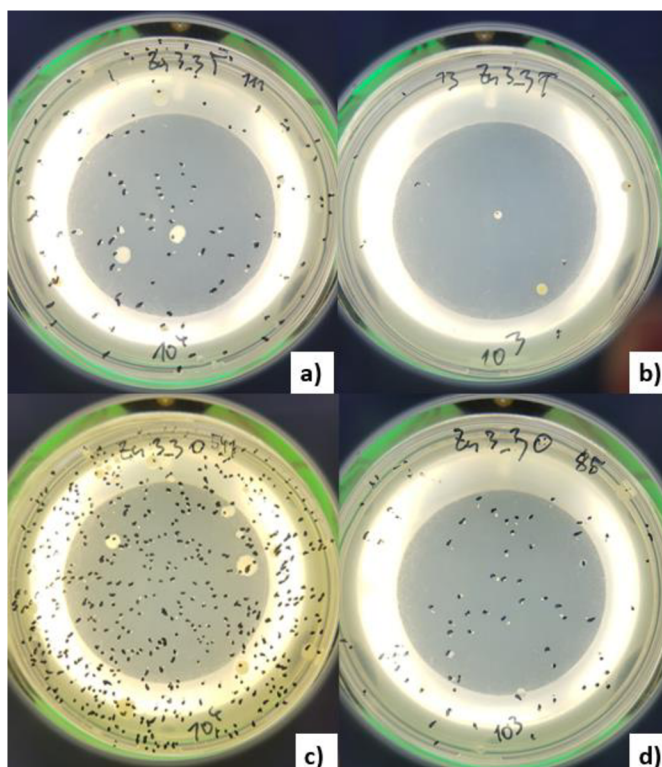
Obr. 37: Snímek kontroly z optického mikroskopu: a) před UV osvitem, b) Po UV osvitě.

4.4.2. Antibakteriální testy

Vyhodnocení u vzorků probíhalo na základě rozředění výchozího inokula do koncentrační řady (jak je uvedeno v kapitole 3.6.2) a nanesení na Petriho misky zalité agarem.

Na Obr. 35 lze vidět ukázky ploten, ze kterých se počítaly KTJ (kolonie tvořící jednotky), které jsou výsledkem antiagálního testu. Pro každou plotnu se KTJ počítaly zvlášť a následně se zanesly do grafu 11 a 12. KTJ, kterých je v plotně 300 a více, tak se udávají za nepočitatelné (NP), je to dáno tím, že se nedá prokázat dostatečná antibakteriální účinnost.

Jak už bylo zmíněno v kapitole 3.6.2, byly vybrány dva vzorky (Ac5_1_1 a Ac5_3_3), kontrola a referenční TiO₂ prášek, který vykazuje také fotokatalytické účinky.

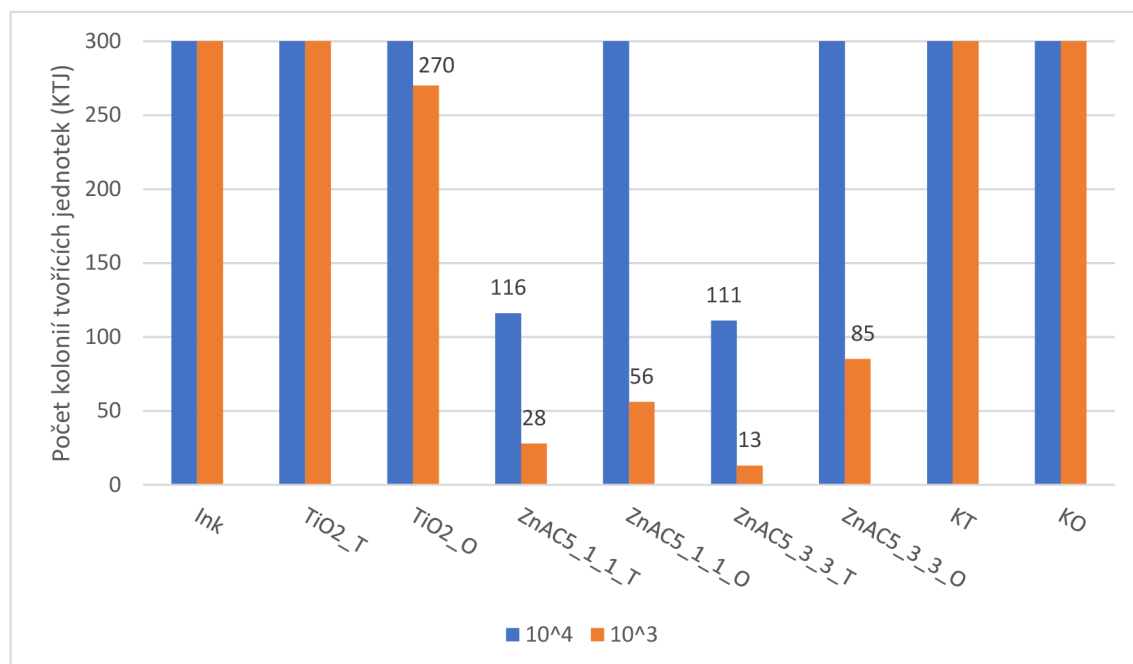


Obr. 38: Ukázky ploten se spočítanými KTJ vzorku Ac5_3_3: a) ředění 10^4 vzorek ve tmě, b) ředění 10^3 vzorek ve tmě, c) ředění 10^4 vzorek po osvětlení, d) ředění 10^3 vzorek po osvětlení.

Testy na prášcích

Po spočítání kolonií tvořících jednotky (KTJ) na všech plotnách, byly výsledky zaneseny do grafu 11. Výpočet antibakteriální aktivity dle normy nebyl možný, protože nezahrnuje účinnost částic samotných, což v našem případě je vyhovující, při nedostatku slunečního záření. Jak již bylo zmíněno, KTJ, které přesahují počet 300 se označují jako nepočítatelné. Tento výsledek nám vyšel u kontrol (ve tmě i na světle) u obou ředění, což dokazuje, že UV záření nezabíjí bakterie. Jako referenční vzorek byl zvolen práškový TiO_2 , který ve tmě nevykazuje žádné antibakteriální účinky a pod osvětlením se projevil mírný antibakteriální účinek. U prášků vytvořených hydrotermální syntézou si můžeme všimnout, že výsledky jsou velice podobné. Oba prášky, které byly umístěny do tmy, vykazují antibakteriální aktivitu, což je žádoucí vzhledem k funkci částic i mimo sluneční světlo. U prášků, které byly umístěny do osvětlení, jsou KTJ u vyšších koncentrací nepočítatelné, ale vizuálně jich na plotnách bylo méně než na kontrole. U nižší koncentraci je počet KTJ výrazně nižší, takže lze říci, že prášky vykazují antibakteriální

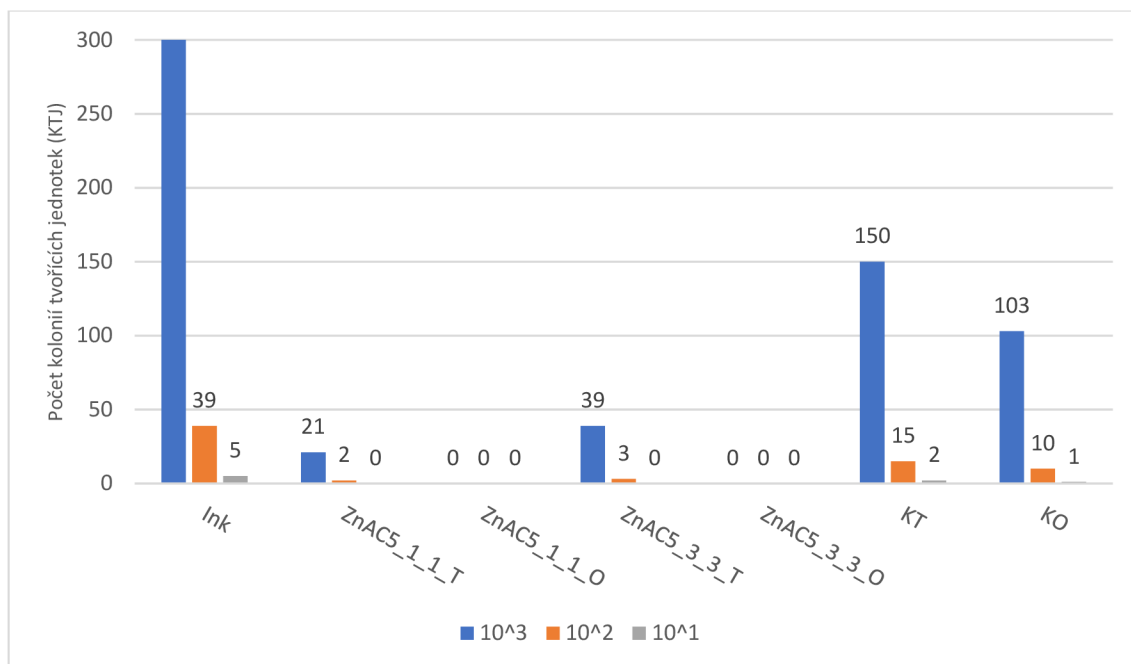
účinnost. Zdá se, že vzorky, které byly vypáleny za kratší dobu mají mírně vyšší účinnost, to může být způsobeno zbylým octanem zinečnatým, který může způsobit úhyn bakterií.



Graf 11: Životaschopnost *E. Coli* bakterií na testovaných prášcích.

Testy na pálené střešní krytině

Stejně jako u testů na prášcích, byly spočítány KTJ *S. Gallinarum* a zaneseny do grafu 12. Na grafu si lze všimnout, že testy nemají korektní výsledky. To by mohlo být z důvodu slabého testovaného bakteriálního inokula. To je potvrzeno i u kontrol, které mají velmi málo napočítaných KTJ. U připravených tašek a jejich aktivity si můžeme všimnout, že zřejmě vykazují antibakteriální aktivitu pod osvitem. Na plotnách nebyla pozorovatelná žádná bakteriální kultura, tak jako u ploten, které byly zaneseny do tmy. Avšak vše by se mohlo potvrdit pomocí opakování testů či vytvoření aspoň triplikátů. To bohužel z časových důvodů nebylo umožněno. U těchto testů je také velkým problémem obrovská spotřeba materiálu (pokaždé se musí veškeré nádobí vzít nové a sterilní).



Graf 12: Životoschopnost *S. Gallinarum* bakterií na testovaných cihlách.

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo vytvořit mikrobicidní vrstvy/nátěry na bázi ZnO aplikovatelné na pálené střešní krytiny. Vrstvy byly připraveny z prekursoru octanu zinečnatého pomocí hydrotermální syntézy. Součástí řešení diplomové práce bylo studium závislosti typu a koncentrace prekursoru, vlivu parametrů tepelného zpracování na morfologii a aktivitu připravených vrstev.

Nejprve byly v laboratorních podmínkách připraveny ze dvou prekursorů o různých koncentracích prášky ZnO. Všechny vzorky připravené z prekursoru octanu zinečnatého, vykazovaly vysokou fotokatalytickou aktivitu, která byla podložena testy rozkladu MM a resazurinu. Naopak, vzorky syntetizované z dusičnanu zinečnatého vykazovaly aktivitu nízkou. Z toho důvodu byla následující experimenty zaměřeny na syntézu využívající prekursor octan zinečnatý.

Koncentrace vstupního prekursoru měla vliv jak na fotokatalytické účinky, tak na morfologii výsledných prášků. Ve zkoumaném rozsahu koncentrací prekursoru bylo pozorováno, že fotokatalytická účinnost rostla s koncentrací prekursoru. I nejnižší použitá koncentrace (2 hm. %) byla dostačující a se zvyšující se koncentrací prekursoru ve vstupním roztoku se tvar částic protahoval, až vytvářely jehličkovitou strukturu.

Dále byla sledována teplota výpalu. Byly zvoleny čtyři teplotní stupně, kdy nejnižší teplota (200 °C) nebyla dostačující pro hydrotermální syntézu nanočástic oxidu zinečnatého z octanu zinečnatého a v prášcích tak zůstával zbytkový octan, který reagoval se sloučeninami při následujících testech, které následně nebyly vyhodnotitelné (to bylo potvrzeno i FTIR spektroskopií). Na základě výsledků testů fotokatalytické aktivity se pro přípravu prášků ZnO z roztoku octanu zinečnatého jako optimální jevila teplota výpalu 300 °C, proto byla použita v další části práce.

V třetí části práce byl studován vliv doby náběhu na teplotu výpalu a doby setrvání na teplotě. Při příliš rychlém náběhu na teplotu (1 h) a krátké prodlevě na teplotě výpalu (1 h) byla pomocí FTIR identifikována rezidua octanu a současně byl pozorován pokles fotokatalytické aktivity. Při delších dobách výpalu prášky vykazovaly nejlepší fotokatalytickou účinnost, morfologie takto připravených prášků byla jehličkovitá.

V poslední části byly vybrány dva reprezentativní vzorky (Ac5_1_1 a Ac5_3_3) pro posouzení mikrobicidního účinku. Nejprve byla testována antialgální účinnost na pálených střešních taškách pomocí řasové kultury *Eudorina*. Ošetřené pálené střešní tašky prokázaly antialgální aktivitu. V druhé části byla sledována antibakteriální účinnost samotných prášků (*E. Coli* – gramnegativní bakterie). Bylo prokázáno, že připravené prášky vykazovaly baktericidní účinky i ve tmě, což je vyhovující v případě nedostačující expozici slunečnímu světlu. Na taškách byly testy provedeny na grampozitivních bakteriích (*S. Gallinarum*), kde lze zaznamenat antibakteriální aktivitu po osvitě cihel. Pro potvrzení a upřesnění výsledků mikrobiologických testů by však bylo zapotřebí tyto testy zopakovat.

Nejvíce vyhovující vrstva byla připravena z prekurzoru octanu zinečnatého o koncentraci 5 hm. %. Jako optimální byla vyhodnocena tříhodinová doba náběhu na teplotu 300 °C a následně tříhodinová prodleva na této teplotě (vzorek Ac5_3_3). Takto připravený vzorek vykazuje výbornou fotokatalytickou aktivitu při rozkladu methylenové modři (MM) i inkoustu resazurinu (Rz). Vzorek také prokázal vysokou algicidní i antibakteriální účinnost.

Jako největší pozitivum technologie hydrotermální syntézy ZnO nanočástic na povrchu porézních substrátů vnímám zejména technologickou nenáročnost a nízkou citlivost na jednotlivé parametry (vstupní koncentrace roztoku, rychlost náběhu na teplotu a výši teploty výpalu). Jednoduchost a nenáročnost metody umožňuje její snadnou implementaci do průmyslové výroby bez nutnosti vysokých investic do speciálního vybavení.

V dalším výzkumu bych doporučila doplnit mikrobicidní testy vzorků připravených z nižších koncentrací prekurzorů, aby bylo možné predikovat vliv případné nižší koncentrace na funkčnost povrchu ošetřených povrchů. Do budoucna je potřeba provést více mikrobicidních testů, aby byla zaručena reprodukovatelnost výsledků. Dále by měla být otestována ošetrivost nátěrů a zda v čase nedochází k vymývání nanočástic.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] PARMON, V.N. Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. *Catalysis Today*, Volume 39, Issue 3, 1997, p. 137-144. ISSN 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(97)00095-3.
- [2] SOLANSKI A. et al. (2018). Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, 135–175. DOI:10.1016/b978-0-12-810499-6.00006-1.
- [3] FUJISHIMA, A., & HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 1972, p.37–38. DOI:10.1038/238037a0.
- [4] BORA, L. V. a MEWADA, R. K. Mewada. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 76, 2017, p. 1393-1421. ISSN 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2017.01.130.
- [5] HAJKOVA, P. et al. The Influence of Surface Treatment on Photocatalytic Activity of PE CVD TiO₂ Thin Films. *Plasma Processes and Polymers*. 2009, 6(S1), p. 735-740. ISSN 16128850. DOI:10.1002/ppap.200931808.
- [6] Fotokatalytické materiály a technologie – Technopark Kralupy. [online]. Copyright © 2017 Technopark Kralupy. Dostupné z: <https://www.technopark-kralupy.cz/fotokatalyza>.
- [7] REN, H. et al. Photocatalytic materials and technologies for air purification. *Journal of Hazardous Materials*. 2017, 325, 340-366. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.08.072
- [8] LI, J. a WU, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catalysis Science & Technology*. 2015, 5(3), 1360-1384. ISSN 2044-4753. Dostupné z: doi:10.1039/C4CY00974F
- [9] JIANG, C. et al. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. *Chemical Society Reviews*. 2017, 46(15), 4645-4660. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C6CS00306K

- [10] ÖZDEMİR, A. O. et al. Facile synthesis of TiO₂-coated cotton fabric and its versatile applications in photocatalysis, pH sensor and antibacterial activities. *Materials Chemistry and Physics*. 2022, 287. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2022.126342
- [11] ASU, S. P. et al. CaO/CeO₂ nanocomposite dispersed macro-/meso-porous polymer monoliths as new generation visible light heterogeneous photocatalysts. *Materials Today Sustainability*. 2022, 19. ISSN 25892347. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtsust.2022.100189
- [12] SENASU, T. et al. Sunlight-driven photodegradation of oxytetracycline antibiotic by BiVO₄ photocatalyst. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021, 297. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2021.122088
- [13] SHARMA, K. et al. ZnS-based quantum dots as photocatalysts for water purification. *Journal of Water Process Engineering*. 2021, 43. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2021.102217
- [14] TIAN, M. et al. Facile synthesis of rod-like TiO₂-based composite loaded with g-C₃N₄ for efficient removal of high-chroma organic pollutants based on adsorption-photocatalysis mechanism. *Inorganic Chemistry Communications*. 2022, 141. ISSN 13877003. Dostupné z: doi:10.1016/j.inoche.2022.109517
- [15] SUDHA D., SIVAKUMAR P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Volume 97, 2015, p. 112-133. ISSN 0255-2701. DOI: 10.1016/j.cep.2015.08.006.
- [16] PERWEEN, S. a RANJAN A. Improved visible-light photocatalytic activity in ZnTiO₃ nanopowder prepared by sol-electrospinning. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017, 163, p. 148-156. ISSN 09270248. DOI:10.1016/j.solmat.2017.01.020.
- [17] GONZALES L. L. et al. Properties of zinc titanates synthesized by microwave assisted hydrothermal method. *Heliyon*, Volume 7, Issue 3, 2021. ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06521.

- [18] COLEMAN, V. A., JAGADISHJ, C. Basic Properties and Applications of ZnO. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, p. 1–20, (2006). doi:10.1016/b978-008044722-3/50001-4
- [19] MORKOÇ, H., ÖZGÜR Ü.. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley, (2009). ISBN 9783527408139. doi:10.1002/9783527623945
- [20] Porovnání nejběžnějších střešních krytin | konstrukce.cz. Úvod | konstrukce.cz [online]. Copyright © Copyright 2002. Dostupné z: <https://konstrukce.cz/zajimavosti-z-oboru/porovnaní-nejbežnějších-střešních-krytin-927>
- [21] HEJHÁLEK J. Cihla, Cihla z hliníku do pece. Intro. Volume 3, p. 28 - 32, 2017.
- [22] Keramická taška PREMION (taška holandská) - CREATON. CREATON - Značka a výrobce nejkrásnějších střech - CREATON. Copyright © 2023. Dostupné z: <https://www.creaton.cz/produkty/premion>.
- [23] BAIDEN, B. K et al. Perceptions on Barriers to the Use of Burnt Clay Bricks for Housing Construction. Journal of Construction Engineering. Volume 2014, p. 1-7, 2014 ISSN 2356-7295. DOI:10.1155/2014/502961.
- [24] LAVRENČIČ Š. U. et al. Testing of Photocatalytic Activity of Self-Cleaning Surfaces. Issue: 2010-10-27, s. 126-134. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AST.68.126
- [25] ISO 10678:2010 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. září 2010. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/04/60/46019.html>
- [26] MILLS, A. et al. A simple, inexpensive method for the rapid testing of the photocatalytic activity of self-cleaning surfaces. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry. 2013, 272, 18–20. ISSN 1010-6030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2013.08.004

- [27] WALDOW, V. Reduction of resazurin to resorufin, and reversible reduction of resorufin to dihydroresorufin. 2019. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Resazurin>.
- [28] ISO - International Organization for Standardization. ISO [online]. Dostupné z: <https://www.iso.org/home.html>
- [29] ISO 22197-1:2016 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 1: Removal of nitric oxide. listopad 2016. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/54/65416.html>
- [30] ISO 10676:2010 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for water purification performance of semiconducting photocatalytic materials by measurement of forming ability of active oxygen. Prosinec 2010. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/04/60/46017.html>
- [31] PAULUS, W. Introduction to microbicides. In: PAULUS, Wilfried, ed. Directory of Microbicides for the Protection of Materials. Dordrecht: Springer Netherlands, 2005, 2004-11-23, s. 1-8. ISBN 978-1-4020-2817-5. Dostupné z: doi:10.1007/1-4020-2818-0_1
- [32] BENEŠOVÁ, M.. Odmaturuj! z biologie. 2., přeprac. vyd. Brno: Didaktis, c2013. Odmaturuj!. ISBN 978-80-7358-231-9.
- [33] JELÍNEK, J. a ZICHÁČEK V. Biologie pro gymnázia: (teoretická a praktická část). 11. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2014. ISBN 978-80-7182-338-4.
- [34] Escherichia coli (E.coli). Redirecting to <https://www.ecdc.europa.eu/en> [online]. Copyright © Science Photo Library. Dostupné z: <https://www.ecdc.europa.eu/en/escherichia-coli-ecoli>
- [35] Staphylococcus aureus – Wikipédia. Dostupné z: https://sk.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus_aureus#/media/S%C3%B4bor:Staphylococcus_aureus_VISA_2.jpg

- [36] ISO 18061:2014 Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) — Determination of antiviral activity of semiconducting photocatalytic materials — Test method using bacteriophage Q-beta. červen 2014. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/12/61245.html>
- [37] ISO 27447:2009 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials. Červen 2009. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/04/41/44156.html>
- [38] ISO 19635:2016 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for antialgal activity of semiconducting photocatalytic materials. Březen 2016. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/55/65574.html>
- [39] ISO 13125:2013 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for antifungal activity of semiconducting photocatalytic materials. březem 2013. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/05/30/53009.html>
- [40] SUNAINA, S. et al. Investigation of the growth mechanism of the formation of ZnO nanorods by thermal decomposition of zinc acetate and their field emission properties. *CrystEngComm*. 2017, 19(16), 2264-2270. ISSN 1466-8033. Dostupné z: [doi:10.1039/C7CE00073A](https://doi.org/10.1039/C7CE00073A)
- [41] ARII, T. a KISHI, A. The effect of humidity on thermal process of zinc acetate. *Thermochimica Acta*. 2003, 400(1-2), 175-185. ISSN 00406031. Dostupné z: [doi:10.1016/S0040-6031\(02\)00487-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00487-2)
- [41] LIN, C. a LI, Y. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, 113(1), 334-337. ISSN 02540584. Dostupné z: [doi:10.1016/j.matchemphys.2008.07.070](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.070)