

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2018

Anna Koukolová



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA HYBRIDNÍCH VRSTEV  
OXIDU TITANIČITÉHO OPRACOVANÝCH  
PLAZMOCHEMICKY**

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF HYBRID TITANIUM DIOXIDE LAYERS TREATED BY PLASMA

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Anna Koukolová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

**BRNO 2018**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1178/2017  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Anna Koukolová**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název bakalářské práce:

Fotokatalytická aktivita hybridních vrstev oxidu titaničitého opracovaných plazmochemicky

### Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o testech fotokatalytické účinnosti polovodivých vrstev.
2. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o moderních technikách tvorby tenkých vrstev tiskovými technikami a technikami nanášení z roztoku.
3. Připravte tenké vrstvy nanokrystalického oxidu titaničitého s pojivem na bázi oxidu křemičitého na PET fólii. Plazmochemicky opracujte vrstvy.
4. Prostudujte fotokatalytickou aktivitu připravených vrstev pomocí dvou metod.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Anna Koukolová  
student(ka)

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá fotokatalytickou aktivitou tenkých vrstev oxidu titaničitého imobilizovaných na PET fólii a následně opracovaných plazmochemicky. Bylo řešeno stanovení fotokatalytické aktivity dvěma způsoby, a to degradací barviva Acid Orange 7 a degradací kyseliny benzoové. V teoretické části byly studovány metody pro vyhodnocení fotokatalytické aktivity a techniky nanášení tenkých vrstev fotokatalyzátorů.

Bylo zjištěno, že plazmochemické opracování nemá významný vliv na fotokatalytickou aktivitu připravených tenkých vrstev. Metoda s degradací Acid Orange 7 je vhodná pro měření fotokatalytické aktivity. Stanovení fotokatalytické aktivity měřením intenzity fluorescence degradačních produktů kyseliny benzoové není vhodné pro fotokatalyzátory na PET fólii.

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis deals with photocatalytic activity of thin layer of titanium dioxide deposited onto PET flexible foil treated by plasma. Photocatalytic activity is measured by two different methods, degradation of dye Acid Orange 7 and benzoic acid. Possible model compounds for evaluation of photocatalytic activity as well as deposition techniques for preparing thin layers of photocatalyst were discussed in the theoretical part.

Changes of photocatalytic activity were found insignificant with plasma treatment. Evaluation used Acid Orange 7 is suitable. Unlike method with benzoic acid was discovered inappropriate for measuring of photocatalytic activity for photocatalyst deposited onto PET foil.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

oxid titaničitý, fotokatalytická aktivita, tenká vrstva, plazma, Acid Orange 7, kyselina benzoová

## **KEYWORDS**

titanium dioxide, photocatalytic activity, thin layer, plasma, Acid Orange 7, benzoic acid

KOUKOLOVÁ, A. *Fotokatalytická aktivita hybridních vrstev oxidu titaničitého opracovaných plazmochemicky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 43 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Zde bych ráda poděkovala vedoucímu své bakalářské práce prof. Ing. Michalu Veselému, CSc. za jeho čas a rady, které mi věnoval během vypracování bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala kolektivu lidí z laboratoře 3078 za jejich vstřícnost a nápomocnost. Můj dík patří celé mé rodině a přátelům, kteří mě během studia podporovali.

# OBSAH

<b>1 ÚVOD</b>	<b>6</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>7</b>
2.1 Fotokatalýza . . . . .	7
2.1.1 Fotochemické procesy na povrchu polovodičů . . . . .	7
2.1.2 Specifikum TiO <sub>2</sub> aktivity . . . . .	8
2.2 Plazmochemické opracování . . . . .	10
2.3 Faktory ovlivňující fotokatalytickou aktivitu . . . . .	10
2.4 Kinetika degradace modelové látky . . . . .	11
2.5 Stanovení fotokatalytické aktivity . . . . .	12
2.5.1 Metoda s barvivem Acid Orange 7 . . . . .	12
2.5.2 Metoda s kyselinou benzoovou . . . . .	14
2.5.3 Metoda změny kontaktního úhlu . . . . .	15
2.5.4 Degradace methylenové modři . . . . .	15
2.5.5 Metoda tvorby aktivního kyslíku . . . . .	17
2.6 Ovrstvovací techniky . . . . .	18
2.6.1 Natahování vrstev . . . . .	18
2.6.2 Rotační lití . . . . .	19
2.6.3 Vytahování z roztoku . . . . .	20
2.7 Materiálový tisk . . . . .	21
2.7.1 Inkjetový tisk . . . . .	21
2.7.2 Sítotisk . . . . .	22
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>23</b>
3.1 Použité materiály a přístroje . . . . .	23
3.1.1 Chemikálie a materiály . . . . .	23
3.1.2 Vybavení laboratoře . . . . .	23
3.1.3 Software . . . . .	23
3.2 Příprava tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> . . . . .	24
3.2.1 Suspenze TiO <sub>2</sub> . . . . .	24
3.2.2 Nanášení vrstev . . . . .	24
3.3 Plazmochemické opracování připravených vrstev . . . . .	25
3.4 Roztok Acid Orange 7 . . . . .	26
3.5 Světelné zdroje . . . . .	27
3.6 Měření fotokatalytické aktivity metodou degradace AO7 . . . . .	28
3.7 Měření fotokatalytické aktivity metodou degradace kyseliny benzoové . . . . .	30
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUZE</b>	<b>32</b>
4.1 Charakteristika UV diody . . . . .	32
4.2 Metoda degradace barviva Acid Orange 7 . . . . .	34
4.3 Metoda degradace kyseliny benzoové . . . . .	36
<b>5 ZÁVĚR</b>	<b>38</b>
<b>6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b>	<b>39</b>
<b>7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ</b>	<b>43</b>

# 1 ÚVOD

Oxid titaničitý je již jako látka znám dlouhou dobu. Existuje více krystalických struktur tohoto oxidu a podle těchto struktur se odvíjejí jednotlivé aplikace oxidu titaničitého. Další výhodná vlastnost oxidu titaničitého je jeho netoxicity. V posledních letech jsou zkoumány jeho fotokatalytické vlastnosti, protože bylo navrženo mnoho komerčních aplikací pro zlepšení životního prostředí. Jeho využití je široké, časté použití je jako bílý pigment v barvách. Další využití je v jeho samočisticích, antibakteriálních a dezodoračních schopnostech, kde oxid titaničitý funguje jako katalyzátor. Oxid titaničitý vystupuje jako polovodič, za spoluúčasti UV záření lze pozorovat samočisticí vlastnosti a také změnu hydrofilnosti. Samočisticí schopnost znamená, že oxid titaničitý je schopen odbourávat nežádoucí organické molekuly. Hydrofilní vlastnosti lze využít proti zamlžování zrcadla v koupelně nebo zpětného zrcátka v autě. Voda velmi dobře smáčí hydrofilní povrch oxidu titaničitého za vzniku tenké vrstvy, která se jeví jako průhledná. [1]

Důležitou informací je fotokatalytická aktivita oxidu titaničitého jakožto katalyzátoru. Hledají se různé aktivity pro různé aplikace, pro dobrý výsledek například čistícího efektu je nutné znát aktivitu katalyzátoru a kolik nečistot je schopen oxid titaničitý odbourat. Oxid titaničitý působí na principu heterogenní fotokatalýzy. Jedním ze způsobů aplikace katalyzátoru oxidu titaničitého může být jeho přidání do roztoku. Druhým způsobem je imobilizace ovrstvovacími a tiskovými technikami za vzniku tenké vrstvy, která je poté v kontaktu s roztokem.

Práce se bude zabývat plazmochemickou úpravou povrchu tenké vrstvy, konkrétně souvislost mezi způsobem opracování a způsobenou změnou fotokatalytické aktivity. Mění se doba expozice a nastavení vzdálenosti elektrod mohou ovlivnit opracování a charakteristiku tenké vrstvy. Fotokatalytická aktivita opracovaných vrstev bude v této práci měřena za základě degradace modelové organické látky Acid Orange 7 a kyseliny benzoové.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

Oxid titaničitý je robustní látka, netoxická, nehořlavá, bez absorpce ve viditelném světle. Jeho využití je jako zahušťovadlo, plnivo v barvách, v papírenském průmyslu, kosmetice. V kosmetice je využíván především jako přísada do opalovacích krémů spolu s oxidem zinečnatým, protože způsobuje odraz UV záření. Oxidy v opalovacím krému tvoří clonu, která nepropustí UV záření. Pokožka je proto ušetřena vlivu UV záření a je chráněna. V dnešní době je 89 % produkce oxidu titaničitého použito jako pigmentu [2]. Díky jeho vlastnostem a chemické odolnosti se využívá jako aditivum v potravinářství pro dosažení požadované barvy. V Evropě pod označením E171 [3].

Podstata jevů, které podmiňují vlastnosti využívané v aplikacích zaměřených na fotokatalytické procesy, je v heterogenní fotokatalýze. Výhodou oxidu titaničitého je také jeho vysoká fotoaktivita, vysoká stabilita a nízká cena. Objev je spjat s rokem 1972 a jmény Honda a Fujishima. Publikovali článek, který se zabýval elektrochemickou fotolýzou vody na polovodičové elektrodě [4]. Po objevitelích byl jev označen jako Hondův-Fujishimův efekt. Podstata je taková, že při zapojení obvodu s platinovou elektrodou a s elektrodou z oxidu titaničitého za současného osvětlení UV zářením se začne rozkládat voda. Produkty jsou molekuly  $O_2$  a  $H_2$ . První myšlenky směřovaly k výrobě paliv na bázi vodíku, aby nahradily fosilní paliva. Podstata fotokatalytické reakce je v absorpci UV záření. Oxid titaničitý je schopen využívat pouze část vlnových délek z celého světelného spektra, nemůže být využita celá energie ze světelného záření. Postupem času se začalo ubírat k aplikacím v životním prostředí. Rozšiřující se oblast použití fotokatalyzátorů využívá UV-A záření ze slunečního záření či záření zářivek v aplikacích pro vnitřní použití. Energie záření je dostačující na rozklad malých množství organických látek. [2]

Mechanismus fotokatalytické reakce je vznik dvou typů nosičů náboje po ozáření oxidu titaničitého UV zářením, jsou to elektrony  $e^-$  a díry  $h^+$ . Nosiče nábojů existují určitý čas a nejsou ihned rekombinovány. Na povrchu vznikají radikály, které jsou schopny rozložit organické molekuly. [1]

### 2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza polovodičů je rozšiřující se oblast skýtající mnoho využití. Uplatnění fotokatalyzátorů může být v aplikacích založených na samočisticím efektu zahrnující fotomineralizaci organických a anorganických látek. Dále protizamlžovací efekt založený na superhydrofilítě [5]. Významnou aplikací je také fotosterilizace, je omezováno množení a existenci mikroorganismů [6].

Podrobně zde bude diskutován materiál oxid titaničitý v souvislosti fotokatalytických vlastností. Procesy uskutečňující se během působení oxidu titaničitého jsou řazeny do heterogenní fotokatalýzy. Významné jsou fotoreakce na povrchu fotokatalyzátoru. Při fotokatalýze probíhá na povrchu fotokatalyzátoru fotochemická reakce. Záření dopadající na povrch oxidu titaničitého excituje elektrony na vyšší energetické hladiny. Excitovaný stav fotokatalyzátoru je schopen interagovat s molekulami na povrchu katalyzátoru. Tento proces se nazývá fotocitlivá reakce. Energie záření použitého pro excitaci polovodiče je větší než energie jeho zakázaného pásu ( $E_{bg}$ ).

#### 2.1.1 Fotochemické procesy na povrchu polovodičů

Každý polovodič se skládá z vodivostního, zakázaného a valenčního pásu. Oxid titaničitý se řadí mezi polovodiče typu N. Za normálních podmínek se vyskytuje většina elektronů ve va-



lenčním pásu. Elektrony mohou mít v základním stavu ve valenčních pásu energii pouze nižší, než je zakázaný pás. Je zde také možnost, že elektrony přijmou energii a tím budou mít elektrony vyšší energii a dostanou se do vodivostního pásu. Fotokatalyzátor přijme záření o určité energii a na základě toho je excitován elektron z valenčního pásu do vodivostního pásu. Při přechodu elektronu  $e^-$  současně vzniká ve valenčním pásu díra  $h^+$ . Díry jsou způsobeny nepřítomností elektronů. Energetický rozdíl mezi hladinami valenčního a vodivostního pásu udává šířku zakázaného pásu ( $E_{bg}$ ). U polovodičů je šířka zakázaného pásu menší než 3 eV. Energie zakázaného pásu pro polovodič určuje minimální energii záření dostačující k vybuzení elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Popsaný jev je označován jako fotovodivost.

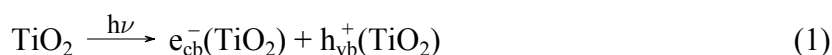
Elektrony a díry při absorpci fotonu se nazývají souhrnně fotoindukované náboje. Ve vodivých materiálech jako jsou kovy, jsou fotoindukované náboje bezprostředně rekombinovány. Na polovodičích je významná jejich delší existence. Fotoindukované náboje mohou podlehnout rekombinaci a rozptýlit vzniklou energii ve formě neradiačního mechanismu. Náboje které nebyly takto rekombinovány, mohou reagovat za vzniku radikálů. Na základě poměru rychlosti rekombinace elektronů a děr k rychlosti tvorbě párů elektron-díra lze určit účinnost fotokatalytického rozkladu. Účinnost není nikdy 100%, část elektronů a děr je rekombinováno a část elektronů se zúčastňuje reakcí za vzniku radikálů. Radikály následně reagují s adsorbovanou látkou na povrchu katalyzátoru a jsou schopny ji redoxními mechanismy degradovat. Každý polovodič, který je schopen absorbovat světlo prezentuje fotokatalyzátor. Sloučeniny CdS a ZnO lze také v principu použít ke stejnému účelu, ale způsobovaly by znečištění v podobě těžkých kovů. [2]

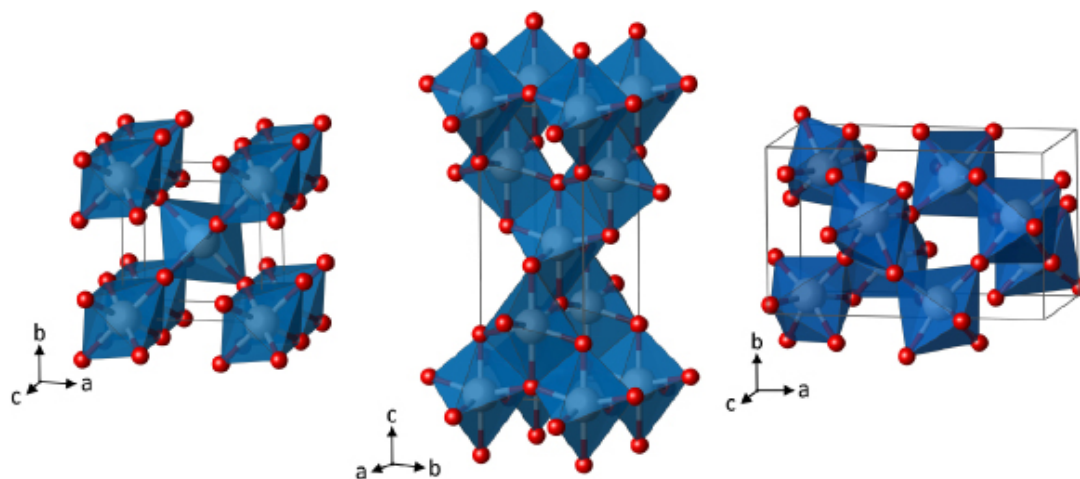
### 2.1.2 Specifikum $TiO_2$ aktivity

Oxid titaničitý je krystalická látka vyskytující se ve více krystalických modifikacích. Obrázek 1 zobrazuje tři struktury: anatas, rutil a brookit. Anatas a rutil mají čtverečné postavení. Jednotlivé struktury se liší v postavení atomů, a proto mají jiné vlastnosti. Mezi významné vlastnosti patří tvrdost (5,5–7,5 dle Mohsovy stupnice tvrdosti), vysoký index lomu, široký vodivostní pás. Obecně je oxid titaničitý nerozpustný. Při zahřívání jsou měněny všechny krystalické fáze na rutil. Jako pigment je široce využíván rutil, jako fotokatalyzátor anatas [7]. Šířka zakázaného pásu u anatasu je 3,2 eV. Rutil má energii zakázaného pásu menší než anatas, a to 3,0 eV. Energie zakázaného pásu 3,2 eV u anatasu odpovídá vlnové délce UV záření 388 nm. Rutil má energii zakázaného pásu 3,0 eV a odpovídá vlnové délce UV záření 413 nm.

Rozdíly mezi strukturami energetických pásem určují fotokatalytickou aktivitu. Relativně široký zakázaný pás znamená, že oxid titaničitý neabsorbuje viditelné záření. Všechno záření ve viditelné oblasti co dopadne na povrch, je odraženo a vjem lidského oka je bílá barva. V odraženém spektru jsou všechny vlnové délky viditelného světla a tohoto efektu se používá v bílých pigmentech (např. titanová běloba). [2]

Oxid titaničitý působí jako katalyzátor v průběhu fotokatalytické reakce za současného rozkladu organické látky při působení ultrafialového záření (UV-A). Při reakci  $TiO_2$  absorbuje UV záření a dojde k vygenerování páru elektron-díra, ty dále reagují s kyslíkem a vodou. Voda se může vyskytovat jako kapalina adsorbovaná na povrchu a nebo jako vzdušná vlhkost. Molekuly vody jsou zoxidovány děrami za vzniku hydroxylových radikálů ( $OH^\bullet$ ). Výsledkem celé reakce jsou hydroxylové radikály ( $OH^\bullet$ ) a superoxidové anionty ( $O_2^-$ ), které se zúčastňují řetězových reakcí rozkladu organického materiálu [1]. Mechanismus fotokatalýzy je dobře popsán na systému  $TiO_2$  a vodě  $H_2O$  [9]. Po ozáření UV zářením jsou produkovány elektrony (ve vodivostním pásu  $cb$ ) a díry (ve valenčním pásu  $vb$ ) podle rovnice (1).





Obrázek 1: Zleva struktura rutilu, anatasu a brookitu, titan je v kresbě označen bílým bodem v modrém osmistěnu a kyslík červeným bodem [8]

Vzniklý elektron bude reagovat s přítomnými akceptory na povrchu katalyzátoru (nečistoty, modelová degradovaná látka). Proběhne tedy redoxní reakce. Následující rovnice (2) a (3) popisují vznik hydroxylových radikálů ( $\text{OH}^\bullet$ ).



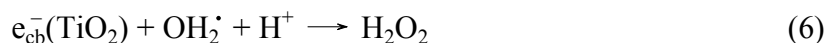
Jako donor zde vystupuje voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ), která obecně reaguje s dírami ve valenčním pásu. Reakce je popsána následující rovnicí (4).



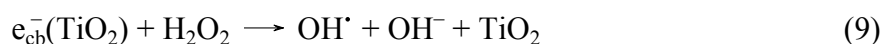
Adsorbovaný může být i kyslík ( $\text{O}_2$ ), pak probíhá reakce dle rovnice (5).



Při reakcích je možný vznik peroxidu vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dle rovnice (6).



Peroxid vodíku je velmi reaktivní produkt, rozkládá se za vzniku radikálů dle rovnic (7), (8), (9).



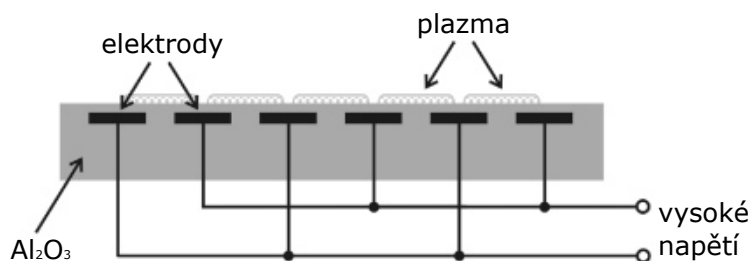
## 2.2 Plazmochemické opracování

Oxid titaničitý je imobilizován jako vrstva společně s dalšími komponentami (pojiva, aditiva), které zlepšují vlastnosti a kvalitu vrstvy. Jako pojivo zde vystupuje organokřemičitý polykondenzát, spojuje částice  $\text{TiO}_2$ . Alternativní snaha propojit částice  $\text{TiO}_2$  s porézním organokřemičitým polykondenzátem bez použití vysokoteplotního spékání nabírá pozornosti, viz zdroj [10]. Tenká vrstva  $\text{TiO}_2$  spojeného organokřemičitým polykondenzátem je potřeba vytvrdit, čili mineralizovat. Proces je prováděn za účelem zlepšení mechanických a fotokatalytických vlastností. Bylo studováno, že expozice plazmatem v řádu desítek sekund výrazně zvyšuje fotoproud i fotokatalytickou aktivitu [11]. Opracování plazmovým výbojem je výhodné pro povrchové vyčištění a aktivaci skleněných povrchů pokrytých hybridní mezoporézní titano-křemičitou vrstvou [12].

Pro zpevnění vrstvy  $\text{TiO}_2$  je nejjednodušší použít postup sintrování. Je to proces kalcinace za vysoké teploty. Tepelná procedura trvá poměrně dlouhou dobu, tedy nejméně 30 minut při teplotě kolem  $350\text{ }^\circ\text{C}$  za účelem odstranění organických látek vyskytujících se ve vrstvě. Sintrování za vyšších teplot je znemožněno při použití teplotně citlivých substrátů, jako je například PET fólie. Dalším možným procesem vytvrzení je ozařování UV zářením, děje se tak za laboratorní teploty. Metoda je vhodná jak pro sklo, tak pro polymerní materiály. Vytvrzování pomocí UV záření je opět časově náročnější proces stejně jako teplotní spékání. Použití plazmatu má největší výhodu v jeho velmi rychlém čase opracování.

V této bakalářské práci je používán difuzně rovinný povrchový bariérový výboj (DCSBD). Plazmový výboj je založen na ionizaci vzduchu za atmosférického tlaku a vykazuje nízkou teplotu, přibližně  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Elektrický plazmový výboj umožňuje unikátní produkci oxidativních produktů při vysoké hustotě a za současně nízké teploty plynu. DCSBD je založeno na dielektrické bariérové výbojce (DBD). Elektrody jsou napájeny vysokonapěťovým střídavým proudem. Elektrody leží v jedné rovině, proto je možné dosáhnout mnohem vyšší jednotnosti a výkonové hustoty. Na obrázku 2 je vyobrazeno schéma části přístroje pro plazmochemické opracování, konkrétně je to plocha s elektrodami. [11]

Mezoporézní titano-křemičité vrstvy lze vytvrdit pomocí plazmového výboje. Při použití plazmového výboje se dějí změny na povrchu vrstvy, dochází k odstraňování methylových skupin. Kyslíkové radikály reagují s  $\text{Si-CH}_3$  skupinami polymerního pojiva. Vzniká povrchově aktivní síť schopná chemisorpce molekul vody. Tvoří se nové vazby  $\text{Si-H}$  a  $\text{Si-OH}$ . Děje se tedy výměna nepolární skupiny  $-\text{CH}_3$  za polární  $-\text{OH}$ . Povrch se po plazmochemickém opracování stává hydrofilnější. Během plazmochemického opracování se mění semiorganické vazby v organokřemičitém pojivu na plně mineralizovaný amorfni  $\text{SiO}_2$ .



Obrázek 2: Schéma plochy plazmového výboje s vyobrazením rovinné konfigurace elektrod [13]

## 2.3 Faktory ovlivňující fotokatalytickou aktivitu

Fotokatalytická aktivita je souhra mnoha faktorů. Oxid titaničitý vystupuje jako fotokatalyzátor. Pokud je sledována aktivita fotokatalyzátoru na základě degradace modelové molekuly, je

důležité pro rozpoznatelnou změnu mít optimální koncentraci modelové molekuly. Dobré fotokatalytické vlastnosti mají materiály  $\text{TiO}_2$  s mnoha mimořádnými strukturními vlastnostmi. Jedním z ovlivňujících faktorů je homogenní distribuce velikosti částic, dále uspořádaná (nano) struktura, povrch s určitým typem pórů, zastoupení jednotlivých krystalických struktur  $\text{TiO}_2$ , jednotná povrchová morfologie. Existují určité korelace mezi strukturou fotokatalyzátoru a jeho fotokatalytickou aktivitou. Na katalyzátor musí být nahlíženo jako na celek a nelze srovnávat pouze podle jednoho kritéria. Kombinace vlastností materiálu přináší jeho dobrou fotokatalytickou aktivitu. [14]

Jedním z nejdůležitějších faktorů je specifický povrch, protože vznikající páry elektron-díra reagují s vodou a kyslíkem na povrchu fotokatalyzátoru. Použitím malých částic  $\text{TiO}_2$  v řádu nanometrů je docíleno velkého specifického povrchu. Pokud jsou nanočástice rozptýleny v roztoku, připadá v úvahu krok separace pro další použití roztoku. Odstranění nanočástic může být provedeno filtrací nebo sedimentací. Tato operace vždy zvyšuje technologické a ekonomické požadavky. Z tohoto důvodu je vhodné připravit vrstvu  $\text{TiO}_2$  a nepoužívat suspenzi. Při přípravě tenké vrstvy je důležité vyrobit vrstvu s rovnoměrným rozložením suspenze, tedy homogenní vrstvu. Oxid titaničitý bude tvořit nehybnou vrstvu s póry. Vytvořená vrstva bude vykazovat obecně nízkou mechanickou odolnost, to znamená že ji lze snadno zničit. [15, 16]

Velikost krystalu rutilu je kolem 200 nm, pokud jsou částice velké a pokryté pojivem, způsobuje to neefektivitu fotokatalyzátoru. Anatas má velikost krystalu typicky používanou ve fotokatalýze, je to  $< 100$  nm. To je důvodem pro větší specifický povrch k objemovému podílu. Proto je anatas efektivnější pro fotokatalytické reakce. [16]

Fotokatalyzátor je složitý systém a zjednodušením by bylo posuzovat fotokatalytickou aktivitu k předem určenému etalonu. Fotokatalytickou aktivitu nelze zobecnit, protože roli hraje mnoho faktorů. Vhodně zvolený standard (etalon) by pomohl pro srovnání různých katalyzátorů. [14]

## 2.4 Kinetika degradace modelové látky

Ve většině případů není kinetika reakce degradace organického znečištění procesem kontrolovaného přenosu hmoty. Lze pozorovat exponenciální pokles koncentrace modelové molekuly s časem, který předpokládá zřejmě kinetiku formálního prvního řádu. [16]

Rychlostní konstanta formálního prvního řádu pro fotokatalytickou degradaci Acid Orange 7, při nízké koncentraci Acid Orange 7 ( $c = 10^{-5} - 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ), klesá se zvyšováním koncentrace Acid Orange 7. Počáteční rychlost degradace vykazuje přímou závislost na experimentálních podmínkách daného systému. Pokud je stanovována degradace v roztoku při použití stálého míchání, je tím ovlivněna difúze modelové látky k povrchu rozhraní fotokatalyzátoru. Pro stanovení v roztoku Acid Orange 7 je kinetika degradace organické látky řízena rychlostí difúze modelové látky k povrchu vrstvy  $\text{TiO}_2$ . V průběhu heterogenní katalýzy probíhá na povrchu fotokatalyzátoru více reakcí současně. Zdálnivá rychlost reakce (měřená) může být interpretována jako kinetika povrchu, transportní kinetika či kombinace obou zmíněných. Na příklad změnou otáček míchání je měněn přechod hmoty difúzí. Při zvyšování otáček je difúze větší a v důsledku toho je i rychlostní konstanta větší. Po překročení určité hranice rychlosti otáček je přenos hmoty konstantní a není nejpomalejším krokem fotokatalytické degradace. Proces je řízen aktivací vrstvy. [16]

Vyhodnocením stanovení fotokatalytické aktivity je rychlostní koeficient fotokatalytické degradace, konkrétně rychlostní konstanta formálního prvního řádu [2]. Je možné spočítat také počáteční rychlost degradační reakce. Rychlost degradace závisí na koncentraci modelové látky a s postupnou degradací je rychlost měněna. Předpokladem je reakce formálního prvního řádu,

to znamená monomolekulární reakce. Je zanedbán vznik meziproductů, protože ty neabsorbují ve sledované oblasti spektra [17, 18]. Rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci dle rovnic (10), (11), (12).

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (10)$$

$$-\ln \frac{c}{c_0} = k \cdot t \quad (11)$$

$$\frac{c}{c_0} = e^{-k \cdot t} \quad (12)$$

Vyjádření rovnicí (11) je lineární závislost logaritmu podílu počáteční koncentrace ku konečné na času degradace. Rychlostní konstanta  $k$  je dána směrnici přímky. Výpočtem funkce lineární regrese lze vypočítat i chybu rychlostní konstanty.

## 2.5 Stanovení fotokatalytické aktivity

Existují strukturně odlišné typy oxidu titaničitého, které vykazují různé fotokatalytické aktivity. Pro objektivní posouzení fotokatalytických aktivit je nutné zavést standardní srovnávací postup [14]. Samotné stanovení fotokatalytické aktivity lze provést na základě podobného principu, ale s využitím různých modelových organických látek a měřením odlišných veličin. Principem stanovení je rozklad organické látky jako simulace znečištění. Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) vydala několik norem, které popisují metody stanovení fotokatalytické aktivity a zabývají se také použitím vhodného UV zářiče [19, 20, 21]. Je využita chemická látka o známé struktuře, o známých vlastnostech, schopná redoxní reakce, připravená o známé koncentraci.

Jako modelové látky představující znečištění se často používají redoxní indikátory, schopné se během fotokatalytického procesu redukovat, tedy přijmout elektron. Nedochází však k mineralizaci (nebo-li rozkladu) redoxního indikátoru. Mineralizace je pomalejší proces než redoxní reakce, tyto reakce tedy nejsou ekvivalentní vzhledem k trvání [22]. Redukce je doprovázena odbarvováním nebo změnou barvy indikátoru, oxidovaná forma je barevná a redukováná je bezbarvá či změní barvu. Mezi používaná barviva patří Acid Orange 7, methylenová modř, resazurin, 2,6-dichlorindofenol (DCIP) [5]. Absorpční hrana oxidu titaničitého je v oblasti 340–400 nm. U některých barviv probíhá proces fotoindukované fotolýzy a fotoindukované katalytické oxidace souběžně a nelze je od sebe oddělit. Nejprve je prováděn test s osvětlením bez katalyzátoru, aby se vyloučila samovolná degradace barviva pod UV zářením.

Dalšími způsoby simulace znečištění je použití modelových látek a materiálů, které mají organickou povahu a lze je degradovat. Mezi tyto látky patří dimethylsulfoxid (DMSO), fenol, 4-chlorfenol, organické kyseliny, acetaldehyd, toluen, NO, bakterie na povrchu. [5, 6]

Stanovení aktivity spektrofotometricky v roztoku modelové molekuly a katalyzátoru jako suspenze může být zčásti rušeno rozptylem světla na částicích suspenze. Takový jev neumožňuje dostatečně přesné určení intenzity světla, které je ve skutečnosti absorbováno katalyzátorem. Proto je vhodnější použít vrstvu katalyzátoru místo použití suspenze. [15]

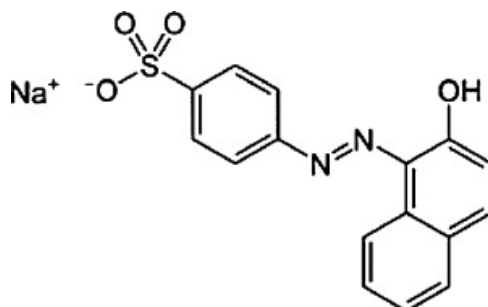
### 2.5.1 Metoda s barvivem Acid Orange 7

Metoda stanovení fotokatalytické aktivity za použití azobarviva Acid Orange 7 (zkráceně AO7) je velmi oblíbená. Většinou je stanovení prováděno ve vodném prostředí za ozařování UV-A záření. Pokles absorbance barviva lze snadno posoudit spektrálním měřením. AO7 je aniontové

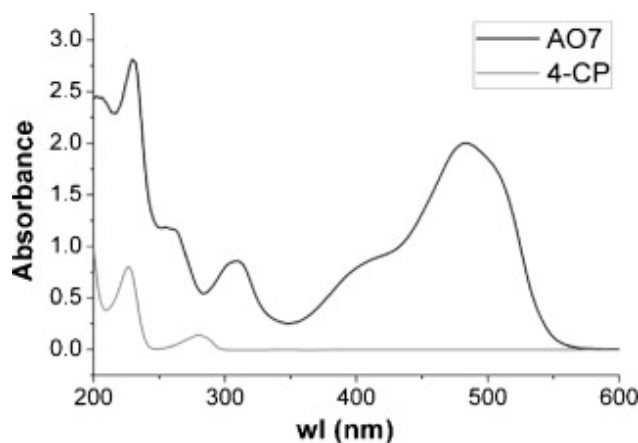
oranžové barvivo, patří do skupiny azobarviv. Celým názvem je Acid Orange 7 sodná sůl (2-hydroxy-1-naftylazo)-benzensulfonové kyseliny. Chemická struktura barviva AO7 je vyobrazena na obrázku 3. Jeho časté použití je v textilním a papírenském průmyslu. Mezi jeho vlastnosti patří rozpustnost ve vodě a nízká rozpustnost v organických rozpouštědlech. Je ekologickou zátěží, protože je téměř biologicky nerozložitelné. Způsobuje velké znečištění v odpadních vodách [14].

Azobarviva jsou látky s relativně vysokými absorpčními koeficienty, konkrétně Acid Orange 7 má absorpční koeficient ( $\epsilon = 21,400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Barevné změny lze určovat i při nízkých koncentracích. Mezi výhodné vlastnosti AO7 patří absorpce, hodnoty absorpčního maxima a minima jsou výhodné pro stanovení fotokatalytické aktivity. Absorpční maximum AO7 je při vlnové délce 485 nm ve VIS, znázorněno na obrázku 4). Absorpční minimum je kolem 350 nm, to znamená v oblasti UV-A záření. V důsledku toho bude modelová látka AO7 absorbovat záření velmi málo kolem absorpčního minima. Záření v UV-A může ovlivnit pouze excitaci elektronů v polovodiči a vznik radikálů, které následně degradují modelovou molekulu. Postupnou degradací se bude snižovat koncentrace AO7, která je sledována pomocí absorpční spektrometrie a projeví se jako pokles absorbance. V průběhu degradace je sledována tedy změna koncentrace AO7. Při fotodegradaci jsou produkty benzen sulfonáty a naftol [24]. Produkty degradace absorbují v délkách okolo 300 nm a neruší stanovení [17, 18]. Souhra všech těchto faktorů přispívá k tomu, že stanovení fotokatalytické degradace s modelovou látkou Acid Orange 7 je velmi přesné, není rušeno.

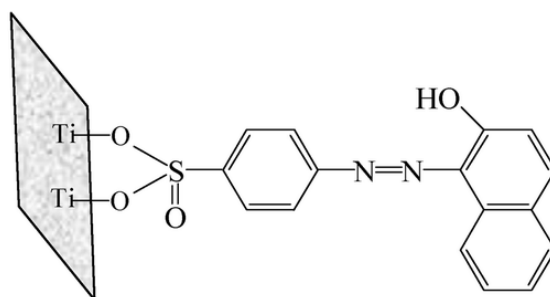
Základem mechanismu degradace je štěpení azo vazby v prvním kroku za vzniku bezbarvých meziproduktů. Meziprodukty neruší stanovení prostřednictvím absorpční spektrometrie



Obrázek 3: Chemická struktura barviva Acid Orange 7 [23]

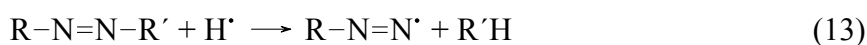


Obrázek 4: Absorpční spektrum barviva Acid Orange 7 v porovnání s 4-chlorfenolem, koncentrace  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  [16]

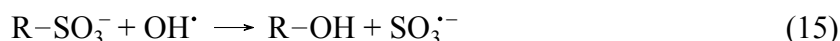


Obrázek 5: Znázornění adsorpce Acid Orange 7 na tenké vrstvě TiO<sub>2</sub> [26]

ve viditelné oblasti [25]. Úplná mineralizace AO7 je pozorována při dlouhé době ozařování. Molekula AO7 obsahuje azo skupinu, která reaguje s radikály za vzniku konečného produktu dusíku dle rovnic (13) a (14).



Sulfonová skupina je mineralizována na síranový anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dle rovnic (15) a (16). Reakcí vzniká vodíkový radikál H<sup>•</sup>, který je schopen reagovat s dalšími radikály nebo s amino skupinou [24].

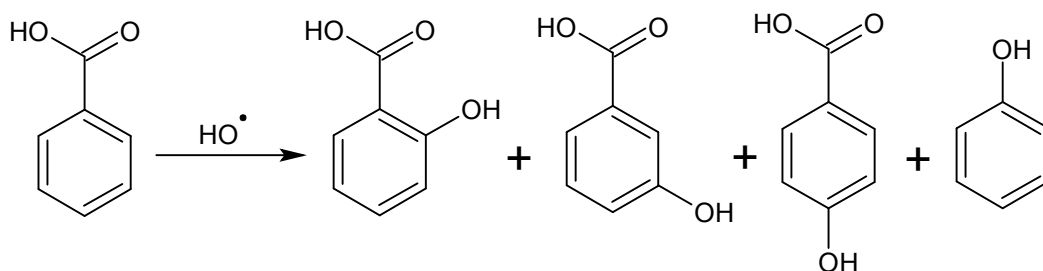


Byla také studována adsorpce AO7 na tenké vrstvě, znázorněno schematicky na obrázku 5. Adsorbovaná sulfonová skupina -SO<sub>3</sub>H je zodpovědná za reakce (15) a (16).

### 2.5.2 Metoda s kyselinou benzoovou

Jako modelová degradační látka může sloužit kyselina benzoová, patří do skupiny aromatických karboxylových kyselin. Snadno je měřena koncentrace kyseliny benzoové a degradačních produktů mnoha metodami. Lze použít metodu UV/VIS spektrometrie (absorpce, luminiscence), HPLC [27]. V této práci bude diskutováno vyhodnocení fotokatalytické aktivity na základě změny koncentrace produktů schopných luminiscence v čase degradace kyseliny benzoové.

Degrazační reakce kyseliny benzoové probíhá substitucí radikálů OH<sup>•</sup> na aromatický kruh. Možné produkty a meziproducty degradace kyseliny benzoové jsou deriváty kyseliny hydroxybenzoové (2-, 3- a 4-hydroxybenzoové kyseliny) a fenol, znázorněno na obrázku 6. Kyselina benzoová sama o sobě nefluoreskuje, není fluorescenční sondou. Produkty oxidace kyseliny benzoové při její degradaci fotokatalytickou reakcí již fluoreskují a lze je zaznamenat. Meziproducty jsou mineralizovány za otevření aromatického kruhu na konečný produkt oxid uhličitý. Koncentrace meziproductu 4-hydroxybenzoové kyseliny je dominantní, je stálejší proti další oxidaci než ostatní meziproducty. [28]



Obrázek 6: Schéma degradace kyseliny benzoové a její možné produkty [27]

### 2.5.3 Metoda změny kontaktního úhlu

Metoda vychází z důležitého znaku samočisticích povrchů, a to je zlepšení smáčivosti povrchu během ozařování pomocí UV-A záření. Tento proces je nazýván fotoindukovaný superhydrofilní efekt. Stanovení se řídí normou ISO 27448:2009. Principem je rozklad kyseliny olejové za současné změny smáčivosti povrchu fotokatalyzátoru. Mechanismem stanovení je rozklad kyseliny olejové prostřednictvím fotokatalytické mineralizace dle rovnice (17).



Změna je zaznamenána na základě měření kontaktního úhlu kapky vody. Výsledná data jsou vyneseny jako závislost úhlu na době ozáření UV-A.

Kyselina olejová vykazuje hydrofobní chování, na začátku experimentu je nanášena na zkoumaný povrch fotokatalyzátoru. Dávkování kyseliny olejové může být manuální nadávkováním určitého množství pipetou, a nebo vytahováním z roztoku (viz kapitola 2.6.3). Při manuálním nanášení je dávkováno množství 200  $\mu\text{l}$  kyseliny olejové a poté je kapalina rozprostřena po povrchu. Přebytečná kapalina je odstraněna. Vzorek je po nanášení zvážen a z rozdílu hmotnosti před nanášením a po nanášení je vypočteno skutečné množství nanášené kyseliny olejové. Množství kyseliny olejové po nanášení je 20  $\mu\text{g cm}^{-2}$ . Při nanášení z roztoku metodou vytahování je použit 0,5% obj. roztok kyseliny olejové v n-hexanu. Vzorek je ponořen do roztoku a poté je vytahován rychlostí 60  $\text{cm min}^{-1}$ . Nakonec jsou vzorky sušeny při teplotě 70  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 15 minut.

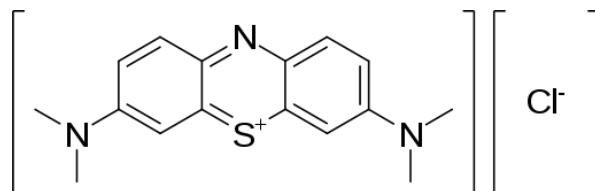
Na katalyzátor s kyselinou olejovou jsou nanášeny kapky vody a povrch je ozařován UV-A zářením. Během ozařování je kyselina olejová rozkládána a to přispívá ke zlepšení smáčivosti, což je měřeno jako kontaktní úhel kapek vody. V experimentu jsou vybrány určité kapky na povrchu fotokatalyzátoru, u kterých je během ozařování monitorován kontaktní úhel. V momentě kdy kontaktní úhel je  $\leq 5^{\circ}$ , je měření ukončeno.

Doporučené ozáření je 1–2  $\text{mW cm}^{-2}$ . Proces by měl být opakován 5krát a s použitím identických 5 vzorků. Jako výsledná hodnota je brán průměr z těchto měření. V praxi je více obtížné měřit spolehlivě kontaktní úhel pod  $10^{\circ}$ . Lepší je tedy předpokládat dokončení měření při úhlu  $\leq 10^{\circ}$  (ne při  $\leq 5^{\circ}$  dle normy). [5]

### 2.5.4 Degradace methylenové modři

Methylenová modř je oxidačně-redukční indikátor, vodorozpustné kationtové barvivo. Chemická struktura barviva je na obrázku 7. Při fotokatalytické reakci je methylenová modř redukována a vzniká leukomethylenová modř, mění se současně barva z modré na bezbarvou. Redukovaná bezbarvá forma může být zpětně oxidována na modrou methylenovou modř [29]. Methylenová modř se vyznačuje nízkou absorpční vlnou v rozmezí vlnových délek 350–450 nm (UV-A záření).



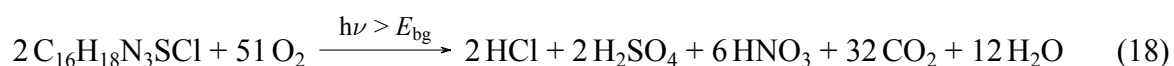


Obrázek 7: Chemická struktura indikátoru methylenové modři [30]

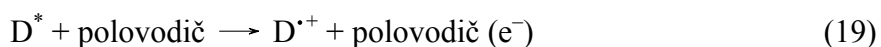
Norma ISO 10678:2010 specifikuje stanovení fotokatalytické aktivity povrchu polovodiče za základě degradace molekuly barviva methylenové modři (MB) ve vodném roztoku, s použitím UV záření. Principem je určení schopnosti fotoaktivního povrchu degradovat rozpuštěné organické molekuly za účasti ultrafialového záření. Stanovení fotokatalytické aktivity je tímto způsobem jednoduché a proto populární. Je žádoucí využívat normu a zajistit vhodné podmínky při experimentu. [20]

Methylenová modř je degradována ve vodném roztoku, který je v kontaktu s potenciálním aktivním povrchem. UV záření prochází roztokem a dopadá na povrch polovodiče. Dopadající záření (320–400 nm) není schopné způsobit přímou fotolýzu barviva. V průběhu experimentu je roztok odbarvován, methylenová modř přechází na redukovanou formu. Tato změna je sledována v časových intervalech při měření absorbance na UV/VIS spektrometru za nepřístupu denního světla [31]. Současně je provedeno referenční měření bez UV záření nebo s identickým vzorkem, vedle fotoaktivní vrstvy, chráněným proti dopadajícímu UV záření. Jako výsledek je spočítána specifická rychlost degradace a fotonická účinnost.

Je definována specifická fotokatalytická aktivita  $P_{MB}$ , která je vypočítána na základě fotochemické přeměny a je vyjádřena v mol/(m<sup>2</sup>h). Proces degradace barviva methylenové modři prostřednictvím polovodičové fotokatalýzy je mineralizace [5], kterou popisuje rovnice (18).



Důležitý fakt zde je, že odbarvení barviva může probíhat prostřednictvím fotocitlivého procesu elektronicky excitovaného stavu barviva  $D^*$ . Při deexcitaci je vnesen elektron do vodivostního pásu polovodiče za vzniku oxidovaného radikálu barviva, který je nestálý a schopný tvořit odbarvené produkty, dle rovnice (19) a (20):



Vnesený elektron může podpořit následné reakce s  $O_2$  za vzniku různých oxidačních produktů, jako je např. peroxid vodíku. Samovolná degradace barviva je normou ISO potlačena, použitím testovacího roztoku MB. Svou roli hraje i pH 5,5, protože zajišťuje slabou adsorpci MB na povrch polovodiče.

Norma je vhodná pro odhadnutí fotokatalytické aktivity fotokatalyzátoru absorbujícího viditelné světlo, ale s použitím UV-A zdroje záření. Jinak by byly výsledky značně ovlivněny nefotokatalytickými rozklady barviva, dle reakcí (19) a (20). Uvedená zkušební metoda může být použita pro měření fotokatalytické aktivity samočisticího povrchu. [20]

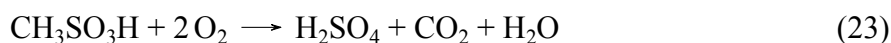
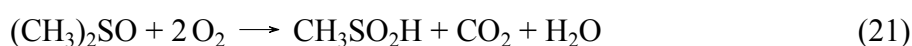
## 2.5.5 Metoda tvorby aktivního kyslíku

Metoda dle normy ISO 10676:2010 je navržena na čištění vody fotokatalytickým materiálem. Účelem takovýchto materiálů je použití v aplikacích pro čištění vody. Metoda je vhodná pro ozařování fotoaktivního materiálu UV zářením, nikoliv pro použití ozařováním v oblasti viditelného světla. Jako modelová látka představující znečištění zde vystupuje dimethylsulfoxid (DMSO). Obecně není DMSO brán jako znečištění a nebyl ani studován jako polutant pro fotokatalýzu. Dokonce se může zdát, že se DMSO jeví jako nehodící se polutant, protože již je známo mnoho dalších, které byly i studovány. Uvedme příklady: methylenová modř [20], Acid Orange 7, fenol, 2,6-dichlorindofenol, 4-chlorofenol [5].

DMSO je vysoce hygroskopické, tepelně a chemicky stabilní organické rozpouštědlo. Používá se pro výrobu mikroelektronických zařízení, polymerů, barviv, membrán. Dále jako konzervant, bezpečný odstraňovač nátěrů (oproti dichloromethanu). Mechanismus rozkladu polutantu ve vodě se děje pomocí fotokatalytické reakce na základě tvorby aktivního kyslíku po ozáření fotokatalytického materiálu. Tento děj se nazývá aktivace.

DMSO není významně adsorbováno na fotokatalyticky aktivní povrch, což je výhoda oproti metodám s barvivy jako je methylenová modř [32] nebo Acid Orange 7 [33]. Příkladem nízké adsorpce na fotokatalytickém materiálu je také fenol, který by mohl být monitorován jednodušeji než DMSO a to pomocí UV/VIS spektrometrie [34, 35]. Norma ISO 10676:2010 vyžaduje monitorovací metodu iontovou a plynovou chromatografií. V případě nutnosti sledování methylsulfonové kyseliny (MSA) a methylsulfinové kyseliny (MSI) obě zmíněné metody. Teplota při experimentu by měla být 25 °C. Počáteční pH reakčního roztoku, který je v kontaktu s fotokatalyzátorem by mělo být 5,5. Po ozařování UV zářením po době 5 hodin musí být koncentrace DMSO nižší, než v referenčním vzorku. Předpokladem je také to, že MSA produkty doprovázejí oxidativní rozklad DMSO. Odpovídající množství MSA vznikne odpovídajícímu množství degradace DMSO. Pokud je vznik methylsulfonové kyseliny (MSA) potvrzen, lze dosáhnout měřením pH výsledné koncentrace DMSO. Je to metoda nepřímá, ale levnější než iontová chromatografie [5].

Volba DMSO jako polutantu tkví ve faktu rychlé reakce s hydroxylovými radikály, rychlostní konstanta je  $k = 5,4 \cdot 10^{-9} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [36]. Rozklad DMSO se děje dle rovnic (21), (22), (23):



Dimethylsulfoxid je v této metodě představitelem polutantu. Produktem fotokatalytické reakce je methylsulfonová kyselina (MSA), meziproduktem je methylsulfinová kyselina (MSI). Tato reakce je často používána pro stanovení aktivního kyslíku. MSA je oxidována na  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Proces oxidace na  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je mnohem pomalejší než vznik MSA. Kromě produktů MSA a MSI je možný také vznik meziprojektu formaldehydu. Formaldehyd se běžně vyskytuje při reakci DMSO s hydroxylovými radikály [36].

Stanovení fotoaktivity polovodiče je uskutečňováno na základě poklesu koncentrace DMSO a vzniku MSA. Výsledek experimentu je závislost koncentrace DMSO na čase ozáření. Tato závislost slouží k určení rychlostní konstanty reakce formálního prvního řádu. Lze určit také poločas rozpadu. Adsorpce DMSO na povrchu testovaného polovodiče je vypočtena z temnostního experimentu bez UV záření a výpočtem je tedy získána koncentrace DMSO adsorbovaná

vzorkem. Dále je vypočtena koncentrace DMSO v každém čase odebrání vzorku. Současně se stanovením DMSO je stanovována koncentrace MSA v každém čase odebrání vzorku. [19]

## 2.6 Ovrstvovací techniky

Nanášení tenkých vrstev z kapalně fáze je možno provádět pomocí ovrstvovacích technik, často jsou jednodušší a méně sofistikované ve srovnání s materiálovým tiskem (viz kapitola 2.7). U ovrstvovacích technik není zapotřebí složitá instrumentace, jsou méně náročné na technologii. Nanášení vrstev se děje za použití aplikátoru, rotačního lití, vytahování z roztoku či nanášení nástřikem. Tyto metody jsou využívány jak v akademickém prostředí, tak v průmyslu.

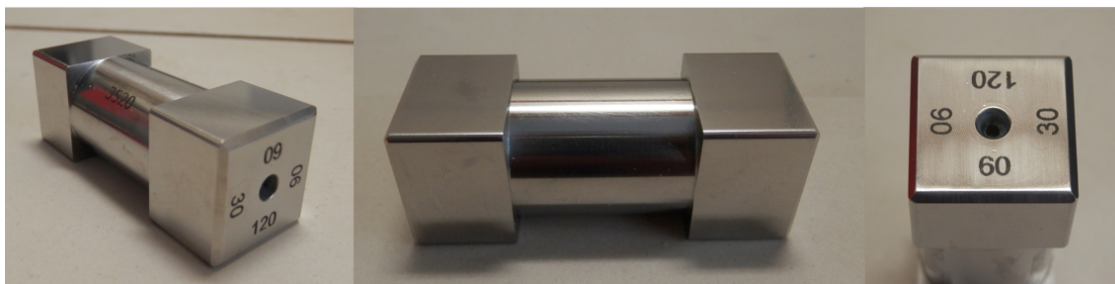
### 2.6.1 Natahování vrstev

Natahování vrstev suspenze se děje pomocí aplikátoru. Existují dva typy aplikátorů, natahovací pravítka typu BAKER a spirálové natahovací pravítka, nebo-li Mayerova tyč. Aplikátor má předdefinovanou tloušťku vrstvy za mokra. Tloušťka mokré vrstvy je ovlivněna více faktory, mezi hlavní patří: viskozita nanášené látky, rychlost nanášení, smáčivost kapaliny. Aplikátory jsou vyrobeny z koroziivzdorných ocelí. Pro přesnější aplikace je výhodné použít automatický aplikátor (mechanizovaný a motorizovaný), který posunuje pravítka či tyč v definované rychlosti po ploše.

Bakerovo natahovací pravítka má tvar válce. Je to kovový aplikátor se čtyřmi stranami o různě definované tloušťce štěrbiny, umožňující vytvoření souvislé vrstvy s konstantní definovanou tloušťkou mokré vrstvy. Aplikátor je vyobrazen na obrázku 8. Jedním aplikátorem lze tedy zhotovit vrstvu o postupně čtyřech různých tloušťkách. Aplikátor je vyráběn v délce 2,5 až 10 cm. Předdefinovaná tloušťka vrstvy může být v rozmezí 15–250  $\mu\text{m}$ . Vhodné materiály pro natahování jsou nátěrové hmoty a další. Je možné nanášet na hladký a relativně pevný substrát. Nanášení lze provést ručně posunutím aplikátoru po materiálu, či dát aplikátor před mechanizovaný aplikátor. Aplikátor typu BAKER byl zahrnut v normě ČSN 67 3049 *Nátěrové hmoty. Zhotovení zkušebních nátěrů nanášecím pravítkem, pro vytvoření souvislého nátěru* [37].

Pro natahování větších ploch je výhodné použít spirálové natahovací pravítka (Mayerova tyč). Důvod je takový, že tyč je delší a lze vytvořit širší souvislou vrstvu na ploše. Tyč je vyrobena navinutím drátu okolo válce, délka tyče je 32 nebo 29 cm. Vytvořená plocha filmu může být až 23 cm široká. Předdefinovaná tloušťka mokré vrstvy je v rozmezí 4–200  $\mu\text{m}$ . Při natahování vznikají na povrchu substrátu pruhy podle ovinutého drátu, které jsou ihned slity na základě povrchového napětí mokré vrstvy. Vzniká tedy hladký povrch. Ovinutím drátu vzniká cívka a drážky mezi cívkami určují množství nanášeného materiálu. Šířka drátu udává výslednou tloušťku vrstvy. Natahovat lze i na pružnější substráty. Rovnoměrné filmy lze získat použitím mechanizovaného aplikátoru. V této bakalářské práci byla používána tyč od firmy TQC, která je vyobrazena na obrázku 9.

Automatický aplikátor je přístroj na automatické posouvání aplikátoru (pravítka, tyč) po povrchu konstantní rychlostí. Přístroj je motorizovaný. Lze nastavovat rychlost posouvání aplikátoru v rozsahu 2–500 mm/s, přesnost rychlosti je  $\pm 1$  % nastavené rychlosti. Plocha aplikátoru je ze skla nebo jako perforovaná plocha pro vytvoření vakua za účelem pevného zafixování substrátu. Substrát je automaticky zafixován, aby se během natahování neposouval. Rozměr substrátu může být až 35  $\times$  24 cm. Po nanesení filmu je substrát opět automaticky uvolněn. Jako substráty mohou sloužit testovací podložky, panely a fólie. Je zajištěno přesné a rovnoměrné nanesení, a tím vyloučena chyba vzniklá lidským faktorem. V případě nanášení filmu ruční metodou často dochází k chybě vzniklé chybou rychlostí, směrem, nebo tlakem. Nanášení filmů je velmi přesné, rovnoměrné a opakovatelné. [38]



Obrázek 8: Detaily aplikátoru typu BAKER, zleva a uprostřed celé pravítko, napravo jednotlivé dosažitelné tloušťky mokrého filmu



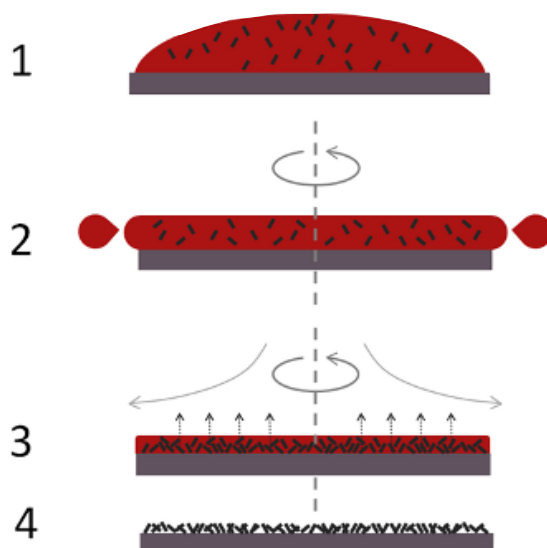
Obrázek 9: Používaná Mayerova tyč, velikost mokrého filmu 30  $\mu\text{m}$

## 2.6.2 Rotační lití

Rotační lití, nebo-li spin coating je velmi jednoduchá a rychlá metoda pro vytvoření jednotného filmu v tloušťce několika nanometrů po mikrometry. Film je vytvářen odstředivou silou a tím je rozléván, nebo-li potahován po povrchu. Aplikovat lze látky rozpuštěné v roztoku. Substráty mohou být kovy, plasty, sklo a další. Velikost substrátu může být od několika milimetrů po větší rozměry. Zde záleží na parametrech přístroje, jak velký substrát lze připevnit. Přístroj disponuje dvěma druhy otáček s nastavením jejich doby trvání. Nastavení rychlostí rotací může být tedy dvoukrokové. První rychlost řídí rozprostření roztoku po substrátu. Čím jsou první otáčky vyšší, tím je vytvořena tenčí vrstva. Při druhé rychlosti dochází ke ztenčení vrstvy a vypaření rozpouštědel. [39]

Proces rotačního lití probíhá následovně, nejprve je upevněn substrát na spin coater. Dále je navrstven na substrát ve vodorovné poloze roztok, kterým bude tvořena výsledná vrstva. Rotační část přístroje je rozpořehována. Odstředivá síla působí tak, že strhává kapalinu od středu ke straně. Postupně je odpařováno rozpouštědlo a výsledná vrstva obsahuje pouze rozpuštěné látky z nanášecího roztoku. Proces je schematicky zobrazen na obrázku 10.

Dávkovat roztok lze dvěma způsoby, vždy je dávkován známý objem roztoku. Prvním způsobem je statické dávkování. Roztok je před započnutím rotace rovnoměrně rozvrstven na substrátu. Je aplikováno poměrně velké množství roztoku, většina objemu se na substrátu nezachytí. Metoda je vhodná spíše pro nižší otáčky. Druhým způsobem je dynamické dávkování, kdy je roztok dávkován na již rotující substrát za konstantních otáček. Roztok je nadávkován jednou a velmi rychle. Zjednodušeně lze proces představit jako kápnutí jedné kapky na substrát. Výhoda dynamického dávkování je malá spotřeba roztoku. Metoda je vhodná pro vyšší otáčky. Pokud je dávkovaný roztok viskózní, je vhodné použít statické dávkování. Při dynamickém dávkování by mohlo dojít k nepokrytí celého povrchu, nebo k nestejněmu pokrytí. [40]



Obrázek 10: Znárodnění procesu rotačního lití metodou statického dávkování, kdy je roztok v prvním kroku rozvrstven po celém substrátu [40]

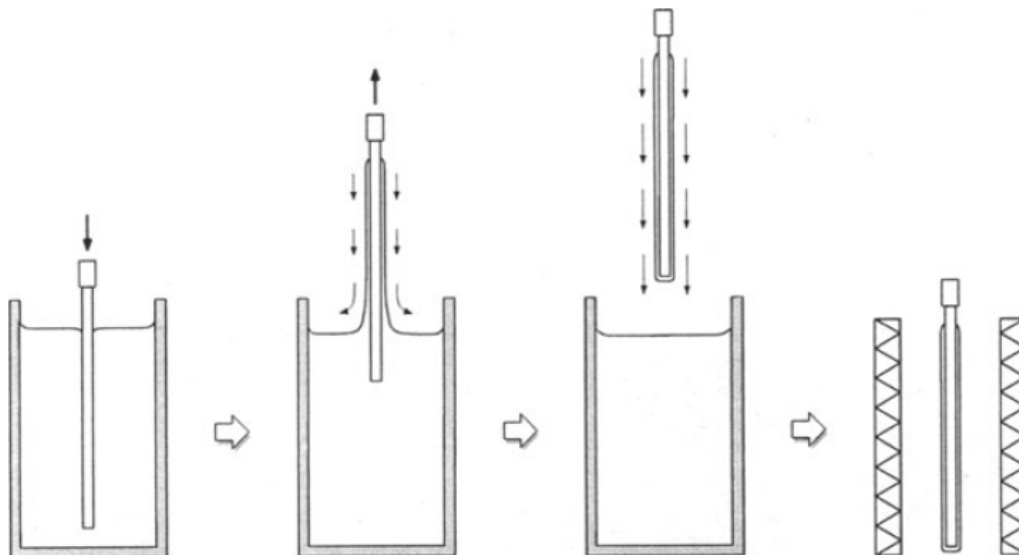
### 2.6.3 Vytahování z roztoku

Vytahování z roztoku, nebo-li dip coating je další jednodušší metoda nanášení tenkých vrstev. Principem je vertikální ponoření substrátu do roztoku a poté postupné vytahování určitou rychlostí. Tloušťka vytvořené vrstvy je závislá na rychlosti vytahování, viskozitě a teplotě roztoku, povrchovém napětí. Možné je připravit vrstvy o tloušťce filmu 20 nm až 50  $\mu\text{m}$ . Čím je vytahování prováděno rychleji, tím je vytvořena vrstva větší tloušťky. [39]

Prvním krokem procesu vytahování z roztoku je ponoření substrátu do roztoku na určitou dobu. Následuje vytvoření vrstvy na celém povrchu substrátu. Vrstva je vytvářena na obou plochách substrátu, to je rozdílné oproti metodám materiálového tisku, rotačního lití atd. Pokud je nutné zamezit pokrytí obou stran, je možné jednu ze stran chránit fólií. Při postupném vytahování je vrstva dotvářena, část roztoku je strhávána a stéká zpět do lázně. Strháváním části kapaliny se tloušťka vrstvy zmenšuje a částice jsou agregovány. Ve vznikající vrstvě se poté děje samovolně proces gelace. Po vytažení z roztoku je vrstva sušena, v tomto kroku se vypařují rozpouštědla. Jednotlivé kroky metody vytahování z roztoku jsou vyobrazeny na obrázku 11.

Byly vyvinuty modifikované postupy vytahování z roztoku jako je například drain coating, kdy se substrát nevytahuje konstantní rychlostí. Nanášecí roztok je v tomto případě vypouštěn konstantní rychlostí z nádoby, tím je vytvořen na substrátu film. Roztok může být odváděn na základě gravitační síly nebo čerpadlem. Čerpání je doporučeno, protože odvádění kapaliny je lépe kontrolovatelné. Metodou drain coating je prakticky dosaženo stejného výsledku jako u dip coating. Výhoda použití vypouštění je v menším požadavku na technické zařízení.

Další modifikací metody je vytahování v závislosti na úhlu. Substrát není z roztoku vytahován vertikálně, ale je sklopen a vytahován šikmo pod určitým úhlem. Vrstva vyšší tloušťky je vytvářena na horní straně substrátu. Obecně je zde tloušťka závislá na úhlu mezi substrátem a roztokem. [41]



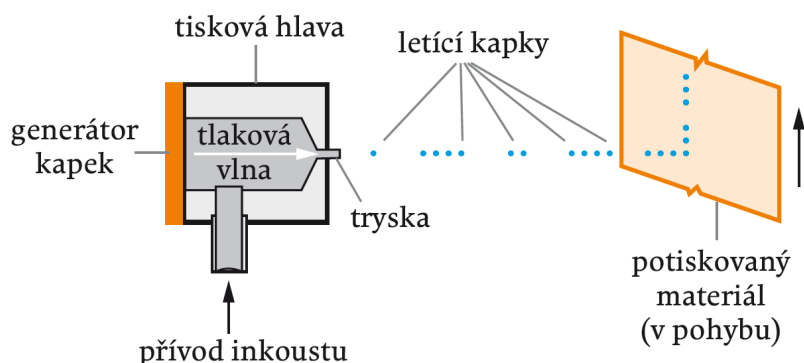
Obrázek 11: Jednotlivé kroky nanášení metodou vytahování z roztoku. Zleva: vzorek je ponořen do roztoku, v dalším kroku je vzorek vytahován, následuje odkapání přebytečné kapaliny, sušení [41]

## 2.7 Materiálový tisk

Materiálový tisk je odvozen z principů polygrafie tisku inkoustu či barvy na podkladové materiály. Tento tisk lze rozdělit na dva odlišné směry, zda je při tisku využívána tisková forma či není. Techniky využívající tiskovou formu jsou nazývány konvenční a řadí se mezi ně sítotisk, hlubotisk, flexotisk, ofsetový tisk. Technika u které není využita tisková forma je digitální tisk, kam spadá inkjetový tisk či elektrofotografie. Tiskové techniky mají při imobilizaci suspenze  $\text{TiO}_2$  na nosiče výhodu nízkého množství odpadu a lze potiskovat neomezenou velikost nosiče. Mezi výhody materiálového tisku patří dobrá opakovatelnost a přesnost. [42] Budou zde diskutovány metody, které jsou nejvíce využívány při tvorbě tenkých vrstev fotokatalyzátorů  $\text{TiO}_2$ .

### 2.7.1 Inkjetový tisk

Inkjetový tisk je také nazýván inkjet či inkoustový tisk. Tento druh tisku je bezkontaktní a nevyužívá tiskovou formu. Tisk probíhá na základě přenesení digitálních podkladů do tiskového stroje. Lze tisknout variabilní data a snadno tisk opakovat. Proces přenosu inkoustu probíhá tak, že je inkoust přímo vystřikován na potiskovaný materiál. Bez přípravy tiskové formy je digitální tisk rychlejší a levnější.



Obrázek 12: Známení metody tisku drop on demand [42]

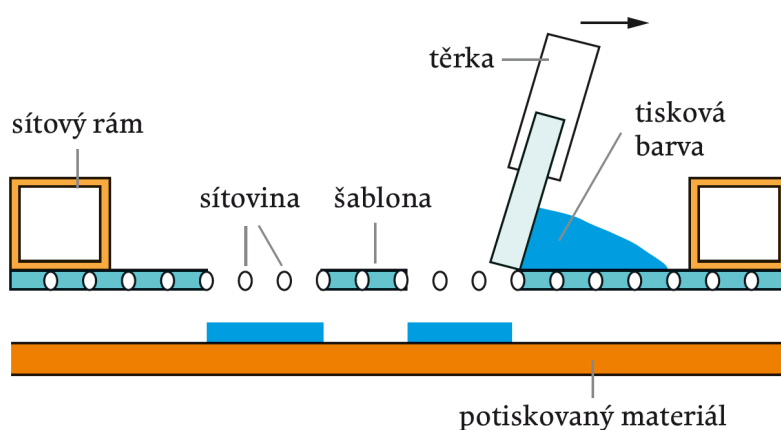
Existují dva způsoby technologie inkjetového tisku, jsou to drop on demand a kontinuální tisk. U metody drop on demand jsou kapky inkoustu vystřelovány z tiskové hlavy na potiskovaný substrát. Pro inkjetový tisk drop on demand je využívána technologie piezoelektrického způsobu, kdy je kapka vystřelena na určené místo substrátu. Kapky jsou vystřelovány z trysky na základě tlaku v tiskové hlavě a všechny kapky tvoří výsledný tisknutý obraz, metoda je znázorněna na obrázku 12. U metody kontinuálního tisku jsou kapky vytvářeny kontinuálně, vzniká proud kapek. Objem kapek je přesně daný. Kapky dopadající na substrát nejsou nabity. Oproti tomu kapky co jsou nabity, jsou vychýleny z přímého směru a jsou vráceny do tiskové hlavy. Inkoust lze vrstvit a tím nanést více vrstev. [42]

## 2.7.2 Sítotisk

Sítotisk je metoda využívající průtisk barvy tiskovou formou na potiskovaný materiál. Barva je protlačena tiskovou formou, která je tvořena síťovinou v pevném rámu. Netisknoucí místa jsou vyplněna šablonou a tisknoucí jsou volná pro propouštění barvy. Schéma metody sítotisku a tiskové formy je na obrázku 13. Barva je rozvrstvena po šabloně třerkou a dostává se na potiskovaný materiál právě v momentě průchodu třerky přes síto se šablonou. Výhodou sítotisku je vytváření tlustých vrstev do tloušťky až 10  $\mu\text{m}$ .

Tisková forma je složena ze síťového rámu. Drží síťovinu a zabraňuje deformacím šablony během tisku. Rámy jsou vyráběny z hliníku nebo oceli. Ocelové rámy jsou těžší. Disponují však větší pružností, a proto podléhají menším deformacím v důsledku tahu síťoviny během tisku. Materiálem síťoviny jsou syntetická nebo nerezové vlákna. Syntetická vlákna se někdy pokovují pro zajištění větší pevnosti a životnosti.

Sítotiskové stroje využívají dva druhy třerek. Barva je nalita na horní stranu tiskové formy a třerka protlačí barvu síťovinou. Při zpětném chodu je třerka zvednutá a předtřerka rozetře bez tlaku barvu po tiskové formě. Tím je předplněna šablona barvou pro další pohyb třerky. Při tisku je nastavována řada parametrů, které ovlivňují kvalitu tisku. Patří sem vzdálenost šablony od povrchu potiskovaného materiálu, úhel naklonění třerky, rychlost a tlak třerky. Potiskovaný materiál je při tisku přichycen podtlakem. Toto se neprovádí u materiálů propouštějících vzduch (tkaniny). [42]



Obrázek 13: Znázornění metody sítotisku [42]

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité materiály a přístroje

#### 3.1.1 Chemikálie a materiály

- P-25 TiO<sub>2</sub> AEROXIDE®, Sigma-Aldrich
- PK-20 TiO<sub>2</sub>, Centrum Organické Chemie s.r.o.
- Dowanol, Sigma-Aldrich
- Isobutylalkohol p.a., PENTA s.r.o.
- Pojivo organokřemičitý polykondenzát, vlastní příprava na FCH VUT v Brně
- Acid Orange 7, Centrum Organické Chemie s.r.o.
- Kyselina benzoová, Lachema n.p., Brno
- Glycerin bezvodý p.a., Petr Indrák
- Isopropylalkohol p.a., PENTA s.r.o.
- Polyvinylpyrrolidon K 15, Sigma-Aldrich
- Demineralizovaná voda, FCH VUT v Brně
- Skleněné kuličky (d = 1 mm), Merci
- Transparentní PET fólie Tenolan 150 µm, Fatra a.s.

#### 3.1.2 Vybavení laboratoře

- Analytické digitální váhy Sartorius Entris 224I – 1S
- Automatický aplikátor filmu TQC, Gamin s.r.o.
- Mayerova tyč 30 µm TQC, Gamin s.r.o.
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o.
- Fluorescenční lampa Sylvania
- Vsádkový fotochemický reaktor
- Přístroj na plazmochemické opracování RPS50+, CEPLANT, ROPLASS s.r.o.
- Spin coater KW-4A, Chemat Technology
- Zdroj napětí UTP3701, UNI-T
- Vlákenný spektrometr Red Tide USB-650-UV, Ocean Optics
- LED, GH Electronics Co.,Ltd.
- UV dioda Roithner LaserTechnik UVTOP355-HL-T039, 0–30 mA
- Zdroj napětí Roithner LaserTechnik 15 V DC, 0–50 mA
- Zdroj napětí MWS1895GS IC UNIVERSAL REGULATOR, 1,5–12 V
- Světlotěsný měch

#### 3.1.3 Software

- OceanView 1.5.0, Ocean Optics
- Microsoft Office, Microsoft
- Origin 7.5, OriginLab



## 3.2 Příprava tenké vrstvy TiO<sub>2</sub>

Složky 20% hm. disperze TiO<sub>2</sub> v Dowanolu, 20% pojivo organokřemičitého polykondenzátu a rozpouštědlo isobutanol byly smíchány v základním poměru 4 : 4 : 6. Poté byly přidány skleněné kuličky. Skleněné kuličky jsou použity jako mlecí elementy pro rozbití větších agregátů TiO<sub>2</sub>. Směs byla ponechána třepat po dobu jednoho dne. Poté byly připravovány imobilizované vrstvy TiO<sub>2</sub>. Byly připravovány dvě série vrstev. Jedna z TiO<sub>2</sub> P-25 AEROXIDE® od výrobce Sigma-Aldrich. Druhá série byla připravena z TiO<sub>2</sub> PK-20 od výrobce Centrum Organické Chemie s.r.o.

### 3.2.1 Suspenze TiO<sub>2</sub>

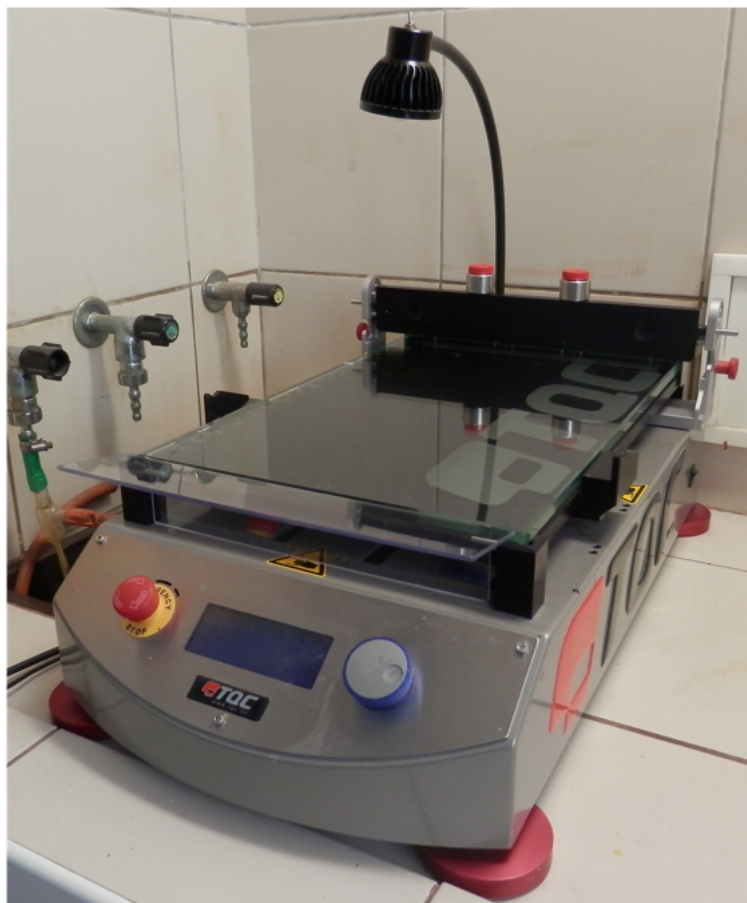
Nejprve byla připravena disperze TiO<sub>2</sub>, 20% hm. v Dowanolu. Jako TiO<sub>2</sub> byly použity dva typy oxidů (P-25 a PK-20), protože byly připravovány dvě odlišné hybridní titano-křemičité vrstvy. Bylo naváženo 12 g TiO<sub>2</sub>, poté přidáno rozpouštědlo Dowanol v množství 48 g. Disperze byla několik minut manuálně míchána.

Suspenze TiO<sub>2</sub> pro nanášení byla připravena smícháním 8 g TiO<sub>2</sub> disperze (20% hm. roztok P-25 nebo PK-20 v Dowanolu, dle typu výsledné vrstvy). Dále byl přidán roztok pojiva organokřemičitého polykondenzátu (20% hm. roztok v absolutním ethanolu) v množství 8 g. Poslední složkou byl isobutanol v množství 12 g. Do směsi bylo přidáno 20 g skleněných kuliček o průměru 1 mm. Takto připravená směs byla ponechána na třepačce po dobu 24 hodin při 900 ot/min.

### 3.2.2 Nanášení vrstev

Suspenze TiO<sub>2</sub> byla nanášena na fólii PET (polyethylentereftalát). Pro nanášení vrstev byl využit automatický aplikátor filmu TQC a Mayerova tyč pro vytvoření vrstvy v mokřém stavu o tloušťce 30 μm. Mayerova tyč byla vložena na aplikátor TQC. Plocha aplikátoru byla jemně utřena navlhčeným ubrousek v ethanolu. Poté byla připevněna PET fólie. Dále byla nastavena rychlost natahování na 10 cm/s. Před Mayerovu tyč bylo naneseno optimální množství suspenze TiO<sub>2</sub> pomocí Pasteurovy pipety, poté byl zapnut start a započalo automatické rozvrstvení suspenze po povrchu PET fólie. Po dokončení rozvrstvení byla Mayerova tyč vyjmuta, ponořena do Dowanolu a očištěna. Fólie byla umístěna do sušárny na 10 min při teplotě 100 °C.

Nanášení suspenze oxidu titaničitého bylo uskutečňováno pomocí automatického aplikátoru filmu TQC, viz 14. Na přístroji lze nastavit rychlost pohybu, a tím je docíleno přesnosti při opakovaném nanášení.



Obrázek 14: Automatický aplikátor tenkého filmu od firmy TQC

### 3.3 Plazmochemické opracování připravených vrstev

Připravené tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  byly nastříhány na kusy o velikosti přibližně  $2 \times 4,5$  cm. Jednotlivé kusy byly poté postupně plazmochemicky opracovávány na přístroji CEPLANT RPS50+, přístroj je vyobrazen na obrázku 15.

Postup opracování byl následující. Nejprve byl zapnut odtah digestoře, protože při procesu oplazmování vzniká ozón. Poté byl zapnut samotný přístroj hlavním tlačítkem na ovládacím panelu a zařízení k odečtu vzdálenosti elektrody od opracovávaného substrátu (vzorku). Následně byl zapnut zdroj napětí a nastavena hodnota napětí 8,1 V. Vzdálenost elektrody od substrátu byla nastavována otáčením šroubu, změna vzdálenosti byla zobrazována na displeji zařízení k odečtu této vzdálenosti. Tenká vrstva (substrát) byla přichycena pevně oboustrannou páskou na podkladovou destičku. Následně byla destička upevněna do motorizovaného stojanu. Vzorek byl mechanicky posunut na motorizovaném stojanu pod elektrodu. Otáčením šroubu byla nastavena nulová vzdálenost elektrody od vzorku. Tato vzdálenost byla zjištěna tak, že elektroda dosedla na vzorek. Vzdálenost byla brána jako základní s hodnotou 0 mm. Následně byla nastavena požadovaná vzdálenost elektrody od vzorku, standardní doporučená vzdálenost od výrobce je 0,3 mm. Po nastavení vzdálenosti bylo zapnuto plazma. Bylo vyčkáno na ustálení teploty elektrody, ustálení bylo indikováno rozsvícením kontrolky teploty na ovládacím panelu přístroje. Vzorek byl pro nižší časy oplazmování (do 4 s) posouván motorizovaným stojanem. Pro delší časy oplazmování bylo nutné vzorkem pod elektrodou mechanicky pohybovat a čas byl měřen stopkami. Do dokončení plazmochemické úpravy byl vzorek opatrně s pomocí pinzety odejmut od podkladové desky s oboustrannou páskou.



Obrázek 15: Vlevo přístroj na plazmochemické opracování, vpravo zařízení na regulaci napětí při plazmochemickém opracování

### 3.4 Roztok Acid Orange 7

Jako modelová látka byla vybrána Acid Orange 7. Tato látka je lépe rozpustná ve vodě než v organických rozpouštědlech. Sulfo skupina ve struktuře Acid Orange 7 je polární a je tedy schopná interagovat s vodou, která má polární charakter. Roztok pro stanovení aktivity byl složen z pěti složek: barviva Acid Orange 7, bezvodého glycerinu, isopropylalkoholu, polyvinylpyrrolidonu a demineralizované vody. Polyvinylpyrrolidon slouží k tvorbě filmu na vrstvě katalyzátoru. Složení roztoku bylo částečně optimalizováno během práce. Poté byl používán roztok vykazující nejlepší vlastnosti týkající se jak rozpustnosti Acid Orange 7, tak vlastností po nanesení metodou spin coating.

Jako první byl připraven 10% hm. roztok polyvinylpyrrolidonu v isopropylalkoholu. Na analytických vahách bylo naváženo 1 g polyvinylpyrrolidonu. Dále byla zvážena samotná kádinka, ve které byl roztok připravován. Do kádinky bylo naváženo 9 g isopropylalkoholu. Isopropylalkohol těkal během přípravy roztoku AO7 a na konci byl doplněn na množství, aby roztok byl 10% hm. Míchání bylo prováděno pomocí magnetické míchačky a míchadla ve zvážené kádince. Navážka 1 g polyvinylpyrrolidonu byla postupně přidávána do isopropylalkoholu. Pokud by bylo celé množství 1 g přidáno najednou, nebylo by schopno se rozpustit. Po rozpuštění celé navážky byla kádinka opět zvážena a byl doplněn isopropylalkohol, aby výsledný roztok byl 10% hm..

Roztok používající pro stanovení rychlostního koeficientu fotokatalytické degradace obsahuje několik složek, které jsou postupně přidávány. Nejprve bylo přibližně naváženo množství 30 mg Acid Orange 7 přímo do uzavíratelné lahvičky, ve které roztok byl následně skladován. Přímé navážení snižuje chybu, protože nemusí být látka přemísťována a je zjednodušena manipulace. Poté byly do lahvičky automatickou pipetou nadávkovány další složky. Množství 0,5 ml 10% hm.roztoku polyvinylpyrrolidonu, 0,05 ml bezvodého glycerinu, 0,5 ml isopropylalkoholu a 1,25 ml demineralizované vody. Lahvička byla utěsněna víčkem a roztok byl promíchán.

Roztok Acid Orange 7 byl nanesen jako vrstva na tenkou vrstvu katalyzátoru. Opracované kusy fólií katalyzátoru byly rozstříhány na velikost cca  $1,5 \times 2$  cm. Na spodní stranu vzorku (tam kde nebyla nanesená vrstva) byla přilepena oboustranná páska sloužící pro přichycení na přístroj spin coater. Přístroj spin coater byl zapnut hlavním tlačítkem. Spin coater byl před samotným použitím vyložen ubrousky, které sloužily k zachycení přebytečného nanášecího roztoku.



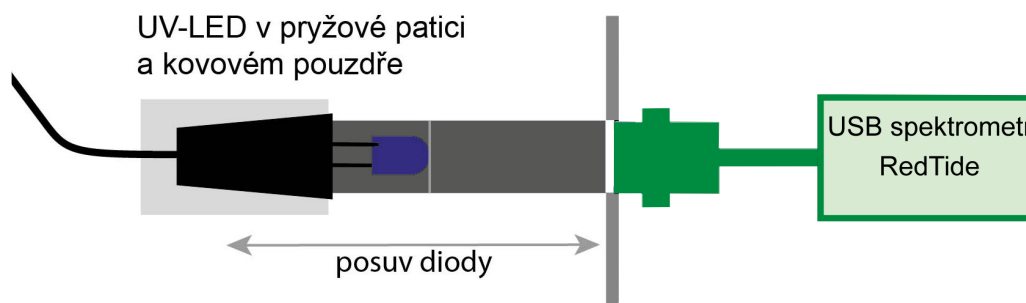
Obrázek 16: Příklad spin coater na přípravu tenké vrstvy modelové látky AO7

Vzorek byl přilepen na střed přístroje na rotační element. Byl nastaven první čas a otáčky (18 s, 530 RPM), druhý čas a otáčky (35 s, 1300 RPM). Roztok Acid Orange 7 byl nanášen statickou metodou a v množství 50  $\mu\text{l}$ . Roztok byl nadávkován automatickou pipetou na celou plochu vzorku postupně po kapkách. Následně byl zapnut přístroj tlačítkem start a roztok se započal rozvrstvovat na základě odstředivé síly. Po skončení byl vzorek odlepen z rotačního elementu. Používaný spin coater je vyobrazen na obrázku 16.

### 3.5 Světelné zdroje

Pro excitaci  $\text{TiO}_2$  byla používána UV dioda UVTOP355-HL-T039, použitelná v rozsahu proudu 0–30 mA. Měření probíhalo při změně procházejícího proudu a při změně vzdálenosti UV diody. Intenzita záření byla měřena pomocí vláknového spektrometru Red Tide USB-650-UV od výrobce Ocean Optics, který byl připojen k počítači. UV dioda byla spojena se zdrojem napětí a byl nastaven požadovaný proud. Proměřování probíhalo v intervalu 10–30 mA s krokem 5 mA. Poté byla UV dioda nástavcem vsunuta na jeden konec světlotěsného měchu. Na druhý konec světlotěsného měchu bylo připevněno optické vlákno s kosinovým sběračem, kterým procházelo záření do spektrometru. Světlotěsný měch je černé barvy jak z vnější, tak z vnitřní strany. Černá barva zabraňuje odrazení světla, a proto není měření spektrálního ozáření rušeno odrazem. Schéma zařízení je zobrazeno na obrázku 17.

Vzdálenost UV diody od kosinového sběrače byla volena v rozsahu 0–50 mm s krokem 5 mm. Změna vzdálenosti byla nastavována mechanickým posunováním a tato vzdálenost byla vždy měřena posuvným měřítkem. Před samotným počátkem měření byl spektrometr nastaven na maximální hodnoty spektrálního ozáření, kdy ještě nedocházelo k zahlcení detektoru.



Obrázek 17: Schéma pro měření intenzity ozáření. Ve schématu je postupně zapojena dioda, světlotěsný měch, kosinový sběrač a spektrometr

### 3.6 Měření fotokatalytické aktivity metodou degradace AO7

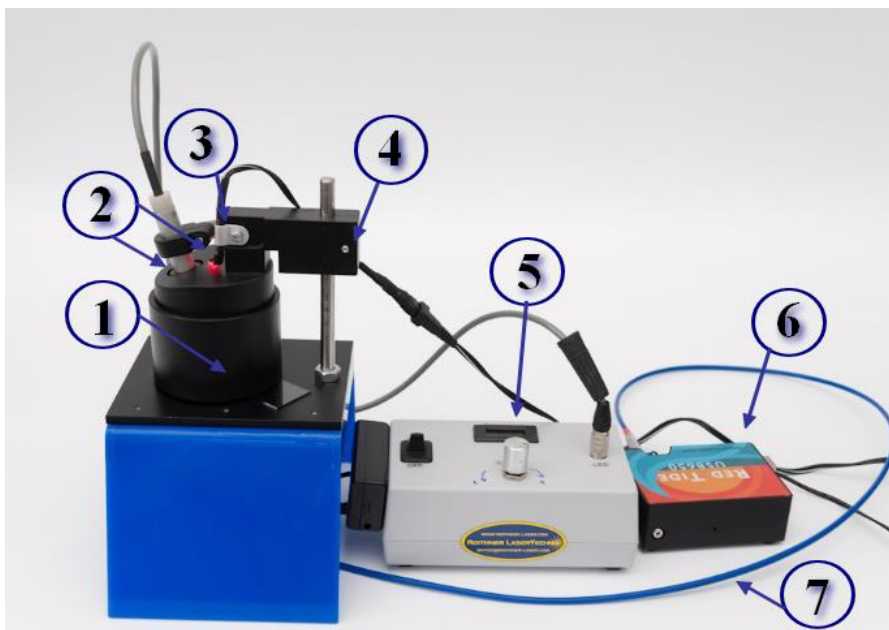
Jako modelová látka bylo vybráno barvivo Acid Orange 7, které má maximum absorbance při vlnové délce 485 nm. Měření degradace a následného výpočtu rychlostního koeficientu fotokatalytické degradace nebo počáteční rychlosti reakce je založeno na poklesu absorbance barviva v závislosti na čase. Měření bylo prováděno pomocí vláknového spektrometru RED TIDE USB-650-UV a vzorek byl ozařován UV diodou s maximem emise při vlnové délce 369 nm pro zajištění excitace elektronů  $\text{TiO}_2$  z valenčního do vodivostního pásu. Celá aparatura pro měření je znázorněna na obrázku 18. Schéma vnitřní části fotoreaktoru je vyobrazeno na obrázku 19.

Měřicí aparatura byla složena z několika částí. Pro zajištění nerušení signálu byla oblast se vzorkem kryta černým krycím ramenem. Černá barva je výhodná, protože neodráží záření a je měřeno jen záření vysílané diodami. Aparatura disponovala dvěma typy diod. Jedna byla LED dioda, sloužící jako zdroj záření a byla umístěna vedle UV diody. Druhá byla UV dioda, která sloužila pro excitaci elektronů ve struktuře  $\text{TiO}_2$ . Vzdálenost UV diody je klíčová pro posouzení intenzity ozáření vzorku. Obě diody jsou nastaveny tak, aby největší intenzita byla v místě kosinového sběrače na začátku optického vlákna vedoucího k detektoru. Diody byly pevně upevněny upevňovacím šroubem na směr kosinového sběrače. Při experimentech byla UV dioda nastavena na fixní vzdálenost 31 mm od vzorku. Zdroj napětí pro LED diodu byl typ MWS1895GS IC UNIVERSAL REGULATOR a napětí bylo nastaveno na 3 V. Zdroj napětí pro UV diodu byl od firmy Roithner LaserTechnik a proud byl nastaven na 25 mA. Záření bylo zachycováno kosinovým sběračem, který sbírá záření v zorném poli  $180^\circ$  a dále vedeno přes kolimátor a optické skleněné vlákno. Záření bylo pomocí úplného odrazu v optickém skleněném vlákne dopravěno do spektrometru, kde bylo dále zpracováváno. Záření procházelo postupně celým optickým spektrometrem. Nejprve záření vstoupilo do spektrometru a prošlo štěrbinou, filtrem a poté bylo odraženo na sérii kolimátorů a na mřížku. Na mřížku dopadlo rozptýlené záření z kolimátorů. Mřížka odrazila záření na zaostřující zrcadlo, které rozložilo záření na jednotlivé vlnové délky a usměrnilo ho na detektor (CCD). Detektor přeměnil optický signál na signál digitální. Poté spektrometr vysílal signál do programu v počítači.

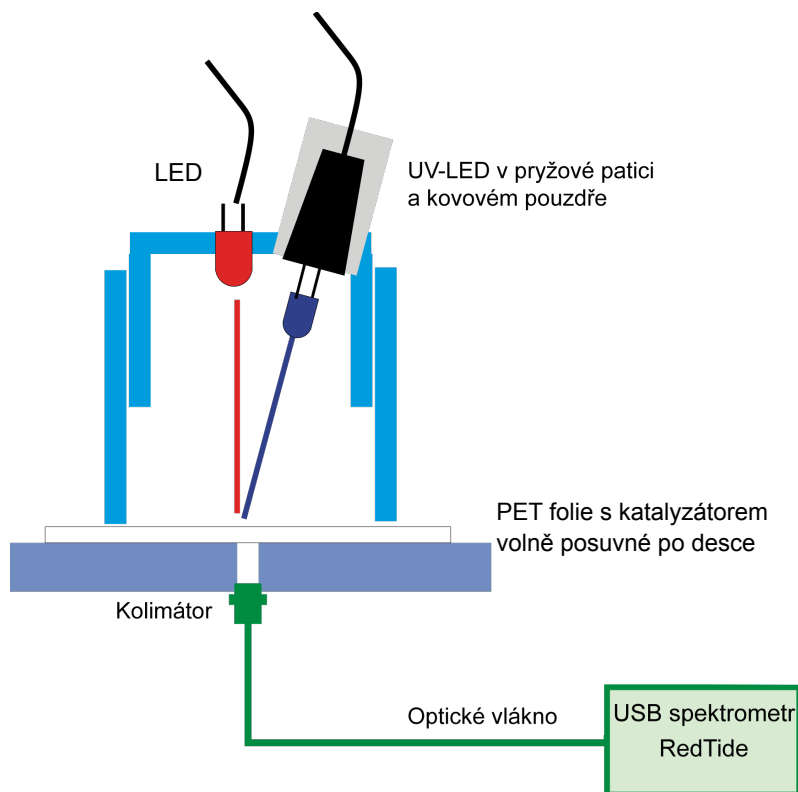
Měření probíhalo následovně. Byl zapnut program Ocean View v počítači. Dále byly zapnuty zdroje pro diody a nastaveny požadované hodnoty proudu a napětí. V programu byla nastavena intenzita signálu tak, aby v rozmezí 480–490 nm nebyl detektor zahlcen. Ukládána byla průměrná hodnota absorbance z uvedeného rozmezí vlnových délek. Série vzorků P-25 a PK-20 se lišily v optických vlastnostech a byly nastaveny odlišné parametry intenzity signálů, tak aby byly intenzity co nejvyšší. Nejprve byl vložen referenční vzorek, který neobsahoval vrstvu AO7. Bylo provedeno odečtení tohoto referenčního vzorku, aby byla následně pozorována pouze absorbance samotné AO7. Poté byl na stejné místo vložen vzorek s AO7 a byl pozorován



pokles absorbance. Trvání jednoho experimentu bylo vždy do 15 minut. Tato doba je dostatečná pro posouzení počáteční rychlosti reakce a aktivity fotokatalyzátoru.



Obrázek 18: Aparatura pro měření degradace barviva Acid Orange 7, 1 - krycí rameno fotoreaktoru, 2 - UV a VIS dioda, 3 - upevňovací šroub na směr diod, 4 - upevňovací šroub na výšku diod, 5 - napájecí zdroj UV diody, 6 - spektrometr, 7 - optické vlákno



Obrázek 19: Podrobné schéma vnitřní části fotoreaktoru

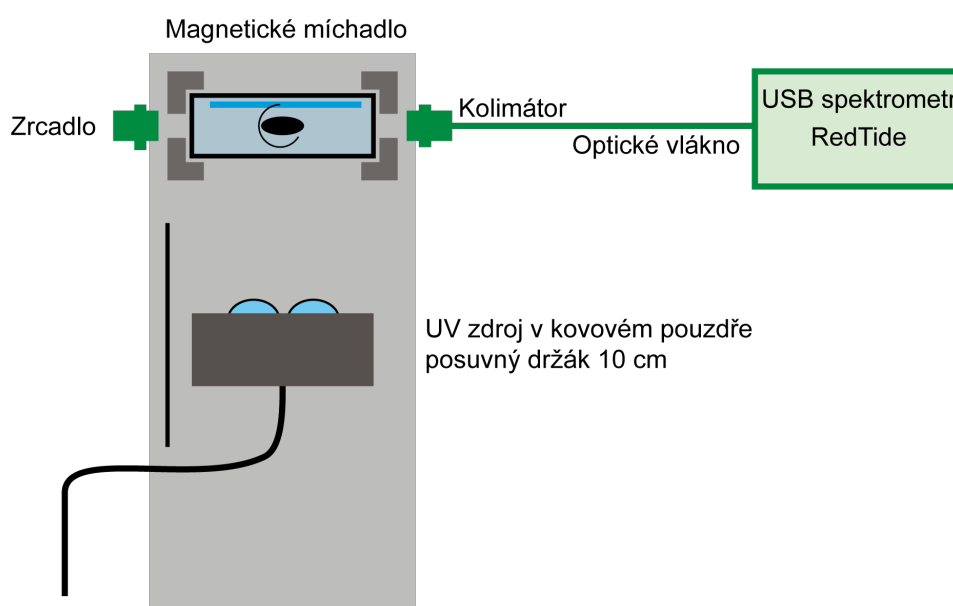
### 3.7 Měření fotokatalytické aktivity metodou degradace kyseliny benzoové

Stanovení fotokatalytické aktivity na základě měření degradace kyseliny benzoové spočívá v měření intenzity luminiscence degradačních produktů. Byl používán opět vláknový spektrometr, který byl popsán v kapitole 3.6. Aparatura se lišila v uspořádání směru záření. Vzorek byl umístěn ve vsádkovém fotochemickém reaktoru a dopadalo na něj záření UV lampy. Fluorescence byla měřena kolmo ke směru excitačního záření. Schéma fotoreaktoru pro měření s kyselinou benzoovou je na obrázku 20.

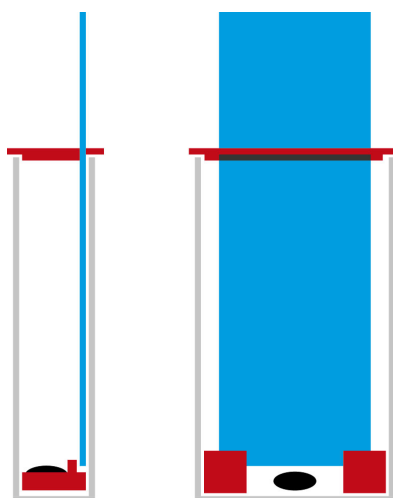
Vzorky byly připraveny o velikosti  $4 \times 4$  cm. Byly vytvrzeny pod UV lampou po dobu 10, 20 a 30 minut.

Při měření degradace kyseliny benzoové byla nejprve nastavena intenzita ozáření UV lampy změnou vzdálenosti od vzorku  $\text{TiO}_2$ . Intenzita ozáření byla změřena radiometrem a nastavena na hodnotu  $1,5 \text{ mW cm}^{-2}$ . Tato hodnota byla vyhodnocena jako ideální pro měření.

Dalším krokem bylo připravení roztoku kyseliny benzoové. Byl připraven zásobní roztok



Obrázek 20: Schéma fotoreaktoru na degradaci kyseliny benzoové



Obrázek 21: Pozice míchadla a vzorku při měření degradace kyseliny benzoové ve fotoreaktoru

o koncentraci  $c = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , při této koncentraci je kyselina benzoová v roztoku stálá [43]. Pro měření bylo nutno zásobní roztok kyseliny benzoové zředit na koncentraci  $c = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Do fotochemického reaktoru byla umístěna fólie s katalyzátorem. Na dno fotoreaktoru bylo umístěno magnetické míchadlo. Pozice míchadla a PET fólie s katalyzátorem je podrobně zobrazena na schématu 21. Poté bylo do fotoreaktoru nalito 25 ml zředěného roztoku kyseliny benzoové. Pro každé měření bylo přidáno vždy stejné množství roztoku kyseliny benzoové. Intenzita fluorescence byla kontinuálně zaznamenávána spektrometrem a data byla zpracovávána v programu Ocean View. Hodnoty intenzity fluorescence byly průměrovány z rozmezí vlnových délek 449–460 nm, protože to byl charakteristický pík.



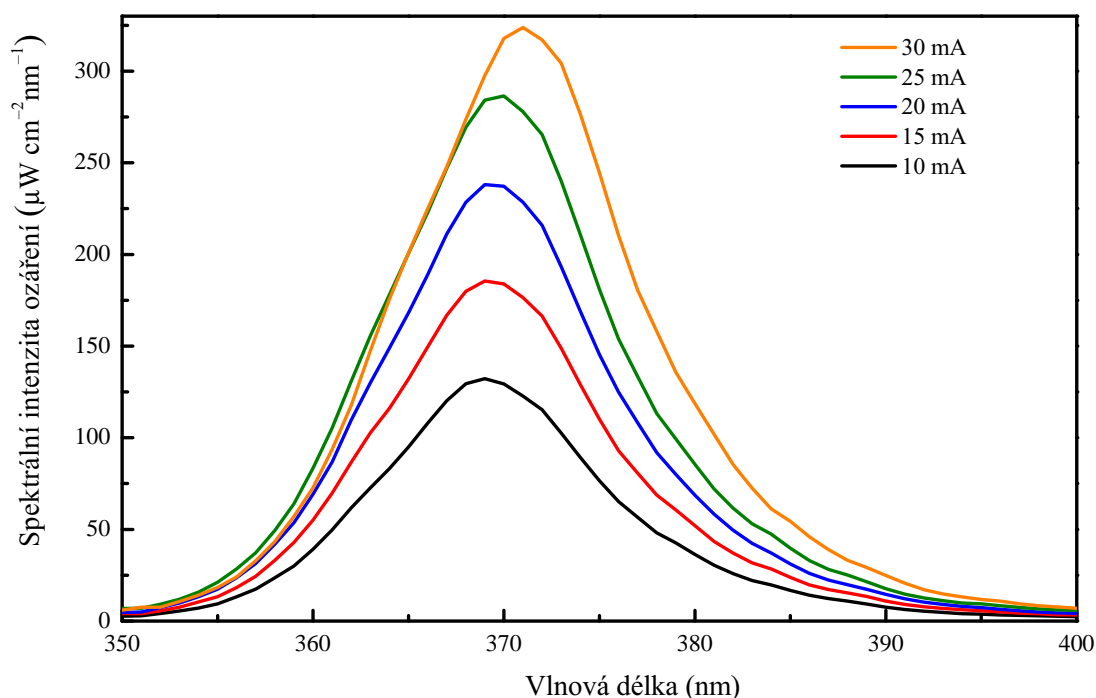
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Charakteristika UV diody

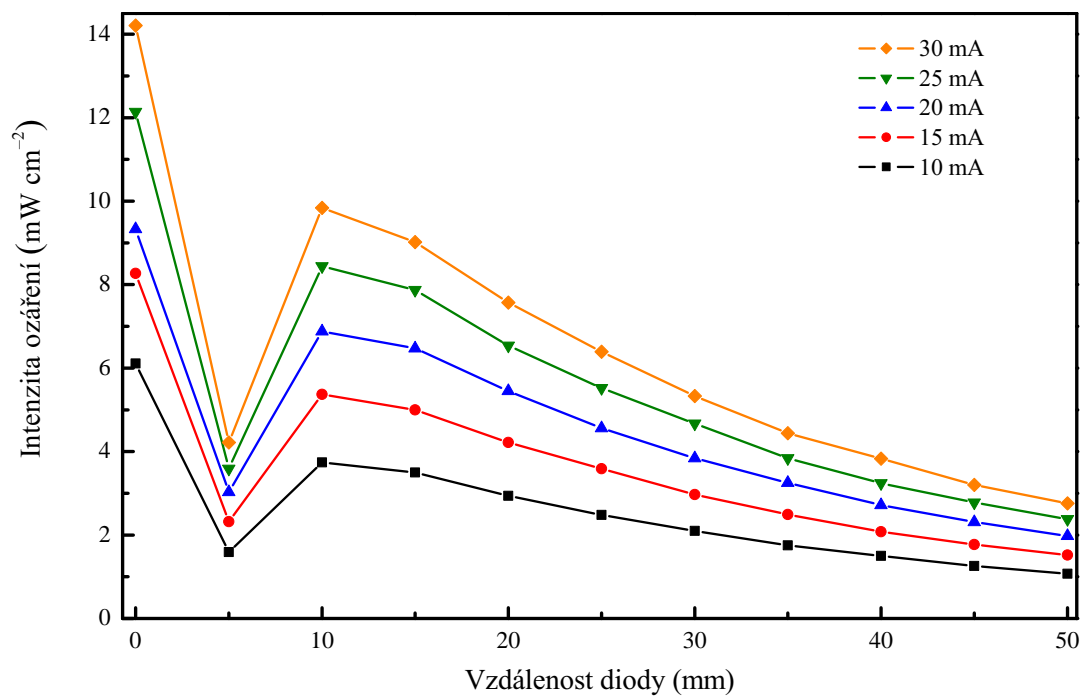
Pro používanou UV diodu (typ UVTOP355-HL-T039) sloužící k excitaci  $\text{TiO}_2$  byla proměřena spektrální intenzita ozáření. Měření probíhalo při změně procházejícího proudu a při změně vzdálenosti UV diody. Maximální možný procházející proud byl 30 mA, vzdálenost byla měněna v rozmezí 0–30 mm. Maximum emise bylo zaznamenáno při vlnové délce 369 nm, viz graf 22.

Na grafu 23 je zaznamenána závislost intenzity ozáření na vzdálenosti diody. Obecně intenzita ozáření roste ke svému maximu a následně opět klesá. Maximum intenzity ozáření bylo pozorováno při vzdálenosti 10 mm. Je zřejmé, že při počáteční hodnotě vzdálenosti 0 mm je intenzita ozáření nejvyšší. Tato hodnota musí být brána s nadhledem, v praxi se takto UV dioda používat nebude. Byla provedena linearizace závislosti intenzity ozáření na vzdálenosti diody v rozmezí 20–40 mm a jednotlivé body křivek byly proloženy přímkou. Z rovnice přímek byly vypočteny intenzity ozáření pro vzdálenost 31 mm u všech proměřovaných proudů. Tato vzdálenost byla používána při experimentech.

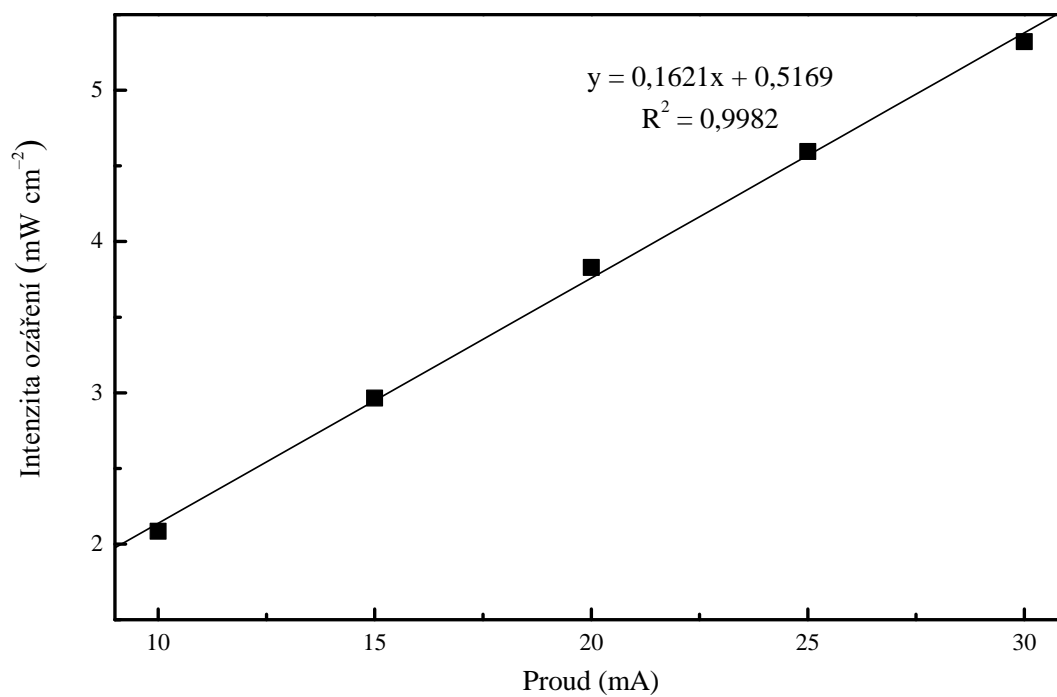
Na grafu 24 je zobrazena závislost intenzity ozáření při změně proudu za konstantní vzdálenosti diody 31 mm. Je zřejmé, že závislost je lineární. Se zvyšujícím se procházejícím proudem roste intenzita ozáření diodou. Při stanovení fotokatalytické aktivity metodou degradace Acid Orange 7 byla použita vzdálenost 31 mm, intenzita ozáření byla při této vzdálenosti vypočtena na hodnotu  $3,83 \text{ mW cm}^{-2}$ .



Obrázek 22: Závislost spektrální intenzity ozáření na vlnové délce při vzdálenosti diody 30 mm



Obrázek 23: Závislost intenzity ozáření na vzdálenosti diody

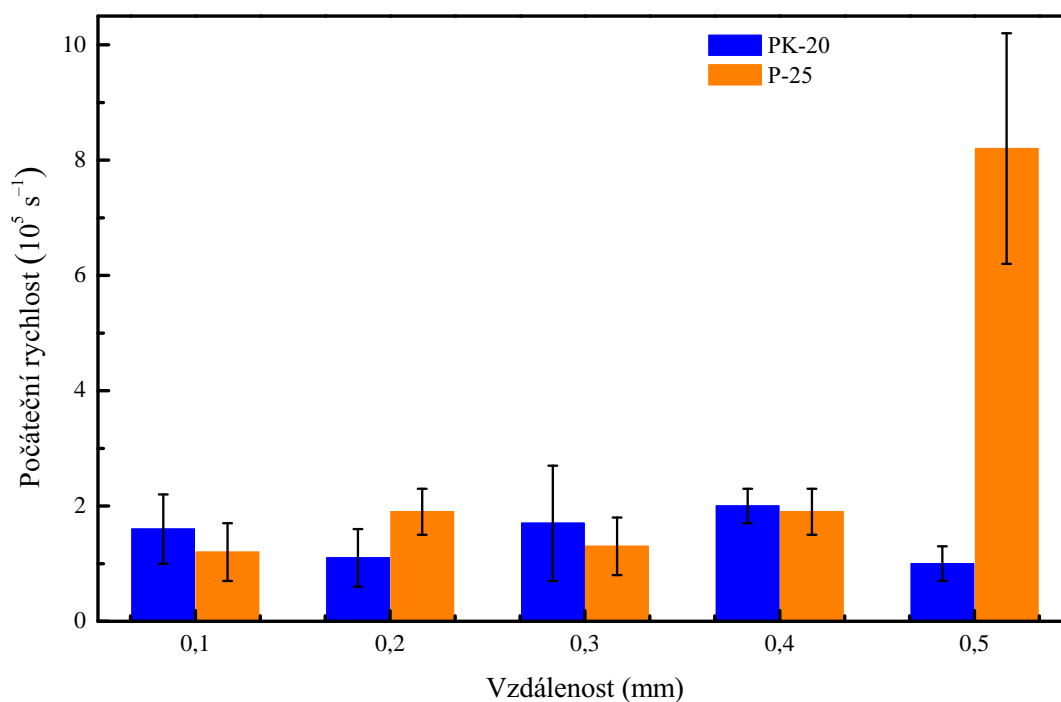


Obrázek 24: Závislost intenzity ozáření na procházejícím proudu při vzdálenosti diody 31 mm

## 4.2 Metoda degradace barviva Acid Orange 7

Pro stanovení fotokatalytické degradace barviva bylo vybráno aniontové oranžové barvivo Acid Orange 7 z důvodu, že je stálé. Oproti inkoustu 2,6-dichlorindofenolu (DCIP) barvivo AO7 není poškozováno slunečním zářením. Vystavením roztoku AO7 slunečnímu záření není měněna struktura barviva. Na základě těchto důvodů je manipulace snadnější s barvivem AO7 než s 2,6-dichlorindofenolem. Na druhou stranu fotokatalytická degradace 2,6-dichlorindofenolu probíhá podstatně rychleji než fotokatalytická degradace AO7.

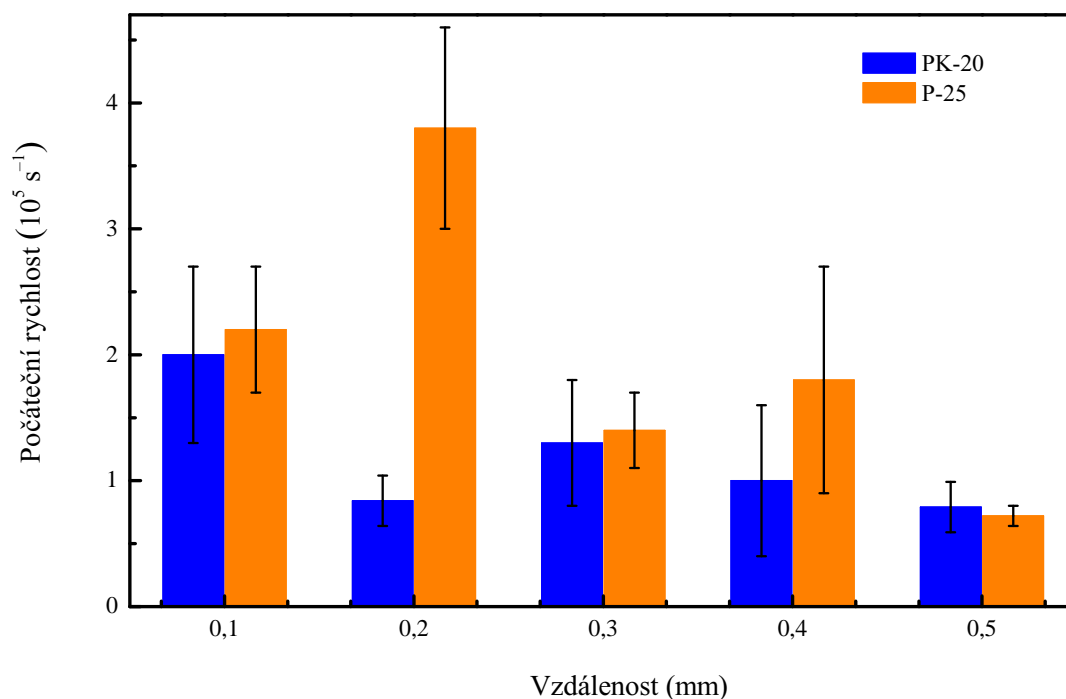
Byly připraveny vrstvy dvou typů  $\text{TiO}_2$ , konkrétně P-25 a PK-20, dle postupů v kapitole 3.2. Složení vrstev bylo navrženo tak, aby vrstva byla robustní na PET fólii. Vrstvy byly plazmochemicky opracovány nízkoteplotním plazmatem. Měření bylo navrženo tak, že nejprve byla proměřena fotokatalytická aktivita vrstev opracovaných při různých vzdálenostech elektrody a substrátu. Na základě těchto měření byla poté vybrána nejlepší vzdálenost. Čas plazmochemické úpravy byl měněn jako druhá proměnná. Fotokatalytická aktivita byla vyjadřována jako počáteční rychlost reakce. Rychlostní konstanty formálního prvního řádu nebyly vyhodnocovány, protože barvivo nedegradovalo z 10 % v čase 15 minut, který byl dán jako dostačující pro posouzení fotokatalytické aktivity.



Obrázek 25: Závislost počáteční rychlosti  $\text{TiO}_2$  na vzdálenosti elektrody při čase plazmochemického opracování 16 s

Byly pečlivě proměřeny série vzorků substrátů  $\text{TiO}_2$  při změně vzdálenosti v rozmezí 0,1–0,5 mm po kroku 0,1 mm. Měření probíhalo při časech plazmochemického opracování 16 a 32 s. Dle grafu 25 a 26 je zřejmé, že vzdálenost elektrody od substrátu nemá vliv. Při čase oplazmování 16 s je počáteční rychlost reakce neměnná. Výjimku tvoří hodnota při vzdálenosti 0,5 mm u oxidu P-25, která vybočuje od ostatních hodnot. Je možné, že tato hodnota spadá do hrubé chyby měření. Při větší vzdálenosti od elektrody může docházet k nehomogennímu plazmochemickému opracování. U plazmochemického opracování v čase 32 s lze pozorovat opět hodnotu vybočující od ostatních. Konkrétně je to u vzdálenosti 0,2 mm pro P-25. Nelze s určitostí říct ani u jednoho z oxidů, zda má čas plazmochemického opracování markantní vliv. U jednotlivých měření nebylo dosaženo vysoké přesnosti. U sérií dat byly vypočteny směrodatné odchylky,

keré vyjadřují míru odlišnosti od průměrné (střední) hodnoty měření. Nebylo dosaženo směrodatných odchylek pod 5 %, kdy by se jednalo o opakovatelné měření.

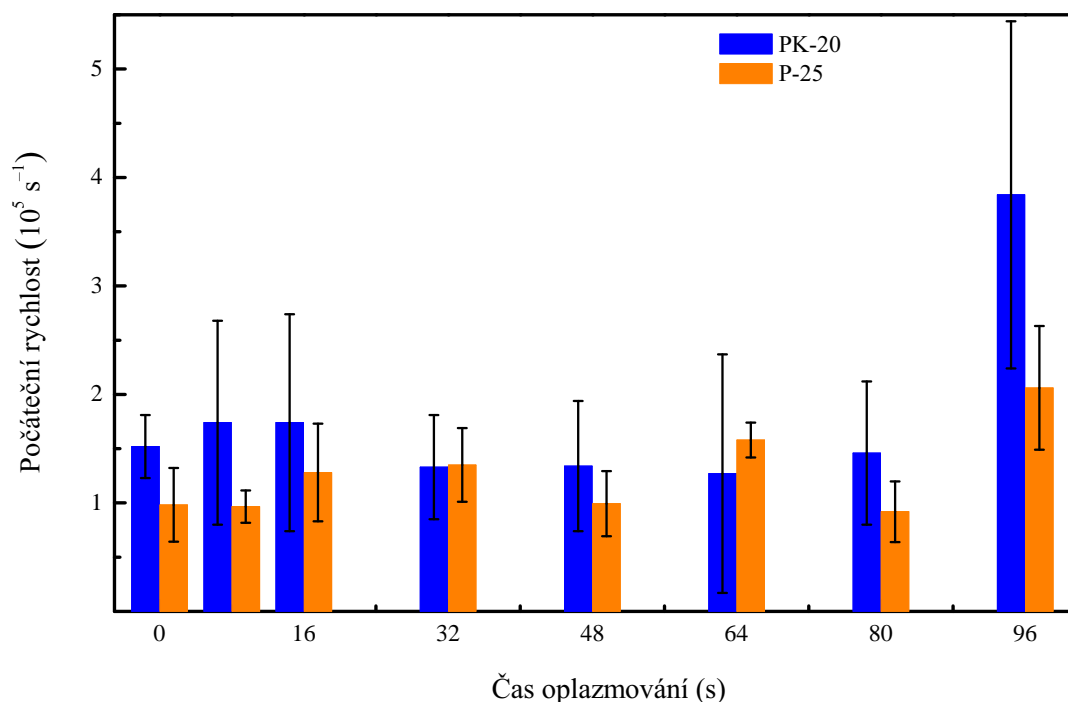


Obrázek 26: Závislost počáteční rychlosti  $\text{TiO}_2$  na vzdálenosti elektrody při čase plazmochemického opracování 32 s

Na základě výsledků z měření závislosti času plazmochemického opracování na vzdálenosti elektrody byl vyvozen závěr, že vzdálenost u připravených vrstev neměla vliv na fotokatalytickou aktivitu. Pro další měření byla vybrána vzdálenost 0,3 mm, tato hodnota ležela uprostřed intervalu proměřovaných hodnot a také byla tato vzdálenost doporučována výrobcem. Fotokatalytická aktivita byla proměřena u obou oxidů při vzdálenosti 0,3 mm a časy plazmochemického opracování byly voleny v rozmezí 0–96 s.

Interval mezi časy v rozmezí 0–16 s byl 8 s a mezi časy 32–96 s byl interval 16 s. Dle výsledků v grafu 27 by se dalo předpokládat, že oxid PK-20 má vyšší fotokatalytickou aktivitu oproti oxidu P-25. Ovšem měření u oxidu PK-20 je zatíženo velkou chybou, především u časů 8, 16, 64, 96 s.

Připravené vrstvy  $\text{TiO}_2$  projevily fotokatalytickou aktivitu, která byla porovnávána na základě vypočtené počáteční rychlosti reakce. Srovnáním vrstev neopracovaných (0 s) s opracovanými v různých časech a vzdálenostech nebyl pozorován markantní rozdíl. Výsledkem je, že na připravené vrstvy nemá plazmochemické opracování vliv.



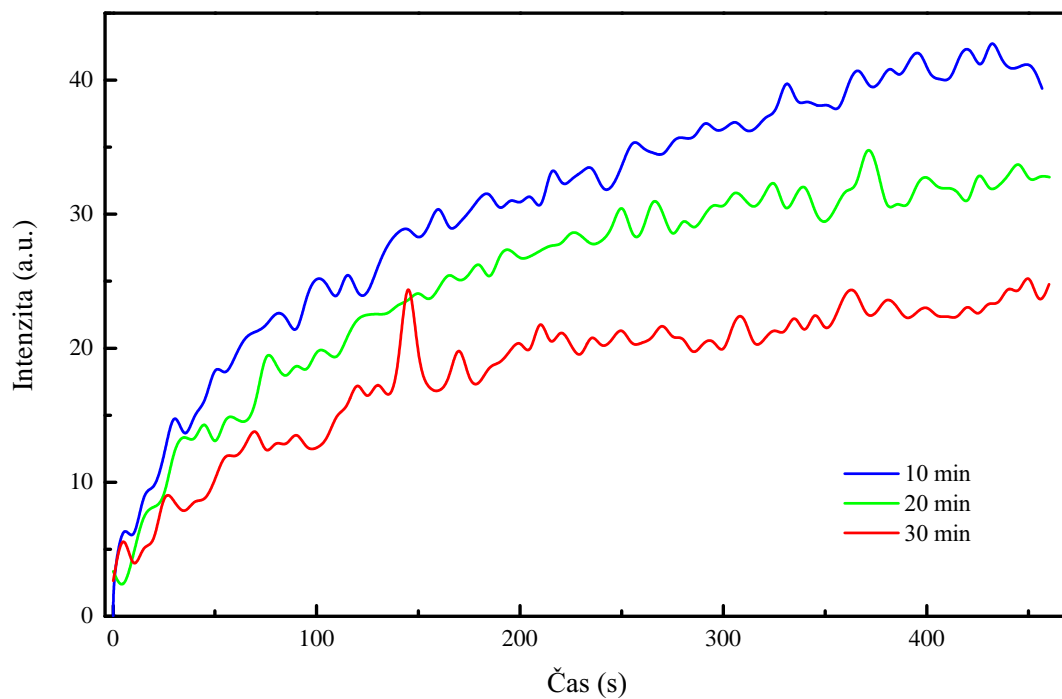
Obrázek 27: Závislost počáteční rychlosti vrstvy PK-20 a P-25 při změně času plazmochemického opracování, hodnoty měřeny s konstantní vzdáleností elektrody 0,3 mm

### 4.3 Metoda degradace kyseliny benzoové

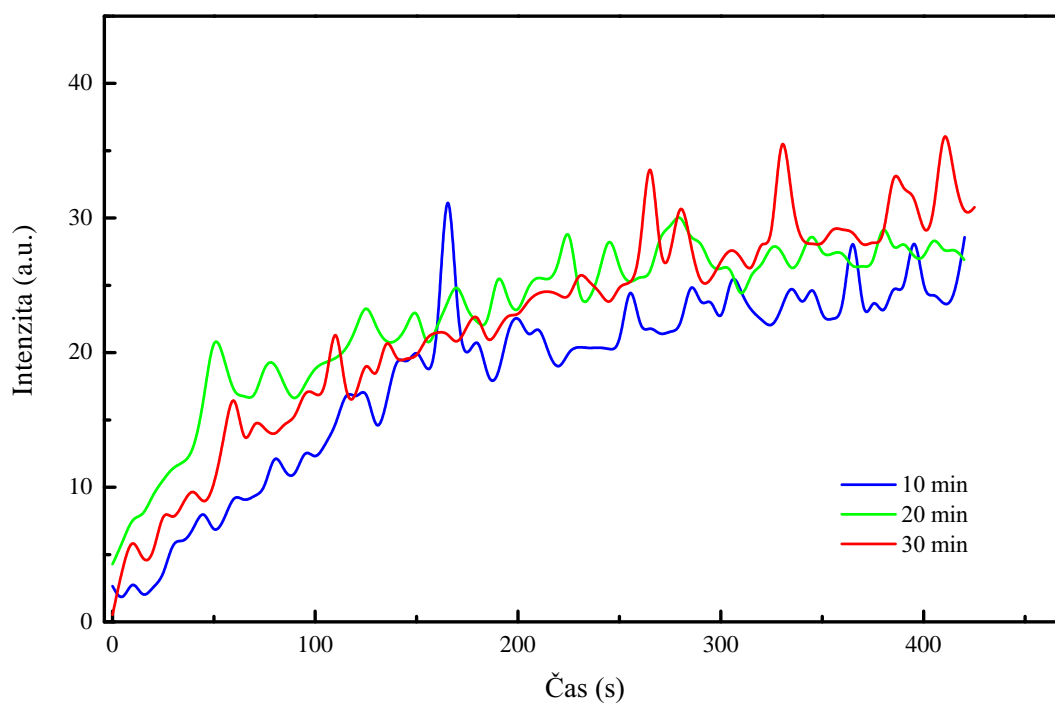
Další použitou modelovou látkou byla kyselina benzoová, u které vznikají fluoreskující mezi-produkty při fotokatalytické degradaci, které je schopno zaznamenat fluorescenční spektrometrií [28]. Byly testovány vrstvy TiO<sub>2</sub> na PET fólii vytvrzené pod UV zářením. Pro měření byly vybrány časy vytvrzení 10, 20 a 30 minut. Z předcházejících prací byl předpoklad, že čím je vrstva vytvrzována delší čas, tím bude výsledná naměřená fotokatalytická aktivita vyšší. Výsledky z měření degradace kyseliny benzoové však tento předpoklad nepotvrdily.

Při opakování měření nebyla naměřena u stejně opracované vrstvy stejná intenzita fluorescence za stejných podmínek. Z grafu 28 je patrné, že se zvyšující se dobou opracování intenzita fluorescence klesala. Při dalším měření, zobrazeno na grafu 29 došlo ke značnému snížení intenzity fluorescence vzorku opracovaného 10 minut a dále došlo ke zvýšení intenzity fluorescence u vzorku opracovaného 30 minut. Při druhém měření nebyly rozdíly mezi intenzitou fluorescence u různě opracovaných vrstev již tak znatelné. Při měření mohlo docházet k vyplavování reziduí z PET fólie vlivem UV záření. PET fólie je chemickým složením polyethylentereftalát. Při experimentu mohlo docházet ke vzniku kyseliny tereftalové či podobných derivátů, které jsou fluorescenčními sondami a mohly být zaznamenány.

Pro ověření domněnky uvolňování reziduí byl proveden experiment s čistou fólií bez vrstvy fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub>. Výsledek experimentu ukázal, že došlo ke změně intenzity fluorescence. Vyplavování reziduí bylo potvrzeno. Použitá metoda fluorescenční spektrometrie je extrémně citlivá metoda, dokáže detekovat nízké koncentrace fluoreskujících molekul. Na základě experimentů lze říci, že použitá metoda fluorescenční spektrometrie s použitou modelovou látkou kyselinou benzoovou není vhodná pro ověření fotokatalytické aktivity vrstev TiO<sub>2</sub> na substrátu PET fólie. Vrstvy pro měření degradace kyseliny benzoové byly opracovány UV zářením, nikoliv plazmatem. K plazmochemickému opracování se nepřistoupilo, protože bylo zjištěno, že měření na PET fólii neprobíhá správně.



Obrázek 28: Závislost intenzity fluorescence degradačních produktů kyseliny benzoové na čase, první měření



Obrázek 29: Závislost intenzity fluorescence degradačních produktů kyseliny benzoové na čase, druhé měření

## 5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo ověřit vliv plazmochemického opracování na připravené tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  nanesené na PET fólii v závislosti na fotokatalytických účincích. Byly použity dvě metody pro stanovení fotokatalytické aktivity, a to metoda degradace barviva Acid Orange 7 a kyseliny benzoové. Obecně existuje celá řada metod pro stanovení fotokatalytické aktivity, fotokatalytické účinnosti, počáteční rychlosti reakce degradace. V teoretické části jsou diskutovány jak normované metody používající se pro stanovení fotokatalytické aktivity, tak metody zatím nezahrnuté. Tyto metody si kladou za cíl uvést jakýsi standard, na základě kterého by bylo možné objektivně porovnávat fotokatalyzátory pro jejich jednotlivé aplikace na trhu.

Metoda degradace Acid Orange 7 byla určena jako vhodná pro měření počáteční rychlosti degradace. Tato metoda spočívala ve spektrometrickém měření změny absorbance v čase ozařování UV zářením. Acid Orange 7 byla na povrchu fotokatalyzátoru degradována pomocí vzniklých fotogenerovaných děr a hydroxylových radikálů. Konkrétně bylo studováno, jak závisí plazmochemické opracování tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  na počáteční rychlosti reakce degradace barviva Acid Orange 7. Nejprve byly připraveny vrstvy fotokatalyzátoru metodou natahování pomocí spirálového pravítka a poté byly tyto vrstvy plazmochemicky opracovány. U plazmochemického opracování byla měněna vzdálenost elektrody od substrátu a také čas opracování. Z experimentálně naměřených dat vyplývá, že změna vzdálenosti elektrody při plazmochemickém opracování neměla na připravené vrstvy  $\text{TiO}_2$  s organokřemičitým pojivem markantní vliv. Rozdíly mezi počátečními rychlostmi reakce degradace barviva Acid Orange 7 u jednotlivých vrstev nebyly statisticky významné. Jako další byl měněn čas plazmochemického opracování a bylo zjištěno, že neopracované vrstvy vykazovaly podobné počáteční rychlosti reakce degradace jako vrstvy opracované.

Další použitou metodou byla degradace kyseliny benzoové, její degradační produkty jsou schopny fluorescence. Z experimentů vyplývá, že tato metoda je nevhodná pro měření fotokatalytické aktivity fotokatalyzátorů imobilizovaných na PET fólii. V průběhu degradace kyseliny benzoové jsou vyplavovány z PET fólie rezidua schopná fluorescence stejně tak, jako produkty degradace. Měření je tedy rušeno.

Práce byla přínosná pro zjištění poznatků, jaký vliv má plazmochemické opracování na vrstvy oxidu titaničitého s organokřemičitým pojivem imobilizovaných na PET fólii.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WATANABE. *TiO<sub>2</sub> Fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [2] NOSAKA, Yoshio. *Introduction to Photocatalysis From Basic Science to Applications*. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 2016. ISBN 978-1-78262-320-5.
- [3] Food Additives. In: *Authorisation of Additives* [online]. 2015 [cit. 2018-03-04]. Dostupné z: <https://webgate.ec.europa.eu/foodssystem/main/>
- [4] FUJISHIMA, AKIRA, KENICHI HONDA. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* [online]. 1972, **238**(5358), 37–38 [cit. 2018-03-04]. DOI: 10.1038/238037a0. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/238037a0>
- [5] MILLS, Andrew, Claire HILL a Peter K.J. ROBERTSON. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012, **237**, 7–23. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.02.024. ISSN 10106030. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603012001748>
- [6] VESELÝ, Michal, Petr DZIK, Mária VESELÁ, Kete MARKO a Urska Lavrencic STANGAR. Photocatalytic and Antimicrobial Activity of Printed Hybrid Titania/Silica Layers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. US, 2015, **15**(9), 6550–6558. DOI: 10.1166/jnn.2015.10870. ISSN 1533-4880. Dostupné také z: <http://www.ingentaconnect.com/content/10.1166/jnn.2015.10870>
- [7] AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst: Technical Information 1243. 2015. Dostupné také z: <http://www.aerosil.com/product/aerosil/downloads/ti-1243-titanium-dioxide-as-photocatalyst-en.pdf>
- [8] LANDMANN, M, E RAULS a W G SCHMIDT. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2012, **24**(19), 195503 [cit. 2018-02-26]. DOI: 10.1088/0953-8984/24/19/195503. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=19/a=195503?key=crossref.9046cfd8ea828c6ed61537c6333efdaf>
- [9] HERRMANN, Jean-Marie. Titania-based true heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2012, **19**(9), 3655-3665 [cit. 2018-03-19]. DOI: 10.1007/s11356-011-0697-8. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-011-0697-8>
- [10] SHIBATA, H, H SAKAI, P RANGSUNVIGIT, T HIRANO, M ABE. Preparation and photocatalytic activity of titania particulate film with silica as binder. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* [online]. 2003, **86**(2), 125–130 [cit. 2018-03-11]. DOI: 10.1007/BF02699623. ISSN 1476-4865. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02699623>
- [11] HOMOLA, Tomáš, Petr DZIK, Michal VESELÝ, Jakub KELAR, Mirko ČERNÁK a Martin WEITER. Fast and Low-Temperature (70 °C) Mineralization of Inkjet Printed Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photoanodes Using Ambient Air Plasma [online]. 2016, **8**(49), 33562–33571 [cit. 2018-03-02]. DOI: 10.1021/acsami.6b09556. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b09556>



- [12] *Apparatus and method for cleaning, etching, activation and subsequent treatment of glass surfaces, glass surfaces coated by metal oxides, and surfaces of other SiO<sub>2</sub>-coated materials*. 2009. US. US20090194507A1 US Application. Uděleno 2007-06-07. Zapsáno 2009-08-06.
- [13] ČERNÁK, M, D KOVÁČIK, J RÁHEL', P ST'AHEL, A ZAHORANOVÁ, J KUBINCOVÁ, A TÓTH , L' ČERNÁKOVÁ. Generation of a high-density highly non-equilibrium air plasma for high-speed large-area flat surface processing. *Plasma Physics and Controlled Fusion* [online]. 2011, **53**(12), 124031- [cit. 2018-03-24]. DOI: 10.1088/0741-3335/53/12/124031. ISSN 0741-3335. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0741-3335/53/12/124031>
- [14] KLUSONĚ, Petr, Stanislav HEJDA, Lucie KOUDELKOVÁ, Milada HEJDOVÁ, Josef KRÝSA. LZE OBJEKTIVNĚ SROVNÁVAT AKTIVITU HETEROGENNÍCH FOTOKATALYZÁTORŮ V KAPALNÉ FÁZI?. *Chemické Listy* [online]. 2011, 26. 5. 2011, 2011(**105**), 738–744 [cit. 2018-03-10].
- [15] ZLÁMAL, M., J. KRÝSA, J. JIRKOVSKÝ. Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 on TiO<sub>2</sub> Films Prepared from Various Powder Catalysts. *Catalysis Letters*. 2009, **133**(1-2), 160–166. DOI: 10.1007/s10562-009-0170-1. ISSN 1011-372x. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-009-0170-1>
- [16] KRÝSA, Josef, Šárka PAUŠOVÁ, Martin ZLÁMAL, Andrew MILLS. Photoactivity assessment of TiO<sub>2</sub> thin films using Acid Orange 7 and 4-chlorophenol as model compounds. Part I: Key dependencies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012, **250**, 66–71. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.09.009. ISSN 10106030. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603012004674>
- [17] KIRIAKIDOU, Fotini, Dimitris I. KONDARIDES, Xenophon E. VERYKIOS. The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub>-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today* [online]. 1999, **54**(1), 119–130 [cit. 2018-03-04]. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00174-1. ISSN 09205861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001741>
- [18] YANG, Juan, Chuncheng CHEN, Hongwei JI, Wanhong MA, Jincai ZHAO. Mechanism of TiO<sub>2</sub> -Assisted Photocatalytic Degradation of Dyes under Visible Irradiation: Photoelectrocatalytic Study by TiO<sub>2</sub>-Film Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2005, **109**(46), 21900–21907 [cit. 2018-03-04]. DOI: 10.1021/jp0540914. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0540914>
- [19] 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*. Švýcarsko: ISO copyright office, 2010.
- [20] BS ISO 10678:2010. *Fine ceramics, advanced technical ceramics – determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue*. Švýcarsko: ISO copyright office, 2010.
- [21] ISO 10677:2011. *Fine ceramics, advanced technical ceramics – ultravioletlight source for testing semiconducting photocatalytic materials*. Švýcarsko: ISO copyright office, 2011.
- [22] MATTHEWS, Ralph W. Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO<sub>2</sub>. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1989,

- 85(6)**, 1291–1302. DOI: 10.1039/f19898501291. ISSN 0300-9599. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=f19898501291>
- [23] HATAT-FRAILE, Mélisa, Julie MENDRET, Matthieu RIVALLIN, Stephan BRO-SILLON. Effect of hydrodynamics during sol–gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: From morphology to photocatalytic properties. *Chemical Engineering Research and Design*. 2013, **91**(12), 2389–2400. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.04.022. ISSN 02638762. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876213001524>
- [24] KONSTANTINOOU, Ioannis K, Triantafyllos A ALBANIS. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2004, **49**(1), 1–14 [cit. 2018-03-24]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337303005411>
- [25] LI, Guoting, Jihui QU, Xiwang ZHANG, Huijuan LIU, Haining LIU. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Orange II: Influence of initial pH values. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2006, **259**(1-2), 238–244 [cit. 2018-03-11]. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.06.038. ISSN 13811169. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138111690600954X>
- [26] BOURIKAS, Kyriakos, Maria STYLIDI, Dimitris I. KONDARIDES, Xenophon E. VE-RYKIOS. Adsorption of Acid Orange 7 on the Surface of Titanium Dioxide. *Langmuir*. 2005, **21**(20), 9222–9230. DOI: 10.1021/la051434g. ISSN 0743-7463. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la051434g>
- [27] VELEGRAKI, Theodora a Dionissios MANTZAVINOS. Conversion of benzoic acid during TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation in water. *Chemical Engineering Journal*. 2008, **140**(1-3), 15–21. DOI: 10.1016/j.cej.2007.08.026. ISSN 13858947. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894707005931>
- [28] NEUMANN-SPALLART, M., S.S. SHINDE, M. MAHADIK a C.H. BHOSALE. Photoelectrochemical degradation of selected aromatic molecules. *Electrochimica Acta* [online]. 2013, **111**, 830–836 [cit. 2018-05-13]. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.080. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613016101>
- [29] MOWRY, Sarah, Paul J. OGREN. Kinetics of Methylene Blue Reduction by Ascorbic Acid. *Journal of Chemical Education*. 1999, **76**(7), 970. DOI: 10.1021/ed076p970. ISSN 0021-9584. Dostupné také z:
- [30] Methylene blue-2d-skeletal. In: *Wikipedia Commons* [online]. San Francisco, 2014, 2009 [cit. 2018-01-28]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Methyleneblue-2d-skeletal.svg>
- [31] MILLS, Andrew, Michael MCFARLANE. Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films. *Catalysis Today*. 2007, **129**(1-2), 22–28. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.06.046. ISSN 09205861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107004026>
- [32] MILLS, Andrew, Christopher O’ROURKE. Adsorption and Destruction of Methylene Blue by Semiconductor Photocatalysis. *Green*. 2011, **1**(1), DOI: 10.1515/green.2011.001. ISSN 1869-876x. Dostupné také z: <https://www.degruyter.com/view/j/green.2011.1.issue-1/green.2011.001/green.2011.001.xml>

- [33] O'ROURKE, Christopher, Andrew MILLS. Adsorption and photocatalytic bleaching of acid orange 7 on P25 titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2010, **216**(2-3), 261–267. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.006. ISSN 10106030. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603010002613>
- [34] MILLS, Andrew, Siân MORRIS. Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the effect of annealing the photocatalyst at different temperatures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1993, **71**(3), 285–289. DOI: 10.1016/1010-6030(93)85012-W. ISSN 10106030. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/101060309385012W>
- [35] MILLS, Andrew, Sian MORRIS, Richard DAVIES. Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1993, **70**(2), 183–191. DOI: 10.1016/1010-6030(93)85040-F. ISSN 10106030. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/101060309385040F>
- [36] BARDOUKI, H., M.Barcellos DA ROSA, N. MIHALOPOULOS, W. U. PALM, C. ZETZSCH. Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulfinate (MSI<sup>-</sup>) by OH radicals in aqueous medium. *Atmospheric Environment*. 2002, **36**(29), 4627–4634. DOI: 10.1016/S1352-2310(02)00460-0. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231002004600>
- [37] ČSN 67 3049 (673049) N. *Nátěrové hmoty. Zhotovení zkušebních nátěrů nanášecím pravitkem*. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizaci a měření, 1986.
- [38] Nanášecí aplikační pravitka. *Proinex Instruments* [online]. 2017 [cit. 2018-03-25]. Dostupné z: <http://www.proinex.cz/cs/28-aplikace-nateru-filmu>
- [39] SCHNELLER, Theodor, R. WASER, M. KOSEC a D. PAYNE. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* [online]. Vienna. Dordrecht: Springer, 2013 [cit. 2018-05-12]. ISBN 978-3-211-99311-8.
- [40] Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques. *Ossila* [online]. UK: Ossila Ltd, Solpro Business Park, 2018 [cit. 2018-03-25]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- [41] AEGERTER, Michel A., Martin MENNIG. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Boston, MA: Springer US, 2004. ISBN 978-038-7889-535.
- [42] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-802-5442-302.
- [43] PACHOVSKÁ, M. *Fotoelektrochemická oxidace vodných polutantů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 52 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PET	polyethyltereftalát
UV	ultrafialové záření
UV-A	ultrafialové záření typu A
$e^-$	elektron
$h^+$	volná vakance (díra)
$E_{bg}$	energie zakázaného pásu
cb	vodivostní pás
vb	valenční pás
ads	adsorbovaný
DCSBD	difuzně rovinný povrchový bariérový výboj
DBD	dielektrická bariérová výbojka
$c$	koncentrace
$c_0$	počáteční koncentrace
$t$	čas
$k$	rychlostní konstanta
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
DCIP	2,6-dichlorindofenol
AO7	Acid Orange 7
$\varepsilon$	extinkční koeficient
VIS	záření z viditelné části spektra
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
MB	methylenová modř
$P_{MB}$	specifická fotokatalytická aktivita
DMSO	dimethylsulfoxid
MSA	methylsulfonová kyselina
MSI	methylsulfinová kyselina
ČSN	Česká technická norma