



Bakalářská práce

Sol-gel syntéza stříbrem dopovaného TiO₂ filmu a hodnocení jeho fotokatalytických a antibakteriálních vlastností

Studijní program:

B0719A130001 Nanotechnologie

Autor práce:

Jakub Slabihoudek

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.

Katedra materiálu

Konzultant práce:

Ing. Michaela Petržílková

Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Liberec 2023



Zadání bakalářské práce

Sol-gel syntéza stříbrem dopovaného TiO₂ filmu a hodnocení jeho fotokatalytických a antibakteriálních vlastností

<i>Jméno a příjmení:</i>	Jakub Slabihoudek
<i>Osobní číslo:</i>	M19000124
<i>Studijní program:</i>	B0719A130001 Nanotechnologie
<i>Zadávací katedra:</i>	Katedra chemie
<i>Akademický rok:</i>	2021/2022

Zásady pro vypracování:

1. Proved'te literární rešerši k dané problematice
2. Připravte testovací vzorky sol-gel vrstev na bázi TiO₂, resp. Ag/TiO₂
3. Pomocí dostupných metod vyhodno'te fotokatalytickou a antibakteriální účinnost připravených filmů
4. Vyhodno'te výsledky a stanovte závěry

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 30-50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

1. FUJISHIMA, Akira, Tata N. RAO a Donald A. TRYK. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews [online]. 2000, 1(1), 1-21. ISSN 13895567. Dostupné z: doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
2. DJURIŠIĆ, Aleksandra B., Yanling HE a Alan M. C. NG. Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. APL Materials [online]. 2020, 8(3). ISSN 2166-532X. Dostupné z: doi:10.1063/1.5140497.
3. ALI, T., Ateeq AHMED, Umair ALAM, Imran UDDIN, P. TRIPATHI a M. MUNEEER. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO₂ nanoparticles under visible light. Materials Chemistry and Physics [online]. 2018, 212, 325-335. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2018.03.052.
4. YANG, Qionglian, Mingyu HU, Jun GUO, Zhenhua GE a Jing FENG. Synthesis and enhanced photocatalytic performance of Ag/AgCl/TiO₂ nanocomposites prepared by ion exchange method. Journal of Materiomics [online]. 2018, 4(4), 402-411. ISSN 23528478. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmat.2018.06.002.

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

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

Datum zadání práce: 11. října 2021
Předpokládaný termín odevzdání: 22. května 2023

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

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

V Liberci dne 22. října 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

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

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

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

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

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

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

Sol-gel syntéza stříbrem dopovaného TiO₂ filmu a hodnocení jeho fotokatalytických a antibakteriálních vlastností.

Abstrakt

Práce se zabývá přípravou fotokatalytických a hydrofilních vrstev na bázi oxidu titaničitého dopovaného stříbrem. K přípravě byla využívána sol-gel syntéza a technika dip-coating. Byl zkoumán vliv pracovních podmínek při dip-coatingu na homogenitu vrstev a vliv teploty kalcinace na krystalovou strukturu Ag/TiO_2 ve vrstvách. Charakterizace vrstev probíhala pomocí Ramanovy spektroskopie. Fotokatalytická aktivita byla vyhodnocována testem rozkladu rezazurinu. Hydrofilita vrstev byla vyhodnocována měřením kontaktního úhlu. Antibakteriální aktivita byla prováděna s bakterií *Escherichia coli*.

Klíčová slova: fotokatalýza, fotokatalyzátory, oxid titaničitý, dopování stříbrem, Ag/TiO_2 , sol-gel syntéza, dip-coating, Ramanova spektroskopie, rezazurin, antibakteriální aktivita, *Escherichia coli*, hydrofilita, samočistitelné skleněné povrchy

The Sol-Gel Synthesis of Ag-doped TiO₂ thin film and Evaluation of its Photocatalytic and Antibacterial Properties

Abstract

The work deals with the preparation of photocatalytic and hydrophilic layers based on silver-doped titanium dioxide. Sol-gel synthesis and dip-coating on glass slides were used for the preparation. The effect of working conditions during dip-coating on the homogeneity of the layers and the effect of calcination temperature on the crystal structure of TiO₂ in the layers were investigated. Characterization of the layers was carried out by Raman spectroscopy. Photocatalytic activity was evaluated by resazurin decomposition test. The hydrophilicity of the layers was evaluated by contact angle measurement. Antibacterial activity was performed with *Escherichia coli*.

Keywords: photocatalysis, photocatalysts, titanium dioxide, silver doping, Ag/TiO₂, sol-gel synthesis, dip-coating, Raman spectroscopy, antibacterial activity, *Escherichia coli*, hydrophilicity, self-cleaning glass surfaces

Poděkování

Rád bych poděkoval panu doktoru Kejzlarovi a paní inženýrce Petřílkové za vedení mé bakalářské práce a za notnou dávku trpělivosti a shovívavosti. Panu docentu Exnarovi jsem velmi vděčný za poskytnutí návodů na přípravu sol-gel roztoků na bázi TiO_2 . Nemalé díky patří paní doktorce Müllerové a panu inženýru Stuchlíkovi za provedení značného počtu Ramanových spektroskopí. Dále bych rád poděkoval panu doktoru Fijalkowskemu za umožnění práce s dip-coaterem Solgelway. V neposlední řadě děkuji i panu Hronešovi za výrobu nového laboratorního dip-coateru. Rád bych vyjádřil velké díky své rodině za podporu a pomoc při studiu, zejména pak paní inženýrce Slabihoudkové. Velké díky patří i Patriku Turánskému a Vojtěchu a Štěpánu Fišarovi za zábavné streamy na pozadí během psaní této práce. A samozřejmě nesmím zapomenout poděkovat award-winning kapele Tool a Tillu Lindemannovi za skvělé hudební pozadí během učení se na zkoušky. Děkuji Vám všem.

Obsah

Seznam zkratek a jednotek	11
1 Úvod	12
2 Teoretická část	13
2.1 Fotokatalýza	13
2.1.1 Fotokatalýza na TiO ₂	14
2.1.2 Využití fotokatalýzy v praxi	16
2.1.3 Testování fotokatalytické aktivity	18
2.2 Fotokatalyzátory	19
2.2.1 Jednomateriálové fotokatalyzátory	20
2.2.2 Vícemateriálové fotokatalyzátory	21
2.2.3 Binární a ternární fotokatalyzátory	23
2.3 Oxid titaničitý	24
2.3.1 Anatas versus rutil	29
2.4 Příprava fotokatalyzátorů na bázi Ag/TiO ₂	30
2.4.1 Sol-gel syntéza	30
2.4.2 Hydrotermální a solvotermální metoda	33
2.4.3 Chemická redukce	34
2.4.4 Fotodepozice	34
2.4.5 Impregnace	34
2.4.6 Koprecipitace	34
2.4.7 Další metody	35
2.5 Povlakování skleněných substrátů TiO ₂ vrstvami	35
2.5.1 Dip-coating	35
2.5.2 Spin-coating	37

2.5.3	Spray-coating	37
2.5.4	Ink-jet-coating	38
2.6	Hydrofilita TiO ₂ vrstev	39
2.7	Antibakteriální vlastnosti vrstev	39
3	Experimentální postupy	41
3.1	Příprava solí na bázi TiO ₂	41
3.2	Příprava vrstev na bázi TiO ₂	49
3.3	Dopování Ag	51
3.4	Charakterizace vrstev	52
3.5	Hodnocení aktivity vrstev	54
3.5.1	Fotokatalytická aktivita	54
3.5.2	Hydrofilita	54
3.5.3	Použití programu ImageJ	55
3.5.4	Antibakteriální aktivita	56
3.6	Fotografická dokumentace	57
4	Výsledky a diskuze	58
4.1	Příprava solí	58
4.2	Příprava vrstev	60
4.3	Dopování stříbra	63
4.4	Ramanova spektroskopie	64
4.5	Test rozkladu resazurinu	68
4.6	Hydrofilita	71
4.7	Antibakteriální vlastnosti	73
5	Závěr	76
	Použitá literatura	78
A	Přílohy	91
A.1	Vzhled vrstev	91
A.2	Ramanova spektroskopie	95
A.2.1	Raman z kapky	95

A.2.2	Raman ze skla	100
A.2.3	Ramanovo spektrum v závislosti na teplotě	120
A.2.4	Místo analýzy Ramanovou spektroskopií	122
A.3	Hydrofilita	127
A.3.1	See system	127
A.3.2	ImageJ	130

Seznam zkratek, veličin a jednotek

AcOH	kyselina octová
BUTTi	tetrabutoxid titaničitý
CB	vodivostní pás
dH ₂ O	destilovaná voda
E_f	Fermiho hladina
E_g	velikost zakázaného pásu
FM	Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií Technické univerzity v~Liberči
GR	garantovaný reaktant
HAcAc	acetylaceton
HOMO	nejvyšší obsazený orbital
IPA	isopropylalkohol
IPTi	tetraisopropoxid titaničitý
kap/s	kapky za sekundu
KTJ/ml	kolonie tvořící jednotky v 1 mililitru
LUMO	nejnižší neobsazený orbital
obr.	obrázek
ot/min	otáčky za minutu
p. a.	pro analýzu
tab.	tabulka
TUL	Technická univerzita v~Liberči
VB	valenční pás
vz.	vzorec

1 Úvod

Práce se zabývá přípravou fotokatalytických, hydrofilních a antibakteriálních vrstev na bázi Ag/TiO₂ připravených metodou sol-gel a imobilizovaných technikou dip-coating na skleněné substráty – sklíčka. Motivací k této práci bylo vytvoření samočistitelných skleněných ploch, které mají široké potenciální využití v praxi, jelikož skleněné plochy jsou hojně využívány na budovách. Neustále se usazující nečistoty, výfukové plyny z dopravy a další polutanty, ale i rostoucí bakterie, řasy, houby a mechy znehodnocují budovy, a tak použití samočistitelných povrchů je dobrou prevencí před těmito negativními vlivy.

První část práce shromažďuje teoretické informace o oxidu titaničitém, fotokatalýze, širokém spektru jejího využití a o fotokatalyzátorech, jejich typech a modifikacích. V teoretické části jsou zahrnuty i možnosti syntézy fotokatalyzátoru na bázi TiO₂ a techniky jeho imobilizace na skleněné povrchy. Nechybí ani zmínka o antibakteriálních a hydrofilních vlastnostech TiO₂ a o antibakteriálních vlastnostech Ag.

Druhá část práce se zabývá reprodukcí nalezených postupů přípravy Ag/TiO₂ a jejich vzájemného srovnání. Jak bylo již zmíněno výše, v této práci je využívána příprava sol-gel syntézou a imobilizace solu na skleněné substráty probíhá technikou dip-coating. Kalcinace vrstev k dosažení požadované anatasové struktury probíhala v muflové peci. Během praktické části bylo odzkoušeno 5 různých návodů sol-gel syntézy a 3 různé metody dopování Ag na TiO₂. Charakterizace vrstev probíhala pomocí Ramanovy spektroskopie, pomocí které bylo zjišťováno zastoupení amorf-ní/anatasové/rutilové fáze ve vrstvě. Hydrofilní vlastnosti vrstvy byly ověřovány měřením kontaktního úhlu mezi vrstvou a kapkou dH₂O. Antibakteriální vlastnosti byly testovány na gramnegativní bakterii *Escherichia coli*.

Použité návody sol-gel syntézy a metody dopování Ag byly vzájemně porovnány z hlediska stability solu, vzhledu a transparentnosti připravených vrstev. Byl zkoumán vliv podmínek, jako je rychlost vytahování sklíčka ze solu, relativní vlhkost vzduchu a přívod suchého vzduchu, při dip-coatingu na homogenitu a aktivitu vrstev. Také byl zkoumán vliv teploty kalcinace a dopovaného Ag na krystalovou strukturu TiO₂ vrstev.

2 Teoretická část

Teoretická část práce se zabývá principem fotokatalýzy a jejími aplikacemi, typy a příklady fotokatalyzátorů, oxidem titaničitým, jakožto nejpoužívanějším fotokatalyzátorem, dále metodami přípravy fotokatalyzátoru na bázi Ag/TiO₂ a povlakováním TiO₂ vrstev na skleněné substráty.

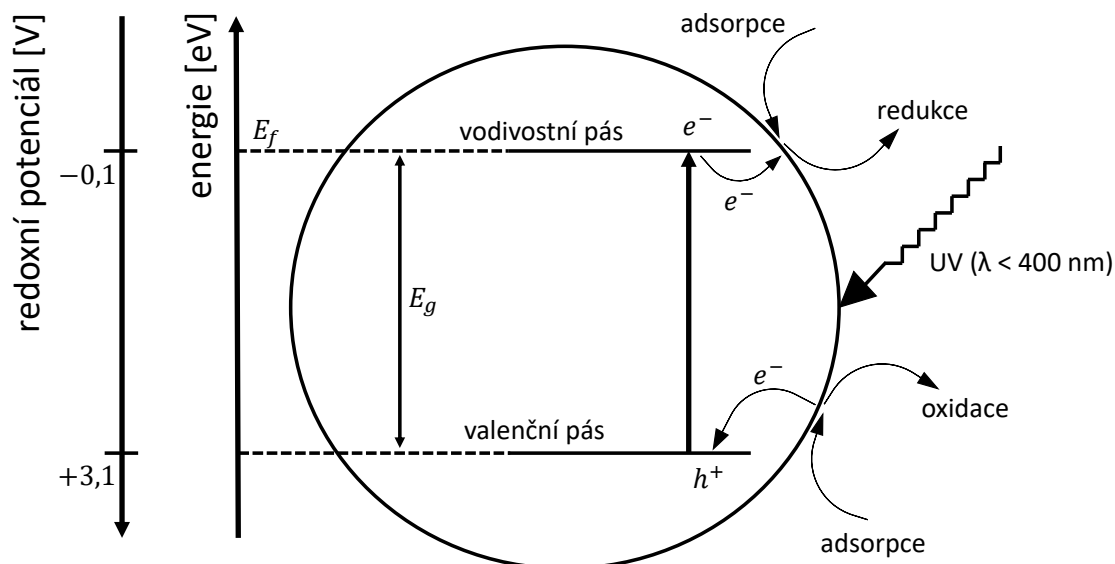
2.1 Fotokatalýza

V současné době má výzkum polovodičové fotokatalýzy vysoký potenciál. Počítá se s její aplikací při rozkladu především organických ale i anorganických polutantů a kontaminantů, v samočisticích materiálech, při ochraně proti mikrobiální kontaminaci vnitřních prostor, v procesu čištění odpadních vod (i těch průmyslových) a plynů, při odstraňování látek znečišťujících ovzduší. Speciálním případem může být i snižování obsahu Hg v životním prostředí. Poněkud ambiciózní se mohou zdát plány na vyřešení energetické krize a zachování dlouhodobě udržitelného rozvoje lidské společnosti pomocí fotokatalyzátorů. [1, 2]

Historie fotokatalýzy začíná v roce 1967, kdy je popsána japonským profesorem Fujishimou, kterým byla pozorována při fotolýze vody díky osvětlené elektrodě z TiO₂, původně byla pojmenována jako Hondův–Fujishimův jev. Jedná se o katalyzovanou fotolýzu. Fotolýza je děj, během kterého dochází k rozpadu chemických sloučenin způsobenému absorpcí fotonu. Díky katalyzované fotolýze může tato reakce probíhat při menších energetických podmínkách, tedy že ji mohou vyvolat i méně energetické fotony. V posledních 30 letech je fotokatalýza z celosvětového hlediska velmi zkoumaným fenoménem, především kvůli jejímu značně rozsáhlému spektru uplatnění v praxi. [3, 4]

Osvětlení fotokatalyzátoru zářením o vhodné frekvenci (=dopad fotonu s dostatečnou energií), vyvolá separaci náboje na fotokatalyzátoru. Záporně nabitě elektrony jsou excitovány do vodivostního pásu (CBM, LUMO), ve valenčním pásu (VBM, HOMO) tak vznikají kladně nabitě díry. Vzniklé páry elektron/díra pak iniciují redoxní reakce s látkami běžně se vyskytujícími v atmosféře – kyslík a voda (vzdušná vlhkost). Redukce probíhá díky elektronům ve vodivostním pásu a oxidace díky díram ve valenčním pásu. Z kyslíku a vody tak vznikají kyslíkové radikály (ROS) – hydroxylový anion, superoxid, hydroperoxyl a peroxid vodíku. ROS pak reagují s organickými kontaminanty a polutanty absorbovanými na povrchu fotokatalycké

látky a postupně je štěpí na kratší řetězce, až z nich zbude jen voda a oxid uhlíčitý. Průběh aktivace fotokatalyzátoru UV zářením a následné redoxní reakce jsou zobrazeny na obr. 2.1. [5, 6]



Obr. 2.1: Průběh fotokatalytické reakce na fotokatalyzátoru (překresleno z [7])

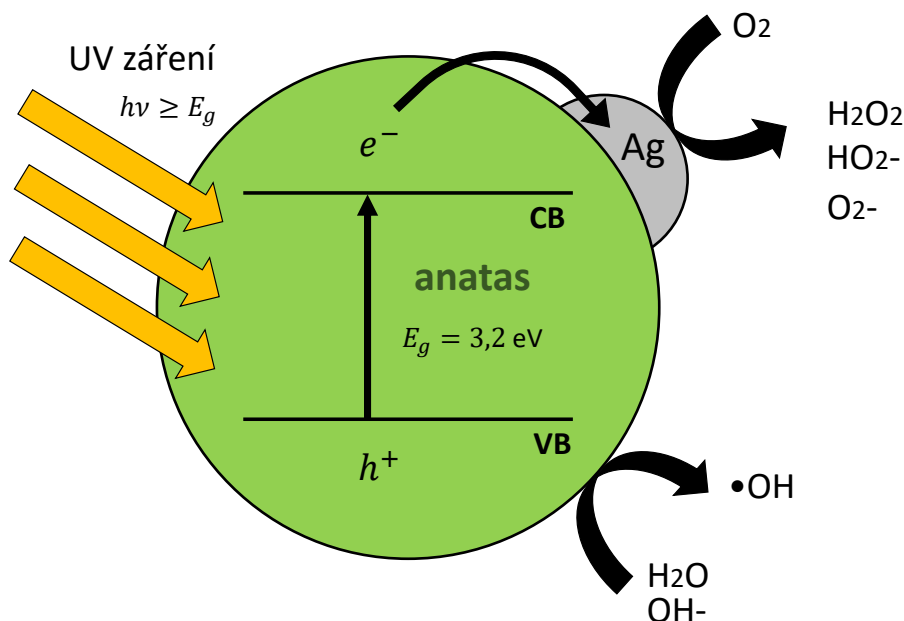
2.1.1 Fotokatalýza na TiO_2

Podstatou mnoha studií zabývajících se fotokatalýzou na TiO_2 je pomocí různých modifikací TiO_2 výrazně zvýšit absorpci viditelného světla nebo fotokatalytickou účinnost, a umožnit tak širší použití fotokatalytického TiO_2 v praxi. Mezi výrobou ovlivnitelné fyzikální vlastnosti TiO_2 patří velikost částic, plocha povrchu, poréznost (distribuce velikostí pórů), specifický povrch a krystalografická struktura. Obvyklými modifikacemi holého TiO_2 jsou dopování iontů (velmi často přechodných a ušlechtilých kovů – Pt, Ag, Au, Cu, La – ale i nekovů), morfologická úprava povrchu (vytvoření nanotrubiček či nanovláken na povrchu), vytvoření kompozitního materiálu (nejčastěji s grafenem, s C_3N_4 nebo se ZnO), kombinace více krystalových struktur v jednom fotokatalyzátoru (anatas + rutil nebo anatas + brookit), zlepšení krystalinity, využití aktivních faset, kombinace s polovodiči s úzkou absorpční pásovou mezerou, ladění defektů způsobených výskytem atomů Ti a O v jiném mocnství než mají v molekule TiO_2 . [5, 6]

Oxid titaničitý je polovodič s pásovou mezerou 3,0 eV. Dopadem fotonu UV záření dojde k excitaci elektronu (označovaného někdy taky jako fotoelektronu) z valenčního pásu do vodivostního pásu. Elektron ve vodivostním pásu se účastní redukčních reakcí, při kterých ze vzdušného kyslíku vznikají superoxidové anionty. Kladná díra vzniklá ve valenčním pásu excitací elektronu fotonem se účastní oxidačních reakcí,

při kterých vzniká ze vzdušné vlhkosti, či z vody přítomné na povrchu katalyzátoru hydroxylové radikály. Tyto vzniklé radikály pak pracují na rozkladu organických látek. [7]

Velkou výhodou TiO_2 jsou i jeho hydrofilní, příp. i superhydrofilní vlastnosti. Fotokatalýza a superhydrofilita může navíc na TiO_2 odehrávat současně. Díky superhydrofilitě se na povrchu TiO_2 vytvoří z vodních kapek vodní film, který díky tomu, že nerozptyluje světlo, nebude překážkou pro dopadající fotony vyvolávající excitaci TiO_2 . Přítomný vodní film navíc bude sloužit jako více než dostatečný zdroj molekul H_2O potřebných k tvorbě hydroxylových radikálů. [3, 7]



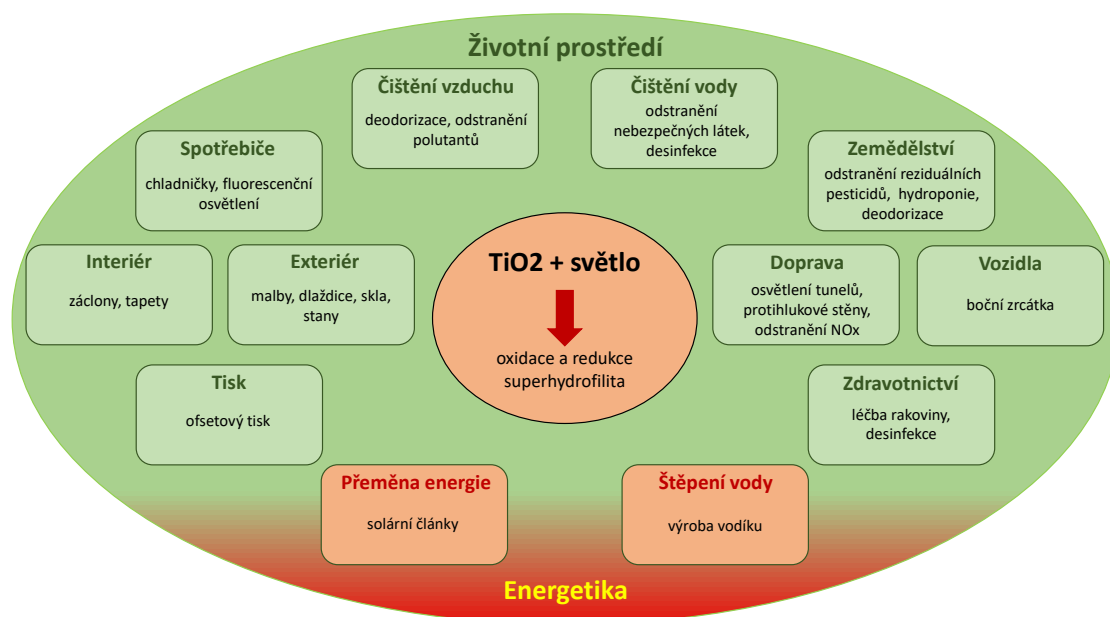
Obr. 2.2: Fotokatalýza na Ag/TiO_2 (překresleno z [1])

Fotokatalyzátor TiO_2 je pro svou účinnost a chemickou stabilitu nejvíce doporučovaným fotokatalyzátorem pro degradaci perzistentních kontaminantů, jako jsou organická barviva, farmaceutické sloučeniny, ale i bakterie či viry. Hlavními jeho problémy však je potřeba UV záření pro excitaci a ne příliš vysoká odolnost vůči rekombinaci nosičů náboje. Modifikace mřížky TiO_2 ušlechtilými kovy se zdá jako nejlevnější a nejefektivnější metoda k posunutí absorpčního spektra do viditelné oblasti záření a k většímu fotokatalytickému výkonu. Z ušlechtilých kovů se k dopingu na TiO_2 nejlépe hodí Ag, protože je levné (z hlediska ceny jeho prekurzorů), netoxické, korozivzdorné a především praktické pro použití ve větším měřítku. Nanočástice Ag snižují rekombinaci nosičů náboje, jelikož funguje jako akceptor excitovaných elektronů. Zároveň Ag způsobuje snazší separaci h^+ a e^- vytvořením Schottkyho bariéry. Díky synergickým účinkům Ag^+ a ROS má Ag/TiO_2 i antibakteriální, antivirové a protirakovinné účinky. K uvedení do praxe je nutno přesně pochopit všechny mechanismy těchto účinků TiO_2 . Vliv pH, teploty čištěného média, teploty kalcinace fotokatalyzátoru, koncentrace polutantů a katalyzátoru v čištěném

médiu i koncentrace Ag vůči TiO_2 při přípravě Ag/TiO_2 klade vysoké nároky na přesnost a pečlivost při navrhování a výrobě funkčních fotokatalytických reaktorů využívající Ag/TiO_2 . [8]

2.1.2 Využití fotokatalýzy v praxi

Fotokatalýza má díky svému možnému širokému použití v praxi veliký potenciál. Počítá se s nimi při čištění životního prostředí – především vody a vzduchu, sterilizaci nemocničních zařízení a vybavení nebo veřejných WC, výrobě samočisticích materiálů – obklady, žaluzie, záclony, nábytek, pouliční osvětlení, zdi, dopravní značky, stany, uniformy, vozidla, střechy, stavební materiály, hliníkové panely, skleněné povrchy, displeje, barvy, laky, solární články, dopravní stěny, silnice a mnoho dalšího. Je i popsáno několik možností výroby H_2 fotoelektrochemickým štěpením vody pomocí fotoanody z TiO_2 či z jeho modifikací (jako druhá elektroda se většinou používá Pt destička nebo drát). Vzhledem k rostoucí populaci a s ní i rostoucí poptávce po elektrické energii by fotokatalyticky vyráběný vodík z vody a ze slunečního záření představoval čistý zdroj energie nezpůsobující znečištění ovzduší a globální oteplování (na rozdíl od výroby H_2 ze zemního plynu). Jako elektroda se dá Ag/TiO_2 také využít k elektrochemické detekci a degradaci H_2O_2 . Mnoho výzkumů se zabývalo i možnostmi použití fotokatalyzátorů při léčbě rakoviny. [8, 9]



Obr. 2.3: Široké spektrum aplikací fotokatalýzy TiO_2 (překresleno z [4])

Nejvíce očekávanými široce používanými environmentálními aplikacemi fotokatalýzy je odstraňování organických barviv z průmyslové vody, farmaceutických sloučenin z odpadní vody nemocničních zařízení i domácností, fenolových sloučenin z pitné vody, či obecně čištění odpadní vody jako takové, zahrnující hlavně odstraňování

organických sloučenin, nerozpuštěných látek, sloučenin dusíku nebo fosforu, těžkých kovů a i mikroorganismů. [8]

Odstraňování biologicky neodbouratelných, toxických a karcinogenních (pro vodní i suchozemské živočichy) organických barviv se testuje především na Methylenové modři (MB), methylovanči (MO), methylenové červení (MR) a krystalové violeti (CV). Při fotokatalytickém rozkladu MB a MR hraje významnou roli hodnota pH. Pokud je hodnota pH taková, že má barvivo i fotokatalyzátor stejný náboj, tak se obě látky díky Coulombickým silám odpuzují, což má významný negativní vliv na fotokatalytický výkon. Při odbourávání MB a MR je proto vhodné udržovat vodu s barvivem na kyselém pH. Významnou roli hraje i koncentrace barviva – při vyšších koncentracích je voda s barvivem méně propustná pro světlo, které je pro fotokatalýzu nezbytné. Ze stejného důvodu je důležité zvolit i optimální koncentraci fotokatalyzátoru. Fotokatalytický rozklad MB a MO byl i popsán – barviva se rozkládají na aminochinony, benzochinony a fenylsulfonátové ionty, dále pak na dusičnany, sírany, vodu, chlor a CO₂. Byly provedeny i testy s *Daphnia Magna* k otestování nezávadnosti produktů pro vodní organismy, *Daphnia* to přežila. [8, 10]

Při výzkumu odstraňování farmaceutických sloučenin lze pracovat s dexametazolem (DXM), sparfloxacinem. Fotokatalytický rozklad je ovlivněn především pH, teplotou znečištěné vody, koncentrací polutantu a fotokatalyzátoru, výkon lze zvýšit vhodným přídatkem H₂O₂. Při zásaditém pH jsou obě molekuly kladně nabitě a odpuzují se. Rozklad probíhá napadením methylenových skupin a kruhových dvojných vazeb radikály. [8, 11]

Rozklad fenolových sloučenin se testuje rozkladem fenolu. Opět zde hraje velkou roli hodnota pH, stejně jako u rozkladu organických barviv i zde je fotokatalytický výkon vyšší při kyselém pH. Důležitým faktorem ovlivňující fotokatalytický rozklad fenolových látek je i koncentrace fenolu a fotokatalyzátoru. [8, 12]

K simulaci čištění odpadních vod se používá např. voda s toluenem, karbamazepinem, methylenchloridem, kofeinem a cholesterolem nebo voda s chloramfenikolem, diklofenakem, kys. salicylovou, sulfamethoxazolem a paracetamolem, využívá se i voda z aktivovaného kalu obsahující fekální a koliformní mikroorganismy jako je *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *K. pneumonia*, *S. epidermidis*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis*, *P. expansum*. Perzistentní mikroorganismy jako *K. pneumoniae*, *S. flexneri*, *S. typhimurium* a *P. aeruginosa* jsou vůči fotokatalýze odolné, protože dokáží odolávat radikálům vylučování laktózy. Čištění odpadních vod pomocí fotokatalýzy nedostatečně prozkoumáno a bude třeba ještě hodně výzkumů, jelikož se jedná o velmi komplexní problém, z důvodu obsahu velkého množství různorodých látek v odpadních vodách (bakterie, organické a anorganické látky, těžké kovy a mnoho dalších látek) [8, 13]

Odstraňování polutantů z reálné odpadní vody komplikuje výskyt dalších látek, např. iontů Cl⁻, Ca²⁺ a Fe²⁺, díky kterým dochází k absorpci světla solemi s těmito ionty nebo ke konkurenčnímu záchytu oxidačních látek, které pak neoxidují odstraňovaný polutant. [8]

Fotokatalyzátory na bázi Ag/TiO₂ jsou intenzivně zkoumány především díky svým potenciálním baktericidním, fungicidním a virucidním účinkům. Nanočástice Ag mají díky své cytotoxicitě vůči virům, mikroorganismům i rakovině mnoho možných aplikací ve zdravotnictví, spotřebním průmyslu, potravinářství a v průmyslu obecně. Synergické spojení Ag a TiO₂ výrazně zlepšuje výše zmíněné účinky nanočástic Ag, přestože přesné mechanismy těchto účinků nejsou stále známy. Ag/TiO₂ je účinnější proti gramnegativním bakteriím, které mají tenčí buněčnou stěnu a jsou tak náchylnější vůči radikálům vzniklým fotokatalýzou. Antibakteriální vlastnosti Ag⁺ dále posiluje fakt, že na stěně gramnegativních bakterií se drží záporný náboj. Gram-pozitivní bakterie s větším obsahem peptidoglykanu a s tlustší buněčnou stěnou jsou vůči působení radikálů odolnější. Antibakteriální účinky Ag/TiO₂ jsou nejvíce ovlivněny velikostí, tvarem a koncentrací nanočástic Ag. Vhodnější jsou spíše menší nanočástice (<10 nm), protože pak mají větší povrch. Existuje i optimální koncentrace Ag na TiO₂, při vyšších hodnotách se Ag/TiO₂ naopak stává méně účinným. Byly zkoumány i antivirotické účinky Ag/TiO₂ na koronaviru, PEDV, TGEV, HSV-1, H1N1 nebo enteroviru 71. Přesné mechanismy virucidity jsou stále nejasné, ale počítá se synergií ROS a Ag⁺, které se adsorbují na povrch virů, interagují s DNA a RNA a inhibují replikaci. [8, 14, 15]

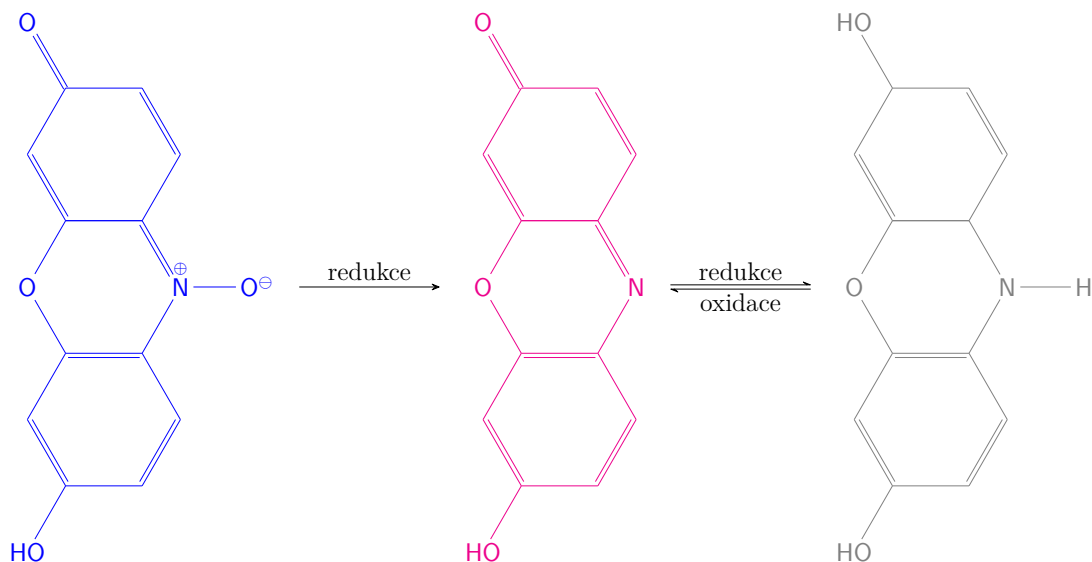
Zajímavý je i výzkum antikarcinogenních účinků Ag/TiO₂. Nanočástice Ag ani fotokatalyzátor /TiO₂ sami o sobě antikarcinogeny nejsou, protirakovinné účinky se objeví až díky synergii nanočástic Ag s TiO₂. Je prokázána klesající životaschopnost rakovinových buněk s rostoucí koncentrací Ag/TiO₂, větší koncentrace znamená jednodušší adsorpci na buněčné membrány a větší penetraci, díky které je i větší vazba na DNA a větší míra peroxidace proteinů. Dochází tak ke snížení proliferace rakovinových buněk díky Ag/TiO₂ a dokonce dochází i k jejich smršťování a odlučování (především díky ROS). Zároveň byly i provedeny testy negativních účinků Ag/TiO₂ na normální buňky – ty dopadly negativně. Výzkumy protirakovinných vlastností se využívají především HeLa buňky (karcinom děložního hrdla), A549 (karcinom lidských plic), HepG2 (karcinom jater), MCF-7 (karcinom prsu) a myšičí buňky AT-84 (karcinom úst). (ahamed, ronan, nageswara, hariharow) [8, 16, 17]

V ideálním případě by např. fotokatalyzátory mohly při nanesení na omítku čistit vzduch v místnosti, při kvantové účinnosti 25 % na to ale nestačí, 25% účinnost však stačí na rozklad uhlovodíkové vrstvy o šířce 1 μm, tedy např. na čištění skvrn od cigaretového kouře. [3]

2.1.3 Testování fotokatalytické aktivity

Fotokatalytická aktivita je nejčastěji testována rozkladem různých barviv při UV osvětlení. Velmi často se využívá techniky, kdy je práškový fotokatalyzátor rozpuštěn v roztoku obsahující barvivo. Roztok je pak v řádu několika desítek minut až jednotek hodin osvětlován UV zářením vyvolávajícím fotokatalytický rozklad barviva v roztoku. Úbytek barviva v roztoku lze sledovat díky postupnému zesvětlování roztoku v důsledku klesání koncentrace barviva v roztoku. Jako barviva lze

použít resazurin, rhodamin B (RhB), methylenovou modř (MB), methylovanž (MO), methylenovou červen (MR) nebo krystalovou violet (CV). V případě resazurinu lze nanést barvivo přímo na fotokatalytickou vrstvu a sledovat změnu barvy v důsledku redukce resazurinu na resorufin, případně až na dihydroresorufin. [8, 9]



Obr. 2.4: Redukce resazurinu (překresleno z [18])

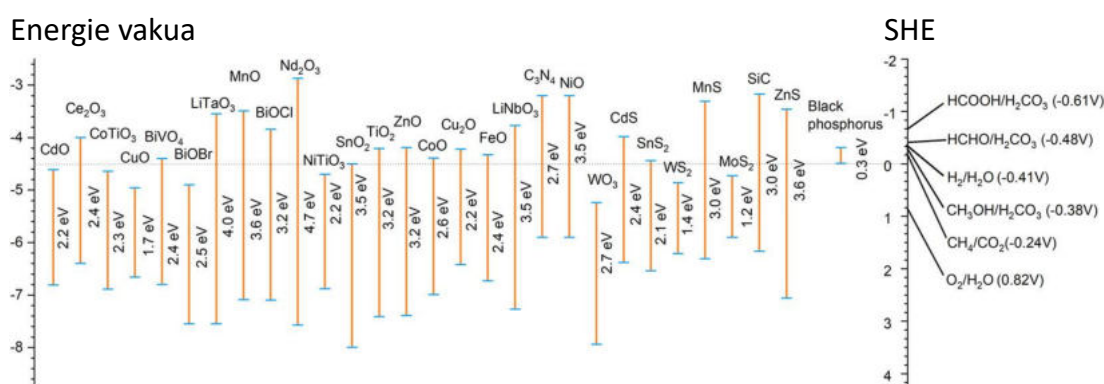
2.2 Fotokatalyzátory

Nejvíce studovaným fotokatalyzátorem je TiO_2 (který je ve světě fotokatalyzátorů brán jako reference), jelikož je stabilní, netoxický, biologicky inertní, odolný vůči chemikáliím a fotokorozi, má velkou oxidační sílu, také se vyznačuje vysokou účinností využití fotonábojů a k jeho finančně nenáročné výrobě stačí nízká provozní teplota. Je také považován za antibakteriální činidlo. Avšak jeho velkou nevýhodou je nízká absorpce slunečního světla (cca 5 %) a neaktivita v tmavé atmosféře. Viditelná část spektra a blízké infračervené záření má totiž příliš malou fotoenergi k aktivaci fotokatalytického TiO_2 s pásovou mezerou 3,2 eV (přesněji 3,0 eV pro rutil a 3,2 eV pro anatas). K aktivaci je tedy zapotřebí UV záření. [5, 6]

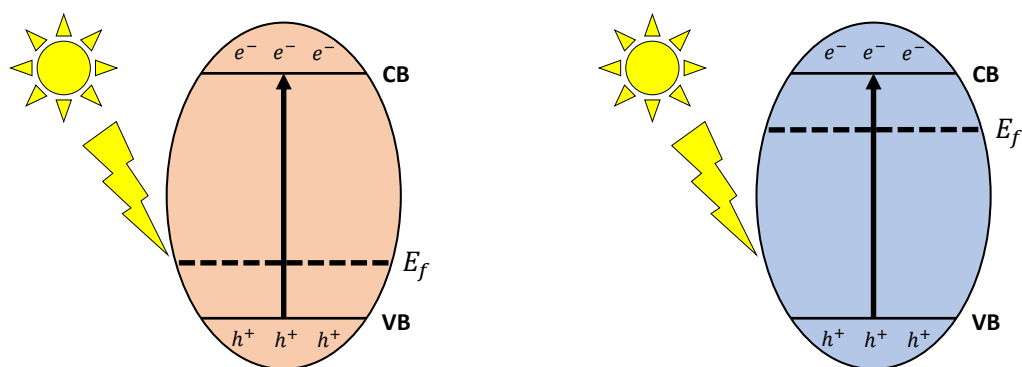
Nejpopulárnějším fotokatalyzátorem je beze sporu TiO_2 , který se vyznačuje silnou katalytickou aktivitou, vysokou chemickou stabilitou a poměrně dlouhou životností h^+ a e^- . Dalšími často studovanými fotokatalyzátory jsou ZnO , grafitový nitrid karbonu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, metaloorganické konstrukce (MOFs) skládající se z kovových iontů nebo klastrů a organických ligandů, BiOCl , černý fosfor, zNfE_2O_4 , CsPbBr_3 nebo CdS . Zajímavými fotokatalyzátory jsou CdS a SiC , které mohou být excitovány i vlnovými délkami viditelného spektra, v zásadě se však nepoužívají kvůli vysoké fotokorozi. V základu se fotokatalyzátory dělí na jedno a vícemateriálové. [9, 19]

2.2.1 Jednomateriálové fotokatalyzátory

Jednomateriálové fotokatalyzátory lze označit za polovodiče typu N nebo P. Kvůli své vysoké povrchové energii jsou termodynamicky nestabilní. Velikost jejich pásové mezery omezuje jejich použití v praxi, protože separaci h^+ a e^- je u nich schopno vyvolat jen UV záření, kterého je ve slunečním spektru cca 5 %. Oproti vícemateriálovým fotokatalyzátorům mají nízkou fotokatalytickou účinnost a podléhají rychlejší rekombinaci nosičů náboje. Jejich fotokatalytický výkon se dá zvýšit úpravou jejich krystalové struktury, morfologie, zvětšením aktivního povrchu, přítomností nativní vady nebo příměsí. Typickými jednomateriálovými fotokatalyzátory jsou TiO_2 , ZnO a $g-C_3N_4$. U ZnO může být fotokatalytická aktivita zvýšena optimalizací faset obsahujících Zn, které jsou více fotokatalyticky aktivní než fazety s O. U grafitového nitridu karbonu mohou fotokatalytický výkon zvýšit poruchy ve struktuře, jako je výskyt karbonylových a aminových skupin. [9]



Obr. 2.5: Polohy a velikost pásových mezer několika fotokatalyzátorů vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě (SHE) [9]



(a) Polovodič typu P

(b) Polovodič typ N

Obr. 2.6: Fotokatalýza na polovodičových materiálech (překresleno z [9])

2.2.2 Vícemateriálové fotokatalyzátory

Vícemateriálové jsou složeny z více látek. Běžně se vyrábějí dopováním ionty přechodných kovů (většinou ušlechtilých) a nekovů, vazbou s jinými polovodiči (vznikají tak kompozitní polovodiče), modifikací pomocí grafenu a jeho derivátů nebo adsorbci fotosenzitivních barviv. [9]

Díky přidání přechodného kovu s nenaplněným orbitalem d pojme vodivostní pás více elektronů. Dopované kovy vytvářejí lokální energetické hladiny v pásové mezeře kovu s absorpčními pásy odpovídajícími viditelnému světlu. Dopováním nekovy dojde k zúžení pásové mezery v důsledku smíchání p stavů dopantu s 2p stavy kyslíku tvořícími valenční pás. Dopování kovy a nekovy může být intersticiální i substituční. Substituční dopování je typické pro oxidické fotokatalyzátory, v jejichž mřížce se kov nahrazuje kyslíkem. Dopované kovy jsou většinou kationty, dopované nekovy jsou většinou anionty. Nekovové anionty zabraňují rekombinaci díky modifikaci struktury elektronového pásu. Dopovanými nekovy i TiO_2 nebo ZnO často jsou N, C, S, P a F. Kovovými dopanty obvykle jsou Ag, Mg, Cu, Rb, Co, Mo, Au, Pt, Fe, Cr a V. [9, 20, 21, 22]

Zavedení kationtu přechodného kovu do fotokatalytické reakce je jedním z nejúčinnějších a nejjednodušších způsobů modifikace povrchu. Dopováním se vyladí pásová mezera TiO_2 a zavedou se do ní nové energetické hladiny, změní se tedy energetický rozdíl mezi CBM a VBM. Díky tomu je k aktivaci fotokatalyzátoru potřeba menší množství energie – rozšíří se tak absorpce viditelného světla. Dopování také zvyšuje teplotní stabilitu anatasu. [9]

Vazbou s jinými polovodiči dochází heteropřechodem ke snížení pásové mezery. Přidaný polovodič funguje jako senzibilizátor – nejprve dochází k excitaci polovodič, ten pak následně indukují excitaci na fotokatalyzátoru přechodem fotoelektronu z vodivostního pásu polovodiče do vodivostního pásu fotokatalyzátoru. Např. TiO_2 se často modifikuje vazbou s ZnO , WO_3 , SnO_2 , CdS nebo Fe_3O_4 . [9, 23]

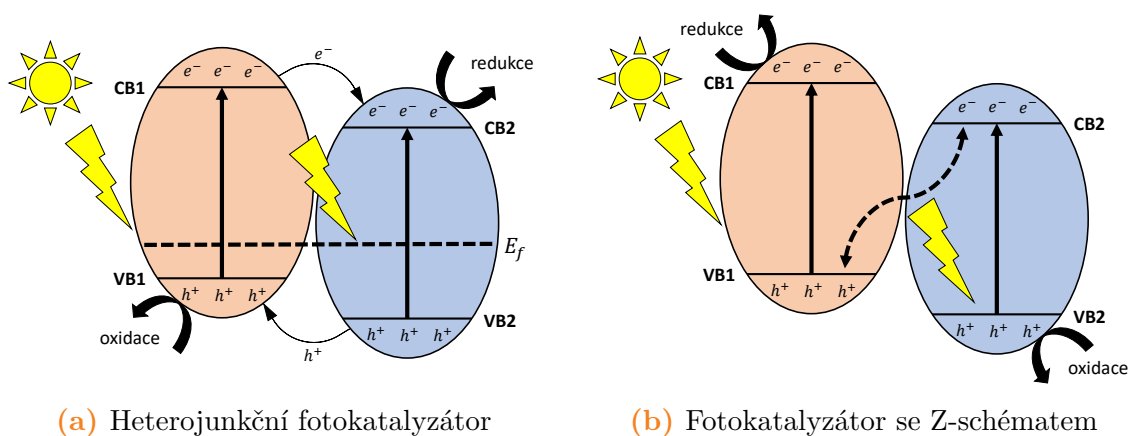
Při modifikaci fotokatalyzátoru grafenem dochází k modifikaci úrovní valenčního a vodivostního pásma. Příčinou je jedinečná struktura a vysoká mobilita elektronů grafenu. [9]

Adsorbce fotosenzitivních barviv (senzibilizátorů) na fotokatalyzátor má za následek vyšší absorpci světla a posun absorpčního spektra do viditelné oblasti. Jedná se o organická barviva a kovové komplexy. [9]

Z důvodu potřeby rozšířit absorpční spektrum fotokatalyzátorů do viditelné oblasti, zvýšení fotokatalytické účinnosti, snížení pásové mezery a snížení rekombinace nosičů náboje se pro použití v praxi počítá s vícemateriálovými fotokatalyzátory.

Z hlediska principu fungování se vícemateriálové fotokatalyzátory dělí na heterojunkční fotokatalyzátory, fotokatalyzátory se Z-schématem a na fotokatalyzátory s plazmonickým efektem. Heterojunkční fotokatalyzátory se dále dělí na 3 typy: I, II a III. Typy se liší vzájemnou polohou vodivostních a valenčních pásoů. Typ II (na obr. 2.7a) má sice nižší redoxní schopnosti, ale na druhou stranu

u něho dochází k minimální rekombinaci. Pro polovodičový fotokatalyzátor typu I platí: $VB1 < VB2 \wedge CB1 > CB2$, pro typ II platí: $VB1 > VB2 \wedge CB1 > CB2$ a pro typ III platí: $VB1 \wedge CB1 > VB2 > CB2$. Heterojunkčními fotokatalyzátory jsou např.: CeO_2/AgI , $g-C_3N_4/Bi_2WO_6$, nanotrubičky z $In_2S_3/CdIn_2S_4$, CdS/MoS_2 , amofní $NiO/g-C_3N_4$, $g-C_3N_4$ /fosforen¹, $ZnIn_2S_4/In_2O_3$, Ag_2O/Bi_5O_7I . Fotokatalyzátory se Z-schématem jsou např.: $Ag_2Mo_2O_7/MoS_2$, $WO_3/g-C_3N_4$, $g-C_3N_4/SnS_2$, TiO_2/CdS , $\alpha Fe_2O_3/g-C_3N_4$, $CdS/rGO/g-C_3N_4$, $MnO_2/g-C_3N_4$ s Mn vakancemi, $La/SnTiO_3$ nebo $Rh/C/BiVO_4/Mo$. Plazmonického efektu na fotokatalyzátoru se dosáhne dopováním kovovými nanočásticemi. Nejčastěji k tomu využívá ušlechtilých kovů – především Ag a Cu, ale také Au. Existují i záznamy o použití neušlechtilých kovů, jako Bi a Al. Plazmonické efekty lze vylepšit přidáním třetí látky k fotokatalyzátoru, často se jedná o soli bezkyslíkatých kyselin stejného kovu, který byl dopován ve formě nanočástic, jako je $AgCl$, $CuSe$, MoS_2 . Je možná i kombinace jednotlivých výše zmíněných typů fotokatalyzátorů. [9, 24, 25]



Obr. 2.7: Fotokatalýza na vícemateriálových fotokatalyzátorech (překresleno z [9])

Hladiny vodivostního a valenčního pásu lze u heterojunkčních fotokatalyzátorů ladit povrchovými dipóly, mezifázovými vadami, zachycením náboje na povrchu, úpravou distribuce velikosti částic. Heterojunkční fotokatalyzátory obvykle dosahují vyššího fotokatalytického výkonu než obyčejné jednomateriálové fotokatalyzátory. Fotokatalyzátory se Z-schématem obvykle mají větší energetický rozdíl mezi oxidační a redukční hladinou, což má za následek lepší separaci náboje a posílení redoxní schopností, oproti heterojunkčním fotokatalyzátorům ale mají vyšší ztráty rekombinací. Existují i kapalně systémy fotokatalyzátorů se Z-schématem (jedná se o reverzibilní redoxní mediátory v roztoku). Velkou nevýhodou kapalných fotokatalyzátorů je nízká odolnost vůči změnám pH. [9]

¹Fosforen je vrstevnatý černý fosfor.

2.2.3 Binární a ternární fotokatalyzátory

Fotokatalyzátory skládající se ze dvou materiálů lze označit za binární, fotokatalyzátory skládající se ze tří materiálů se pak nazývají ternární, fotokatalyzátory skládající se z více než 3 materiálů nejsou až tak běžné. V souvislosti s TiO_2 se binárními fotokatalyzátory rozumí především TiO_2 dopovaný kovy či nekovy nebo TiO_2 vázaný s polovodiči. O ternárních fotokatalyzátorech se v souvislosti s TiO_2 mluví především o imobilizaci binárního fotokatalyzátoru např. na uhlíkové struktury, magnetické částice nebo na polymery a biopolymery. Imobilizace řeší technické problémy se separací a obnovou fotokatalyzátoru např. po vyčištění vody. Obvyčejné příp. binární fotokatalyzátory se při čištění vody musejí po jejím vyčištění z vody odstranit (většinou filtrací) a před dalším použitím je nutno fotokatalyzátor vysušit. Při imobilizaci složitý proces s filtrací a sušením fotokatalyzátoru odpadá. Navíc je imobilizovaný fotokatalyzátor mnohem praktičtější při použití u systémů s kontinuálním průtokem. [8, 9]

Užití uhlíkových struktur je vhodné především díky jejich skvěle laditelným fyzikálním, chemickým, tepelným, mechanickým a elektronickým vlastnostem. Často se používá grafen, redukovaný oxid grafenu (rGO), grafitový nitrid karbonu nebo různé modifikace uhlíkových nanotrubic, jako je např. MWCNT (multi-walled carbon nanotubes), což jsou vícestěnné uhlíkové nanotrubice. Přítomnost uhlíkových struktur většinou způsobuje homogenní distribuci částic fotokatalyzátoru na jejich povrchu a větší specifický povrch. Mají i pozitivní vliv na fotokatalytický výkon zvýšením absorpční kapacity a zpomalením procesu přenosu fotogenerovaného e^- z TiO_2 na Ag, čímž výrazně snižuje rekombinaci. Obvyklými metodami přípravy jsou hydrotermální metoda, fotodepozice nebo spojení sol-gel syntézy a solvotermální metody. [8, 26, 27, 28]

Vazba fotokatalyzátorů s magnetickými částicemi výrazně zjednodušuje jejich recyklaci, protože je lze vychytat magnetickým polem. Při použití oxidů železa byl pozorován posun absorpčního spektra do viditelné oblasti záření vytvořením nového molekulového orbitalu vzniklého z elektronických interakcí molekulovými orbitály TiO_2 a oxidů železa. Nejčastěji se připravují pomocí koprecipitace. Většinou se jako magnetické částice používají $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_3 nebo FeCl_2 . [8, 29]

Využití polymerů a biopolymerů k imobilizaci fotokatalyzátorů je výhodné především díky jejich nízké ceně, chemické inertnosti, mechanické pevnosti, nízké hustotě a vysoké odolnosti. Vhodnou volbou jsou biodegradibilní polymery díky své obnovitelnosti, rozložitelnosti, hojnosti a nízké ceně. Fotokatalyzátor lze připravit metodou sol-gel, na polymerní matrici pak může být nanesen jednoduchým dip-coatingem nebo může být fotokatalyzátor přidán do roztoku již během polymerizace. Často zkoumanými polymery jsou polyakrylnitril, polyanilin, polypyrrol, chitosan a celulóza. [8, 14, 30]

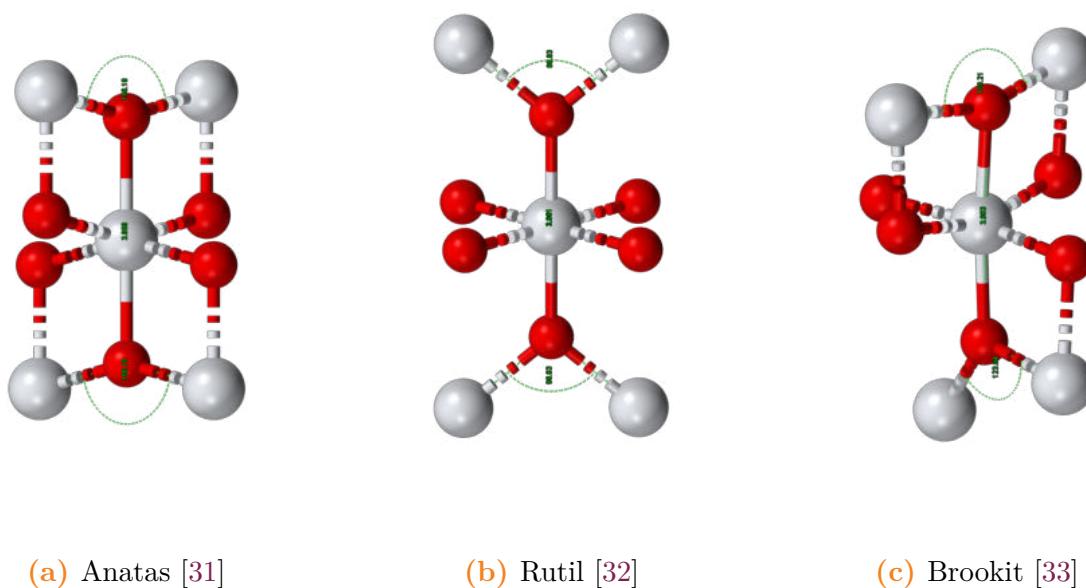
Při nižším obsahu Ag dominuje růst jednorozměrného stříbrného nanodrátku, při vyšším obsahu Ag již stříbro krystalizuje ve třírozměrných strukturách. [30]

2.3 Oxid titaničitý

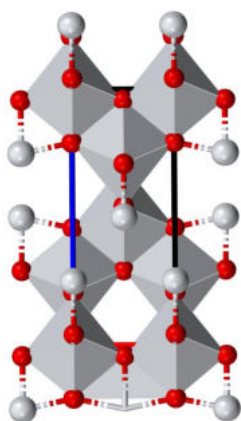
Titan je 4. nejrozšířenější kov a 9. nejrozšířenější prvek na Zemi, který tvoří cca 0,63 % zemského kůry. Jedná se o lehký, pevný, lesklý a korozi odolný přechodný kov s protonovým číslem 22. Zdroji komerčního titanu jsou jeho přirozeně se vyskytující oxidické rudy. Titan může být získáván i z ilmenitových a leukoxenových rud nebo z rutilového plážového písku. Jako minerál se TiO_2 nachází v magmatických horninách a hydrotermálních žilách nebo ve zvětralých obrubách perovskitu. [7]

Oxid titaničitý krystalizuje ve třech různých strukturách. Dvě z nich, rutil a anatas, mají tetragonální krystalovou strukturu, třetí z nich, brookit, má orthorombickou krystalovou strukturu. Titan ve všech těchto strukturách má koordinační číslo 6. Anatas a brookit jsou metastabilními fázemi, termodynamicky nejstabilnější fází je rutil (5,02–11,723 kJ/mol). Přechod anatasu v rutil se obvykle děje kolem 700 °C, ale byly pozorovány přechody i při 500 °C. Přeměna na rutil je nevratná, přeměna z brookitu na rutil může probíhat přímo nebo přes anatas. [7]

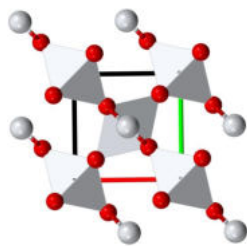
Jak je vidět na obr. 2.9, oktaedry u anatasu a brookitu se vzájemně dotýkají hranami, ale u rutilu se dotýkají pouze vrcholy.



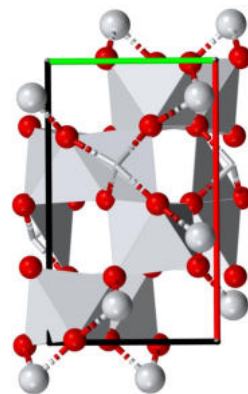
Obr. 2.8: Alotropní modifikace TiO_2



(a) Anatas [31]



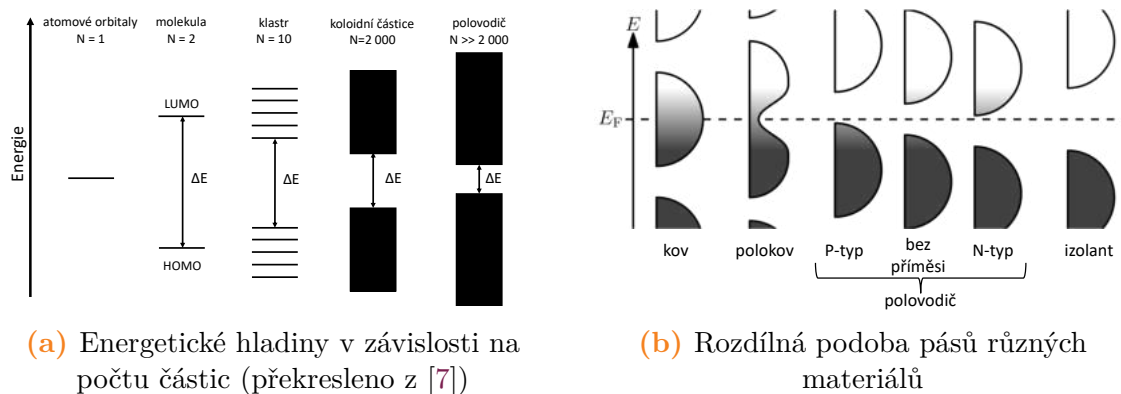
(b) Rutil [32]



(c) Brookit [33]

Obr. 2.9: Uspořádání oktaedrů TiO_2

TiO_2 patří mezi polovodiče, jeho elektrická vodivost se tedy pohybuje mezi vodičem a izolantem. Valenční pás TiO_2 je tvořen z hybridizovaných 2p orbitalů kyslíku a 3d orbitalů titanu. Vodivostní pás TiO_2 je tvořen z 3d orbitalů titanu. Velikost pásové mezery anatasu a rutilu je 3,2 eV a 3,0 eV. Skutečná velikost pásové mezery záleží především na morfologii TiO_2 – menší krystality obvykle mají větší pásové mezery. Na polovodičích může docházet k fotoindukovanému procesu – při dopadu fotonu s dostatečnou energií na polovodič může dojít k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu. Ve valenčním pásu tak zbude po excitaci elektronu kladně nabitá díra. Z hlediska velikosti pásové mezery TiO_2 je k excitaci elektronu nutný UV foton ($\lambda < 380 \text{ nm}$). Nejprve byl TiO_2 zkoumán především kvůli konverzi fotoelektrochemické solární energie, později se ale většina výzkumů přeorientovala na fotokatalytickou sanaci životního prostředí, fotoindukovanou hydrofilitu, resp. superhydrofilitu, v současné době se nejvíce diskutuje komerční využití fotokatalýzy založené na TiO_2 . [3, 4, 7]



Obr. 2.10: Podoby energetických hladin

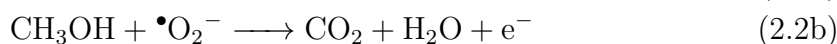
Fotogenerované díry a elektrony přispívají k elektrické vodivosti TiO_2 . Díry se však nepohybují, díky nim se ale mohou pohybovat okolní elektrony – díky tomu se zdá, že se pohybují díry a že se chovají jako kladně nabitě částice. Tyto nosiče náboje migrují k povrchu částice TiO_2 a reagují s adsorbovanými molekulami. [3, 4, 7]

U TiO_2 bohužel dochází ve vysoké míře k zářivým i nezářivým rekombinacím nosičů náboje, až 90 % nosičů podlehnou rekombinaci ještě před dosažením povrchu TiO_2 , díky čemuž je TiO_2 sám o sobě v praxi nevyužitelným fotokatalyzátorem. [7]

Reakce 2.1a ukazuje absorpci fotonu a následnou excitaci elektronu do vodivostního pásu a vznik díry ve valenčním pásu. Rovnice 2.1b–2.1d ukazují vznik kyslíkových radikálů, reakcemi adsorbované vody a kyslíku s kladnou dírou a excitovaným elektronem. [7]



Rozklad methanolu je typickým příkladem fotokatalytického rozkladu: [7]



Nanočástice TiO_2 mohou být vyrobeny mnoha technikami a z různých zdrojů, včetně bulkového titanu, anorganických a koordinačních sloučenin. Koloidní částice TiO_2

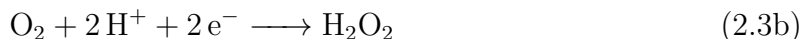
mohou být vytvořeny hydrolýzou alkoxidů nebo chloridů titanu. Větší specifický povrch, pórovitost a počet defektů nanočásticového/koloidního TiO_2 způsobují jeho větší chemickou a fotokatalytickou reaktivitu oproti bulkového TiO_2 . Mezi zkoumané nanostruktury TiO_2 patří nanočástice, nanopruhy, nanodráty, nanotrubičky. Kromě fotokatalýzy existují pro nanostrukturovaný TiO_2 i další aplikace jako fotovoltaika, baterie, fotonické krystaly, blokátory UV záření, senzory, povrchové nátěry, pigmenty a barvy. Nanomateriály z TiO_2 se vyrábějí mnoha metodami, nejběžnější je sol-gel syntéza, hydrotermální/solvotermální metoda, ale i fyzikální a chemická depozice par (CVD a PVD). Mnohé variace velikostí a tvarů nanočástic TiO_2 způsobují jejich velmi rozdílné fyzikální a chemické vlastnosti, což je velkou výzvou pro jejich komerční aplikaci v průmyslu. [4, 7, 9]

Oxid titaničitý je díky svým jedinečným vlastnostem jedním z nejrozšířenějších kovových oxidů. Díky svému vysokému indexu lomu, netoxičnosti a stabilitě se hojně používá v průmyslových barvách, nátěrových hmotách, v potravinářském průmyslu jako aditivum, ve farmaceutickém průmyslu a v kosmetice. Hraje i důležitou roli jako biokompatibilní látka pro kostní implantáty. Nanomateriály z TiO_2 jsou velmi stabilní, netoxické a levné. Fotogenerovaná katalýza je využívána nejen při rozkladu barviv, ale i při mineralizaci široké skupiny organických znečišťujících látek. Stále roste řada nových aplikací TiO_2 při čištění vody a vzduchu. Jeho fotoelektrochemické vlastnosti ho předurčují k redukci NO_x , cigaretového kouře nebo těkavých sloučenin uvolňovaných ze stavebních materiálů. TiO_2 vykazuje i antibakteriální účinky, lze jej na bázi barviv, polymerů nebo kvantových teček využít pro přeměnu solární energie. Syntetické monokrystaly TiO_2 se používají jako polovodiče. Tenké vrstvy TiO_2 jsou hojně používány v antireflexních povlacích, dielektrických materiálech, chemických senzorech, vlnovodech a při fotokatalýze a fotoelektrické generaci. Jsou taky zajímavé pro své samočisticí a protizamlžovací vlastnosti. [7]

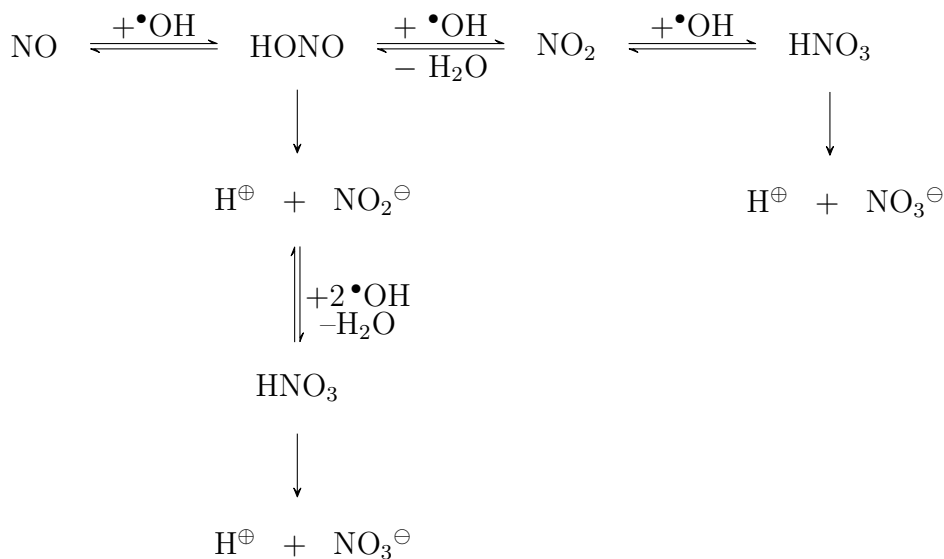
Kombinací fotokatalytických a superhydrofilních vlastností TiO_2 lze připravit samočisticí povrchy, které by mohly být hojně používány především na vnějších plochách budov. Odpadla by tak nutnost jejich mechanického a chemického čištění kvůli usazujícím se nečistotám, výfukovým plynům z vozidel a ostatním polutantům, ale i kvůli rostoucím bakteriím, řasám, houbám a mechům, které budovy znehodnocují. K rozkladu znečišťující látky by došlo díky fotokatalýze probíhající na TiO_2 , zároveň by díky jeho hydrofilitě, resp. superhydrofilitě došlo při dešti k vytvoření vodního filmu místo kapek, který by rozložené organické nečistoty a minerální materiál spláchl z povrchu pryč. [7]

Použití TiO_2 k čištění vody zahrnuje rozklad organických látek – alifatických a aromatických látek, polymerů, barviv, povrchově aktivních látek, pesticidů a dalších – na CO_2 , H_2O a minerální kyseliny. Práškový TiO_2 mají ve srovnání s nátěry vyšší fotokatalytickou účinnost díky většímu specifickému povrchu. Recyklace práškového TiO_2 z vody je však náročnější. Polovodič ponořený do vody vytváří silné elektrické pole na rozhraní mezi TiO_2 a vodou, které odděluje separuje e^- od h^+ . Molekuly vody, které se dostanou do kontaktu se děrami, mohou být oxidovány na hydroxylové radikály. Excitované elektrony mohou reagovat s rozpuštěným kyslíkem za vzniku superoxidových radikálů, ze kterých může vznikat peroxid vodíku reakcí s vodíko-

vými kationty. Oxidací vody vzniká kyslík na povrchu TiO_2 (2.3a), ten se redukuje na H_2O_2 (2.3b) nebo na superoxidový aniont (2.3c) nebo na vodu (2.3d). [7]



Obdobně může fungovat i čištění vzduchu pomocí filtrů z porézního TiO_2 , UV lamp a ventilátoru pro přívod vzduchu. Nanočástice TiO_2 jsou naneseny na povrchu filtrů nebo jsou rozptýleny v celém jejich objemu spolu s aktivním uhlím nebo zeolitem. Fotokatalytické filtry na bázi TiO_2 mohou rozkládat adsorbované znečišťující látky místo toho aby je jen akumulovaly jako většina běžných filtrů, v tom je jejich velká výhoda. Díky svým antibakteriálním vlastnostem TiO_2 mohou takovéto filtry i ničit bakterie z okolního ovzduší, což může být důležité pro aplikaci v nemocničním prostředí. [3, 7]



Obr. 2.11: Fotokatalytický rozklad NO (překresleno z [7])

Další významnou aplikací je fotokatalytické štěpení vody na H_2 a O_2 , které by mohlo vést k odpoutání se od používání neobnovitelných zdrojů a k efektivnímu využívání solární energie. Vyrobený vodík může být použit ve vodíkovém palivovém článku. Titan je jeden z neslibnějších polovodičů pro výrobu vodíku díky své fotostabilitě, šetrný k životnímu prostředí, neškodnosti, nízké ceně a snadné dostupnosti. Molekuly vody jsou redukovány excitovanými e^- za vzniku H_2 a oxidovány děrami za vzniku O_2 . Spodní úroveň vodivostního pásu musí být zápornější než redukční potenciál

H^+/H_2 (0 V proti SHE²) a horní úroveň valenčního pásu musí být pozitivnější než oxidační potenciál O_2/H_2O (1,23 V). Fotoelektroda z TiO_2 je stabilní i za extrémních podmínek. [3, 4, 7, 19]

Fotokatalytické vlastnosti TiO_2 jsou ovlivněny především separací nosičů náboje, jejich pohyblivostí a životností, ale také morfologií a orientací krystalitů – fazeta (101) je redukující, zatímco fazeta (001) je oxidující. [7, 8, 9]

Díky svému vysokému indexu lomu může být TiO_2 použit v barvívem senzitivovaném solárním článku (DSSC, Grätzelův článek). Přítomnost TiO_2 vede k účinnému rozptylu světla uvnitř porézní fotoelektrody, čímž se výrazně zvyšuje absorpce světla. V DSSC je polovodič používán jen pro transport náboje, zdrojem fotoelektronů je fotosenzitivní barvivo. V klasických fotovoltaických článcích funguje polovodič jak jako zdroj fotoelektronů, tak i jako zdroj elektrického pole pro přenos náboje. [7]

2.3.1 Anatas versus rutil

Z čistých fází má anatas největší fotokatalytickou aktivitu. Fázová směs více alotropních modifikací (především směs anatasu a rutilu) má však vyšší fotokatalytickou aktivitu oproti čistému anatasu. Kvůli větší pásové mezeře je k excitaci elektronů anatasu oproti elektronům rutilu potřeba elektromagnetické záření o větší energii. Na druhou stranu větší energii zakázaného pásu může být maximum valenčního pásu posunuto na vyšší energetické hladiny (vzhledem k redoxním potenciálům adsorbovaných molekul), což zvyšuje oxidační sílu elektronů. Podle nedávných výzkumů je navíc minimum vodivostního pásu anatasu nižší než u rutilu. [34]

Adsorbci molekul a přenos náboje významně ovlivňují vlastnosti povrchu fotokatalyzátoru. Kvůli tomu se mohou výrazně lišit hodnoty fotokatalytického výkonu dvou anatasových fotokatalyzátorů lišících se morfologií povrchu. Vlastnosti povrchu TiO_2 z hlediska fotokatalytického výkonu nejvíce ovlivňuje koordinační struktura povrchu, elektronová struktura čistého povrchu, strukturní defekty, adsorbáty (např. hydroxylové skupiny) a rozdíly povrchového potenciálu. [34]

U anatasu i rutilu existuje přímý i nepřímý zakázaný pás. Anatasový nepřímý pás je však menší než anatasový přímý pás, zatímco přímý i nepřímý pás rutilu si jsou velmi podobné. U polovodičů s nepřímou pásovou mezerou je životnost nosičů náboje delší než u polovodičů s přímou pásovou mezerou. [34]

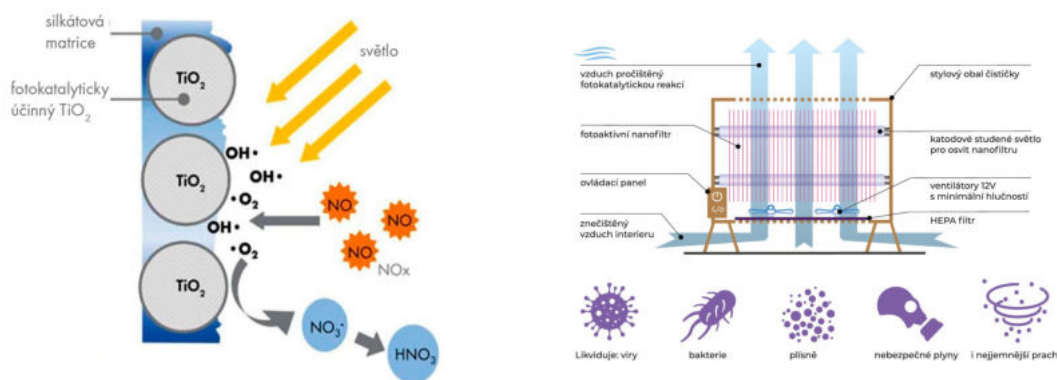
Velkou roli hraje i mobilita excitonu. Jejich mobilita se podél krystalografických směrů liší. Měřítkem mobility excitonů je i efektivní hmotnost polaronu, ta se obvykle uvádí vyšší pro rutil než pro anatas. U rutilu existuje silná anizotropie pro efektivní hmotnosti elektronů v závislosti na krystalografickém směru. [34]

Je prokázáno, že u anatasu k povrchovým reakcím přispívají nosiče náboje excitované hlouběji v materiálu daleko více než u rutilu. [34]

²SHE = standardní vodíková elektroda

Pro oxidaci CN je lepší rutil než anatás – volba katalyzátoru hodně často záleží na tom, jakou látku chceme rozkládat. [35]

Degussa P-25 je nejběžnějším komerčním fotokatalyzátorem. [7]. Použití konvenčního práškového fotokatalyzátoru TiO_2 je však v praxi značně omezené. Např. při čištění odpadních vod, či obecně při rozkladu kontaminantů a polutantů v roztoku se totiž musí vyčištěný roztok přefiltrovat, aby se z něj mohl získat práškový TiO_2 , který pak může být použit v čištění dalšího roztoku. Podobně nepraktický je práškový TiO_2 i při výrobě samočistitelných povrchů (především skleněných ploch), jelikož dojde k výraznému snížení transparentnosti a zároveň má práškový TiO_2 velmi nízkou adhezi k takovýmto povrchům. Avšak jako přísada do omítek může být práškový TiO_2 dostačující (viz současné využití v praxi [36]).



(a) Fotokatalytická omítka [36]

(b) Nanočistička vzduchu [37]

Obr. 2.12: Příklady reálných průmyslových využití v ČR

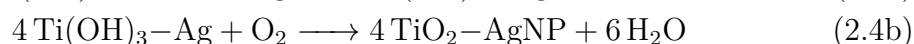
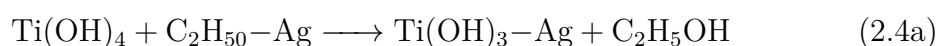
2.4 Příprava fotokatalyzátorů na bázi Ag/TiO_2

2.4.1 Sol-gel syntéza

Tato obecně používaná metoda pro přípravu fotokatalytického TiO_2 je velmi vhodná pro přípravu transparentních vrstev. Běžně se používá k výrobě kovových katalyzátorů. Sol-gel syntéza zaručuje vyšší tepelnou stabilitu, odolnost vůči deaktivaci a také umožňuje flexibilnější kontrolu fyzikálních vlastností. Pomocí této metody lze získat nanočástice TiO_2 . Díky snadnosti a jednoduchosti celého procesu je sol-gel syntéza považována za nejslibnější techniku výroby fotokatalytického TiO_2 . Mezi výrobou ovlivnitelné fyzikální vlastnosti TiO_2 při sol-gel metodě patří velikost částic, plocha povrchu, poréznost (distribuce velikostí pórů), specifický povrch a krystalografická struktura. [2, 38]

Velice rozšířenou a zatím nejslibnější metodou přípravy fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 je sol-gel syntéza. Tato příprava probíhá při pokojové teplotě a atmosferickém

tlaku. Proto je poměrně levná a nenákladná. Zároveň se vyznačuje i šetrností k životnímu prostředí. Změnou podmínek během přípravy lze velmi snadno korigovat homogenitu, růst a velikost částic a koncentraci dopantu. Sol-gel syntéza se skládá ze tří základních kroků. Prvním je hydrolyza alkoxidu titanu na hydroxid titanu, druhým je přechod na gel kondenzací a třetím krokem je sušení, jehož výsledkem jsou nanočástice Ag/TiO₂. Jako prekurzory titanu se nejčastěji používají IPTi, BUTTi a TiCl₄, BUTTi má ze všech tří prekurzorů nejnižší reaktivitu s atmosférou. Jako rozpouštědlo prekurzorů Ti lze použít IPA, EtOH, MetOH, toluen nebo AcOH. Prekurzor stříbra je obvykle přidán k prekurzoru titanu v prvním kroku sol-gel syntézy, nejčastěji se používá AgNO₃. Během sol-gel syntézy je nutná kontrola pH, nanočástice totiž vznikají jen při pH < 7, při pH > 7 se vytvářejí řetězce. Touto metodou vznikají amorfni a nízkokrystalické fáze TiO₂, proto je nutná kalcinace při vyšších teplotách (obvykle 400–600 °C). Fotokatalytické chování takto připraveného fotokatalyzátoru závisí na typu prekurzoru TiO₂, množství případně nadopovaného kovu, rozpouštědla, redukčním činidle, pH, teplotě kalcinace a na molárním poměru voda : prekurzor TiO₂. [8]

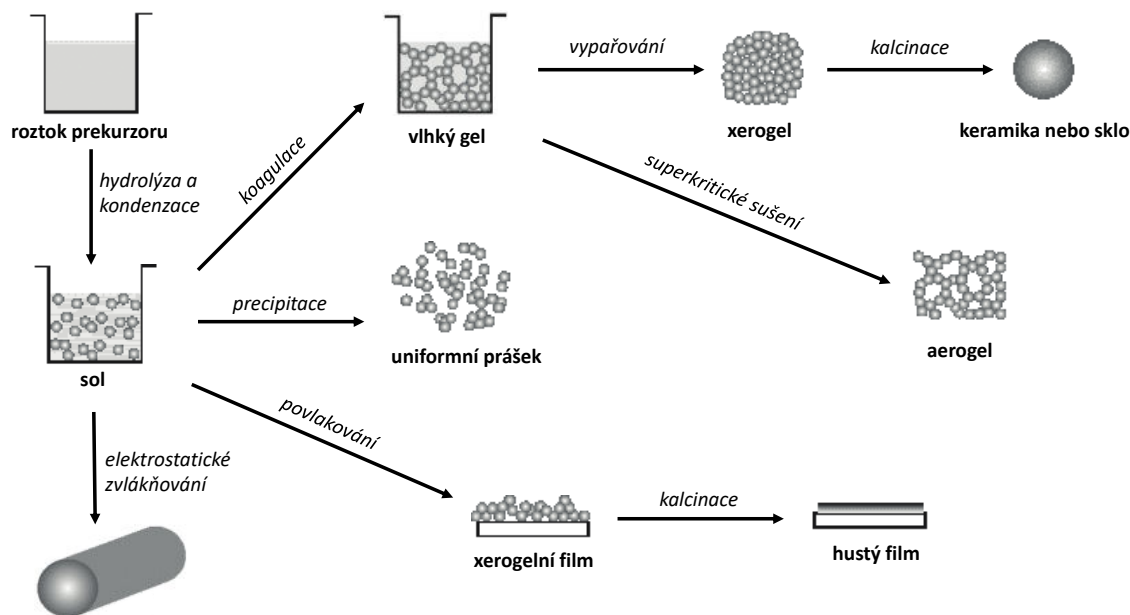


Větší množství stříbra znamená menší velikost částic TiO₂. Menší částice TiO₂ mají větší specifický povrch, což má pozitivní dopad na fotokatalytický výkon. Doping Ag dále zvyšuje teplotní stabilitu anatasové fáze. Ideální obsah Ag je mezi 3 a 7 %. [39]

Větší množství stříbra znamená větší velikost krystalitů. Ag podporuje transformaci z rutilu na anatas. Optimální obsah Ag je 0,75 %. [40]

U Ag/TiO₂ s 5 % (mol.) Ag se snížila pásmová mezera z 3,2 eV na 2,9 eV, díky tomu je umožněn posun absorpčního spektra směrem k větším vlnovým délkám. [41]

Je používána již od roku 1969. Proces zahrnuje přeměnu roztoku prekurzoru na sol nebo gel a následný přechod na oxidickou sloučeninu. Částice v roztoku rostou hydrolyzou nebo polykondenzací. Vzniká souvislá síť polymeru nebo gelu obsahující částice rozpouštědla. Zahříváním gelu dochází k odstraňování molekul rozpouštědla, to může vést až ke kolapsu gelové sítě a k vytvoření xerogelu. Sušením ke zhroucení gelové sítě nedojde a vytvoří se aerogel. [7]



Obr. 2.13: Sol-gel proces [42]

Metoda je vhodná pro tvorbu koloidních částic, anorganických i organických polymerů. Částice koloidní suspenze jsou stabilizovány Van der Waalsovými silami elektrostatickými interakcemi povrchových nábojů částic. Gel vzniká agregací částic tvořících pevnou síť obklopenou kapalnou fází. Částice jsou v gelu drženy disperzními silami. Anorganické polymerní gely se připravují z alkoxydů kovů a jsou stabilizovány organickými látkami nebo vodným roztokem obsahujícím chelatační činidla. Jejich příprava obvykle probíhá smícháním alkoxydu kovu, vhodného množství vody pro částečnou hydrolýzu a alkoholu jako společného rozpouštědla. Výslednou strukturu lze kontrolovat řízenou hydrolýzou a polykondenzací. Hydrolýzu lze zpomalit přidáním komplexantu k prekurzoru, což vede ke snížení výskytu kladných nábojů a ke zpomalení deprotonace vody. [7]

Nejslibnější aplikací sol-gel syntézy je právě příprava tenkých vrstev. Oproti CVD a PVD nevyžaduje sol-gel povlakování žádné nákladné vybavení. [7]

Hydrolýza probíhající při sol-gel syntéze může být katalyzována kyselinou i zásadou. Používanými alkoxydy titanu jsou ethoxid, propoxid, butoxid, isopropoxid nebo isobutoxid. K tvorbě aktivní OH skupiny vede částečná hydrolýza ovládaná pomalým přidáváním vody a alkoholu do alkoholového roztoku alkoxydu. Tvorba následného gelu je ovlivněna přítomností kyseliny nebo zásady. Tvorbu Ti–O–Ti řetězců lze upřednostnit nízkým obsahem vody, nízkou hydrolýzou a vysokým přebytkem alkoxydu titanu. Tvorbu $\text{Ti}(\text{OH})_4$ lze podpořit vysokou hydrolýzou. [7]

Příprava Ti solu přidáním TiCl_4 nebo $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ do kyselého vodného roztoku se někdy nazývá jako solová metoda. [7]

2.4.2 Hydrotermální a solvotermální metoda

Tyto metody jsou často využívány v případech, kdy je třeba korigovat nanomorfologii výsledného fotokatalyzátoru. Při těchto metodách se za zvýšené teploty a tlaku pěstují krystaly z vodného roztoku. Vyšší teplota a tlak podporují interakce prekurzorů Ti a Ag, díky čemuž vznikají vysoce kvalitní krystaly. Příprava je velmi podobná sol-gel syntéze, největším rozdílem je použití autoklávu (utěsněný válec s teflonovým obložení), který zajišťuje možnost přípravy při vyšších teplotách a tlacích. Jedná se o všestrannou, jednoduchou a časově efektivní metodu šetrnou k životnímu prostředí. Významnou výhodou hydrotermální a solvotermální metody je úzká distribuce velikosti vzniklých nanočástic Ag/TiO₂. Velikost nanočástic Ag/TiO₂ lze měnit pomocí pH, tlaku a teploty během přípravy. Obě tyto metody se liší použitým reakčním systémem, při hydrotermální metodě se používá voda, při solvotermální metodě se používají organická rozpouštědla. Organickými rozpouštědly se dá lépe řídit struktura, morfologie, krystalinita a tvarová distribuce vzniklých nanočástic Ag/TiO₂. Při solvotermální metodě lze dosáhnout vyšších teplot použitím organického rozpouštědla s vysokým bodem varu (např. toluen nebo benzylalkohol). Solvotermální metoda umožňuje lepší kontrolu nad velikostí, tvarovou distribucí a krystalinitou nanočástic TiO₂. Pomocí obou metod lze připravit jak nanočástice, tak i nanotrubičky, nanodráty a nanopruhy. [7, 8]

Jako redukční činidlo lze použít gel z Aloe Vera, hydrazin, borohydrid sodný, kyselina askorbová (fungující také jako stabilizátor) nebo PEG-600, který funguje i jako povrchově aktivní látka. [8]

Redukční činidlo nemá vliv na krystalovou strukturu ani na velikost krystalitů, má ale vliv na morfologii a velikost specifického povrchu fotokatalyzátoru. [43]

Voda v autoklávu působí jako médium přenášející tlak a jako rozpouštědlo. Používá se roztok s kovovými ionty Ti. Teplota se pohybuje mezi 100 až 240 °C. Dolní část autoklávu má vyšší teplotu než horní část, ve které je růstová zóna krystalů. Gradient teploty mezi částmi způsobuje gradient rozpustnosti zajišťující transport materiálu ze spodní do horní části autoklávu. [7]

Výchozími látkami při této syntéze mohou být např. roztok BUTTi v IPA obsahující tetramethylamoniumhydroxid jako peptizační činidlo nebo alkoxid Ti, EtOH a HNO₃. Jako prekurzor Ti lze použít TiCl₄. [7]

Hydrotermální metodu lze modifikovat pomocí mikrovlnného dielektrického ohřevu. Konvenční pece jsou neefektivním způsobem přenosu tepla z důvodu rozdílné tepelné vodivosti jednotlivých materiálů vedoucí až ke vzniku teplotního gradientu uvnitř vzorku (reakční směs se ohřívá od zahřívání reakční nádoby, v jistém bodě tedy může mít nádoba vyšší teplotu než reakční směs). Při mikrovlnném ohřevu nedochází k přímému kontaktu mezi zdrojem energie a reakční směsí. Mikrovlnné záření prochází stěnami autoklávu a ohřívá jeho obsah, zahřívá se tedy přímo reakční směs. Mikrovlnný ohřev je nezávislý na tepelné vodivosti reakční nádoby (často vyrobené z teflonu, křemenu nebo borosilikátového skla) a je rychlejší než konvenční ohřev. [7]

2.4.3 Chemická redukce

Přípravu Ag/TiO₂ lze provést i chemickou redukcí, při které je prekurzor ušlechtilého kovu adsorbován na povrch nanočástic TiO₂. Většinou se využívá průmyslově vyráběných nanočástic TiO₂ označených jako P-25. Používaná redukční činidla jsou nejčastěji citrát sodný, borohydrid sodný, dodecylsíran sodný (který zároveň slouží jako dispergační činidlo) nebo hydrazinhydrát. Při tomto procesu lze jednoduše řídit velikost, tvar a disperzi částic. [8, 44]

2.4.4 Fotodepozice

Další možnou metodou přípravy Ag/TiO₂ je fotodepozice. Jedná se o atraktivní a jednoduchou přípravu, při které je UV zářením osvětlena směs TiO₂ (opět většinou P-25) a prekurzoru Ag ve vodném roztoku. Dochází tak k redukcí Ag⁺ na Ag⁰ a k depozici Ag na povrch TiO₂. K zabránění nárůstu kladných nábojů v roztoku je nutné přidat do směsi alkohol. Velikost vzniklých částic je závislá na intenzitě světla, při větší intenzitě světla vznikají menší částice. Tato metoda se díky své jednoduchosti těší poměrně velkému zájmu. [8]

Ag nemění tvar ani velikost krystalitů. Větší než optimální množství Ag snižuje fotokatalytický výkon, protože částice Ag začnou fungovat jako rekombinační centra. [45]

Ideální množství Ag je 0,5 % [46]

2.4.5 Impregnace

Tato metoda spočívá v přesně definovaném míchání roztoku prekurzoru Ag se suspenzí TiO₂ ve vodě nebo v organickém rozpouštědle. I při této metodě je TiO₂ průmyslového původu ve formě nanodisperzního vodného roztoku. Po míchání dochází během stárnutí směsi k impregnaci. Rozpouštědlo je ze směsi odstraněno sušením a kalcinací. Pro tuto metodu přípravy je typický vznik válcovitých aglomerátů Ag/TiO₂, které díky svému většímu specifickému povrchu zvyšují fotokatalytickou účinnost. [8, 47]

Větší množství Ag způsobuje menší velikost krystalitů. [47]

2.4.6 Koprecipitace

Během koprecipitace dochází k efektu přesycení ve směsi solných roztoků TiO₂ a Ag. K přesycení dochází změnou některého parametru (teplota, pH nebo iontová síla) společného rozpouštědla, ve kterém jsou prekurzory Ti a Ag rozpuštěny. V roztoku se vysráží hydroxidy, ze kterých se sušením stanou oxidy. Růst zárodků v roztoku je kontrolován koncentracemi prekurzorů, pH a teplotou. Morfologii povrchu vzniklého

Ag/TiO₂ lze upravovat přidáním povrchově aktivních látek a stabilizátorů do reakční směsi. [8]

Ag nezmění strukturu fotokatalyzátoru. Ag mělo FCC strukturu. [48]

2.4.7 Další metody

K přípravě vrstev TiO₂ lze využít i mnoho dalších metod, např. oxidační metody. Oxid titaničitý může být připraven oxidací Ti oxidačními činidly nebo anodizací. Krystalický TiO₂ ve formě nanoprutů lze připravit oxidací titanové destičky peroxidem vodíku při teplotě 80 °C a reakce se nechá probíhat 72 hodin. Krystalický TiO₂ vzniká přidáním NaF, NaCl nebo NaSO₄. NaF a NaSO₄ podporují vznik anatasu, NaCl podporuje vznik rutilu. Další postup přípravy TiO₂ nanoprutů využívá jako oxidační činidlo aceton a teplotu 850 °C. Použití acetonu jako zdroje kyslíku vede k růstu hustých a zarovnaných nanoprutů, zatímco použití čistého kyslíku nebo směsi kyslíku a argonu vede k náhodným nanovláknům. Nanotrubičky z TiO₂ lze syntetizovat anodickou oxidací titanové destičky za použití platinové destičky jako protielektrody. Obě destičky jsou ponořeny v 0,5% roztoku HF. Nanotrubičky vykristalizují po 6hodinovém žhánání v peci při 500 °C. [7]

Lze využít i poměrně běžné metody PVD a CVD. Při CVD (Chemické depozici z plynné fáze) dochází k chemické reakci na rozhraní par a substrátu, při PVD (Fyzikální depozici z plynné fáze) nikoliv. K přípravě filmů TiO₂ lze použít metody PVD – tepelné nanášení, iontové pokovování, iontová implantace, napařování, laserové napařování a laserové legování povrchu. Tenké filmy z TiO₂ pro samočisticí účely jsou široce vyráběny pyrolýzou IPTi v atmosféře He a O₂. Nanodrátky z TiO₂ lze vypěstovat na Ti nebo Si substrátu tepelným odpařováním při 850 °C. [7]

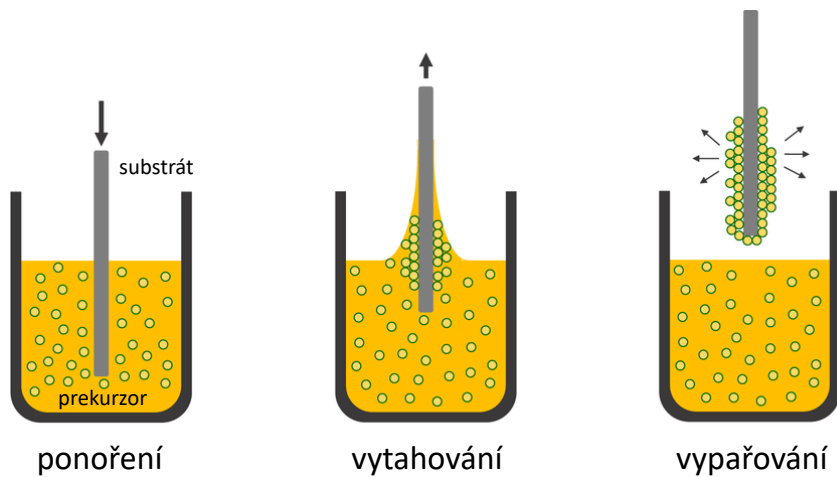
Další možnou metodou je elektrodepozice využívající nanášení kovového povlaku na substrát redukcí na katodě. Katodou je substrát ponořený v roztoku solí nanášeného kovu. Kovové ionty z roztoku se redukují na katodě, kde vytvářejí kovovou formu. Jako šablonu pro přípravu nanodrátků lze využít hliníkovou membránu, jako roztok lze využít 0,2molární roztok TiCl₃. Kvůli odstranění hliníkové šablony je nutná kalcinace v peci při 500 °C po dobu 4 hodin. [7]

2.5 Povlakování skleněných substrátů TiO₂ vrstvami

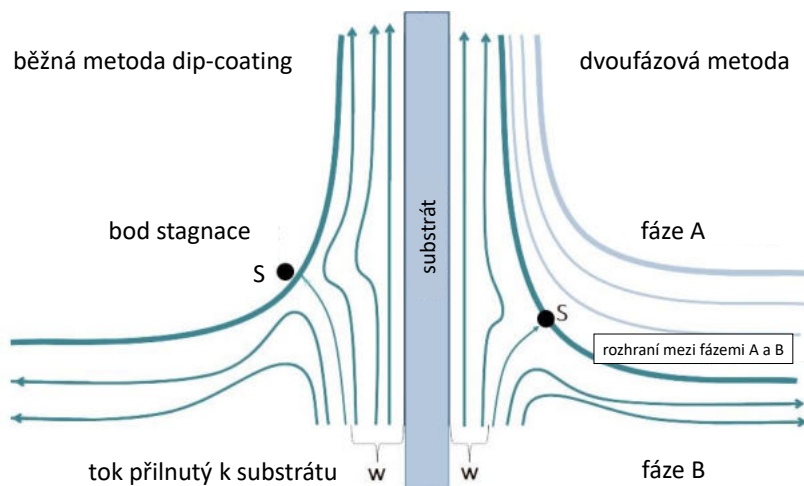
2.5.1 Dip-coating

Při této technice je substrát ponořen do roztoku prekurzoru fotokatalyzátoru a následně je vytažen konstantní rychlostí z roztoku směrem vzhůru. Důležitými parametry při tomto procesu je doba nehybného setrvání substrátu v roztoku, rychlost vytahování, vlhkost okolního vzduchu (ovlivňující schnutí nanesených vrstev), viskozita a koncentrace použitého roztoku a teplota schnutí vrstev. Při vyšší rych-

losti vytahování substrátu z roztoku je obvykle vrstva tlustší než při nižší rychlosti. Tloušťku vrstvy lze ovlivnit i vícenásobným ponořováním a vytahováním. Pro větší homogenitu vrstev se někdy používá i dvoufázového roztoku. Dolní fáze je roztok prekursoru z něhož chceme nanášet vrstvu na substrát, horní fáze je kapalina s žádným nebo nižším obsahem prekursoru (častou volbou je obyčejná deionizovaná voda). Výhodou je poměrná jednoduchost procesu, nevýhodou je vysoká spotřeba roztoku s prekuzorem. Pro některé aplikace může být nežádoucí fakt, že při této technice je vrstva nanášena na všechny ponořené strany substrátu. Povlakování velkých substrátů touto metodou může být dosti náročné až nepraktické. [49, 51, 50]



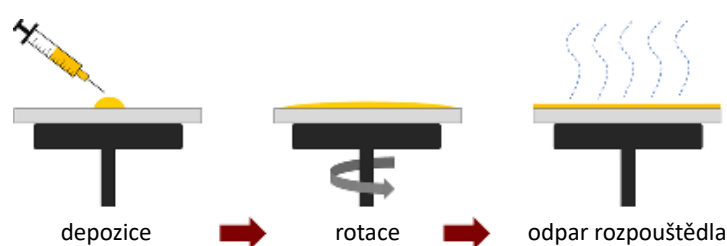
Obr. 2.14: Technika dip-coating [52]



Obr. 2.15: Srovnání tokových křivek solu během normálního a dvoufázového dip-coatingu [49]

2.5.2 Spin-coating

Při technice spin-coating, známé také jako technika rotačního lití, je roztok s prekurzorem fotokatalyzátoru nanesen na střed substrátu (zpravidla kruhového). Substrát je připojen k motoru, který uvede substrát do rotačního pohybu. Jedná se o levnou a snadno proveditelnou techniku nevyžadující žádné speciální vybavení. Tloušťku výsledných vrstev určují vlastnosti použitého roztoku – viskozita, povrchové napětí a množství pevných částic, a podmínky během rotace – rychlost otáčení, zrychlení a rychlost odpařování. Pro speciální účely lze využívat i konvexní a konkávní substráty, které se na rozdíl od rovných substrátů liší procesem schnutí naneseného filmu. [51, 50, 52]



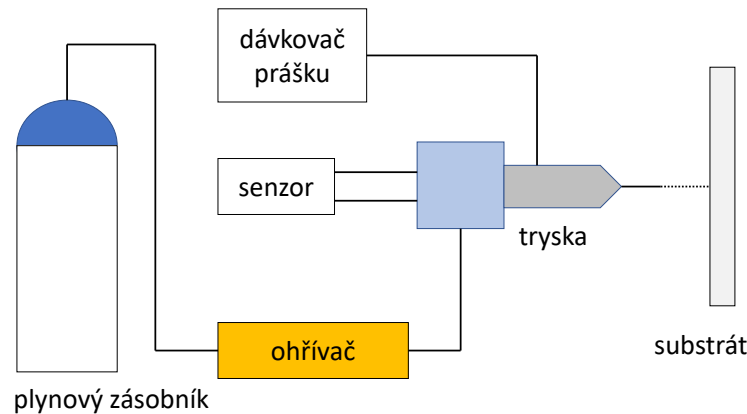
Obr. 2.16: Technika spin-coating [52]

2.5.3 Spray-coating

Při této technice jsou částice v pevném stavu nanášeny plastickým nárazem při vysoké rychlosti a teplotě na podklad. K urychlení částic se používá hnací plyn. Teplota je mnohem nižší než teplota tání použitého prášku. Při nanášení dochází k malým změnám mikrostruktury prášku a i k malé oxidaci nebo rozkladu. Touto technikou lze připravit vrstvy z velkého množství kovů – Cu, Al, Ni, Ti, slitiny Ni – a dokonce i z cermetu³ nebo keramiky. Přístroj pro provedení této techniky zahrnuje regulátory tlaku plynu, zařízení na ohřev plynu, podavač prášku a stříkácí pistoli. Stříkácí pistole se skládá z plynové předkomory a urychlující trysky. Jako hnací plyny lze využít dusík, hélium nebo jejich směs. Tlak kterým je prášek hnán se pohybuje od 1 do 2 MPa, teplota předehřívání může být od 100 do 300 °C. Nejdůležitějším parametrem je rychlost částice před dopadem na substrát, pokud je nižší než kritická rychlost pro daný materiál, částice místo nanesení se na substrát ho bude erodovat. Kritické rychlosti Cu, Fe, Ni a Al se pohybují mezi 560–700 m/s. Velikost kritické rychlosti může být ovlivněna velikostí částic, distribucí jejich veli-

³Cermet je žáruvzdorný kompozitní materiál vyrobený spékáním směsi kovových a keramických prášků.

kosti a substrátovým materiálem. Rychlost částic lze upravovat provozním tlakem a teplotou a konstrukcí trysky. Urychlování částic je ovlivněno i hustotou a morfologií částic. Techniku lze modifikovat plazmovou pistolí, která nahrazuje hnací plyny. Surový prášek je tak vstříkovan do oblaku plazmy (primárním plynem je Ar, sekundárním je H₂), ve které dochází k intenzivnímu přenosu tepla, hybnosti a hmoty mezi oblakem plazmy a částicemi prášku. [53, 54, 55, 56]



Obr. 2.17: Technika spray-coating [53]

2.5.4 Ink-jet-coating

Metoda ink-jet-coating nebo také metoda inkoustového tisku funguje na podobném principu jako klasické inkoustové tiskárny. Jedná se o bezkontaktní techniku nanášení, během které jsou kapičky nanášené látky nebo speciálního inkoustu obsahujícího tuto látku rozptýleny na substrát. Inkoustový tisk se vyznačuje nízkým plýtváním materiálem, protože jsou kapičky dávkovány dle potřeby a existují i přístrojové obměny umožňující zachytávání nežádoucích kapek. Tuto techniku lze realizovat širokým spektrem technologií, nejčastěji se jedná o kapání na vyžádání (DOD, drop on demand) a o kontinuální inkoustový tisk (CIJ, continuous ink-jet). [7]

Starší technika CIJ se hodí pro vysokorychlostní tisk s nízkým rozlišením. Při této metodě dochází k rozrušování sloupce kapaliny na nepřetržitý proud kapiček pomocí elektrického pole (je nutné, aby kapičky byly nabitě) nebo ultrazvuku. Při použití systému s recirkulací inkoustu se využívají speciální rozpouštědla k zabránění odpařování inkoustu během jeho recyklace. Ve většině oblastí souvisejícími s materiály je metoda CIJ nevhodná kvůli omezenému složení inkoustu a potřebě velkých objemů inkoustu. [7]

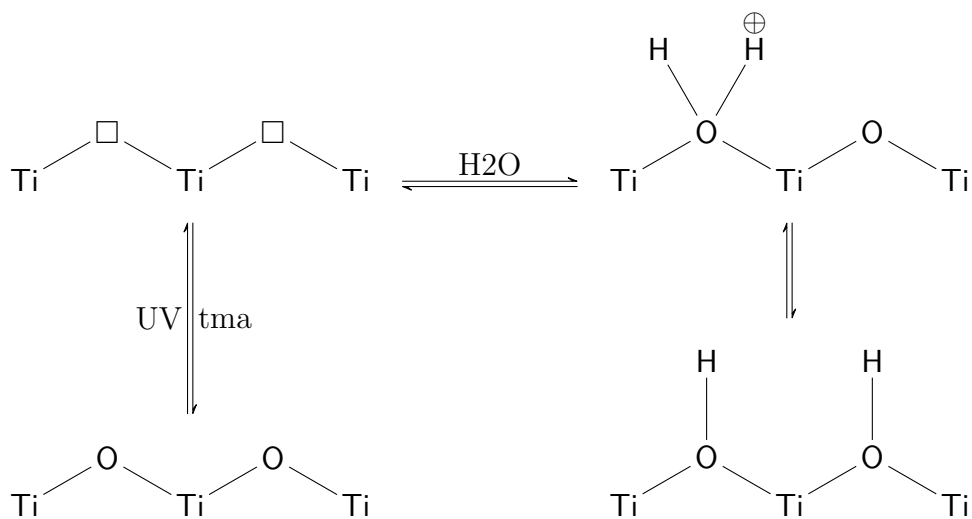
Technika DOD umožňuje větší flexibilitu při výběru inkoustu a ve výběru konstrukce tiskárny. Jedná se o techniku vhodnou pro tisk materiálů s vysokým rozlišením díky větší kontrole při rozmístování kapiček. Lze použít i nižší objemy inkoustu při stále zachování vysoké kvality tisku. Nevýhodou je nižší rychlost tisku oproti technice CIJ. Generace kapiček nejběžněji probíhá tepelně, piezoelektricky nebo elektromagneticky. Při tepelném tisku nelze použít roztoky podléhající koagulaci, tuhnutí nebo

změnám skupenství či viskozity při změně teploty, jelikož pokryjí trysku a znemožní další tisk. Je i nutné, aby bylo topné těleso odolné vůči elektrickému zkratu nebo chemickému působení tisknutého roztoku. Z těchto důvodů je před teplotní generací kapek upřednostňována piezoelektrická a elektromagnetická generace. [7]

2.6 Hydrofilita TiO_2 vrstev

Pod světelným zářením nevytváří voda na TiO_2 vrstvě téměř žádný kontaktní úhel, místo toho dochází k tvorbě vodního filmu nerozptylujícího světlo. Tento efekt, popsaný jako superhydrofilita, byl poprvé popsán v roce 1995 (Výzkumný Institut Toto Ltd.). Mechanismus tohoto procesu je popsán na základě přestavby povrchových hydroxylových skupin v důsledku dopadajícího UV záření. Jedná se o plně reversibilní reakci. [3, 4, 7]

Fotoexcitované elektrony jsou zachycovány molekulárním kyslíkem, zatímco kladné díry difundují na povrch TiO_2 a jsou zachyceny na mřížkových atomech kyslíku. Zachytávání děr oslabuje vazebnou energii mezi atomem Ti a mřížkovým kyslíkem a další adsorbovaná molekula vody tuto vazbu přeruší za vzniku nové hydroxylové skupiny, díky kterým se povrch stává hydrofilním. Ve tmě se hydroxylové skupiny postupně desorbují z povrchu ve formě H_2O_2 nebo H_2O a O_2 . [3, 4, 7]



Obr. 2.18: Hydrofilita TiO_2 (překresleno z [7])

2.7 Antibakteriální vlastnosti vrstev

Antibakteriálních vlastností u fotokatalytických vrstev lze dosáhnout samotným použitím fotokatalyzátoru. Zvýšení antibaktericidity se pak nejčastěji dosahuje dopováním ionty přechodného kovu (nejčastěji Cu a Ag). Při výběru dopovaného iontu

je třeba zvážit fakt, že některé přechodné prvky jsou toxické pro různé patogeny. Tyto ionty jsou schopny zapříčinit denaturaci proteinů v bakteriálních membránách a zpomalit tak růst bakterií. Denaturaci vyvolá oxidační stres způsobený kyslíkovými radikály, které mohou být vytvořeny Ag NPs, samotným fotokatalyzátorem či obojím. Dalším antibakteriálním projevem nadopovaných iontů může být podíl na oxidačních reakcích mezi atomy vodíku thiolových skupin v proteinech a molekulami kyslíku v buňce. Dojde tak ke spojování thiolových skupin disulfidickými můstky, to má za následek zablokování dýchání a buněčnou smrt. Stejně tak může díky kyslíkovým radikálům probíhat peroxidace vyšších nenasyčených mastných kyselin, které jsou součástí fosfolipidů a lipoproteinů. Je tu i možnost poškození DNA kyslíkovými radikály. [5, 6, 57]

3 Experimentální postupy

Úkolem praktické části bakalářské práce bylo připravit tenké vrstvy TiO_2 na skleněném substrátu na základě postupů zjištěných literární rešerší. Dále otestovat několik různých způsobů dopování vrstev stříbrem. A nakonec pomocí výsledků Ramanovy spektroskopie, testů fotokatalytické aktivity a testů antibakteriálních vlastností zhodnotit účinnost jednotlivých vrstev a vzájemně porovnat jednotlivé postupy přípravy vrstev.

Při práci v laboratoři byly používány následující přístroje: analytické váhy (HZ GH, Provinter, HZK-FA210S, DDM č. DM811303; Radwag, AS 220.R2, DDM č. DM810635), magnetické míchačky s ohřevem (VWR Hotplate/Stirrer, DDM č. DM605329; Heidolph, MR Hei-Standard, DDM č. DM809615; Phoenix Instrument, Unimed, RSM-04H, ser. č. MP18BAN0001994), injekční pumpy (New Era Pump Systems, Inc., DDM č. DM604698; New Era Pump Systems, Inc., DDM č. DM604727), dip-coatery (Solgelway, ACEdip 2.0, č. DIP20151510-1; amatérský laboratorní dip-coater – podomácku vyrobený), laboratorní elektronické muflové pece (Martínek, Kladno, MP05-1.1, DDM č. DM62200085; Jiří Rumler MP 4, Plzeň, DDM č. DM601541 s regulátorem teploty Ht Ceramic ZPA Nová Paka, DDM č. DM302467), UV lampy (Trix, Enii Nails, 35 W, 4-9 W, č. 01123845; Professional Products M. Naumann GmbH, č. 01118407, Professional Products M. Naumann GmbH, 4-9 W, č. 01118414), aparatura pro testování fotokatalytické aktivity (UFCH JH AVČR, 2-667, DDM č. DM00034542) používající UV Hg zářivky (PHILIPS LT 8W BLB).

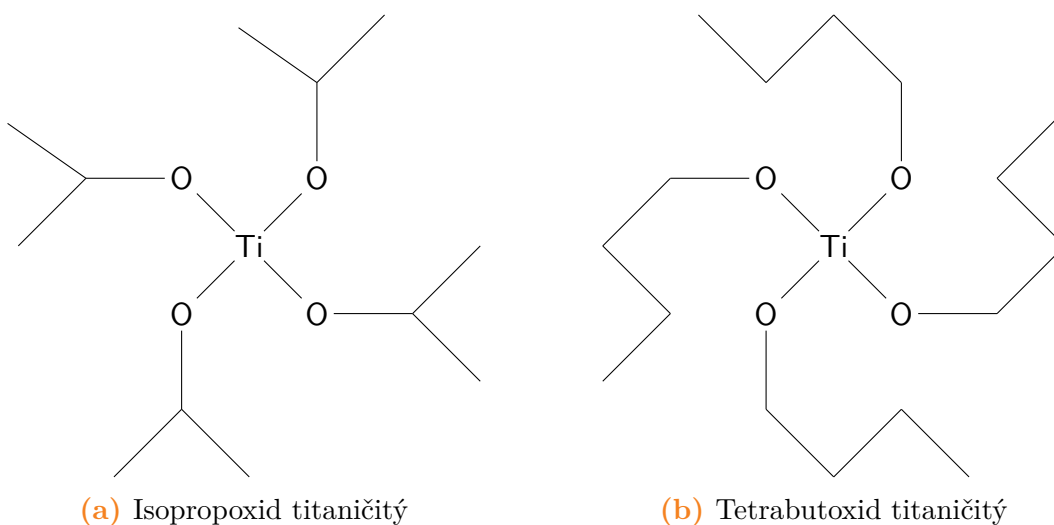
3.1 Příprava solí na bázi TiO_2

Při přípravách roztoků bylo vycházeno z těchto látek: Ethylalkohol (Lach:ner, 99,8 % G. R. ISO reagent, UN 1170; Lach:ner, 96 % G. R.; Penta chemicals, 96 % p. a.), isopropylalkohol (Lach:ner, G. R., ISO reagent, UN 1219), tetrabutoxid titaničitý (Sigma-Aldrich, čistota $\geq 97,0$ %, gravimetricky), tetraisopropoxid titaničitý (Sigma-Aldrich, čistota $\geq 97,0$ %), technická čpavková voda (Funchem, 25 %, UN 2672), kyselina dusičná (Funchem, 65 %, čistá, UN 2031), kyselina octová (Lach:ner, 99,8 % G. R., UN 2789), dusičnan stříbrný (G. R., UN 1493), citronan sodný (v lahvičce).

Postupy přípravy TiO_2 solů byly převzaty z osmi literárních zdrojů [1, 2, 35, 38, 57, 58]. Po zvážení, které postupy jsou pro naše laboratorní podmínky nejvhodnější, bylo nakonec použito pět postupů [2, 57, 38]. Ze snahy alespoň trochu zjednodušit a sjednotit jednotlivé realizované návody byly postupy modifikovány dle několika pravidel:

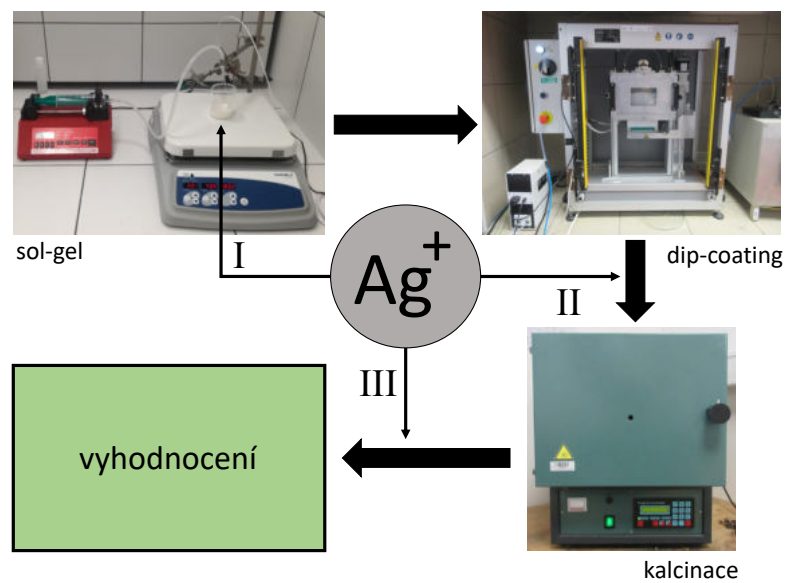
- 1) Jakékoli rozpouštění chemikálií při přípravě roztoků se dělo při míchání rozpouštědla rychlostí 300 ot/min na magnetické míchače.
- 2) Slívání konečných roztoků (dle níže zmíněných postupů: A + B) se dělo při rychlosti míchání 500 ot/min.
- 3) Pomalé přidávání jednoho roztoku do druhého bylo realizováno injekční pumpou nastavenou na rychlost 0,5 ml/min. Výjimkou byl postup 5, kdy rychlost přilívání byla 5,3 ml/min.

Ve všech využitých postupech bylo využito organokovových sloučenin obsahujících titan – butoxid titaničitý (BUTTi) nebo isopropoxid titaničitý (IPTi), viz obr. 3.1, alkoholu jako rozpouštědla – ethanol (EtOH) nebo isopropylalkohol (IPA), destilované vody a kyseliny – kyselina octová (AcOH), dusičná nebo chlorovodíková – jako stabilizátoru koloidních roztoků TiO_2 .



Obr. 3.1: Výchozí soli s Ti (překresleno dle [59] a [60])

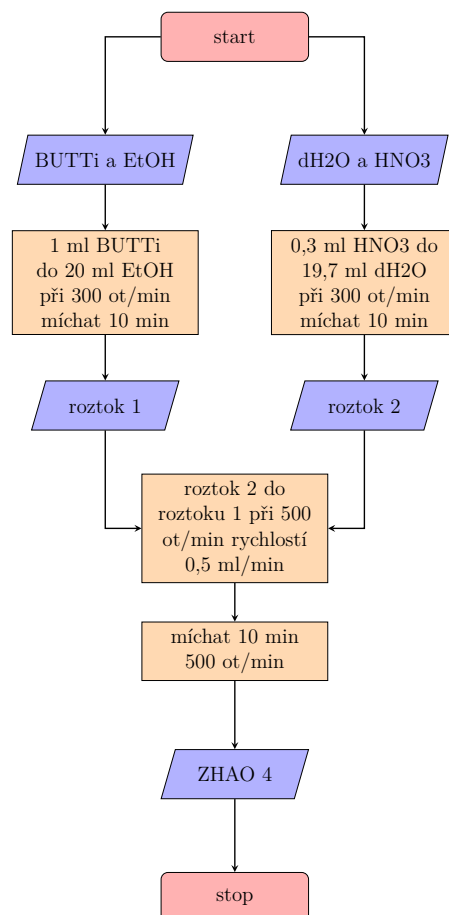
Na obr. 3.2 lze vidět zjednodušené schéma přípravy vrstev na bázi TiO_2 včetně variant dopování vrstev stříbrem.



Obr. 3.2: Proces přípravy nátěrů

Postup 4 BUTTi o objemu 1 ml byl při 300 ot/min rozpuštěn ve 20 ml ethanolu. Po 10minutovém míchání byl do vzniklého roztoku přidán rychlostí 0,5 ml/min 0,2M roztok HNO₃ (19,7 ml dH₂O + 0,3 ml 65% HNO₃) o objemu 20 ml. [2].

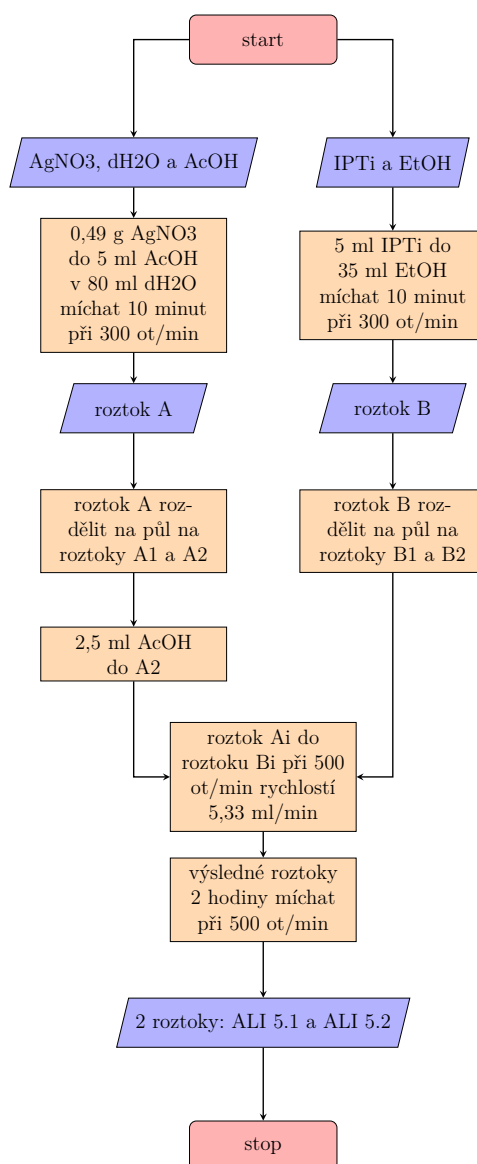
Pracovní název je Zhao 4.



Obr. 3.3: Schéma přípravy roztoku Zhao 4

Postup 5 Roztok A byl vytvořen z roztoku 2,5 ml AcOH a 30 ml dH₂O, který byl předtím 2 minuty míchán při 300 ot/min, a z 0,49 g AgNO₃. Dále byly připraveny dva roztoky B (B1 a B2), každý se skládal z 4,885 ml IPTi a 35 ml EtOH. Oba roztoky B byly při přípravě rovněž míchány rychlostí 300 ot/min. Roztok A byl rozdělen na dvě poloviny A1 a A2. Roztok A1 byl přidán do roztoku B1 rychlostí 5,3 ml/min při rychlosti míchání 500 ot/min. Do roztoku A2 bylo přidáno ještě 2,5 ml AcOH, a až pak byl roztok A2 přidán do roztoku B2, opět rychlostí 5,3 ml/min a při 500 ot/min. Před přidáním roztoku A1 do roztoku B1, resp. A2 do B2, byl každý z těchto roztoků 10 minut míchán rychlostí 300 ot/min. Po smíchání byl každý z roztoku A1+B1 a A2+B2 míchán 122 minut při 500 ot/min. [57]

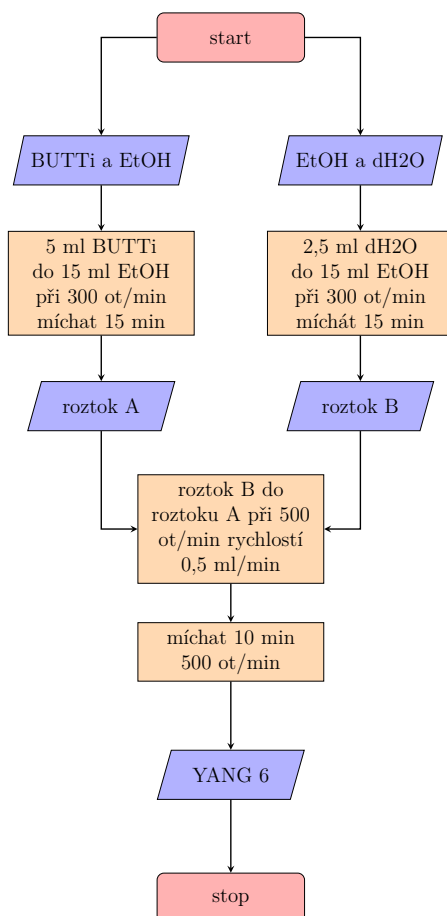
Pracovní název je Ali 5.



Obr. 3.4: Schéma přípravy roztoků Ali 5.1 a 5.2

Postup 6 Roztok A byl připraven přilitím 5 ml BUTTi do 15 ml EtOH při míchání rychlostí 300 ot/min. Roztok B byl připraven nalitím 2,5 ml dH₂O do 15 ml EtOH opět při rychlosti míchání 300 ot/min. Oba roztoky byly po vlastní přípravě ještě 15 minut míchány při stejné rychlosti. Poté byl roztok B nalit do roztoku A rychlostí 0,5 ml/min a při rychlosti míchání 500 ot/min. Vzniklý roztok byl při stejné rychlosti míchán ještě 10 minut. [38]

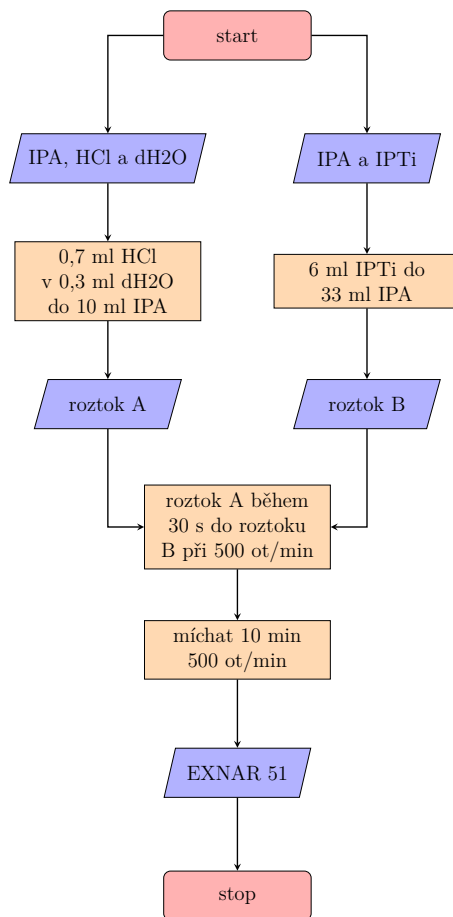
Pracovní název je Yang 6.



Obr. 3.5: Schéma přípravy roztoku Yang 6

Postup 51 Roztok A byl připraven smícháním 10 ml IPA, 0,7 ml 35% HCl a 0,3 ml dH₂O. Zmíněné chemikálie byly nejprve smíchány při 300 ot/min po dobu 1 minuty. Roztok B byl připraven z 33 ml IPA a 6 ml IPTi, který byl přidán při míchání rychlostí 300 ot/min pomocí injekční stříkačky. Potom byl roztok A během 20–30 s pomalu nalit do roztoku B při rychlosti míchání 500 ot/min. Míchání pokračovalo ještě 10 minut po smíchání obou roztoků. [61]

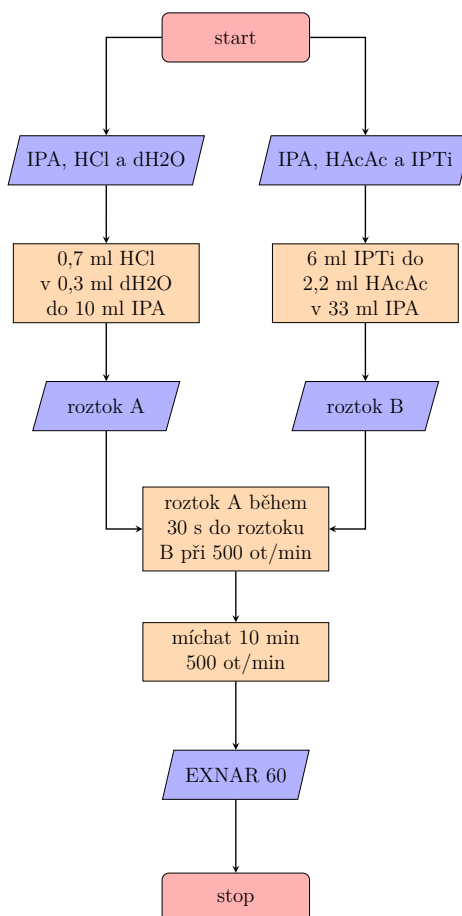
Pracovní název je Exnar 51.



Obr. 3.6: Schéma přípravy roztoku Exnar 51

Postup 60 Roztok A byl připraven smícháním 10 ml IPA, 0,4 ml 35% HCl a 0,3 ml dH₂O. Roztok byl po smíchání 1 minutu míchán rychlostí 300 ot/min (oprava: nejprve míchání, pak smíchání). Roztok B byl připraven slitím 31 ml IPA, 2,2 ml acetylacetonu a 6 ml IPTi, který byl do roztoku přidán pomocí injekční stříkačky. Roztok A byl pomalu nalit během 20–30 s do roztoku B při rychlosti míchání 500 ot/min. Výsledný roztok byl pak při stejné rychlosti míchán ještě 10 minut. [62]

Pracovní název je Exnar 60.



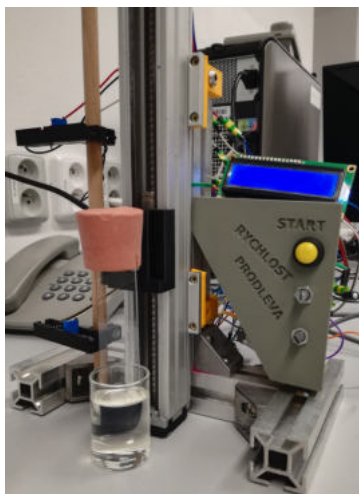
Obr. 3.7: Schéma přípravy roztoku Exnar 60

3.2 Příprava vrstev na bázi TiO₂

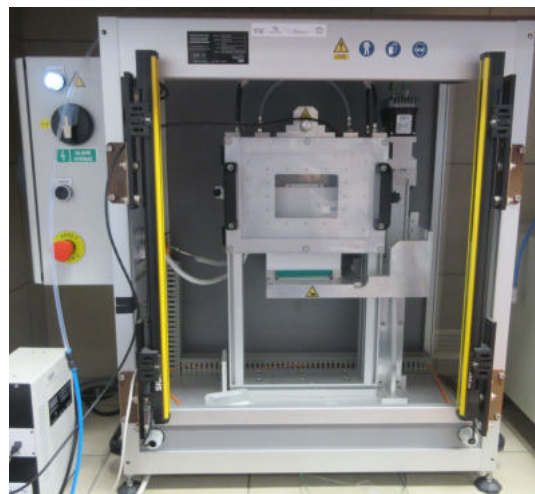
Tenké vrstvy z TiO₂ byly naneseny metodou dip-coating na sklíčka Marienfeld Microscope Slides Objektträger Superior od firmy Paul Marienfeld GmbH & Co KG nebo Objektträger knittel glass od firmy Waldemar Knittel Glasbearbeitungs GmbH, oba typy skel mají rozměry 76 mm × 26 mm × 1 mm. Ze začátku byl jednou vyzkoušen i spray-coating, ale od této metody bylo upuštěno, kvůli vzniku velmi nehomogenních vrstev – nehomogenita byla pozorována již v makroskopickém měřítku.

Sklíčka byla před použitím opláchnuta teplou vodou, pak omyta houbičkou a jarovou vodou, pak opláchnuta destilovanou vodou, dále acetonem a isopropylalkoholem.

Během experimentální části byly provedeny tři různé metody dip-coatingu. Nejprve byl vyzkoušen ruční dip-coating, při kterém se sklíčka do solu ponořovala a následně vytahovala pomocí pinzety. Následně byl několikrát použit amatérský laboratorní dip-coater (obr. 3.8a). Na druhou polovinu experimentů pak byl použit dip-coater Solgelway, ACEdip 2.0 (obr. 3.8b).



(a) Amatérský laboratorní dip-coater



(b) Solgelway, ACEdip 2.0

Obr. 3.8: Použité dip-coatery

Přehled provedených dip-coatingů je v tab. 3.1, kde v značí rychlost vytahování sklíčka z nádoby se solem, t_p je čas, po který sklíčko zůstalo bez hnutí v solu (tedy doba mezi koncem ponořování a začátkem vytahování sklíčka), H je relativní vlhkost okolního vzduchu a Q_V je objemový průtok suchého vzduchu, kterým byla vlhkost vzduchu korigována. Vlhkost vzduchu bylo možno korigovat pouze u přístroje Solgelway, u ostatních metod dip-coatingu proto není vlhkost vzduchu uvedena. Hermetická komora, která je součástí dip-coateru Solgelway, není dokonale utěsněná, pokud do ní během vytahování sklíčka neproudil suchý vzduch, postupně v ní rostla vlhkost vzduchu. Rozsahy hodnot H v tab. 3.1 a 4.2 tedy značí růst vlhkosti od

hodnoty, na kterou byla komora před vytahováním sklíčka vyčerpána, k hodnotě, při které bylo sklíčko již vytaženo ze solu.

Tab. 3.1: Provedené dip-coatingy

dip	přístroj	v [mm/s]	t_p [s]	H [%]	Q_V [l/min]
0	ruční dip-coating	3	2		
α	lab. dc	0,8	5		
β		0,8			
γ		0,7			
δ		0,7			
ε		1,2	3		
ζ^a	Solgelway	0,5	5	43 a 14	0 a 5
η^b		0,5 a 0,25		10–50	0 a 5
θ		0,25		11–27	0
ι		2,5		10–16	0
κ		0,25		11–26	0
λ		0,25		11–26	0

^a viz tab. 4.3

^b viz tab. 4.2

Kalcinace vrstev proběhla výpalem v laboratorní peci. Teplota v peci byla vždy zvyšována rychlostí 5 °C/min a na maximální dosažené teplotě pec vždy zůstala po dobu 1 hodiny. Použité pece jsou na obr. 3.9. Dipy 0– ε byly kalcinovány v peci Jiří Rumler MP 4 s regulátorem teploty Ht Ceramic ZPA Nová Paka, dipy ζ – λ byly kalcinovány v peci Martínek, Kladno, MP05-1.1.



(a) Jiří Rumler MP 4, Plzeň



(b) Martínek, Kladno, MP05-1.1

Obr. 3.9: Použité laboratorní pece

3.3 Dopování Ag

Při dopování vrstev stříbrem byly odzkoušeny tři různé postupy – přimíchání roztoku obsahujícího Ag do připravovaného roztoku s alkoksidem Ti, dip-coating roztoku obsahujícího Ag na sklíčka s nekalcinovanou TiO_2 vrstvou a fotoredukce Ag iontů na kalcinovaných vrstvách ponořených v roztoku obsahující Ag.

Na dopování Ag byly použity dva různé roztoky s Ag ionty. První z roztoků (Ag0) byl 0,001M roztok AgNO_3 . Druhý roztok (AgR) byl připraven dle Rashida a kol. [63] – 50 ml 0,001M roztoku AgNO_3 bylo přivedeno k varu, při probíhajícímu varu k němu bylo přikapáno 5 ml 1% citronanu sodného, poté byl roztok cca 20 minut ohříván na teplotu těsně pod bodem varu a míchán rychlostí 500 ot/min až do změny barvy na světle žlutou. Poté byl roztok ponechán, aby se ochladil na pokojovou teplotu, přičemž byl ale stále míchán rychlostí 500 ot/min.

Při prvním postupu (I na obr. 3.2) byl roztok obsahující Ag přimíchán přímo do roztoku s alkoksidem titanu hned na začátku přípravy (obdobně, jak je tomu v postupu Ali 5. Roztok Ag0 či AgR byl do příslušného roztoku přidán místo dH_2O). Tato modifikace byla vyzkoušena na roztocích Zhao 4 a Yang 6.

Při druhém postupu (II na obr. 3.2) byly Ag ionty nanесeny ponořením sklíčka s nanесenou, ale ještě nekalcinovanou vrstvou TiO_2 , do připraveného roztoku AgR nebo Ag0. Po uschnutí sklíček na vzduchu byly vrstvy kalcinovány v peci.

Třetím odzkoušeným postupem (III na obr. 3.2) byla fotoredukce Ag na již kalcinovaných vrstvách TiO_2 . Při fotoredukci byla sklíčka s vrstvami TiO_2 ponořena v roztoku Ag0 a na 30 minut byla umístěna pod UV Hg zářivky PHILIPS LT 8W BLB.

3.4 Charakterizace vrstev

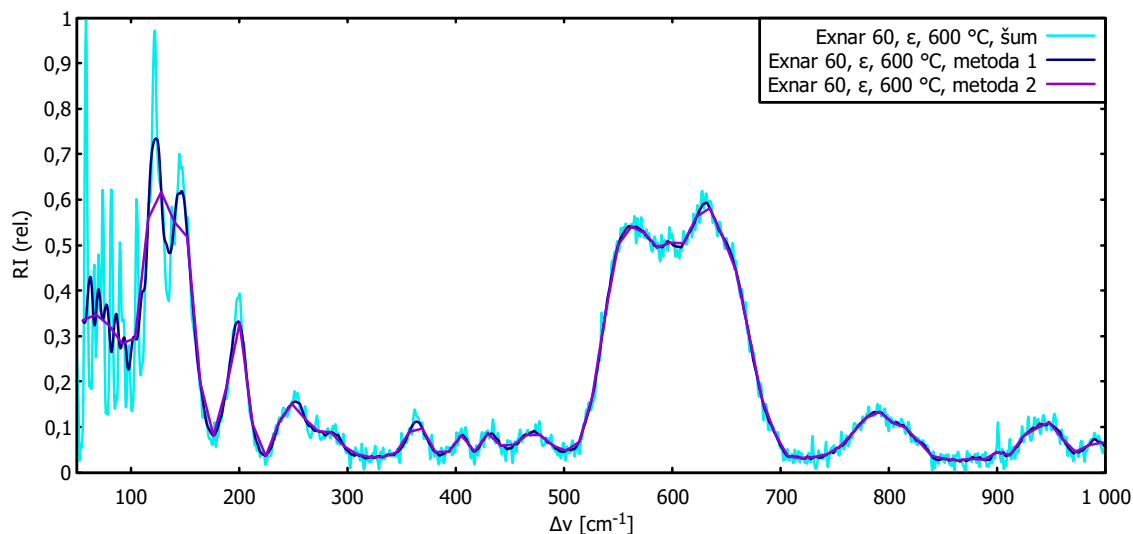
Vrstvy byly charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie, ke které byl využit Ramanův spektrometr DXR Raman microscope od firmy Thermo Fisher Scientific používající laserový paprsek o vlnové délce 532 nm.

Ze začátku byly vzorky pro Ramanovu spektroskopii vytvořeny kalcinací malé kapky daného solu TiO_2 v peci na části sklíčka bez vrstvy TiO_2 . Vrstva a vzorek pro Ramanovu spektroskopii tedy byly kalcinovány společně na jednom sklíčku. Po kalcinaci byla kapička TiO_2 seškrábnuta skalpelem, zabalena do alobalu a uzavřena v Petriho misce. Pro Ramanovu spektroskopii pak byla předána celá Petriho miska. Později po konzultaci s panem ing. Stuchlíkem byly na Ramanovu spektroskopii dávány přímo kalcinované vrstvy. Výhodou bylo výrazné ulehčení práce s přípravou vzorku, nevýhodou je výskyt substrátu v Ramanově spektru.

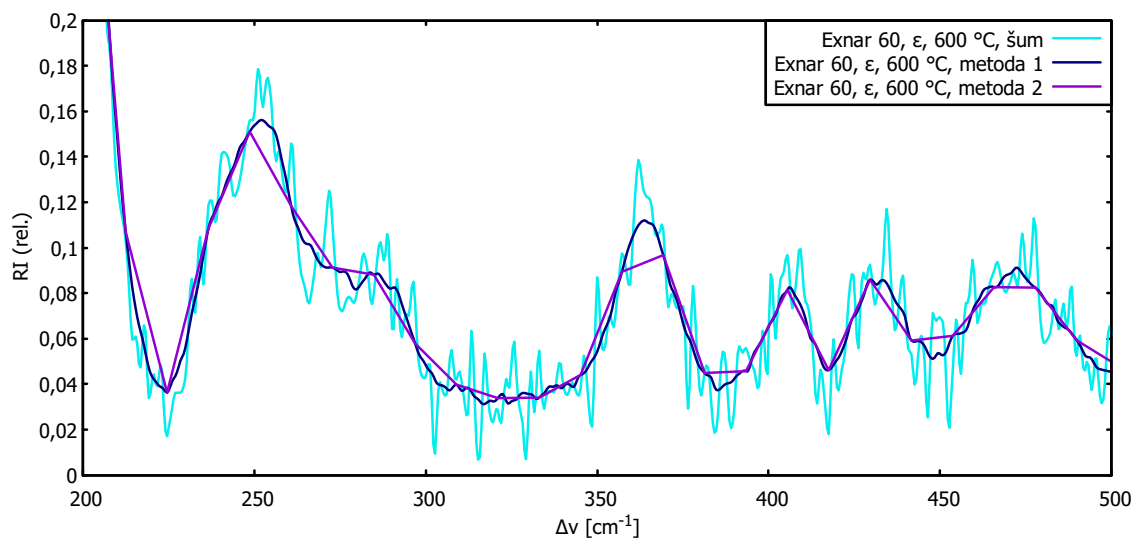
Vliv skleněného substrátu na celkové Ramanovo spektrum měl za následek výskyt nemalého šumu v datech. Aby byly grafy Ramanova spektra přehlednější, byl šum minimalizován pomocí jednoduché průměrovací metody – z každých 25 hodnot vlnové délky byl proveden medián a z každých 25 hodnot Ramanovy intenzity byl proveden aritmetický průměr, m -tá hodnota byla tedy získána průměrem z hodnot od n do $n + 24$, přičemž n jde od 1 do N , kde N je počet naměřených hodnot $RI(\lambda)$ (označeno jako metoda 1). Počet nových hodnot M se tedy rovná počtu původních hodnot N .

Tento přístup není úplně košer, proto byla projevena snaha o elegantnější vyřešení problému se šumem. m -tá hodnota byla získána průměrem z hodnot od n do $n + 24$, kde n je 1, 26, 51, 76, 101, atd. – tedy zapsáno vzorcem: $n = 25m - 24$. Z 25 po sobě jdoucích původních hodnot n tak vznikla 1 nová hodnota m (označeno jako metoda 2). Druhý způsob řešení nakonec nebyl použit, protože více zkracoval výsledná spektra – píky byly nižší než u prvního způsobu řešení.

Srovnání původních hodnot se šumem a obou metod korekce šumu je na obr. 3.10 a 3.11.



Obr. 3.10: Ramanovo spektrum vrstvy Exnar 60 – srovnání šumu a obou metod korekce šumu



Obr. 3.11: Detail Ramanova spektra vrstvy Exnar 60 – srovnání šumu a obou metod korekce šumu

Vrstvy Yang 6 nejsou šumem poznamenány, na Ramanových spektrech těchto vrstev není ani přítomen skleněný substrát. Nejspíše je to způsobené špatnou propustností světla vrstvou.

3.5 Hodnocení aktivity vrstev

U vrstev byla hodnocena jejich fotokatalytická aktivita, hydrofobita/hydrofilita a antibakteriální aktivita.

3.5.1 Fotokatalytická aktivita

Fotokatalytická aktivita se testovala rozkladem resazurinu (viz obr. 2.4). Malý objem resazurinu byl pomocí dřevěné špejle nanesen na kalcinovanou vrstvu. Sklíčko s vrstvou a s resazurinem pak bylo na 20–30 min umístěno pod UV lampu.

3.5.2 Hydrofilita

Hydrofilní vlastnosti vrstev byly testovány měřením kontaktního úhlu mezi vrstvou a kapkou dH_2O . První test byl proveden pomocí přístroje Surface Energy Evaluation System (See System) a programu Viz System E (obr. 3.12a), naměřené hodnoty ale nejsou kvůli vysokým statistickým chybám (plynoucím z nedostatečného počtu naměřených hodnot) příliš směrodatné. Proto bylo provedeno ještě druhé měření (ale jen u vrstev Zhao 4 θ , $\theta + \iota$ a κ) pomocí fotoaparátu (Canon IXUS 285 HS na obr. 3.12b) a programu ImageJ. Výhodou zpracování dat v ImageJ byla 10krát vyšší citlivost než u programu Viz System E.

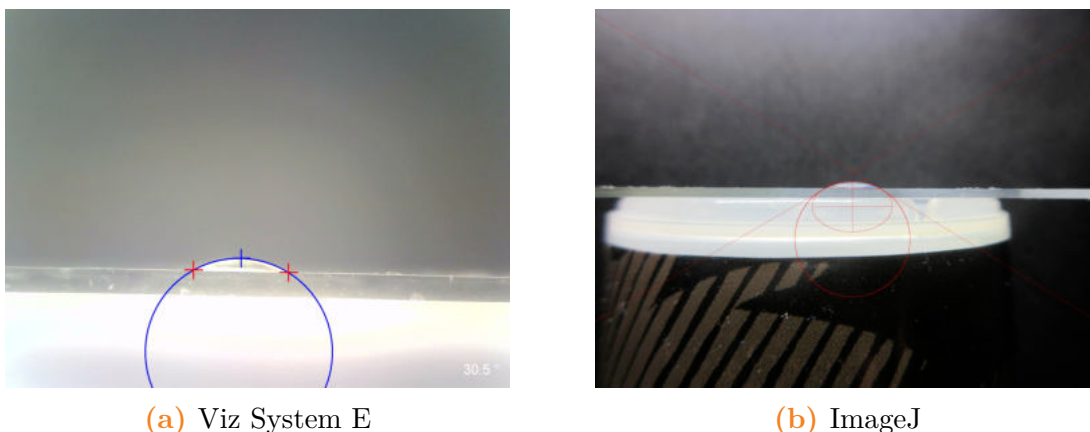


(a) See System [64]



(b) Aparatura s fotoaparátem Canon

Obr. 3.12: Přístroje použité při měření kontaktního úhlu



Obr. 3.13: Porovnání výsledků z programů Viz System E a ImageJ

Vzorky měřené pomocí přístroje See System byly při kalcinaci položeny na sleštěné straně sklíček na keramické podložce v peci. To může mít vliv na vzájemnou nehomogenitu mezi oběma stranami sklíček vzhledem k velikosti kontaktního úhlu. Vzorky zpracovávány přes ImageJ již byly při kalcinaci položeny na nesleštěné straně sklíček (díky stojánku z měděného plíšku), tyto vrstvy by tedy měly být, alespoň co se týče velikosti úhlu smáčení, vzájemně homogenní.

3.5.3 Použití programu ImageJ

Při použití programu ImageJ bylo postupováno dle návodu v [65]. Vliv lidského faktoru při vyhodnocování dat v ImageJ byl statisticky určen na $\sigma_l = 3^\circ$. Velikost této chyby je o jeden až dva řády vyšší než většina statistických chyb měření.

ImageJ měří úhel smáčení dle dvou metod. V první využívá k fitování kapky kružnici (θ_C), v druhé elipsu (θ_E). K fitu kružnic ImageJ spočítá i chybu měřeného úhlu ζ_C . Naměřený úhel není kontaktním úhlem, ten se získá z rovnice: $\Phi = 180^\circ - \theta$. Naměřený úhel θ je tedy doplňkovým úhlem ke kontaktnímu úhlu Φ . Ze statistického zpracování byly vyloučeny hodnoty θ nesplňující 3-s kritérium. Byly vyloučeny i nesmyslné hodnoty a hodnoty s příliš velkou chybou ζ_C . Několikrát se bohužel stalo, že byly vyloučeny všechny hodnoty θ_C . Hodnoty θ_C byly zpracovány pomocí váženého průměru (vz. 3.2). Hodnoty θ_E byly zpracovány aritmetickým průměrem (vz. 3.1). Jako chyba hodnot θ_E byla vzata střední kvadratická chyba aritmetického průměru vynásobená příslušným studentovým koeficientem $t_{P, n}$ ($P = 95\%$).

$$\overline{\Phi_E} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Phi_{E_i}, \quad \sigma_{\Phi_E} = t_{P, n} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Phi_{E_i} - \overline{\Phi_E})^2}{n(n-1)}} \quad (3.1)$$

$$w_i = \left(\frac{1}{\sigma_{\Phi_{C_i}}} \right), \quad \Phi_C = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \Phi_{C_i}}{\sum_{i=1}^n w_i}, \quad \sigma_{\Phi_C} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i}} \quad (3.2)$$

Úhel smáčení byl měřen na vrstvách vytvořených podle postupu 4 a kalcinovaných při 400–600 °C (se skoky po 50 °C). Úhel smáčení byl měřen na obou stranách každého sklíčka. Jako reference byla brána měření kontaktního úhlu na části sklíčka bez vrstvy. Ke každému sklíčku tak náleží maximálně 8 hodnot kontaktního úhlu, příp. 4 pro každou stranu sklíčka. V grafech označení „C“ odpovídá fitování pomocí kružnice, „E“ fitování pomocí elipsy, „A“ jedné straně sklíčka a „B“ druhé straně sklíčka.

Jako další reference posloužilo měření kontaktního úhlu na čistém sklíčku, které neprošlo pecí: $\Phi_{ref} = (30 \pm 3)^\circ$.

Z důvodu vysokého počtu dat byla zavedena bezrozměrná veličina k (na způsob relativního rozdílu):

$$k = \frac{\Phi_v}{\Phi_s}, \quad \sigma_k = k \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Phi_v}}{\Phi_v}\right)^2 + \left(-\frac{\sigma_{\Phi_s}}{\Phi_s}\right)^2} \quad (3.3)$$

Výstupem programu ImageJ je 200 hodnot kontaktního úhlu, zavedením k byl počet hodnot snížen na 100, všechna k z jedné vrstvy byla zprůměrována váženým průměrem, tím bylo dosaženo 25 hodnot k .

Vedle k byla zavedena i bezrozměrná veličina T , pomocí které byly testovány průniky intervalů spolehlivosti $I_s = \langle \Phi_s - \sigma_{\Phi_s}; \Phi_s + \sigma_{\Phi_s} \rangle$ a $I_v = \langle \Phi_v - \sigma_{\Phi_v}; \Phi_v + \sigma_{\Phi_v} \rangle$:

$$T = \left| \frac{\Delta\Phi}{\sum \sigma} \right| = \left| \frac{\Phi_v - \Phi_s}{\sigma_{\Phi_v} + \sigma_{\Phi_s}} \right| \begin{cases} T > 1 \Rightarrow I_s \cap I_v = 0 \\ T = 1 \Rightarrow \Delta\Phi = \sum \sigma \\ T < 1 \Rightarrow I_s \cap I_v \neq 0 \\ T = 0 \Rightarrow \Phi_v = \Phi_s \end{cases} \quad (3.4)$$

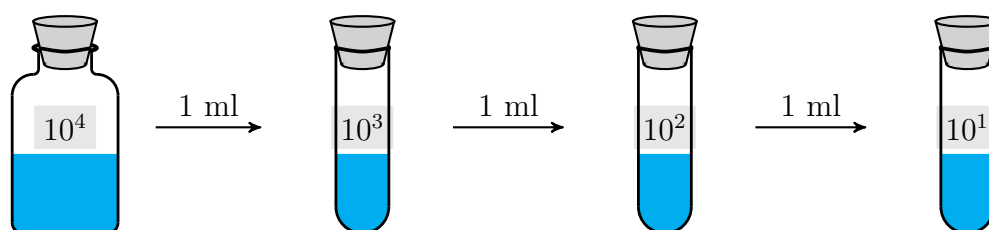
3.5.4 Antibakteriální aktivita

Pro testy antibakteriální aktivity byly použity gramnegativní bakterie *Esterichia coli* (*E. coli*). Testy byly prováděny na tří typech vrstev:

- 1) Vrstva připravená dle postupu 4
- 2) Vrstva připravená dle postupu 4 s dopováním Ag0 dle I
- 3) Vrstva připravená dle postupu 4 s dopováním AgR dle I

Všechny tyto vrstvy byly kalcinovány při 400 °C. Před samotnými testy byla všechna sklíčka s kalcinovanými vrstvami sterilizována parní sterilizací v autoklávu při 121 °C po dobu 15 minut. Během dvou uskutečněných testů bylo použito 20 sklíček – 4 sklíčka od každého typu vrstvy a 8 čistých sklíček pro kontrolu.

Pro realizaci antibakteriálních testů byla použita norma ISO 27447:2009. Při antibakteriálních testech bylo vycházeno z inokula obsahujícího $3 \cdot 10^8$ KTJ/ml. Na vrstvy na sklíčkách bylo mikropipetou naneseno $150 \mu\text{l}$ 100krát zředěného inokula. Poté byla první polovina sklíček umístěna na 4 hodiny pod UV lampu o výkonu $0,25 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (vždy dvě sklíčka od jednoho typu vrstvy a 4 kontrolní sklíčka) a druhá polovina sklíček byla umístěna do tmy (vždy dvě sklíčka od jednoho typu vrstvy a 4 kontrolní sklíčka). Po 4 hodinách bylo každé sklíčko přemístěno do širokohrdlé DURAN lahve s 10 ml fyziologického roztoku, v lahvách tak bylo inokulum řádově obsahující 10^4 KTJ/ml. Z každé lahve byl 1 ml inokula sériově zředěn na roztoky řádově obsahující 10^3 , 10^2 a 10^1 KTJ/ml. Do Petriho misek byl nanesen 1 ml z každého konečného roztoku (10^4 – 10^2 KTJ/ml při prvním experimentu a 10^3 – 10^1 KTJ/ml při druhém experimentu), který byl následně zalit nutrient agarem. Po 48hodinové kultivaci následovalo vyhodnocení antibakteriálních testů pomocí počítačky kolonií.



Obr. 3.14: Sériové ředění

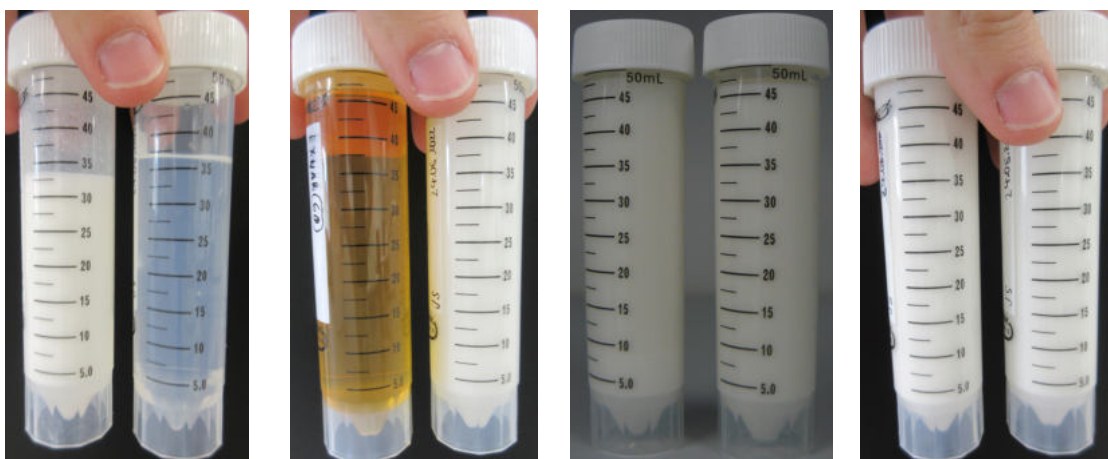
3.6 Fotografická dokumentace

Připravené sol-gel roztoky jsou na fotkách identifikovány datem a postupem přípravy (Zhao 4, Ali 5, Yang 6, Exnar 51, Exnar 60). Sklíčka s nanesenými vrstvami jsou opět identifikována dle postupu přípravy a řeckým písmenem určujícím datum dip-coatingu. Vypálená sklíčka jsou pak navíc identifikována datem nebo teplotou kalcinace v peci. Případný doping Ag je vyjádřen přidáním „AgR“ nebo „Ag0“ (dle použitého roztoku s Ag) za označení postupu přípravy, kdy „AgR“ a „Ag0“ značí dopování dle I a „+AgR“ nebo „+Ag0“ značí dopování dle II.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Příprava solů

Na obr. 4.1 jsou připravené soly. Soly připravené dle postupu 5 na obr. 4.1c a 4.1d se liší použitým alkoxidem. Ali 5.1 a 5.2 na obr. 4.1c byl připraven z BUTi¹, Ali 5.1 a 5.2 na obr. 4.1d byl připraven z IPTi (stejně byl sol vyroben i v [57]).



(a) Yang 6 a Zhao 4 (b) Exnar 60 a 51 (c) Ali 5.1 a 5.2 (d) Ali 5.1 a 5.2

Obr. 4.1: Připravené soly

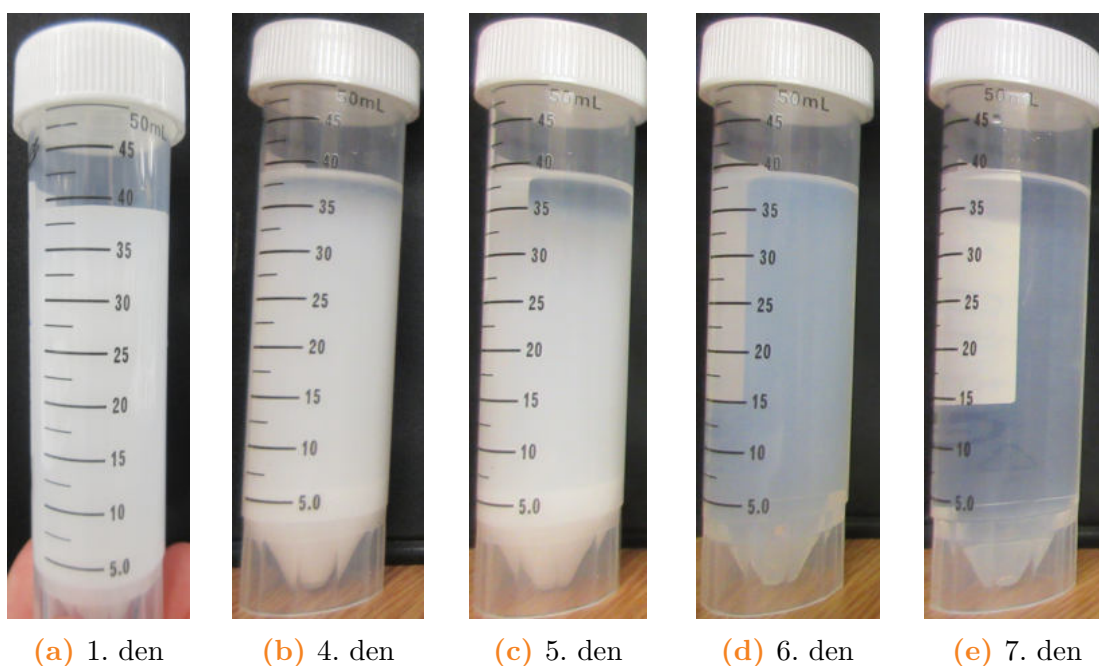
Nejvíce stabilními soly jsou Zhao 4 a Exnar 60, které ani po roce stárnutí nezge-
lovatěly. Nejméně stabilní jsou soly Exnar 51 a Yang 6. Sol Exnar 51 zkoaguloval
cca do týdne a to většinou nevratně (i přes intenzivní třepání gelem se peptizací
nepřeměnil zpět v sol). V solu Yang 6 docházelo už během první hodiny po výrobě
k výrazné agregaci částic, jejímž výsledkem byl vznik viskózní usazeniny. U rozto-
ků Ali 5 docházelo k vratné koagulaci do měsíce od přípravy solu, koagulace však
nebyla zdaleka tak výrazná jako u solu Exnar 51. U solů Ali 5 docházelo v průběhu
1. měsíce od přípravy k pozoruhodné změně barvy z bílé na světle a tmavě hně-
dou (viz obr. 4.2), pravděpodobnou příčinou je agregace Ag. Na odstín barvy má
očividně vliv i použitý prekurzor Ti.

¹Důvodem byla absence IPTi v laboratoři



Obr. 4.2: Roztoky Ali 5.1 a 5.2 po cca měsíčním stárnutí (sol z BUTTi vlevo, sol z IPTi vpravo)

Použití 96% EtOH, na rozdíl od 99,8%, způsobuje bílé zakalení připravovaného solu. Nejlépe je to vidět u solu Zhao 4. Po cca týdnu stárnutí solu toto zakalení obvykle zmizí. Odkalení lze pozorovat na obr. 4.3, kde 1. den značí den přípravy solu.



(a) 1. den

(b) 4. den

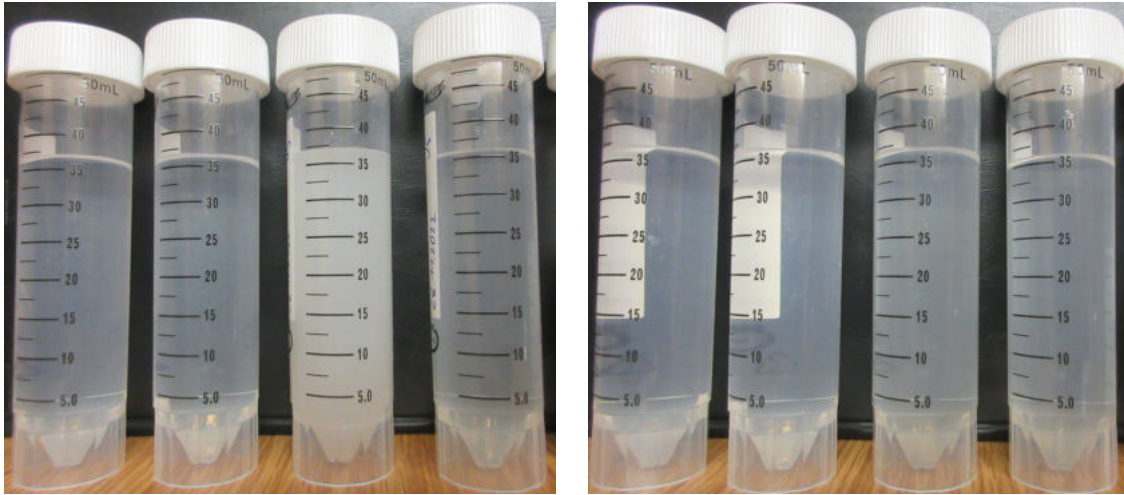
(c) 5. den

(d) 6. den

(e) 7. den

Obr. 4.3: Roztok Zhao 4

Bílé zakalení solu během přípravy je ovlivněno také rychlostí přilévání alkoxydu titanu do alkoholu. Při přípravě solu Zhao 4 AgRa (3. zleva na obr. 4.4) byl BUTTi nalit do EtOH vyšší rychlostí než u ostatních solů. Kvůli lití BUTTi plastovou injekční stříkačkou se totiž rychlost špatně koriguje.



(a) V den přípravy

(b) Po 7 dnech stárnutí

Obr. 4.4: Roztoky Zhao 4 (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 Ag0, Zhao 4 AgRa, Zhao 4 AgRb)

U připravených solí bylo změřeno jejich pH. Měření proběhlo na solech, ze kterých byly připraveny vrstvy ε .

Tab. 4.1: pH solí

sol	pH, část fleku	
	vnitřek	okruží
Ali 5.1	5	1
Ali 5.2		
Exnar 51	1	
Exnar 60	1–2	
Zhao 4	1	
Yang 6	6–7	1

4.2 Příprava vrstev

Z důvodu zamýšlené aplikace připravených vrstev jako samočisticí povrchy skleněných oken na budovách, se většina praktické části věnuje vrstvám Zhao 4, jelikož jsou nejvíce transparentní a nejméně mění původní barvu skla.

Vzhled vrstev nejvíce ovlivňují parametry při dip-coatingu – rychlost vytahování

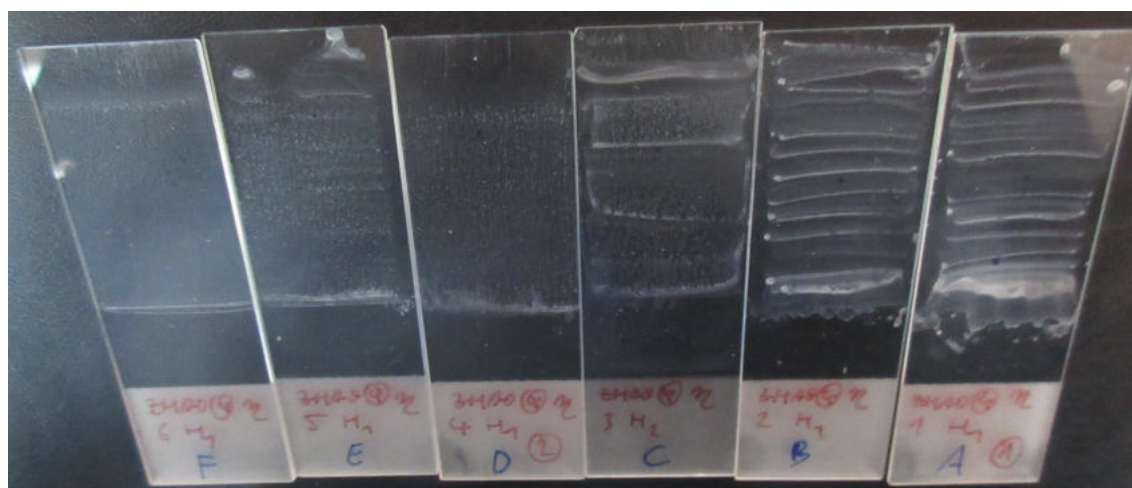
sklíčka v , relativní vlhkost okolního vzduchu H a průtok suchého vzduchu Q_V . Nejvíce homogenní vrstvy vznikaly při nízkých hodnotách v a H a při nulovém průtoku Q_V . Pro vytvoření homogenní vrstvy je tedy nejlepší nejprve vysušit hermetickou komoru, ve které dip-coating probíhá, suchým vzduchem, a při samotném dip-coatingu suchý vzduch už do komory nepouštět.

Vliv parametrů při dip-coatingu byl zkoumán u vrstev Zhao 4 η – parametry a výsledky Ramanovy spektroskopie a testu rozkladu resazurinu jsou v tab. 4.2 (index s upozorňuje na reakci resazurinu i na čistém skle). Vzhled vrstev η je na obr. 4.5. Byl vyzkoušen i dip-coatingu solů Zhao 4 na pozinkovaný plech (SPECIFIKACE).

Tab. 4.2: Vrstvy Zhao 4 η kalcinované při 450 °C

η_i	v [mm/s]	H [%]	Q_V [l/min]	vzhled vrstvy	A	R	resazurin
A	0,5	15	5	pruhy	η	η	η
B					η	η	η
C	0,25	45–50	0	pruhy a tečky	η	η	η_s
D					tečky	η^a	η
E		η^a		η		η	
F		13–32		η^a	η	η	
plech		10–36			η	η	η

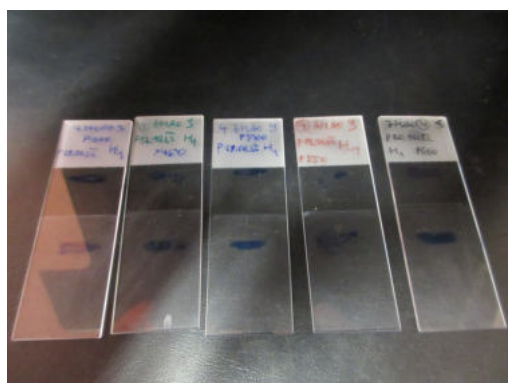
^a Hodnocen je obsah anatasu v agregátech přítomných ve vrstvách



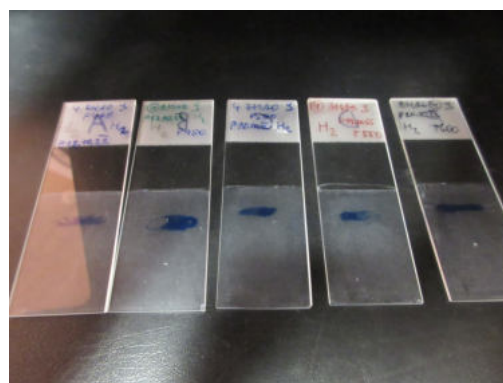
Obr. 4.5: Vrstvy Zhao 4 η kalcinované při 450 °C

Tab. 4.3: Vrstvy Zhao 4 ζ

t [°C]	v [mm/s]	H [%]	Q_V [l/min]	vzhled vrstvy	A	R	resazurin	
400	0,5	43	0				ζ_{H_1}	
450								
500								
550								
600								
400		14	5	5		ζ_{H_2}	ζ_{H_2}	ζ_{H_2}
450								
500								
550								
600								



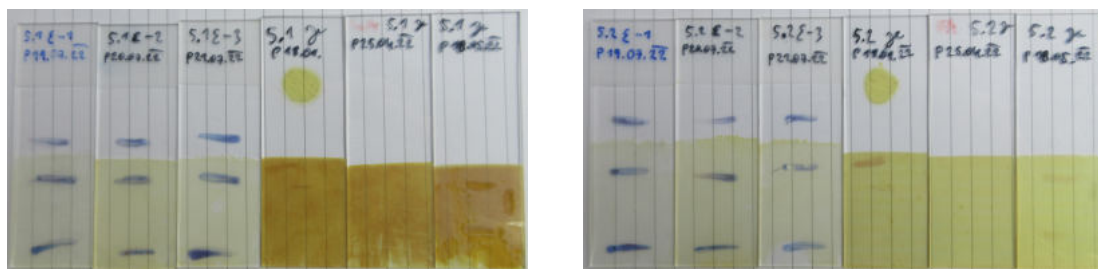
(a) Vrstvy Zhao 4 ζ , $H = 43$ % (teplota kalcinace zleva doprava: 400, 450, 500, 550 a 600 °C)



(b) Vrstvy Zhao 4 ζ , $H = 14$ % (teplota kalcinace zleva doprava: 400, 450, 500, 550 a 600 °C)

Obr. 4.6: Vrstvy

U vrstev Ali 5 ovlivňuje výslednou barvu kalcinované vrstvy použitý alkoxyd titanu. Vrstvy ϵ jsou připraveny z IPTi, ostatní vrstvy jsou připraveny z BUTTi. Vrstvy vycházející z BUTTi jsou výrazně tmavší a méně transparentní než vrstvy vycházející z IPTi. U vrstev BUTTi je i rozdíl barvy v závislosti na použitém objemu AcOH – Ali 5.1 obsahuje 2,5 ml AcOH (0,7 mol/l), Ali 5.2 obsahuje 5 ml AcOH (1,3 mol/l).



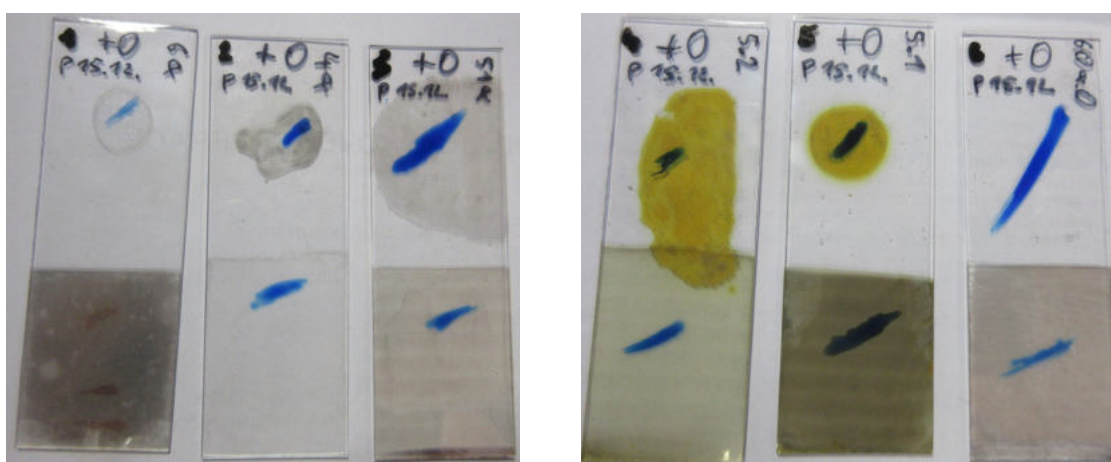
(a) Vrstvy Ali 5.1 (teploty kalcinace zleva doprava: 500, 600, 550, 630, 630, 650 °C) (b) Vrstvy Ali 5.2 (teploty kalcinace zleva doprava: 500, 600, 550, 630, 630, 650 °C)

Obr. 4.7: Vrstvy Ali 5.1 a 5.2

Experimenty bylo zjištěno, že teplotní maximum sklíček od firem Marienfeld a Knittel je 700 °C.

4.3 Dopování stříbra

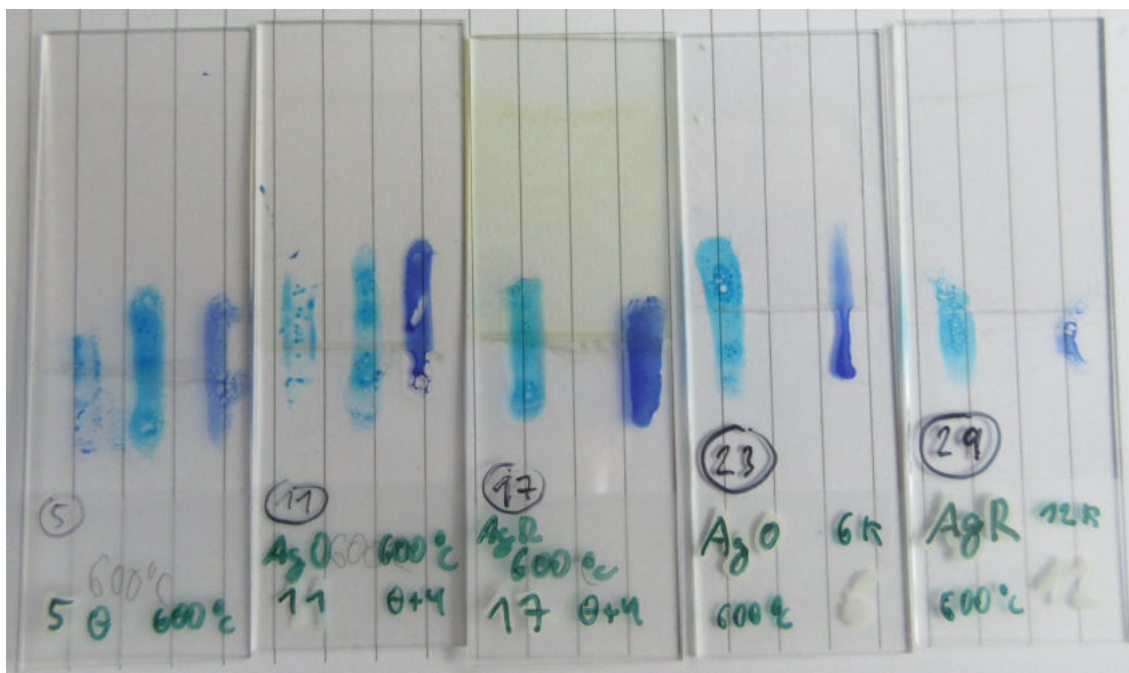
První vyzkoušenou metodou dopování Ag iontů byla fotoredukce (III dle obr. 3.2). Byla vyzkoušena na dvou sériích vzorků – na dipech 0 a α , resp. β . Na obr. 4.8 jsou vzorky α a β po fotoredukci.



(a) Yang 6 α , Zhao 4 α a Exnar 51 α (b) Ali 5.2 β , Ali 5.1 β a Exnar 60 α

Obr. 4.8: Vzorky po fotoredukci

Z důvodu výrazného šednutí vrstev při dopování Ag fotoredukci bylo od této metody dopování Ag upuštěno a dále již nebyla zkoušena. Metody dopování Ag II a III byly používány v celém průběhu experimentální části. Na obr. 4.9 je porovnání dopování Ag II a III na vrstvu Zhao 4. Vrstva Zhao 4 + AgR je nažloutlá, to je velmi pravděpodobně způsobeno dopovaným Ag.



Obr. 4.9: Vrstvy θ , $\theta + \iota$ a κ kalcinované při 600 °C (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 + AgO, Zhao 4 + AgR, Zhao 4 AgO, Zhao 4 AgR)

Z množství použitých chemikálií byl spočítán obsah stříbra ve vrstvách Zhao 4 AgO a AgR a Yang 6 AgO a AgR. Vrstva Zhao 4 AgO obsahuje cca 0,7 % (mol.) Ag, vrstva Zhao 4 AgR obsahuje cca 0,6 % (mol.) Ag, vrstvy Yang 6 AgO a AgR obsahují cca 0,02 % (mol.) Ag. U vrstev dopovaných Ag metodou II nelze množství Ag jednoduše spočítat, protože dopování probíhalo dip-coatingem nekalcinované vrstvy TiO_2 v roztoku s Ag.

Dobrá transparentnost u vrstev Zhao 4 spolu s téměř žádnou změnou barvy původního sklíčka, jednoduchou přípravou solů, velmi dobrou přilnavostí ke skleněnému substrátu, velice dobrými výsledky fotokatalytické aktivity v článku [2], ze kterého příprava těchto vrstev vychází, a také s faktem, že v [2] byla použita imobilizace pomocí dip-coatingu na skleněný substrát, byly hlavními důvody, proč se tato práce zabývá především vrstvami Zhao 4.

4.4 Ramanova spektroskopie

Ze začátku se Ramanova spektroskopie prováděla z kalcinované kapky solů, která byla na sklíčko kápnuta těsně před kalcinací v peci. Sklíčko z tohoto důvodu leželo na sleštěné straně na keramické podložce v peci, je tedy velmi pravděpodobné, že všechny vrstvy takto kalcinované jsou vzhledem k umístění na sklíčku nehomogenní. Prášek, který z kapky kalcinací vznikl, byl ze sklíčka seškrábnut skalpelem a zabalený v alobalu byl umístěn do Petriho misky, ve které pak byl předán k analýze Ramanovou spektroskopií. Tímto způsobem byly analyzovány vrstvy 0- δ .

Od vrstev ε byla Ramanovou spektroskopií analyzována přímo kalcinovaná vrstva na sklíčku. Velkou výhodou byla de facto nulová práce s přípravou vzorku k Ramanově spektroskopii a i snazší manipulace se vzorky během Ramanovy spektroskopie. Výraznými nevýhodami naopak byl výskyt substrátu v Ramanově spektru vrstev a obtížné zaměření vrstvy během Ramanovy spektroskopie. Výskyt substrátu v Ramanově spektru měl u několika vrstev negativní vliv na vyhodnocení přítomnosti rutilu ve vrstvě. Píky rutilu okolo 440 a 610 se totiž překrývají s píky substrátu, a u několika vrstev tak nelze přesně určit, zda se v nich rutil vyskytuje, či nikoli. Kvůli obtížnému zaměření vrstvy, byla Ramanova spektroskopie často prováděna na nehomogenních částech vrstev, především na agregátech a okrajích vrstev.

Vrstvy η byly tvořeny agregáty (bublinami), ve kterých se v různých množstvích vyskytoval anatas, zatímco zbytek vrstvy anatas neobsahoval.

V tab. 4.4 a 4.5 jsou shrnuty výsledky Ramanovy spektroskopie. Přítomnost anatasu (A) a rutilu (R) byla v případě vrstev, u kterých bylo Ramanovo spektrum získáno přímo z vrstvy, vyhodnocována na původních datech se šumem, proto nemusejí hodnoty v tabulce odpovídat upraveným spektrům v příloze. Přítomnost anatasu se hodnotila dle velikosti píku kolem 146 nm. Přítomnost rutilu se hodnotila dle velikosti píku kolem 444 nm. V oblasti tohoto píku se však vyskytuje i pík substrátového skla, proto při hodnocení přítomnosti rutilu byl brán zřetel i na přítomnost píku kolem 609 nm. U anatasu odpovídá tmavě zelená hodnotám 0,75–1, světle zelená 0,5–0,75, žlutá 0,25–0,5, oranžová 0–0,25 a červená 0 *RI*. U rutilu odpovídá tmavě zelená hodnotám 0,5–1, světle zelená 0,05–0,1, žlutá 0–0,05 a červená 0 *RI*. Index *s* upozorňuje na možnost zakrytí spektra rutilu spektrem substrátového skla. Výsledky Ramanovy spektroskopie vrstev η jsou kvůli většímu počtu vrstev speciálně uvedeny v tab. 4.2.

Tab. 4.4: Výsledky Ramanovy spektroskopie vrstev Yang 6, Exnar 51 a 60 a Ali 5.1 a 5.2

vrstva	t [°C]													
	500		550		600		630		650		700		750	
	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R	A	R
Yang 6	ε	ε	ε	ε	0, ε	0, ε	δ , δ_{Ag0} , δ_{AgR}	δ , δ_{Ag0} , δ_{AgR}	α	α	ε	ε_s	α	α
Exnar 51					0	0			α	α				
Exnar 60	ε	ε_s	ε	ε	0, ε	0, ε			α	α	ε	ε_s	α	α
Ali 5.1 ^a									β	β				
Ali 5.2 ^a									β	β				

^a Oba soly Ali 5 jsou připraveny z BUTTi

Tab. 4.5: Výsledky Ramanovy spektroskopie vrstev Zhao 4

t [°C]	struktura	Zhao 4	Zhao 4 + Ag0	Zhao 4 + AgR	Zhao 4 Ag0	Zhao 4 AgR
400	A	$\zeta_{\text{H}_2}, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
	R	$\zeta_{\text{H}_2}, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
450	A	$\zeta_{\text{H}_2}, \eta^a, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
	R	$\zeta_{\text{H}_2}, \eta, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
500	A	$\varepsilon, \zeta_{\text{H}_2}, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
	R	$\varepsilon_s, \zeta_{\text{H}_2}, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
550	A	$\varepsilon, \zeta_{\text{H}_2}, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
	R	$\varepsilon, \zeta_{\text{H}_2}, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
600	A	$0, \varepsilon, \zeta_{\text{H}_2}, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
	R	$0, \varepsilon, \zeta_{\text{H}_2}, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
630	A	γ			γ	γ
	R	γ			γ	γ
650	A	$\alpha, \theta + \iota$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
	R	$\alpha, \theta + \iota$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
700	A	ε				
	R	ε_s				
750	A	α				
	R	α				

^a viz tab. 4.2

Vliv teploty na strukturu vrstvy byl zkoumán především u vrstev Yang 6, Exnar 60 a nejvíce pak u vrstvy Zhao 4. Ve vrstvách Yang 6 naprosto dominoval anatas v celém teplotním rozsahu 500–750 °C. To samé by se dalo říci i o vrstvách Exnar 60, nebýt vrstev ε kalcinovaných při 500 a 700 °C, kde nebyla přítomnost anatasu ani rutilu Ramanovou spektroskopií potvrzena. Vrstvy Exnar 51 a obě vrstvy Ali 5 byly při teplotě kalcinace 650 °C tvořeny anatasem.

Vrstvy Zhao 4 θ , $\theta + \iota$ a κ jsou složeny z anatasu skoro na celém teplotním rozsahu 400–650 °C. Nejlépe z nich dopadly vrstvy Zhao 4 + AgR a Zhao 4 Ag0, kde rutil není přítomen ani při 650 °C. U vrstev Zhao 4, Zhao 4 + Ag0 a Zhao 4 AgR je při 650 °C trocha rutilu přítomna. Vrstvy ζ_{H_2} působí jako anomálie, jelikože v nich

není přítomen ani anatas, ani rutil – během jejich přípravy někde musela nastat chyba. Zajímavé jsou i výsledky Ramanovy spektroskopie vrstev Zhao 4 η , přestože jsou všechny kalcinované při 450 °C, výrazně se liší v přítomnosti anatasu. Zdá se, že parametry v , H a $Q - V$ během dip-coatingu mají vliv na výskyt anatasu v kalcinované vrstvě. To však nepotvrzuje dip-coating provedený na plech, ve kterém bylo anatasu hodně, přestože byly parametry v , H a Q_V stejné jako u vrstev D, E a F, ve kterých je anatasu jen poskrovnu. Ve vrstvách D, E a F se navíc vyskytovaly agregáty s malým obsahem anatasu, zatímco ve zbytku vrstvy anatas nebyl.

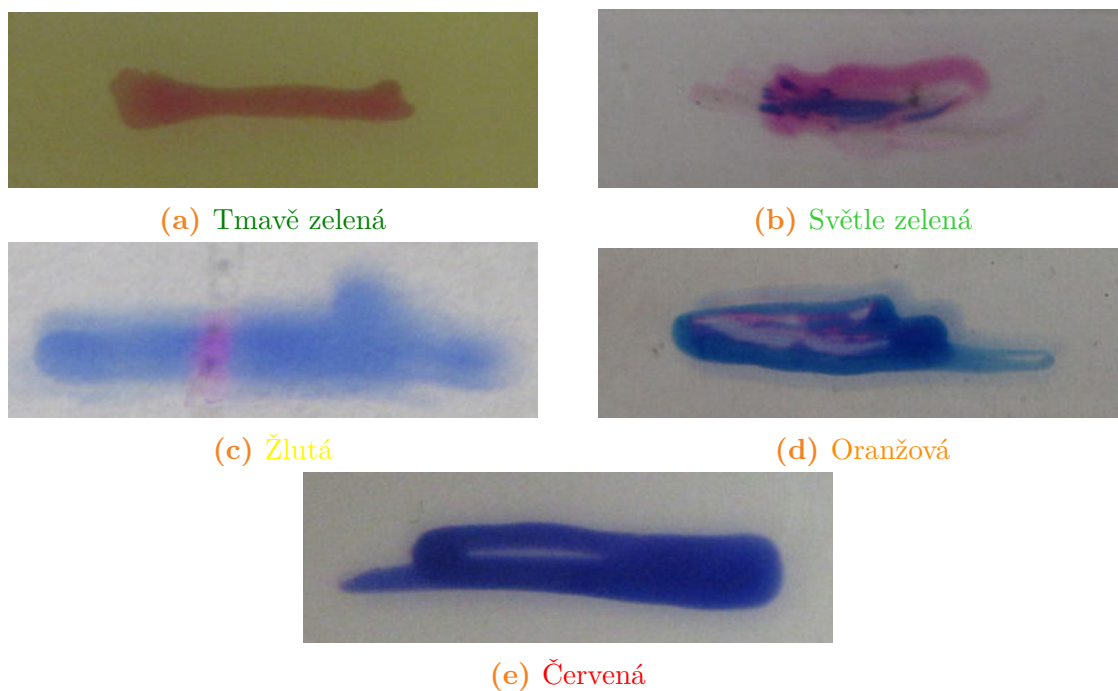
Výsledky Ramanovy spektroskopie u vrstev 0- δ je však třeba brát s rezervou, jelikož u nich během Ramanovy spektroskopie byla analyzována kalcinovaná kapka solu a nikoliv vrstva. To je nejspíše důvodem, proč např. ve vrstvě Exnar 60 ε kalcinované při 700 °C anatas není přítomen, zatímco ve vrstvě Exnar 60 α kalcinované při 750 °C anatas přítomen je. Stejný důvod nejspíše platí i u vrstvy Zhao 4 ε kalcinované při 700 °C a vrstvy Zhao 4 α kalcinované při 750 °C.

Během experimentální části byl pozorován posun z rutilu k anatasu díky Ag. Stejného výsledku dosáhli i Zhao a kol. (2011) [2]. Tento jev je nejvíce výrazný u vrstvy Zhao 4 AgR, kde rutil není v Ramanově spektru vůbec patrný. U vrstvy Zhao 4 Ag0 rutil v Ramanově spektru sice patrný je, ale výrazně méně než u stříbrem nedopované vrstvy Zhao 4. U vrstvy Yang 6 nebyl vliv Ag na posunutí spektra směrem k anatasu pozorován.

4.5 Test rozkladu resazurinu

Na vrstvách δ a γ kalcinovaných při 650 °C byl otestován rozklad resazurinu ve tmě, pro ověření zdali se resazurin nerozkládá z důvodu kyselosti vrstev. Výsledky vyšly negativní, kyselost vrstev by tedy neměla mít vliv na rozklad resazurinu.

V tab. 4.6 a 4.7 jsou pomocí barevné škály shrnuty výsledky testů rozkladu resazurinu. Nejlépe reagující vrstvy jsou v tabulkách označeny tmavě zelenou barvou, vůbec nereagující vrstvy jsou označeny červenou barvou. Index s upozorňuje na zkreslené výsledky, u kterých se resazurin redukoval i na čistém skle. Výsledky testu rozkladu resazurinu na vrstvách η jsou kvůli většímu počtu vrstev speciálně uvedeny v tab. 4.2.



Obr. 4.10: Klíč k hodnocení vrstev dle barevné škály

Tab. 4.6: Výsledky testů rozkladu resazurinu u vrstev Ali 5.1 a 5.2, Exnar 51 a 60 a Yang 6

t	Ali 5.1 ^a	Ali 5.2 ^a	Exnar 51	Exnar 60	Yang 6
500	ε	ε	ε	ε	ε
550	ε	ε	ε	ε	ε
600	ε	ε	0, ε	0, ε_s	0, ε
630	β, γ $\beta+\text{AgR}$	$\beta, \gamma,$ $\beta+\text{AgR}$	$\alpha, \gamma,$ $\alpha+\text{AgR}$	$\alpha, \gamma,$ $\alpha+\text{AgR}$	$\alpha, \alpha+\text{AgR},$ $\delta, \delta_{\text{Ag}0}, \delta_{\text{AgR}}$
650	γ	γ	γ	γ	δ
700	ε	ε	ε	ε	ε
750			α	α	α

^a Vrstvy ε připraveny z IPTi, ostatní vrstvy připraveny z BUTTi

Tab. 4.7: Výsledky testu rozkladu resazurinu u vrstev Zhao 4

t	Zhao 4	Zhao 4 + Ag0	Zhao 4 + AgR	Zhao 4 Ag0	Zhao 4 AgR
400	$\zeta_{H_1}, \zeta_{H_2}, \theta, \lambda$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ, λ	κ, λ
450	$\zeta_{H_1}, \zeta_{H_2}, \eta^a, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
500	$\zeta_{H_1}, \zeta_{H_2}, \varepsilon, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
550	$\zeta_{H_1}, \zeta_{H_2}, \varepsilon, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
600	$\zeta_{H_1}, \zeta_{H_2}, 0, \varepsilon, \theta$	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
630	α, γ		α	γ	γ
650	γ, θ	$\theta + \iota$	$\theta + \iota$	κ	κ
700	ε				
750	α				

^a viz tab. 4.2

Výsledky testů rozkladu resazurinu bohužel nekorespondují s přítomností anatasu. Naprostá většina vrstev resazurin nerozkládá, příp. ho rozkládá jen ve velmi malé míře. Vrstvy Ali 5.1 a Yang 6 kalcinované při 630 a 650 °C resazurin rozkládají poměrně pěkně. Vrstva Exnar 51 na rozdíl od ostatních vrstev rozkládá resazurin již při 500 a 550 °C. U vrstev Yang 6 se vyskytuje zajímavá anomálie – vrstva α kalcinovaná při 750 °C resazurin rozkládá, zatímco vrstva ε kalcinovaná při 700 °C resazurin nerozkládá. Rozporuplně působí i rozdíly v rozkladu resazurinu vrstevami Exnar 51 a 60 a Yang 6 kalcinovanými při 600 °C – vrstvy 0 resazurin rozkládají, vrstvy ε však skoro vůbec.

S rozkladem resazurinu na tom jsou nejhůře vrstvy Zhao 4. Přestože jsou vrstvy Zhao 4 η kalcinované při stejné teplotě 450 °C, v rozkladu resazurinu se liší. Na druhou stranu rozklad resazurinu těmito vrstvy poměrně dobře koresponduje s obsahem anatasu. Vrstvy Zhao 4 ζ_{H_1} a ζ_{H_2} resazurin vůbec nerozkládají, což koresponduje s nepřítomností anatasu. Většina ostatních vrstev Zhao 4 – $\alpha, \gamma, \varepsilon, \theta, \theta + \iota$ a κ – obsahujících výrazné množství anatasu a žádné nebo jen velmi malé množství rutilu, však resazurin rozkládají jen velmi omezeně, či skoro vůbec. K již tak malému rozkladu navíc docházelo většinou na nehomogenních částech vrstev, jako jsou okraje nebo agregáty.

Zajímavé je porovnat vrstvy Zhao 4 ζ (tab. 4.3 a obr. 4.6) a η (tab. 4.2 a obr. 4.5). Všechny vrstvy ζ byly poměrně homogenní, ale negativní na přítomnost anatasu i rutilu, a i na rozklad resazurinu. Vrstvy η A a B jsou dosti nehomogenní, ale

obsahují velké množství anatasu a poměrně dobře rozkládají resazurin. Vrstva η C je o něco méně nehomogenní, než vrstvy η A a B, ale neobsahuje žádný anatas ani rutil, a nejspíše ani nerozkládá resazurin. Vrstvy η D, E a F jsou mnohem více homogenní a obsahují malé množství anatasu, ale žádné množství rutilu, a míra rozkladu resazurinu plus mínus odpovídá množství obsaženého anatasu.

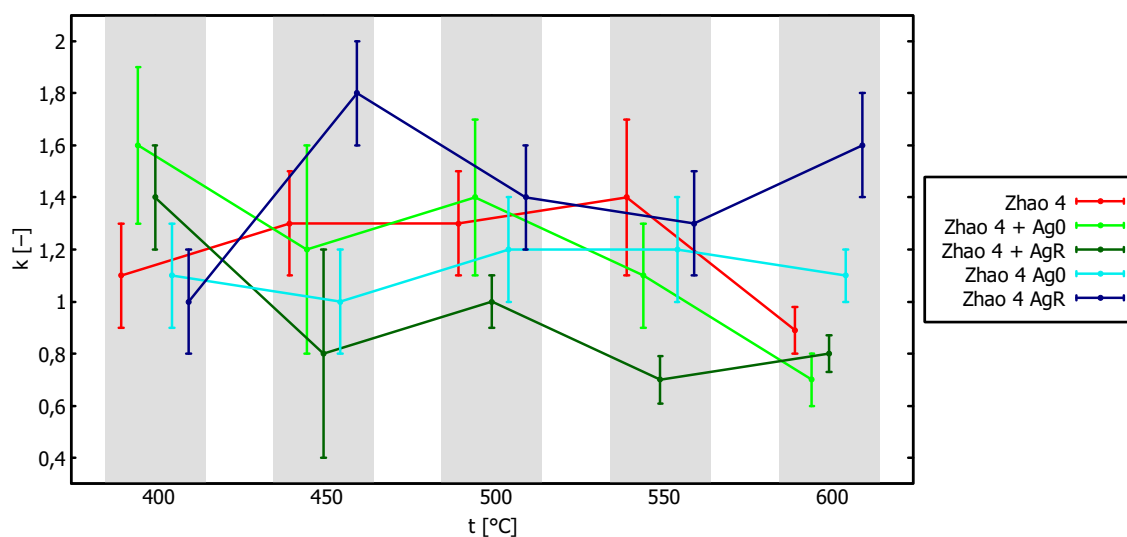
4.6 Hydrofilita

Vážené průměry hodnot k jsou zapsány v tab. 4.8. Hodnoty, pro které platí $T > 1$, jsou zvýrazněny zelenou barvou, hodnoty, pro které platí $T < 1$ jsou zvýrazněny modrou barvou, pro černé hodnoty platí $T = 1$.

Tab. 4.8: Vážené průměry k

t [°C]	Zhao 4	Zhao 4 + Ag0	Zhao 4 + AgR	Zhao 4 Ag0	Zhao 4 AgR
400	1,1 ± 0,2	1,6 ± 0,3	1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2
450	1,3 ± 0,2	1,2 ± 0,4	0,8 ± 0,4	1,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2
500	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,3	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2
550	1,4 ± 0,3	1,1 ± 0,2	0,70 ± 0,09	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,2
600	0,89 ± 0,09	0,7 ± 0,1	0,80 ± 0,07	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2

Hodnoty k i s chybovými úsečkami byly vyneseny do grafu na obr. 4.11. Proložení hodnot k přímkou nebylo z důvodu vysoké hodnoty sumy residuálních čtverců u většiny datových řad provedeno.



Obr. 4.11: Vážené průměry k v závislosti na teplotě t

U vrstev Zhao 4 AgR je vidět největší nárůst hydrofobity oproti čistému sklíčku. U vrstev dopovaných Ag metodou II s rostoucí teplotou víceméně roste jejich hydrofilita. U vrstev dopovaných Ag metodou I nejsou výsledky dostatečně jednoznačné k určení trendu. U vrstvy Zhao 4 AgR je spíše rostoucí charakter hydrofobity v závislosti na teplotě. U vrstvy Zhao 4 Ag0 jsou hydrofilní/hydrofobní vlastnosti víceméně totožné s čistým sklíčkem, stejně tomu tak je i u Ag nedopované vrstvy Zhao 4. Naprostá většina hodnot v grafu na obr. 4.11 je větší než $k = 1$, to znamená, že vytvořené vrstvy jsou většinou hydrofobnější než čisté sklíčko.

Z grafů kontaktních úhlů v příloze plyne nehomogenita u 10 z 25 vrstev – vrstvy na sklíčkách se výrazně lišily ve velikosti kontaktního úhlu v závislosti na straně sklíčka na které jsou umístěny.

Z tabulek v příloze vyplývá, že vrstvy Zhao 4 a Zhao 4 + Ag0 jsou při teplotě kalcinace 400–550 °C spíše hydrofobnější než sklíčko, vrstvy Zhao 4 Ag0 a Zhao 4 AgR jsou spíše hydrofobnější než sklíčko na teplotním rozsahu kalcinace 400–600 °C, a že vrstva Zhao 4 + AgR je při teplotě kalcinace 450–600 spíše hydrofilnější než sklíčko. Přes hydrofobnější charakter vrstev Zhao 4, Zhao 4 + Ag0 a Zhao 4 Ag0 při nižších teplotách kalcinace, se zdá, že při vyšších teplotách kalcinace (550 a 600 °C) jsou vrstvy naopak spíše hydrofilnější než sklíčko.

4.7 Antibakteriální vlastnosti

Celkem byly provedeny dva testy antibakteriálních vlastností s třítydenním odstupem. Při obou bylo vycházeno ze stejného inokula. Výsledky obou testů jsou shrnuty v tab. 4.9 a 4.10. Z důvodu vysokého počtu kolonií u roztoků s řádově 10^4 a 10^3 KTJ/ml u prvním testu byly počítány kolonie pouze v roztoku s řádově 10^2 KTJ/ml. Při druhém testu se pak z důvodu zjednodušení počítání kolonií nechaly kultivovat bakterie v roztocích s řádově 10^3 až 10^1 KTJ/ml.

Během obou testů antibakteriálních vlastností byla kontrolována i čistota pracovního prostředí pomocí otevřené Petriho misky s agarem, která zachycovala volný spad bakterií. Po 1. testu vyrostla v agaru 1 kolonie, po 2. testu v agaru nevyrostla žádná kolonie.

Tab. 4.9: Výsledky 1. testu

řád [KTJ/ml]	INK		KT		KO		Zhao 4 T		Zhao 4 O		Zhao 4 AgR T		Zhao 4 AgR O	
10^2	58	57	52	68	0	0	88	66	14	30	59	50	13	92

INK = inokulum, K = kontrola, T = tma, O = osvit

Tab. 4.10: Výsledky 2. testu

řád [KTJ/ml]	INK	KT		KO		Zhao 4 Ag0 T		Zhao 4 Ag0 O	
10^3	80	112	121	48	81	117	102	83	66
10^2	7	13	15	8	9	15	13	9	8
10^1	0	0	4	0	1	0	0	0	1

INK = inokulum, K = kontrola, T = tma, O = osvit

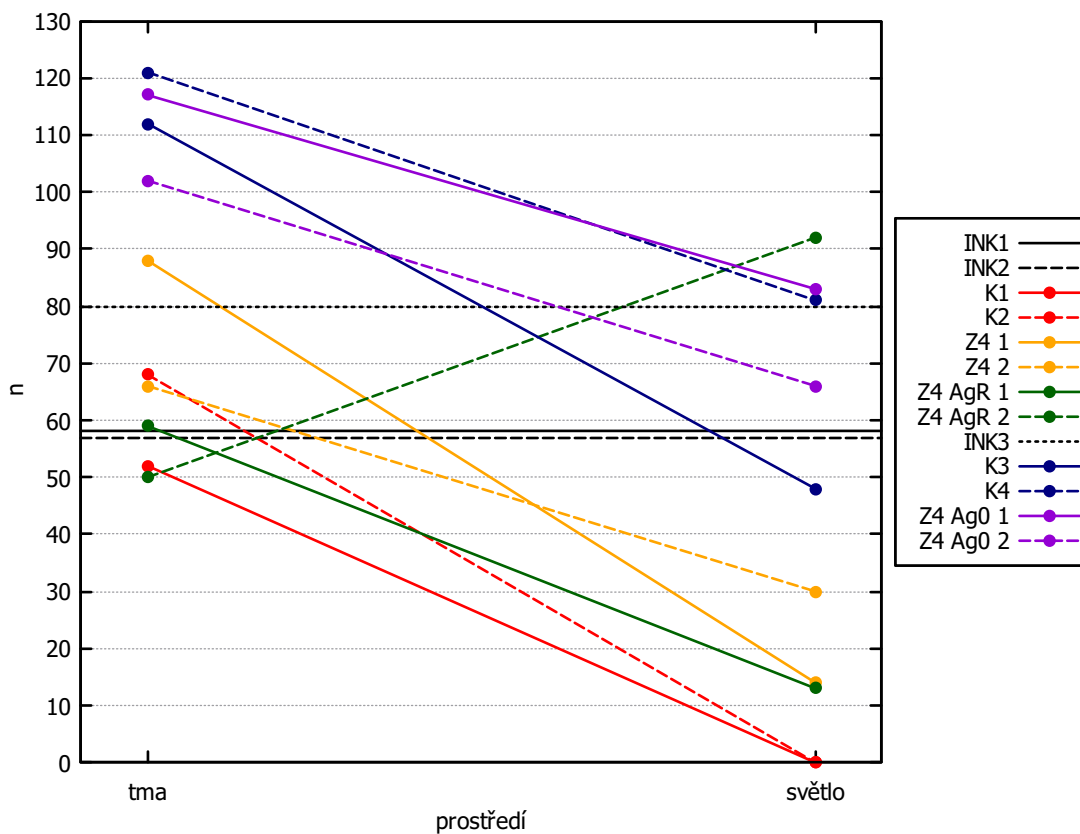
Výsledky obou testů antibakteriálních vlastností jsou shrnuty v tab. 4.11.

Tab. 4.11: Shrnutí obou testů

řád [KTJ/ml]	10 ²						10 ³				
	prostředí		K		Zhao 4		Zhao 4 AgR		K		Zhao 4 Ag0
tma	52	68	88	66	59	50	112	121	117	102	
osvit	0	0	14	30	13	92	48	81	83	66	

K = kontrola

Výsledky testů antibakteriálních vlastností byly vykresleny i do grafu na obr. 4.12. INK1 a INK2 je z 1. testu, INK3 je z 2. testu, K1 a K2 jsou kontroly z 1. testu a K2 a K3 jsou kontroly z 2. testu, označení Zhao 4 bylo zkráceno na Z4.



Obr. 4.12: Výsledky testů antibakteriální aktivity

Z výsledků testů antibakteriálních vlastností plyne nízká aktivita inukula při obou testech, protože v agaru s inukulem vyrostlo méně bakterií než ve většině ostatních agarů. Nulová hodnota KO v 1. testu pochází nejspíše z chyby během dekadického

ředění, k chybě muselo ale dojít hned před prvním ředěním, protože bakterie nevyrostly ani v jedné ze tří Petriho misek. Chyba musela nastat i v případě vrstvy Zhao 4 AgR 2, jelikož na vzorku po osvitu vyrostlo více bakterií než na vzorku bez osvitu. Rozdělení testu na dva testy s takto velkým časovým odstupem nebylo vůbec moudré, z důvodu výrazné časové náročnosti plynoucí hlavně z přípravy před samotným provedením testů to ale bohužel jinak nešlo.

5 Závěr

Tato práce se zabývá přípravou fotokatalytických a hydrofilních vrstev na bázi oxidu titaničitého dopovaného stříbrem. Fotokatalyzátor na bázi TiO_2 , resp. Ag/TiO_2 byl připraven sol-gel syntézou. Imobilizace fotokatalyzátoru probíhala metodou dip-coating na skleněné substráty. Tím byla simulována možná aplikace tenkých vrstev z Ag/TiO_2 k vytvoření samočistitelných skleněných povrchů. Bylo vyzkoušeno celkem 5 různých postupů sol-gel syntézy TiO_2 a 3 různé metody dopování Ag. Jako prekurzor Ti byl používán tetraisopropoxid titaničitý a tetrabutoxid titaničitý, jako prekurzor Ag sloužil dusičnan stříbrný. Ethanol a isopropylalkohol sloužily jako rozpouštědla. Kyselina dusičná a octová sloužily jako katalyzátory hydrolýzy i jako stabilizátory připraveného solu. Byl zkoumán vliv podmínek, jako je rychlost vytahování sklíčka, relativní vlhkost vzduchu a přívod suchého vzduchu, během dip-coatingu. Kalcinace vrstev probíhala v muflové peci na rozsahu teplot 400–750 °C. Vrstvy byly charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Byl zkoumán i vliv teploty kalcinace na krystalovou strukturu TiO_2 ve vrstvách. Fotokatalytická aktivita byla vyhodnocována testem rozkladu resazurinu naneseného na vrstvu osvětlenou UV světlem po dobu 30 minut. Hydrofilita vrstev byla vyhodnocována měřením kontaktního úhlu mezi vrstvou a kapkou destilované vody. Antibakteriální aktivita byla prováděna s bakterií *Escherichia coli*.

Dopování Ag metodou fotoredukce bylo zavrženo z důvodu šednutí vrstev, což by pro aplikaci vrstev jako samočistitelný povrch skleněných ploch na budovách nebylo vhodné. U dalších dvou metod dopování Ag se žádný velký problém nevyskytl. Jen u metody, kdy je ještě nekalcinovaná vrstva ponořena do roztoku s Ag, vzniká problém s výpočtem přesného obsahu stříbra na povrchu vrstvy. Bylo prokázáno, že parametry dip-coatingu, jako je rychlost vytahování, relativní vlhkost vzduchu a foukání suchého vzduchu ovlivňují homogenitu vrstev. Byl potvrzen fakt uvedený v [2], že přítomnost stříbra posouvá Ramanovo spektrum vrstvy směrem k anatasu.

Nejvíce stabilními soly byly Exnar 60 a Zhao 4 (včetně jeho modifikací). Nejvíce transparentní vrstvy tvořily soly Zhao 4. Přítomnost anatasu byla u většiny vrstev velmi vysoká, rutil se vyskytoval jen v několika vrstvách. Výsledky testu resazurinu většinou nekorespondovaly s výsledky Ramanovy spektroskopie. Velké množství vrstev bohaté na anatas reagovalo buď velmi málo nebo dokonce vůbec. Z důvodu, že při výrobě fotokatalyzátoru na bázi ceAg/TiO_2 v [2] používají sol-gel syntézu a výsledný sol povlakuje technikou dip-coating na mikroskopická sklíčka, se velká část této práce zabývala právě vrstvami Zhao 4 a jejich modifikacemi, jejichž postup

přípravy vychází právě z [2]. Bohužel se ale nepodařilo reprodukovat výsledky z [2]. Tento fakt lze vysvětlit buď neuvedením důležitých informací v [2] nebo výskytem hrubé či systematické chyby během praktické části této práce.

Výsledky této práce lze interpretovat tak, že vrstvy Zhao 4 byly až příliš homogenní a ani vysoký obsah anatasu nevykompenzoval fakt, že se ve vrstvách kvůli vysoké homogenitě nevyskytuje dostatek poruch ve struktuře, a že je morfologie povrchu málo členitá k vytvoření dostatečně velkého specifického povrchu. Protože, jak je psáno v teoretické části, velký vliv na fotokatalytickou aktivitu má právě členitost morfologie povrchu, strukturní defekty, přítomnost nativní vad, příměsí, atd.

Použitá literatura

- [1] ZHAO, Bin a Yu-Wen CHEN. Ag/TiO₂ sol prepared by a sol–gel method and its photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2011, roč. 72, č. 11, s. 1312–1318. ISSN 0022-3697. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jpics.2011.07.025](https://doi.org/10.1016/j.jpics.2011.07.025).
- [2] ZHAO, Nan et al. Microstructures and photocatalytic properties of Ag⁺ and La³⁺ surface codoped TiO₂ films prepared by sol–gel method. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011, roč. 184, č. 10, s. 2770–2775. ISSN 0022-4596. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jssc.2011.08.014](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.014).
- [3] FUJISHIMA, Akira, Tata N. RAO a Donald A. TRYK. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000, roč. 1, č. 1, s. 1–21. ISSN 1389-5567. Dostupné z DOI: [10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [4] NAKATA, Kazuya a Akira FUJISHIMA. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, roč. 13, č. 3, s. 169–189. ISSN 1389-5567. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001](https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001).
- [5] MATHEW, Snehamol et al. Cu-Doped TiO₂: Visible Light Assisted Photocatalytic Antimicrobial Activity. *Applied Sciences* [online]. 2018, roč. 8, č. 11 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2076-3417. Dostupné z DOI: [10.3390/app8112067](https://doi.org/10.3390/app8112067).
- [6] MOONGRAKSATHUM, Benjawan, Jun-Ya SHANG a Yu-Wen CHEN. Photocatalytic Antibacterial Effectiveness of Cu-Doped TiO₂ Thin Film Prepared via the Peroxo Sol-Gel Method. *Catalysts* [online]. 2018, roč. 8, č. 9 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2073-4344. Dostupné z DOI: [10.3390/catal8090352](https://doi.org/10.3390/catal8090352).
- [7] ARIN, Melis. *TiO₂ coatings for photocatalytic applications processed by ink-jet printing*. Ghent University. Faculty of Sciences, 2013. Dis. pr. Ghent University.
- [8] CHAKHTOUNA, Hanane et al. Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2021, roč. 28, č. 33, s. 44638–44666 [cit. 2023-05-22]. ISSN 0944-1344. Dostupné z DOI: [10.1007/s11356-021-14996-y](https://doi.org/10.1007/s11356-021-14996-y).
- [9] DJURIŠIĆ, Aleksandra B., Yanling HE a Alan M. C. NG. Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. *APL Materials*. 2020, roč. 8, č. 3, s. 030–903. Dostupné z DOI: [10.1063/1.5140497](https://doi.org/10.1063/1.5140497).

- [10] ÇİFÇİ, Deniz İzlen. Decolorization of methylene blue and methyl orange with Ag doped TiO₂ under UV-A and UV-Visible conditions: process optimization by response surface method and toxicity evaluation. *Global NEST Journal* [online]. 2019, roč. 18, č. 2, s. 371–380 [cit. 2023-05-22]. ISSN 1790-7632. Dostupné z DOI: [10.30955/gnj.001899](https://doi.org/10.30955/gnj.001899).
- [11] PAZOKI, Maryam, Mehran PARSA a Reza FARHADPOUR. Removal of the hormones dexamethasone (DXM) by Ag doped on TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2016, roč. 4, č. 4, s. 4426–4434 [cit. 2023-05-22]. ISSN 22133437. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jece.2016.09.034](https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.034).
- [12] SHET, Amruta a Shetty K. VIDYA. Solar light mediated photocatalytic degradation of phenol using Ag core – TiO₂ shell (Ag@TiO₂) nanoparticles in batch and fluidized bed reactor. *Solar Energy* [online]. 2016, roč. 127, s. 67–78 [cit. 2023-05-22]. ISSN 0038092X. Dostupné z DOI: [10.1016/j.solener.2015.12.049](https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.12.049).
- [13] RODRÍGUEZ-MÉNDEZ, A et al. Effluent Disinfection of Real Wastewater by Ag–TiO₂ Nanoparticles Photocatalysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2017, roč. 17, č. 1, s. 711–719 [cit. 2023-05-22]. ISSN 1533-4880. Dostupné z DOI: [10.1166/jnn.2017.13066](https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13066).
- [14] LI, Jie et al. Enhanced Antibacterial Activity of Silver Doped Titanium Dioxide-Chitosan Composites under Visible Light. *Materials* [online]. 2018, roč. 11, č. 8 [cit. 2023-05-22]. ISSN 1996-1944. Dostupné z DOI: [10.3390/ma11081403](https://doi.org/10.3390/ma11081403).
- [15] HABIB, Zunaira et al. Antibacterial behaviour of surface modified composite polyamide nanofiltration (NF) membrane by immobilizing Ag-doped TiO₂ nanoparticles. *Environmental Technology* [online]. 2020, roč. 41, č. 28, s. 3657–3669 [cit. 2023-05-22]. ISSN 0959-3330. Dostupné z DOI: [10.1080/09593330.2019.1617355](https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1617355).
- [16] RAO, Tentu Nageswara et al. Green synthesis and structural classification of Acacia nilotica mediated-silver doped titanium oxide (Ag/TiO₂) spherical nanoparticles: Assessment of its antimicrobial and anticancer activity. *Saudi Journal of Biological Sciences* [online]. 2019, roč. 26, č. 7, s. 1385–1391 [cit. 2023-05-22]. ISSN 1319562X. Dostupné z DOI: [10.1016/j.sjbs.2019.09.005](https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.09.005).
- [17] AHAMED, Maqsood et al. Ag-doping regulates the cytotoxicity of TiO₂ nanoparticles via oxidative stress in human cancer cells. *Scientific Reports* [online]. 2017, roč. 7, č. 1 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2045-2322. Dostupné z DOI: [10.1038/s41598-017-17559-9](https://doi.org/10.1038/s41598-017-17559-9).
- [18] WALDOW, Vinicius. *Redox reactions involving resazurin, resorufin, and dihydroresorufin* [online]. Wikimedia Foundation, 2009 [cit. 2022-02-08]. Dostupné z: <https://1url.cz/fKyAN>.

- [19] NASERI, N. et al. Optimal Ag concentration for H₂ production via Ag: TiO₂ nanocomposite thin film photoanode. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2012, roč. 37, č. 4, s. 3056–3065 [cit. 2023-05-22]. ISSN 03603199. Dostupné z DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.11.041](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.041).
- [20] GE, Jianlong et al. Advanced Design and Synthesis of Composite Photocatalysts for the Remediation of Wastewater: A Review. *Catalysts* [online]. 2019, roč. 9, č. 2 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2073-4344. Dostupné z DOI: [10.3390/catal9020122](https://doi.org/10.3390/catal9020122).
- [21] LOEB, Stephanie K. et al. The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset? [Online]. 2019, roč. 53, č. 6, s. 2937–2947 [cit. 2023-05-22]. ISSN 0013-936X. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.est.8b05041](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05041).
- [22] FARHADIAN, Negin et al. Chitosan modified N, S-doped TiO₂ and N, S-doped ZnO for visible light photocatalytic degradation of tetracycline. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2019, roč. 132, s. 360–373 [cit. 2023-05-22]. ISSN 01418130. Dostupné z DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2019.03.217](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.217).
- [23] KUMAR, S. Girish a K.S.R. Koteswara RAO. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). *Applied Surface Science* [online]. 2017, roč. 391, s. 124–148 [cit. 2023-05-22]. ISSN 01694332. Dostupné z DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.07.081](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.081).
- [24] WANG, Yiou et al. Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H₂ Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems. *Chemical Reviews* [online]. 2018, roč. 118, č. 10, s. 5201–5241 [cit. 2023-05-22]. ISSN 0009-2665. Dostupné z DOI: [10.1021/acs.chemrev.7b00286](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00286).
- [25] HUANG, Danlian et al. Artificial Z-scheme photocatalytic system: What have been done and where to go? *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2019, roč. 385, s. 44–80 [cit. 2023-05-22]. ISSN 00108545. Dostupné z DOI: [10.1016/j.ccr.2018.12.013](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.12.013).
- [26] ZHANG, Lixin et al. One-pot synthesis of Ag-TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite for high performance of adsorption and photocatalysis. *Ceramics International* [online]. 2017, roč. 43, č. 7, s. 5450–5456 [cit. 2023-05-22]. ISSN 02728842. Dostupné z DOI: [10.1016/j.ceramint.2017.01.041](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.041).
- [27] ZHAO, Weijie et al. Synthesis of Ag/TiO₂/graphene and its photocatalytic properties under visible light. *Materials Letters* [online]. 2016, roč. 171, s. 182–186 [cit. 2023-05-22]. ISSN 0167577X. Dostupné z DOI: [10.1016/j.matlet.2016.02.063](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.063).
- [28] CHEN, Yanfeng et al. Construction of Heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ Microspheres with Enhanced Photocatalysis Performance under Visible-Light Irradiation [online]. 2014, roč. 6, č. 16, s. 14405–14414 [cit. 2023-05-22]. ISSN 1944-8244. Dostupné z DOI: [10.1021/am503674e](https://doi.org/10.1021/am503674e).

- [29] TEDSREE, Karaked et al. Ag modified Fe₃O₄@TiO₂ magnetic core-shell nanocomposites for photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2017, roč. 4, č. 5, s. 6576–6584 [cit. 2023-05-22]. ISSN 22147853. Dostupné z DOI: [10.1016/j.matpr.2017.06.170](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.170).
- [30] LI, Yanxiang et al. Nanocomposite Film Containing Fibrous Cellulose Scaffold and Ag/TiO₂ Nanoparticles and Its Antibacterial Activity. *Polymers* [online]. 2018, roč. 10, č. 10 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2073-4360. Dostupné z DOI: [10.3390/polym10101052](https://doi.org/10.3390/polym10101052).
- [31] HOWARD, C. J., T. M. SABINE a F. DICKSON. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* [online]. 1991, roč. 47, č. 4, s. 462–468 [cit. 2022-02-16]. ISSN 0108-7681. Dostupné z DOI: [10.1107/S010876819100335X](https://doi.org/10.1107/S010876819100335X).
- [32] SWOPE, Jeffrey R. a Joseph R. SMYTH. H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. *American Mineralogist* [online]. [B.r.], roč. 1995, č. 80, s. 448–453 [cit. 2022-02-16]. Dostupné z: http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/CIF_text_files/01759_cif.txt.
- [33] MEAGHER, E P a George A. LAGER. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *The Canadian Mineralogist* [online]. [B.r.], roč. 1979, č. 17, s. 77–85 [cit. 2022-02-16]. Dostupné z: http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/CIF_text_files/05980_cif.txt.
- [34] LUTTRELL, Tim et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports* [online]. 2014, roč. 4, č. 1 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2045-2322. Dostupné z DOI: [10.1038/srep04043](https://doi.org/10.1038/srep04043).
- [35] LENZI, G. G. et al. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol-gel and impregnation methods. *Desalination*. 2011, roč. 270, č. 1, s. 241–247. ISSN 0011-9164. Dostupné z DOI: [10.1016/j.desal.2010.11.051](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.051).
- [36] *Fotokatalytické minerální barvy* [online]. Brno: KEIMFARBEN GMBH, 2022 [cit. 2022-02-08]. Dostupné z: <https://1url.cz/pKyAe>.
- [37] *Nanočistička vzduchu* [online]. Nové Město pod Smrkem: Retap spol. s r.o., 2020 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.nanocisticky.cz/assets/files/2020-04-Retap-Schema-A4L1.pdf>.
- [38] YANG, Qionglian et al. Synthesis and enhanced photocatalytic performance of Ag/AgCl/TiO₂ nanocomposites prepared by ion exchange method. *Journal of Materiomics*. 2018, roč. 4, č. 4, s. 402–411. ISSN 2352-8478. Dostupné z DOI: [10.1016/j.jmat.2018.06.002](https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.06.002).
- [39] GUPTA, Kiran et al. Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against *S. aureus*, *P. aeruginosa* and *E. coli*. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2013, roč. 4, s. 345–351 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2190-4286. Dostupné z DOI: [10.3762/bjnano.4.40](https://doi.org/10.3762/bjnano.4.40).

- [40] MOGAL, Sajid I. et al. Single-Step Synthesis of Silver-Doped Titanium Dioxide: Influence of Silver on Structural, Textural, and Photocatalytic Properties [online]. 2014, roč. 53, č. 14, s. 5749–5758 [cit. 2023-05-22]. ISSN 0888-5885. Dostupné z DOI: [10.1021/ie404230q](https://doi.org/10.1021/ie404230q).
- [41] HARIKISHORE, M. et al. Effect of Ag Doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂. *Procedia Materials Science* [online]. 2014, roč. 6, s. 557–566 [cit. 2023-05-22]. ISSN 22118128. Dostupné z DOI: [10.1016/j.mspro.2014.07.071](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.071).
- [42] NYAMUKAMBA, Pardon et al. Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment* [online]. 2018 [cit. 2023-05-22]. ISBN 978-1-78923-326-1. Dostupné z DOI: [10.5772/intechopen.75425](https://doi.org/10.5772/intechopen.75425).
- [43] AVCIATA, Oguzhan et al. Ag doped TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method and coating of the nanoparticles on the ceramic pellets for photocatalytic study: Surface properties and photoactivity. *Journal of Engineering Technology and Applied Sciences* [online]. 2016, roč. 1, č. 1, s. 34–50 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2548-0391. Dostupné z DOI: [10.30931/jetas.281381](https://doi.org/10.30931/jetas.281381).
- [44] KIM, Ki Do et al. Formation and characterization of Ag-deposited TiO₂ nanoparticles by chemical reduction method. *Scripta Materialia* [online]. 2006, roč. 54, č. 2, s. 143–146 [cit. 2023-05-22]. ISSN 13596462. Dostupné z DOI: [10.1016/j.scriptamat.2005.09.054](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.054).
- [45] SHOKRI, Mohammad et al. Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO₂ nanoparticles. *Environmental Technology* [online]. 2013, roč. 34, č. 9, s. 1161–1166 [cit. 2023-05-22]. ISSN 0959-3330. Dostupné z DOI: [10.1080/09593330.2012.743589](https://doi.org/10.1080/09593330.2012.743589).
- [46] BEHNAJADY, M. et al. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods. *Global NEST Journal* [online]. 2019, roč. 10, č. 1, s. 1–7 [cit. 2023-05-22]. ISSN 1790-7632. Dostupné z DOI: [10.30955/gnj.000485](https://doi.org/10.30955/gnj.000485).
- [47] KULKARNI, Raviraj M., Ramesh S. MALLADI a Manjunath S. HANAGADAKAR. Ag-TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of sparfloxacin. *Advanced Materials Proceedings* [online]. 2021, roč. 3, č. 8, s. 526–529 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2002-441X. Dostupné z DOI: [10.5185/amp.2018/7018](https://doi.org/10.5185/amp.2018/7018).
- [48] HUSSAIN, Muhammad et al. Ag TiO₂ nanocomposite for environmental and sensing applications. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2016, roč. 181, s. 194–203 [cit. 2023-05-22]. ISSN 02540584. Dostupné z DOI: [10.1016/j.matchemphys.2016.06.049](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.049).
- [49] PEDRINI, Luiz F. K., Lucas C. ESCALIANTE a Luis V. A. SCALVI. Deposition of TiO₂ thin Films by Dip-Coating Technique from a Two-Phase Solution Method and Application to Photocatalysis. *Materials Research* [online]. 2021, roč. 24, č. suppl 1 [cit. 2023-05-22]. ISSN 1980-5373. Dostupné z DOI: [10.1590/1980-5373-mr-2021-0007](https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2021-0007).

- [50] THOŘ, Tomáš. *Příprava sol-gel vrstev oxidů kovů v optické kvalitě*. Liberec, 2016. diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií.
- [51] LEPIČOVÁ, Martina. *Mezoporézní a mikrostrukturované vrstvy oxidu titaničitého*. Brno, 2010. bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [52] OBREGÓN, Sergio a Vicente RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ. Photocatalytic TiO₂ thin films and coatings prepared by sol-gel processing: a brief review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2022, roč. 102, č. 1, s. 125–141 [cit. 2023-05-22]. ISSN 0928-0707. Dostupné z DOI: [10.1007/s10971-021-05628-5](https://doi.org/10.1007/s10971-021-05628-5).
- [53] YAMADA, Motohiro et al. Fabrication of Titanium Dioxide Photocatalyst Coatings by Cold Spray. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* [online]. 2009, roč. 3, č. 2, s. 210–216 [cit. 2023-05-22]. ISSN 1880-9871. Dostupné z DOI: [10.1299/jmmp.3.210](https://doi.org/10.1299/jmmp.3.210).
- [54] LEE, Changhoon et al. Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂ plasma sprayed coating. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2003, roč. 173, č. 2-3, s. 192–200 [cit. 2023-05-22]. ISSN 02578972. Dostupné z DOI: [10.1016/S0257-8972\(03\)00509-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00509-7).
- [55] YANG, Guan-Jun et al. Low temperature deposition and characterization of TiO₂ photocatalytic film through cold spray. *Applied Surface Science* [online]. 2008, roč. 254, č. 13, s. 3979–3982 [cit. 2023-05-22]. ISSN 01694332. Dostupné z DOI: [10.1016/j.apsusc.2007.12.016](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.016).
- [56] LI, Chang-Jiu a Wen-Ya LI. Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2003, roč. 167, č. 2-3, s. 278–283 [cit. 2023-05-22]. ISSN 02578972. Dostupné z DOI: [10.1016/S0257-8972\(02\)00919-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00919-2).
- [57] ALI, T. et al. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO₂ nanoparticles under visible light. *Materials Chemistry and Physics*. 2018, roč. 212, s. 325–335. ISSN 0254-0584. Dostupné z DOI: [10.1016/j.matchemphys.2018.03.052](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.052).
- [58] KIRAN, T. et al. Sun light driven photocatalytic performance of Ag decorated TiO₂ nanocomposite thin films by sol gel method. *Materials Today: Proceedings*. 2021, roč. 46, s. 5948–5952. ISSN 2214-7853. Dostupné z DOI: [10.1016/j.matpr.2020.11.385](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.385).
- [59] SMOKEFOOT. *Structure of titanium isopropoxide* [online]. Wikimedia Foundation, 2007 [cit. 2022-02-16]. Dostupné z: <https://1url.cz/UK7iT>.
- [60] CHEM SIM 2001. *Structural formula of titanium tetrabutoxide* [online]. Wikimedia Foundation, 2019 [cit. 2022-02-16]. Dostupné z: <https://1url.cz/HK7is>.
- [61] EXNAR, Petr. *Návody na cvičení z předmětu Chemie povrchů a příprava tenkých vrstev chemickou cestou: Ti51*. Liberec: TUL, 2021.

- [62] EXNAR, Petr. *Návody na cvičení z předmětu Chemie povrchů a příprava tenkých vrstev chemickou cestou: Ti60*. Liberec: TUL, 2021.
- [63] RASHID, Mamun Ur, Md. Khairul Hassan BHUIYAN a M Emran QUAYUM. Synthesis of Silver Nano Particles (Ag-NPs) and their uses for Quantitative Analysis of Vitamin C Tablets. *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2013, roč. 12, č. 1, s. 29–33 [cit. 2022-04-19]. ISSN 1816-1839. Dostupné z DOI: [10.3329/dujps.v12i1.16297](https://doi.org/10.3329/dujps.v12i1.16297).
- [64] *See System E* [online]. Brno: Advex Instruments, s. r. o., 2008 [cit. 2023-05-05]. Dostupné z: <https://1url.cz/OrmUZ>.
- [65] BUAHOM, Piyapong. *Measuring the Contact Angle using ImageJ with Contact Angle Plug-in* [online]. Toronto: University of Toronto, 2018 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/328733959_Measuring_the_Contact_Angle_using_ImageJ_with_Contact_Angle_Plug-in.

Seznam obrázků

2.1	Průběh fotokatalytické reakce na fotokatalyzátoru (překresleno z [7])	14
2.2	Fotokatalýza na Ag/TiO ₂ (překresleno z [1])	15
2.3	Široké spektrum aplikací fotokatalýzy TiO ₂ (překresleno z [4])	16
2.4	Redukce resazurinu (překresleno z [18])	19
2.5	Polohy a velikost pásových mezer několika fotokatalyzátorů vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě (SHE) [9]	20
2.6	Fotokatalýza na polovodičových materiálech (překresleno z [9])	20
2.7	Fotokatalýza na vícemateriálových fotokatalyzátorech (překresleno z [9])	22
2.8	Alotropní modifikace TiO ₂	24
2.9	Uspořádání oktaedrů TiO ₂	25
2.10	Podoby energetických hladin	26
2.11	Fotokatalytický rozklad NO (překresleno z [7])	28
2.12	Příklady reálných průmyslových využití v ČR	30
2.13	Sol-gel proces [42]	32
2.14	Technika dip-coating [52]	36
2.15	Srovnání tokových křivek solu během normálního a dvoufázového dip-coatingu [49]	36
2.16	Technika spin-coating [52]	37
2.17	Technika spray-coating [53]	38
2.18	Hydrofilita TiO ₂ (překresleno z [7])	39
3.1	Výchozí soli s Ti (překresleno dle [59] a [60])	42
3.2	Proces přípravy nátěrů	43
3.3	Schéma přípravy roztoku Zhao 4	44
3.4	Schéma přípravy roztoků Ali 5.1 a 5.2	45

3.5	Schéma přípravy roztoku Yang 6	46
3.6	Schéma přípravy roztoku Exnar 51	47
3.7	Schéma přípravy roztoku Exnar 60	48
3.8	Použité dip-coatery	49
3.9	Použité laboratorní pece	51
3.10	Ramanovo spektrum vrstvy Exnar 60 – srovnání šumu a obou metod korekce šumu	53
3.11	Detail Ramanova spektra vrstvy Exnar 60 – srovnání šumu a obou metod korekce šumu	53
3.12	Přístroje použité při měření kontaktního úhlu	54
3.13	Porovnání výsledků z programů Viz System E a ImageJ	55
3.14	Sériové ředění	57
4.1	Připravené soly	58
4.2	Roztoky Ali 5.1 a 5.2 po cca měsíčním stárnutí (sol z BUTTi vlevo, sol z IPTi vpravo)	59
4.3	Roztok Zhao 4	59
4.4	Roztoky Zhao 4 (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 Ag0, Zhao 4 AgRa, Zhao 4 AgRb)	60
4.5	Vrstvy Zhao 4 η kalcinované při 450 °C	61
4.6	Vrstvy	62
4.7	Vrstvy Ali 5.1 a 5.2	63
4.8	Vzorky po fotoredukci	63
4.9	Vrstvy θ , $\theta + \iota$ a κ kalcinované při 600 °C (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 + Ag0, Zhao 4 + AgR, Zhao 4 Ag0, Zhao 4 AgR)	64
4.10	Klíč k hodnocení vrstev dle barevné škály	69
4.11	Vážené průměry k v závislosti na teplotě t	72
4.12	Výsledky testů antibakteriální aktivity	74
A.1	Vrstvy Exnar 51 (teplota kalcinace zleva doprava: 500, 600, 550, 630, 650 a 630 °C)	91
A.2	Vrstvy Exnar 60 (teplota kalcinace zleva doprava: 500, 600, 550, 650, 630 a 630 °C)	92
A.3	Vrstvy Yang 6 (teplota kalcinace zleva doprava: 500, 600, 550, 630, 630 a 650 °C)	92

A.4	Vrstvy θ , $\theta + \iota$ a κ kalcinované při 500 °C (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 + Ag0, Zhao 4 + AgR, Zhao 4 Ag0, Zhao 4 AgR)	93
A.5	Vrstvy θ , $\theta + \iota$ a κ kalcinované při 600 °C (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 + Ag0, Zhao 4 + AgR, Zhao 4 Ag0, Zhao 4 AgR)	93
A.6	Vrstvy λ kalcinované při 400 °C (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 Ag0 a Zhao 4 AgR)	94
A.7	Ramanovo spektrum kapek kalcinovaných při 630 °C	95
A.8	Detail Ramanova spektra kapek kalcinovaných při 630 °C	95
A.9	Ramanovo spektrum kapek Zhao 4 kalcinovaných při 630 °C	96
A.10	Detail Ramanova spektra kapek Zhao 4 kalcinovaných při 630 °C	96
A.11	Ramanovo spektrum kapek Yang 6 kalcinovaných při 630 °C	97
A.12	Detail Ramanova spektra kapek Yang 6 kalcinovaných při 630 °C	97
A.13	Ramanovo spektrum kapek kalcinovaných při 650 °C	98
A.14	Detail Ramanova spektra kapek kalcinovaných při 650 °C	98
A.15	Ramanovo spektrum kapek kalcinovaných při 750 °C	99
A.16	Detail Ramanova spektra kapek kalcinovaných při 750 °C	99
A.17	Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 400 °C	100
A.18	Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 400 °C	100
A.19	Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 450 °C	101
A.20	Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 450 °C	101
A.21	Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 500 °C	102
A.22	Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 500 °C	102
A.23	Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 550 °C	103
A.24	Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 550 °C	103
A.25	Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 600 °C	104
A.26	Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 600 °C	104
A.27	Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 650 °C	105
A.28	Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 650 °C	105
A.29	Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 v závislosti na teplotě kalcinace	106
A.30	Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 v závislosti na teplotě kalcinace	106
A.31	Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 + Ag0 v závislosti na teplotě kalcinace	107

A.32 Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 + Ag ₀ v závislosti na teplotě kalcinace	107
A.33 Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 + AgR v závislosti na teplotě kalcinace	108
A.34 Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 + AgR v závislosti na teplotě kalcinace	108
A.35 Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 Ag ₀ v závislosti na teplotě kalcinace	109
A.36 Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 Ag ₀ v závislosti na teplotě kalcinace	109
A.37 Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 AgR v závislosti na teplotě kalcinace	110
A.38 Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 AgR v závislosti na teplotě kalcinace	110
A.39 Ramanovo spektrum vrstev určených k bakteriologickým testům . . .	111
A.40 Detail Ramanova spektra vrstev určených k bakteriologickým testům	111
A.41 Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 v závislosti na teplotě kalcinace .	112
A.42 Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 v závislosti na teplotě kalcinace	112
A.43 Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 500 °C	113
A.44 Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 500 °C	113
A.45 Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 550 °C	114
A.46 Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 550 °C	114
A.47 Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 600 °C	115
A.48 Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 600 °C	115
A.49 Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 700 °C	116
A.50 Detail ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 700 °C	116
A.51 Ramanovo spektrum vrstev Zhao 4 kalcinovaných při 450 °C	117
A.52 Detail Ramanova spektra vrstev Zhao 4 kalcinovaných při 450 °C . .	117
A.53 Ramanovo spektrum vrstev Zhao 4 s „bublinami“ kalcinovaných při 450 °C	118
A.54 Detail Ramanova spektra vrstev Zhao 4 s „bublinami“ kalcinovaných při 450 °C	118
A.55 Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 kalcinované při 450 °C na plechu	119
A.56 Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 kalcinované při 450 °C na plechu	119

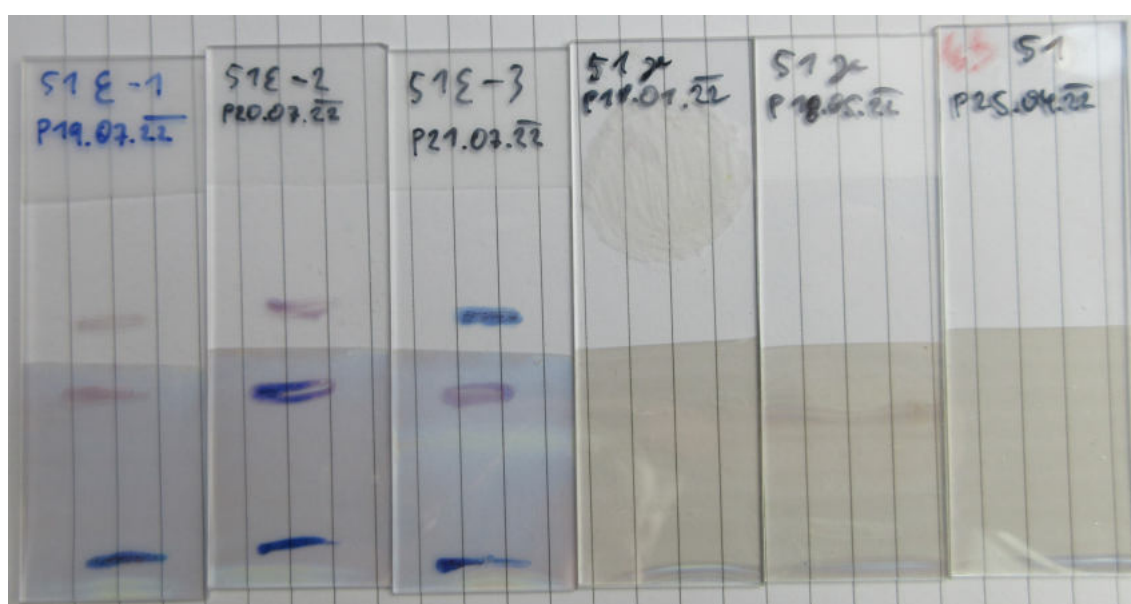
A.57 Ramanovo spektrum vrstev Exnar 60	120
A.58 Detail Ramanova spektra vrstev Exnar 60	120
A.59 Ramanovo spektrum vrstev Yang 6	121
A.60 Detail Ramanova spektra vrstev Yang 6	121
A.61 Okraje vrstev Zhao 4, na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie	122
A.62 Okraje vrstev Zhao 4 + Ag0 $\theta + \iota$, na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie	123
A.63 Okraje vrstev Zhao 4 + AgR $\theta + \iota$, na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie	124
A.64 Okraje vrstev Zhao 4 Ag0 λ , na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie	125
A.65 Okraje vrstev Zhao 4 AgR λ , na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie	126
A.66 Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 θ	131
A.67 Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 + Ag0 $\theta + \iota$	132
A.68 Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 + AgR $\theta + \iota$	133
A.69 Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 Ag0 κ	134
A.70 Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 AgR κ	135

Seznam tabulek

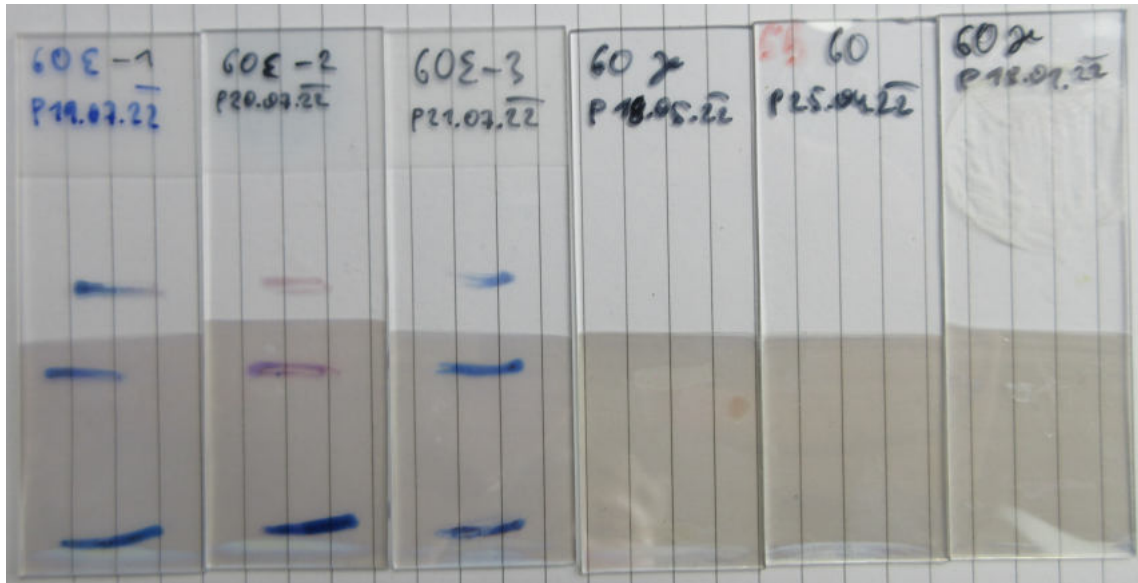
3.1	Provedené dip-coatingy	50
4.1	pH solí	60
4.2	Vrstvy Zhao 4 η kalcinované při 450 °C	61
4.3	Vrstvy Zhao 4 ζ	62
4.4	Výsledky Ramanovy spektroskopie vrstev Yang 6, Exnar 51 a 60 a Ali 5.1 a 5.2	66
4.5	Výsledky Ramanovy spektroskopie vrstev Zhao 4	67
4.6	Výsledky testů rozkladu resazurinu u vrstev Ali 5.1 a 5.2, Exnar 51 a 60 a Yang 6	69
4.7	Výsledky testu rozkladu resazurinu u vrstev Zhao 4	70
4.8	Vážené průměry k	71
4.9	Výsledky 1. testu	73
4.10	Výsledky 2. testu	73
4.11	Shrnutí obou testů	74
A.1	Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Zhao 4	127
A.2	Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Ali 5.1	127
A.3	Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Ali 5.2	127
A.4	Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Yang 6	128
A.5	Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Exnar 51	128
A.6	Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Exnar 60	129
A.7	Počty použitých hodnot θ	130
A.8	Hodnoty k a T pro vrstvu Zhao 4 θ	136
A.9	Hodnoty k a T pro vrstvy Zhao 4 + Ag0 $\theta + \iota$ a Zhao 4 + AgR $\theta + \iota$	137
A.10	Hodnoty k a T pro vrstvy Zhao 4 Ag0 κ a Zhao 4 AgR κ	138

A Přílohy

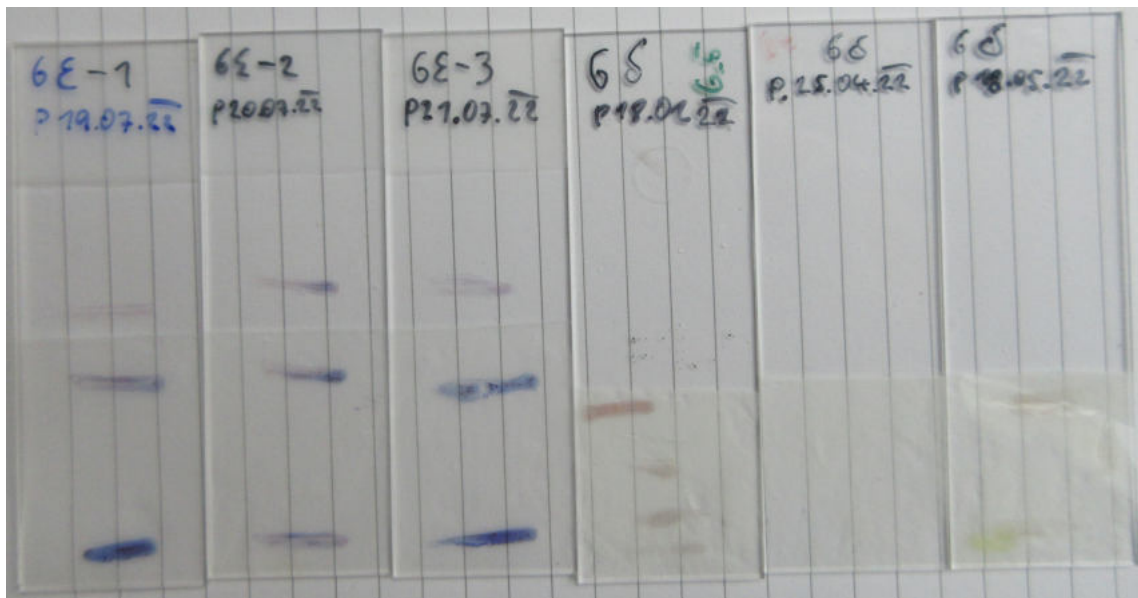
A.1 Vzhled vrstev



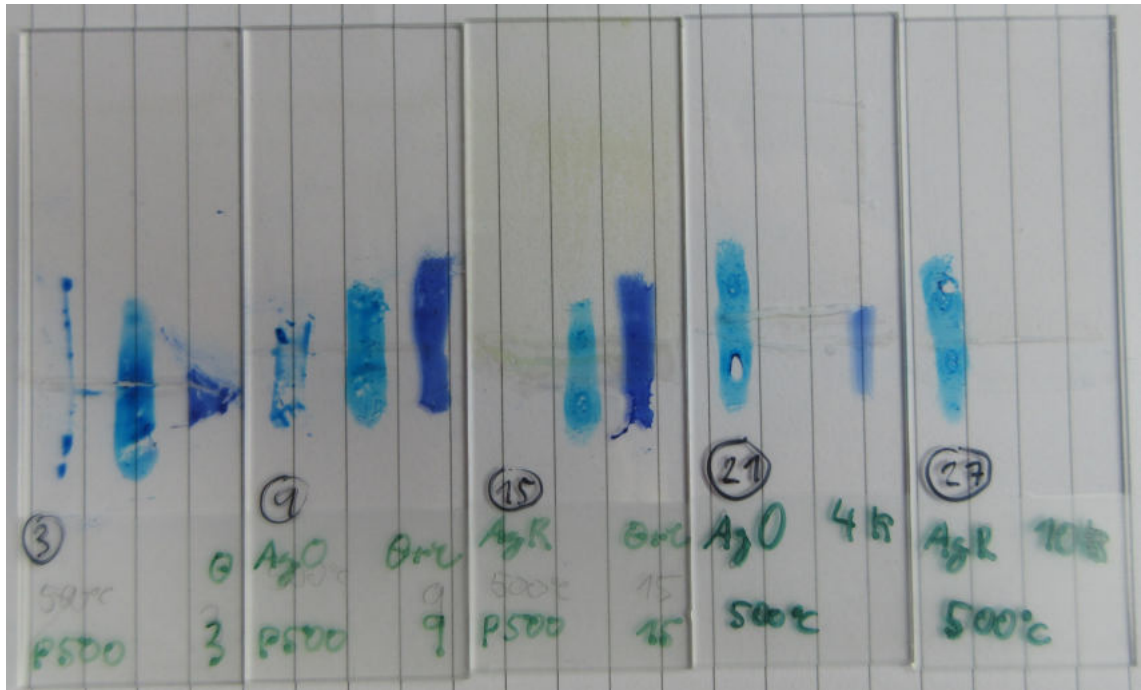
Obr. A.1: Vrstvy Exnar 51 (teplota kalcinace zleva doprava: 500, 600, 550, 630, 650 a 630 °C)



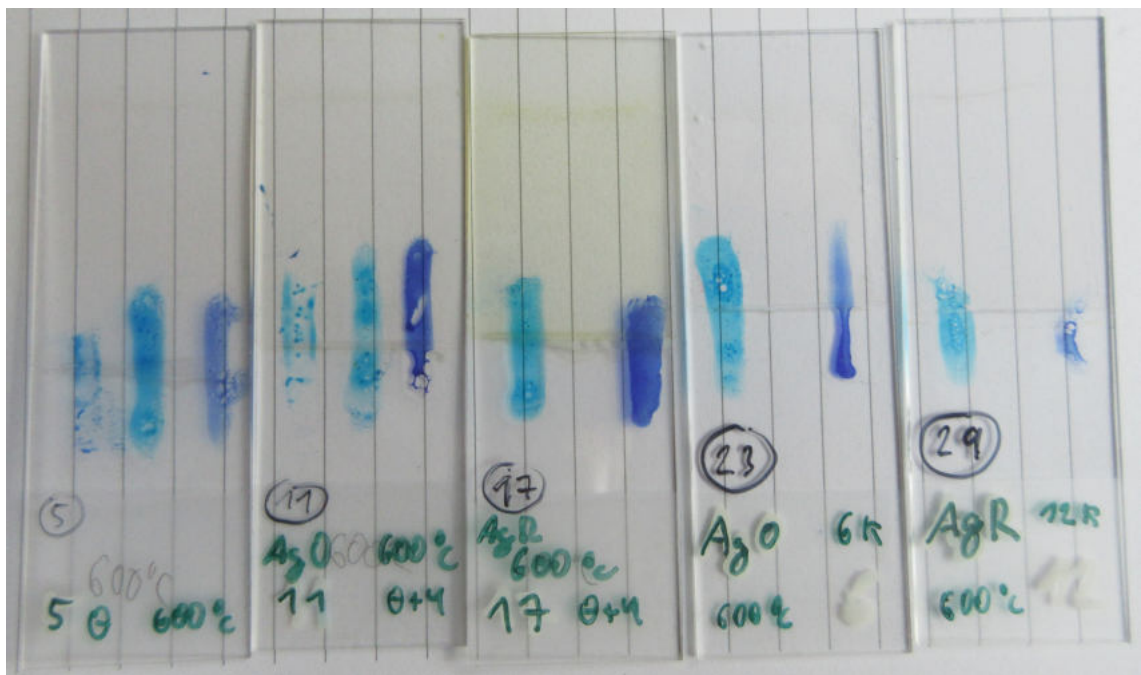
Obr. A.2: Vrstvy Exnar 60 (teplota kalcinace zleva doprava: 500, 600, 550, 650, 630 a 630 °C)



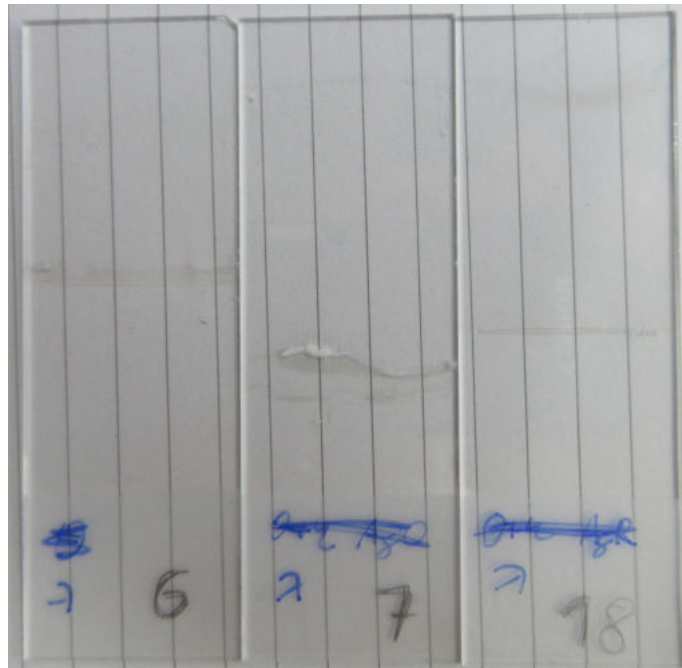
Obr. A.3: Vrstvy Yang 6 (teplota kalcinace zleva doprava: 500, 600, 550, 630, 630 a 650 °C)



Obr. A.4: Vrstvy θ , $\theta + \iota$ a κ kalcinované při 500 °C (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 + Ag₂O, Zhao 4 + AgR, Zhao 4 Ag₂O, Zhao 4 AgR)



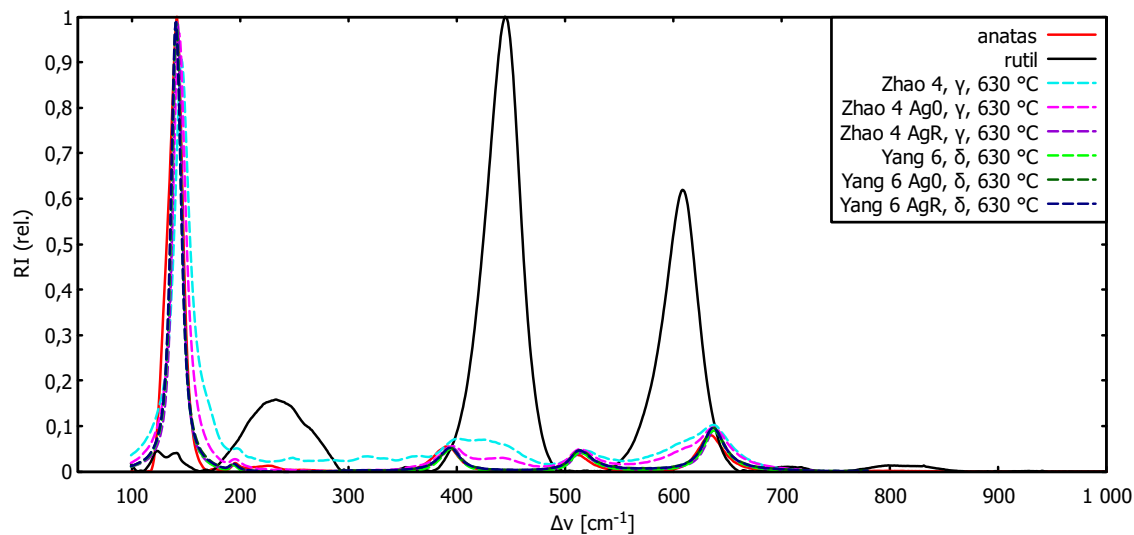
Obr. A.5: Vrstvy θ , $\theta + \iota$ a κ kalcinované při 600 °C (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 + Ag₂O, Zhao 4 + AgR, Zhao 4 Ag₂O, Zhao 4 AgR)



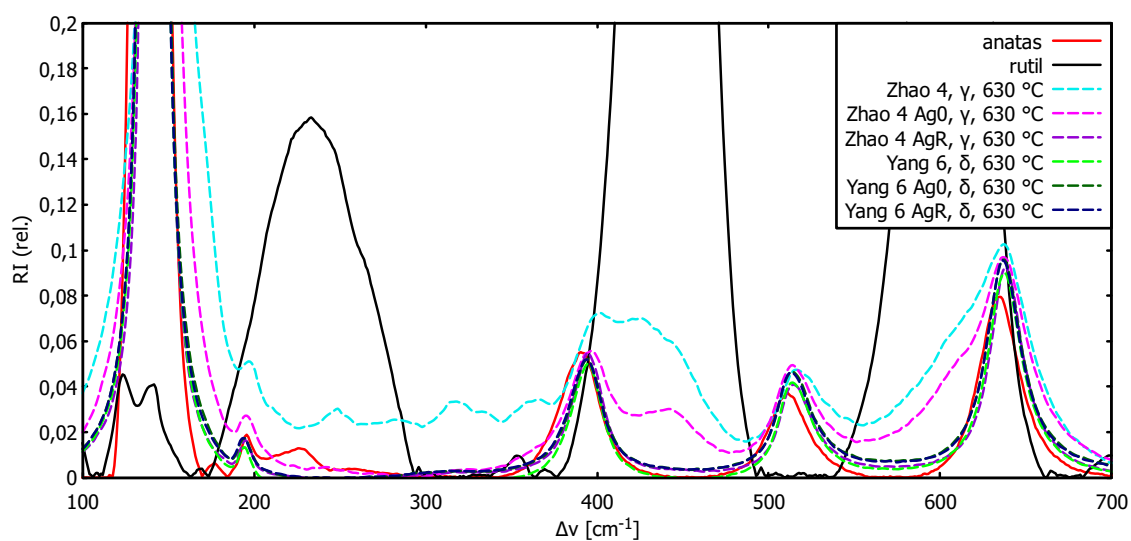
Obr. A.6: Vrstvy λ kalcinované při 400 °C (zleva doprava: Zhao 4, Zhao 4 Ag₀ a Zhao 4 AgR)

A.2 Ramanova spektroskopie

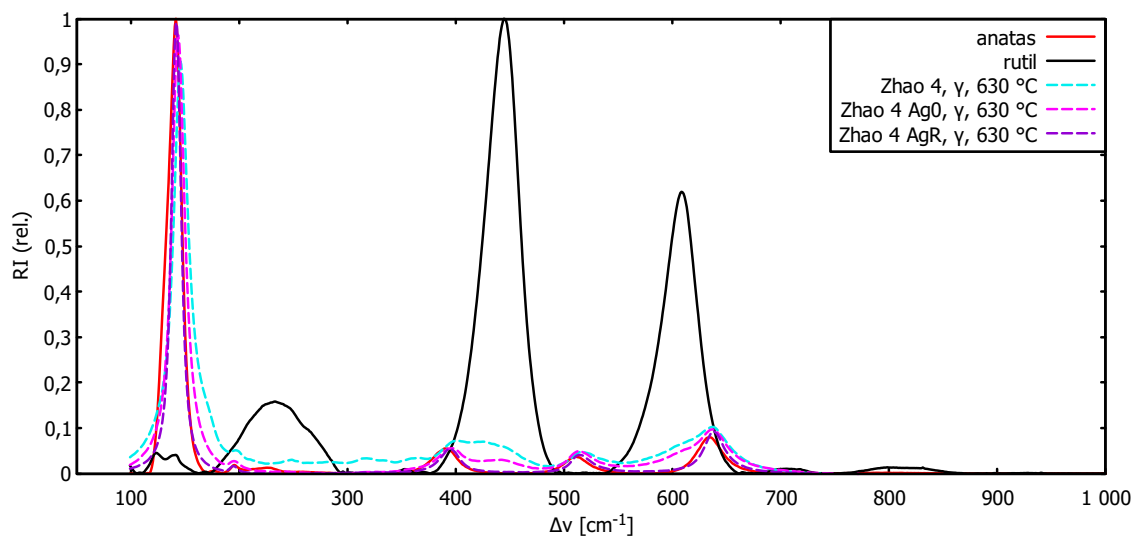
A.2.1 Raman z kapky



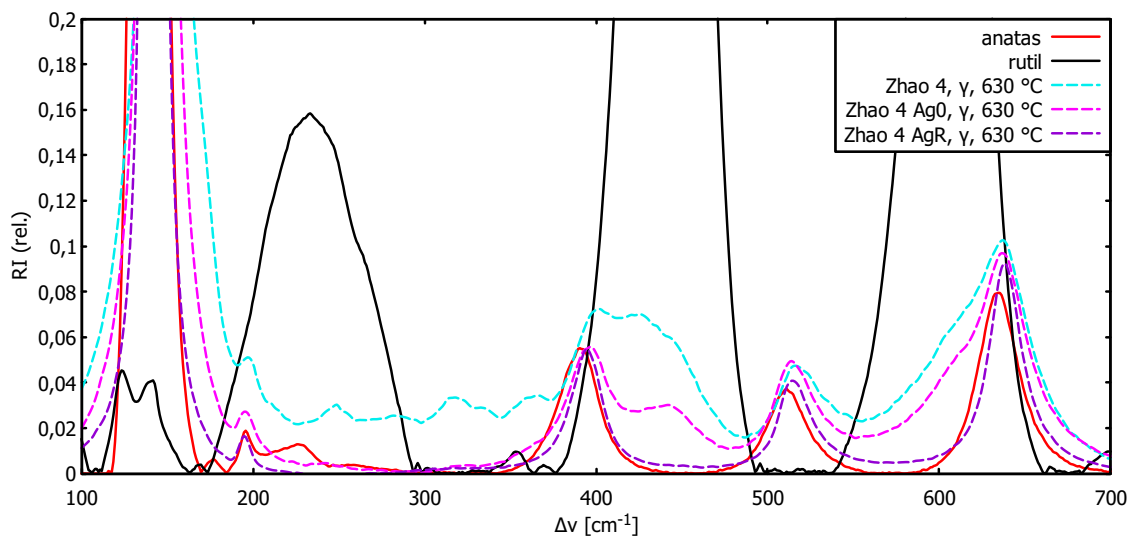
Obr. A.7: Ramanovo spektrum kapek kalcinovaných při 630 °C



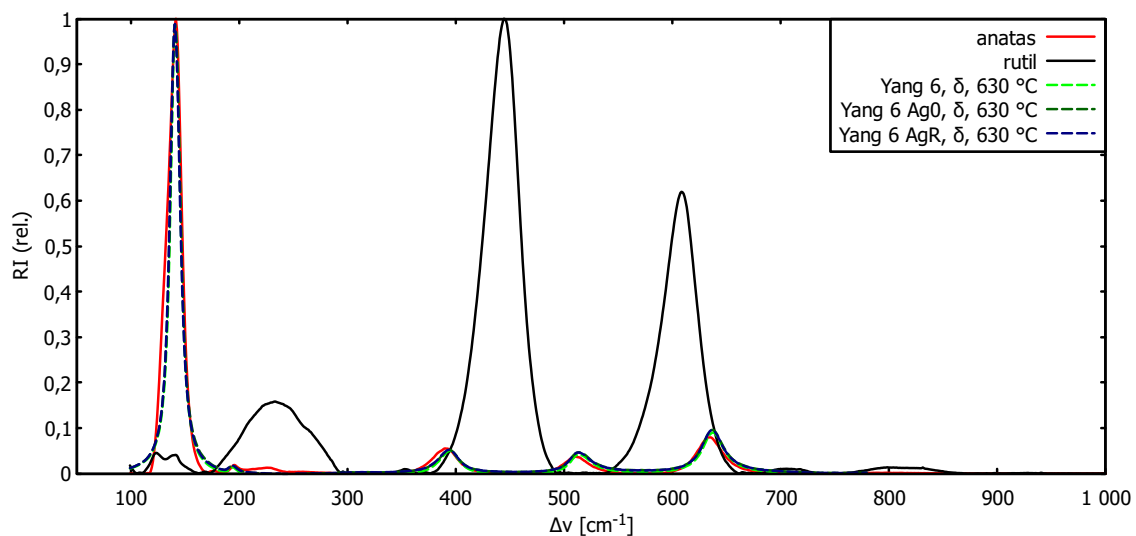
Obr. A.8: Detail Ramanova spektra kapek kalcinovaných při 630 °C



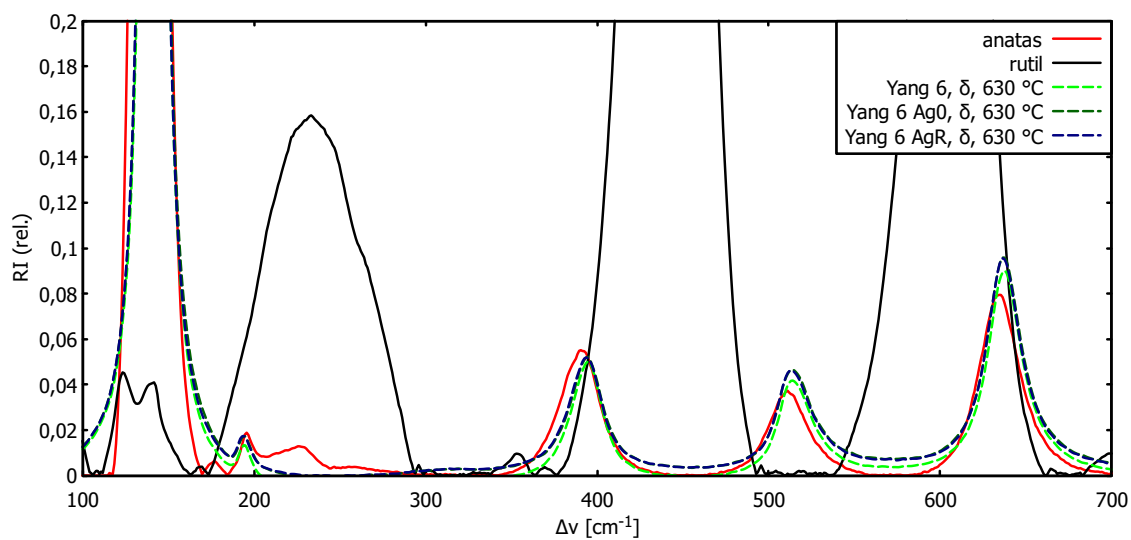
Obr. A.9: Ramanovo spektrum kapek Zhao 4 kalcinovaných při 630 °C



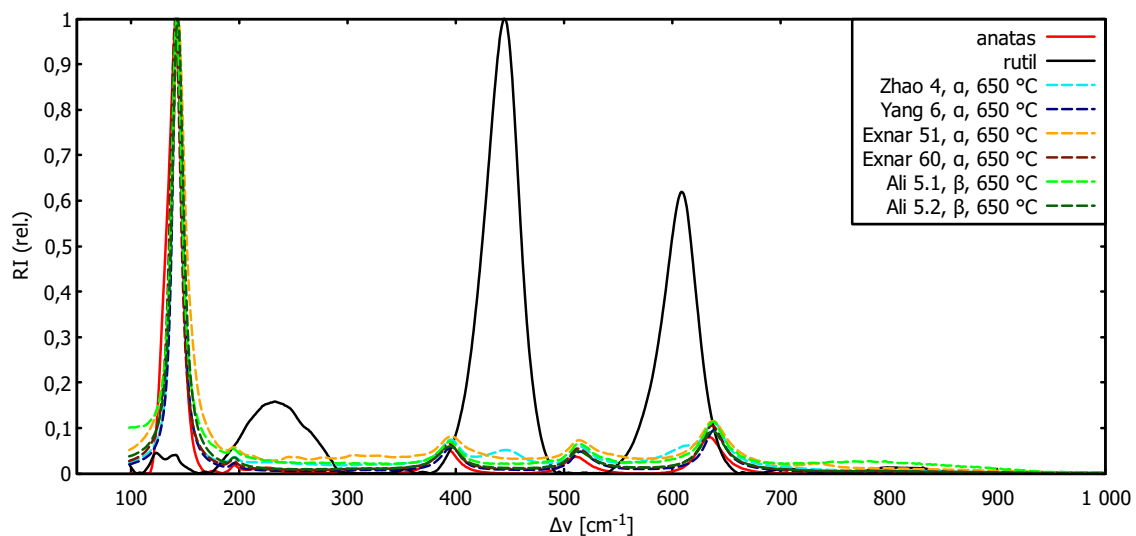
Obr. A.10: Detail Ramanova spektra kapek Zhao 4 kalcinovaných při 630 °C



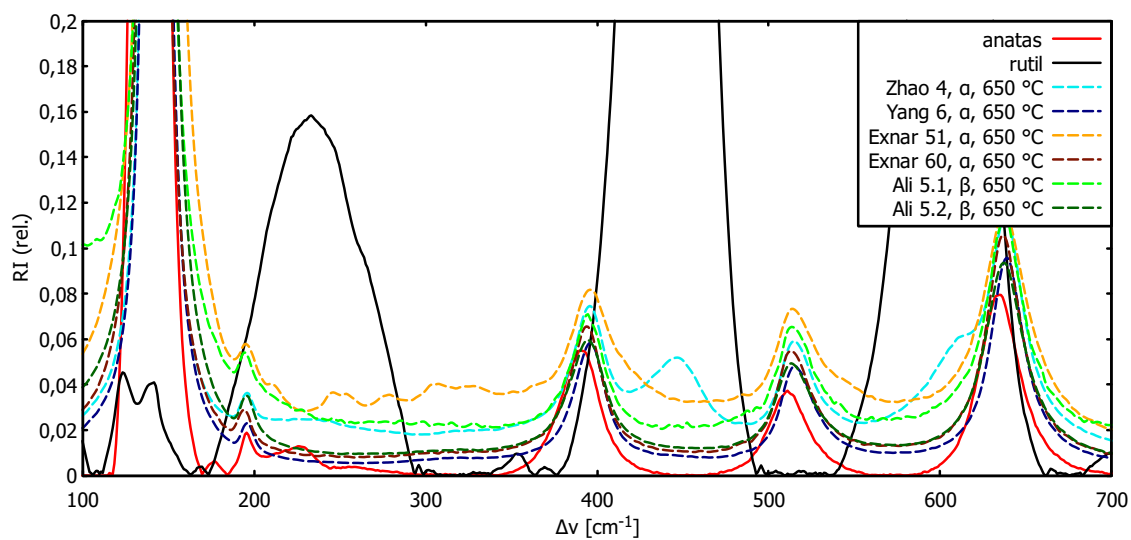
Obr. A.11: Ramanovo spektrum kapek Yang 6 kalcinovaných při 630 °C



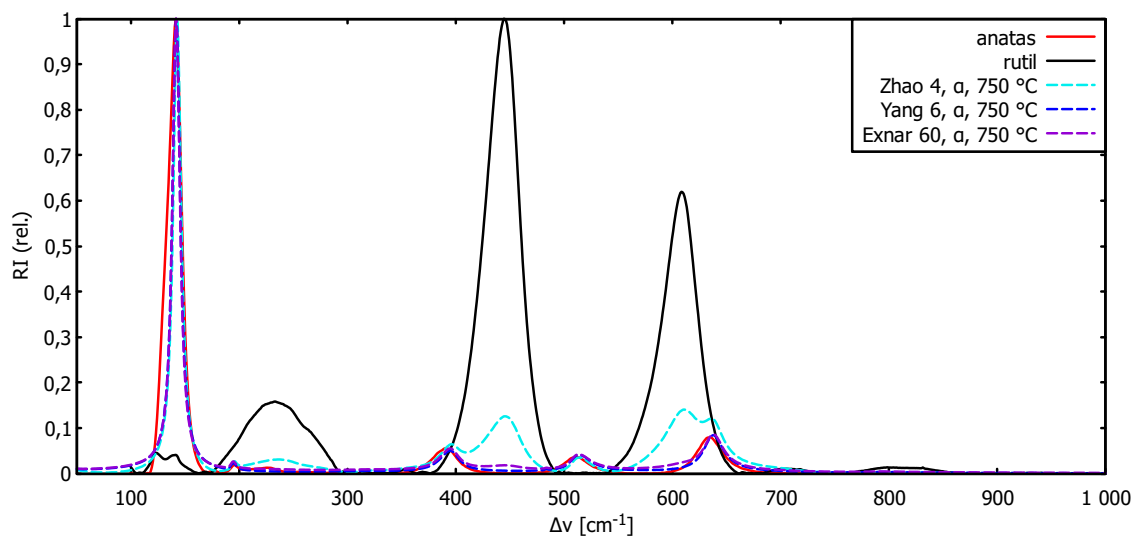
Obr. A.12: Detail Ramanova spektra kapek Yang 6 kalcinovaných při 630 °C



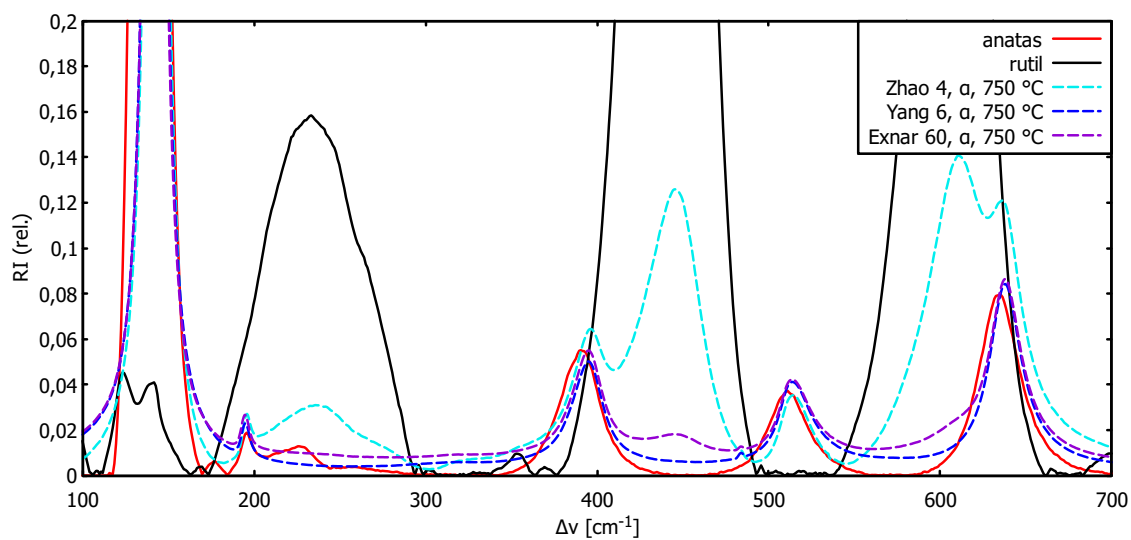
Obr. A.13: Ramanovo spektrum kapek kalcinovaných při 650 °C



Obr. A.14: Detail Ramanova spektra kapek kalcinovaných při 650 °C

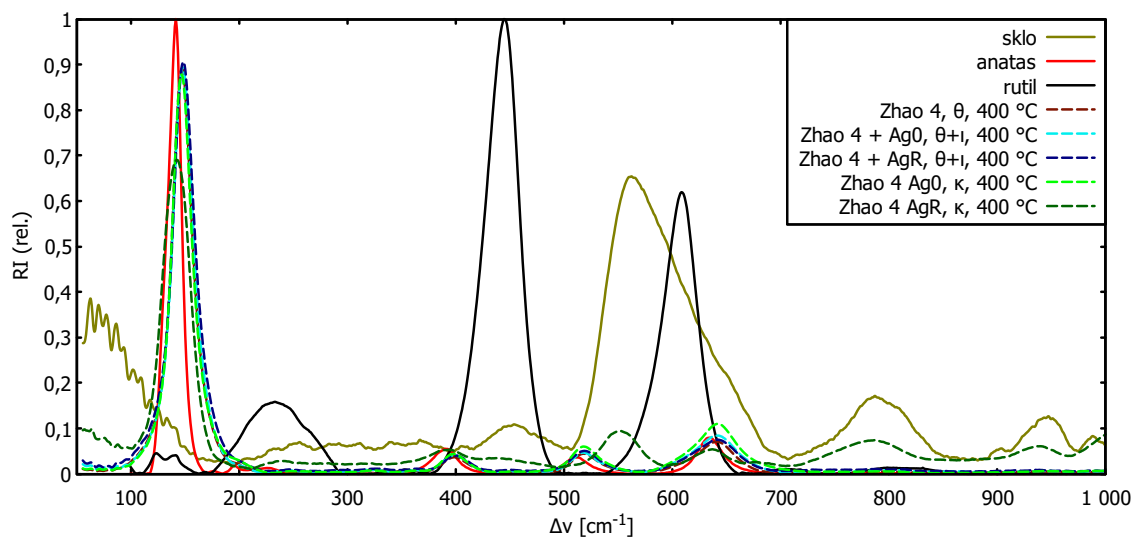


Obr. A.15: Ramanovo spektrum kapek kalcinovaných při 750 °C

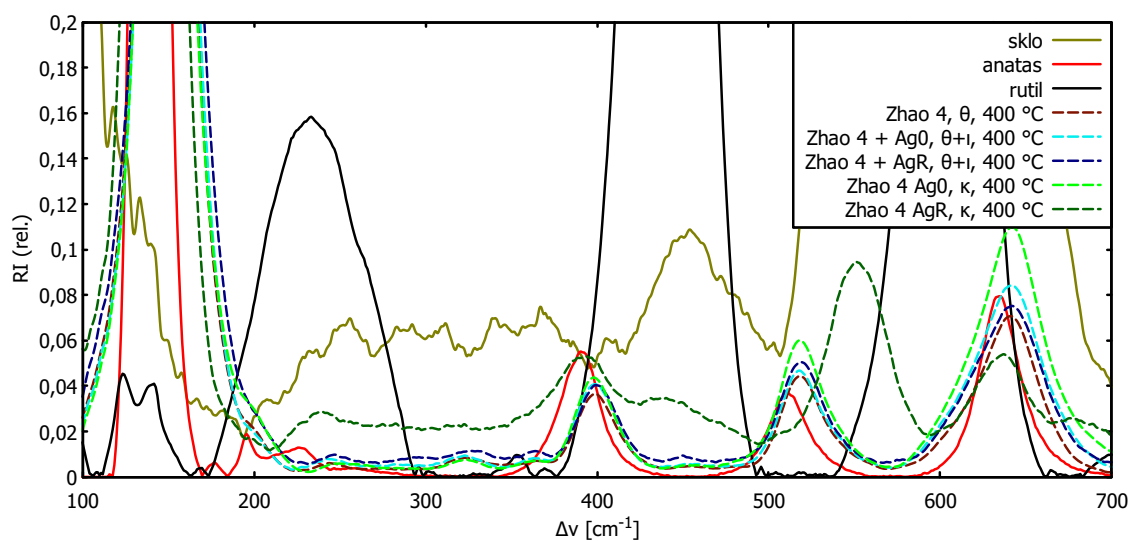


Obr. A.16: Detail Ramanova spektra kapek kalcinovaných při 750 °C

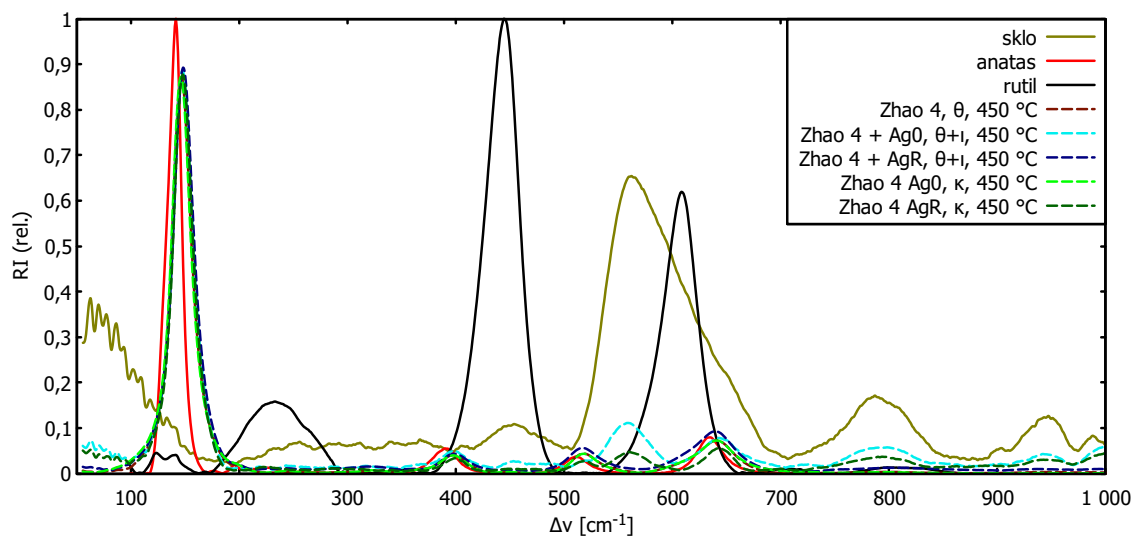
A.2.2 Raman ze skla



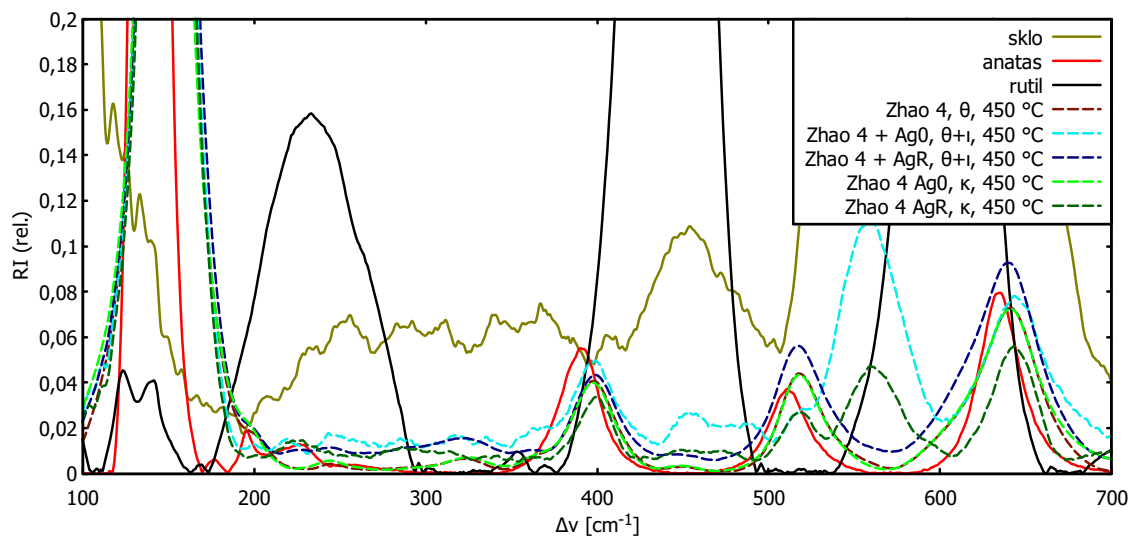
Obr. A.17: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 400 °C



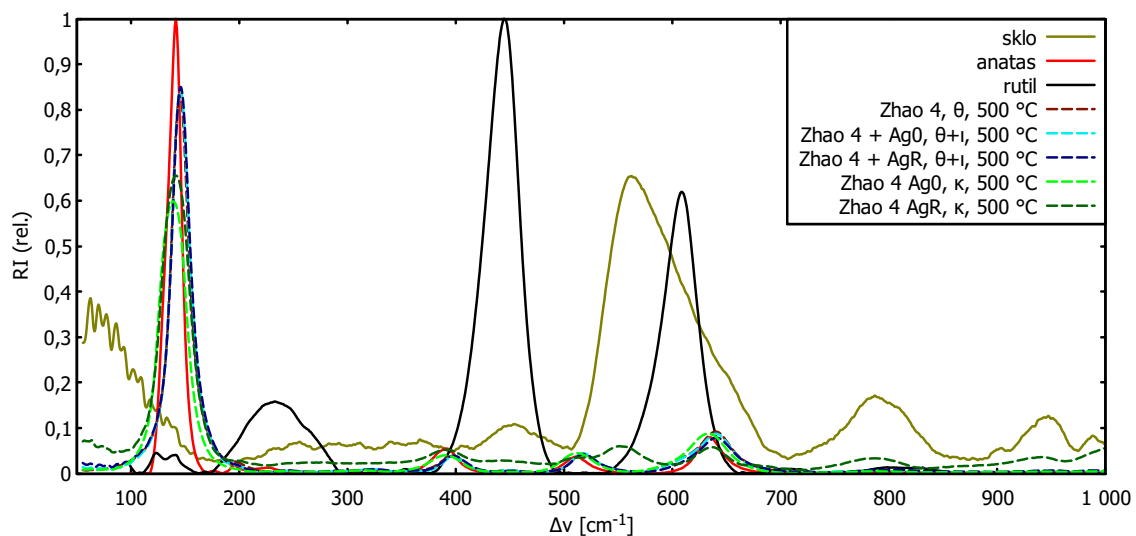
Obr. A.18: Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 400 °C



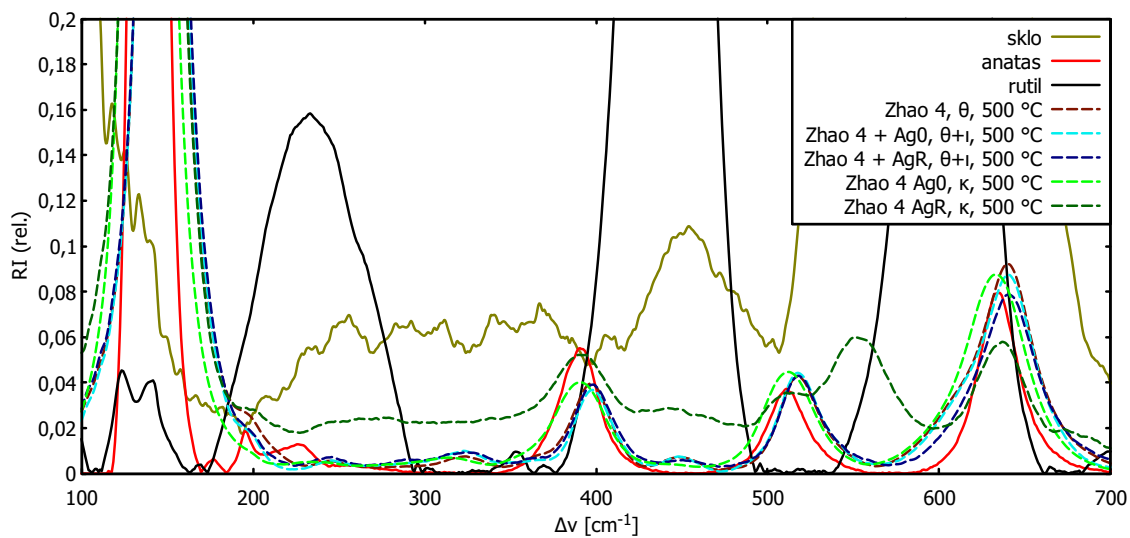
Obr. A.19: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 450 °C



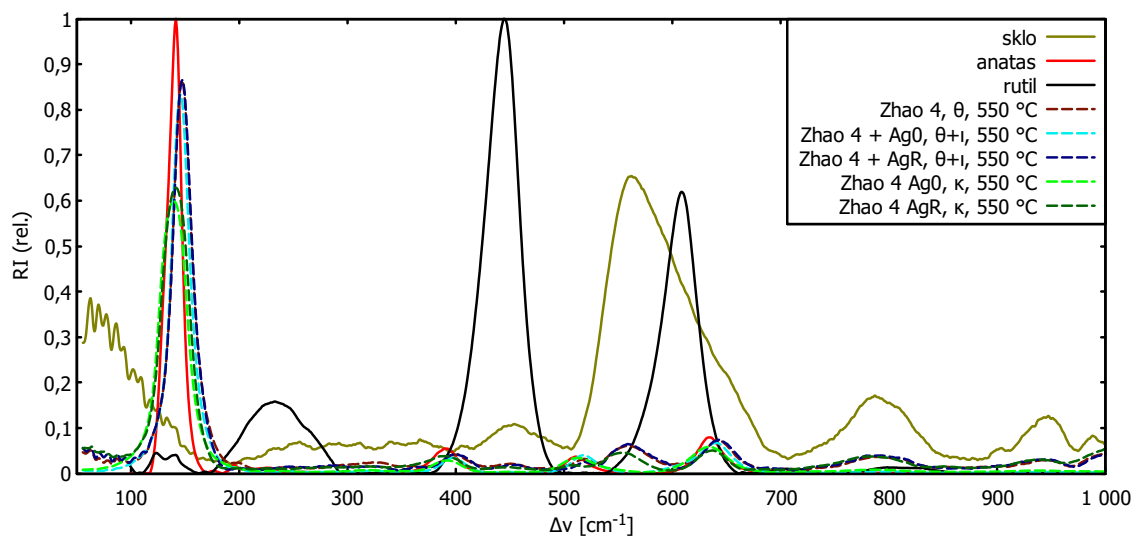
Obr. A.20: Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 450 °C



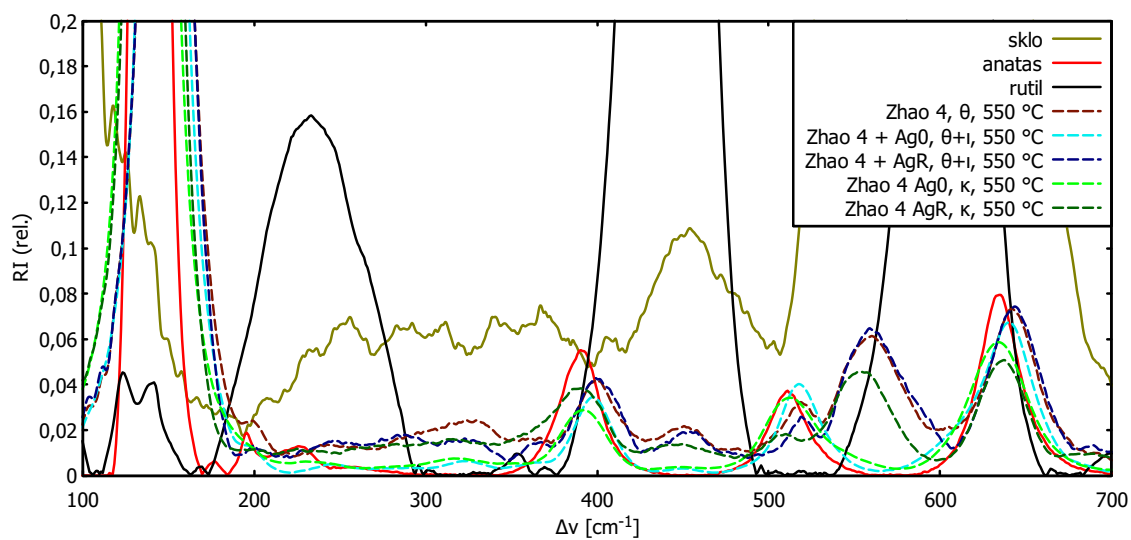
Obr. A.21: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 500 °C



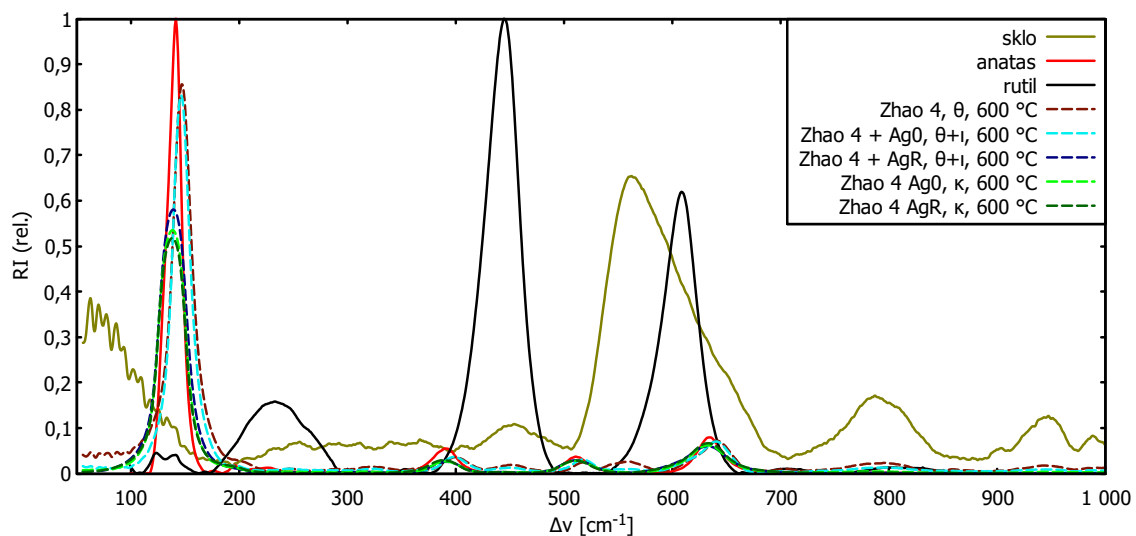
Obr. A.22: Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 500 °C



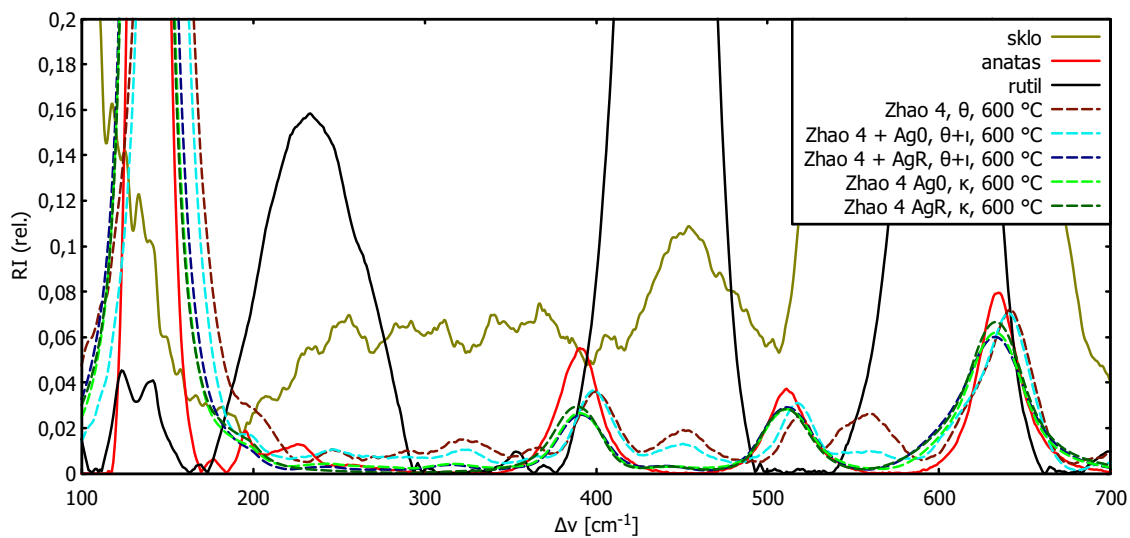
Obr. A.23: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 550 °C



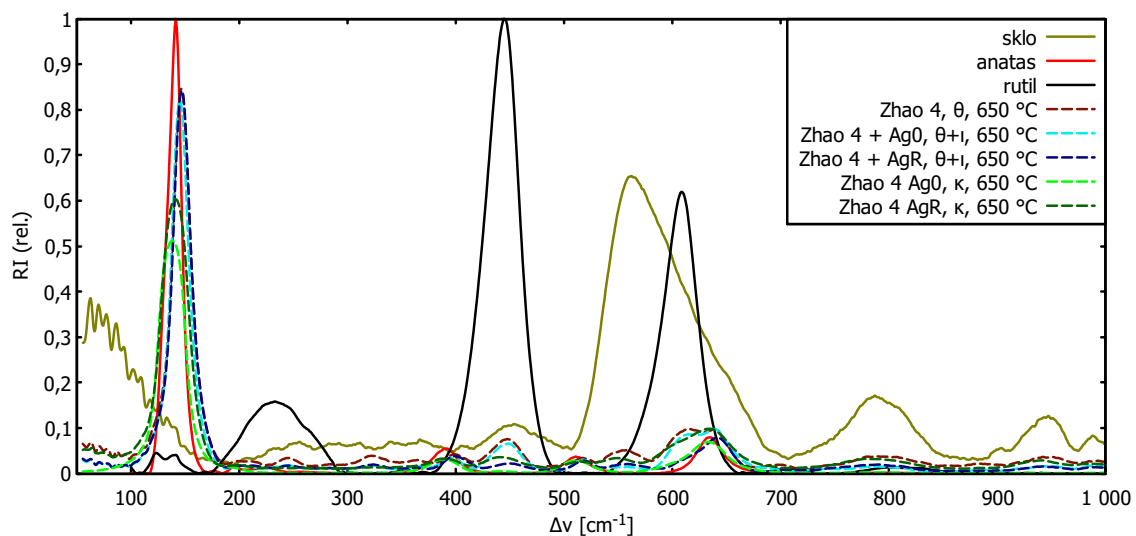
Obr. A.24: Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 550 °C



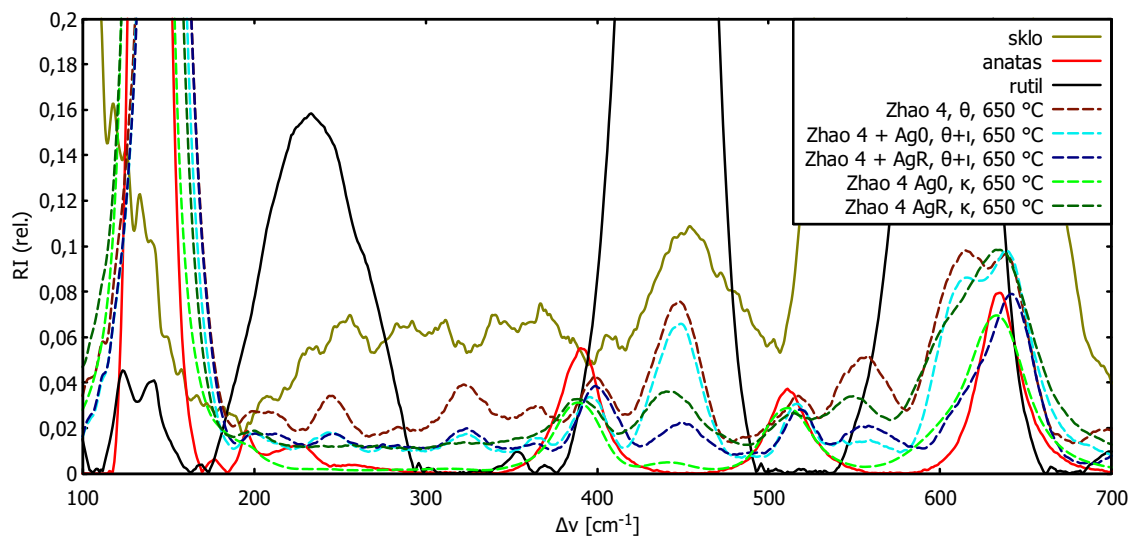
Obr. A.25: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 600 °C



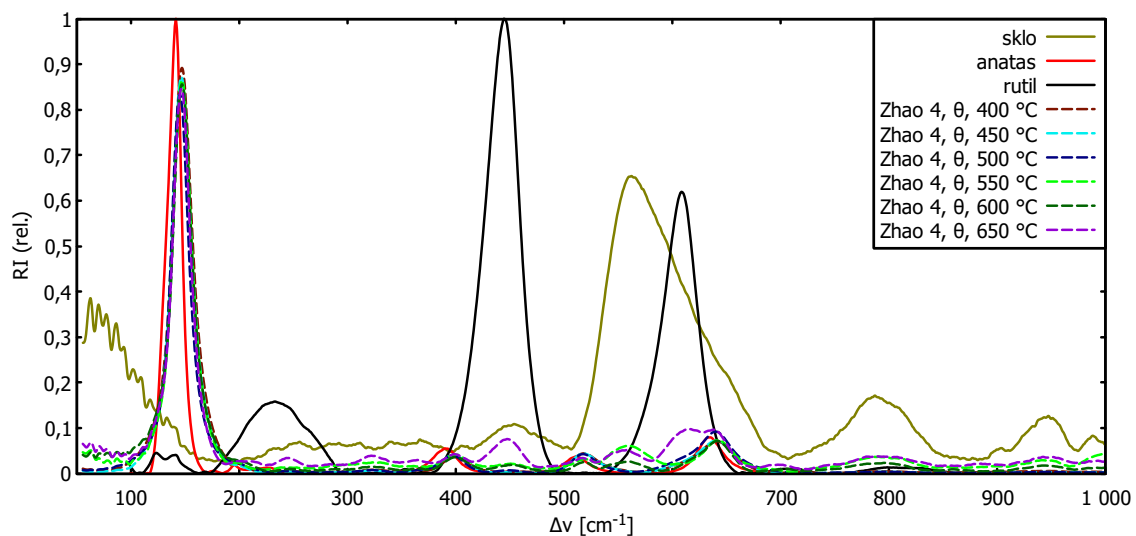
Obr. A.26: Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 600 °C



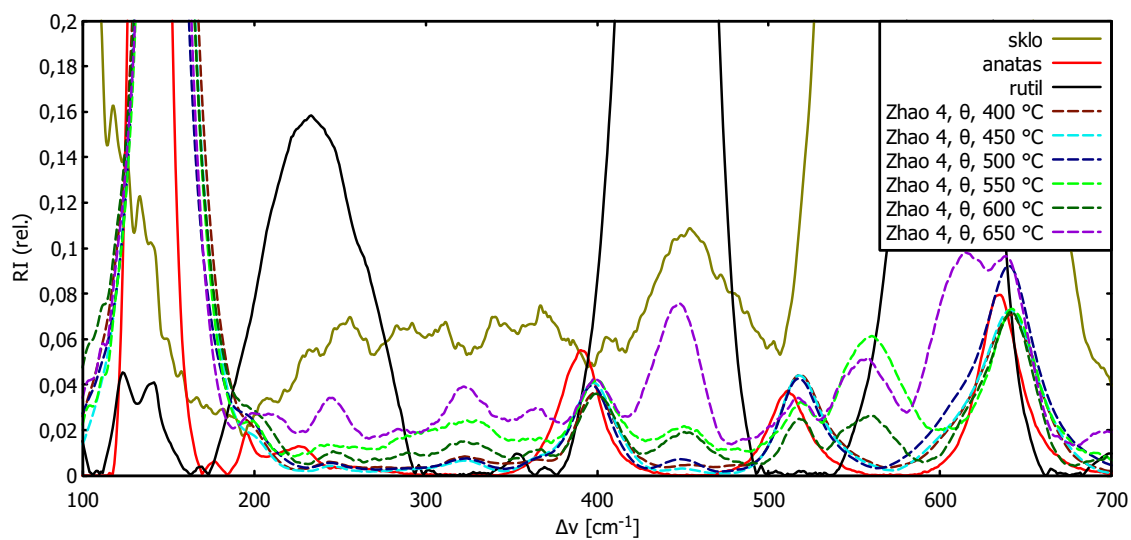
Obr. A.27: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 650 °C



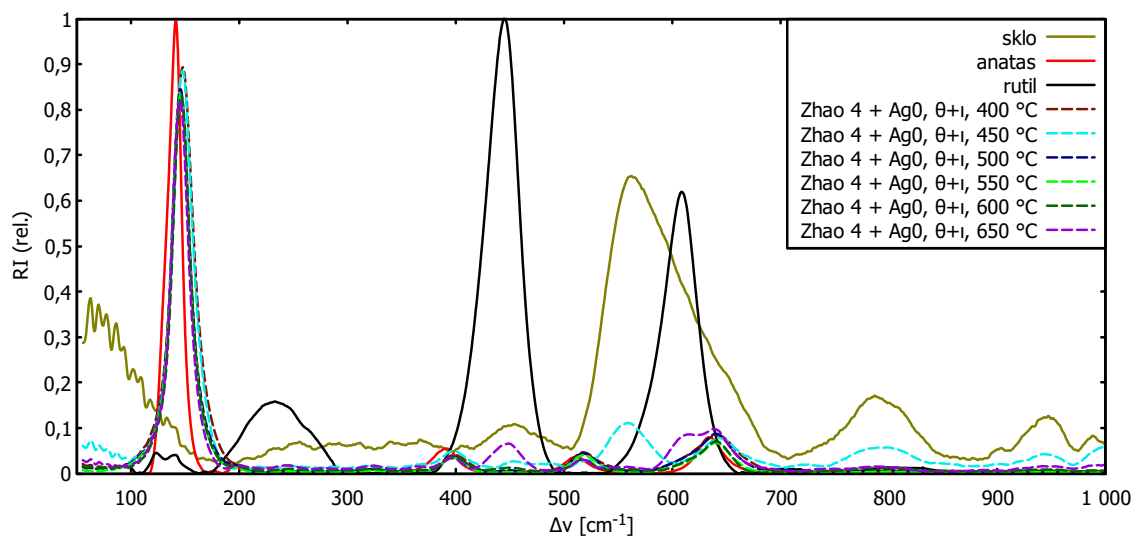
Obr. A.28: Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 650 °C



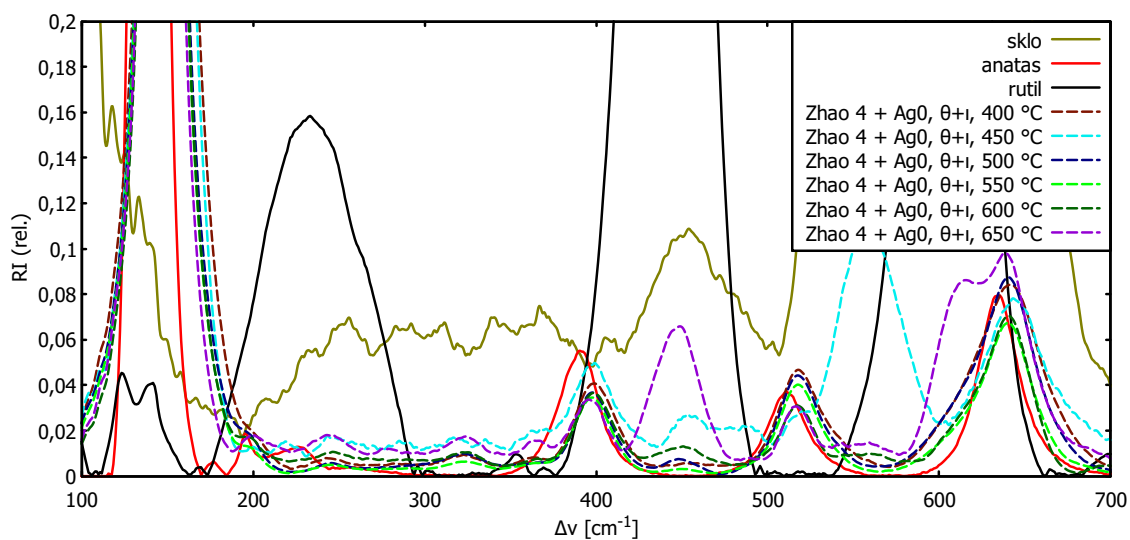
Obr. A.29: Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 v závislosti na teplotě kalcinace



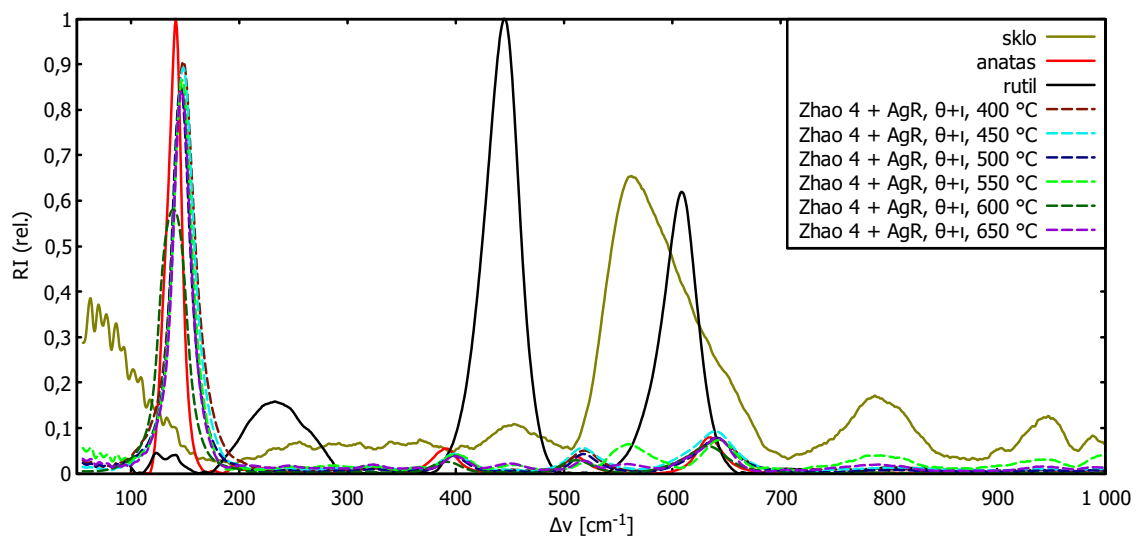
Obr. A.30: Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 v závislosti na teplotě kalcinace



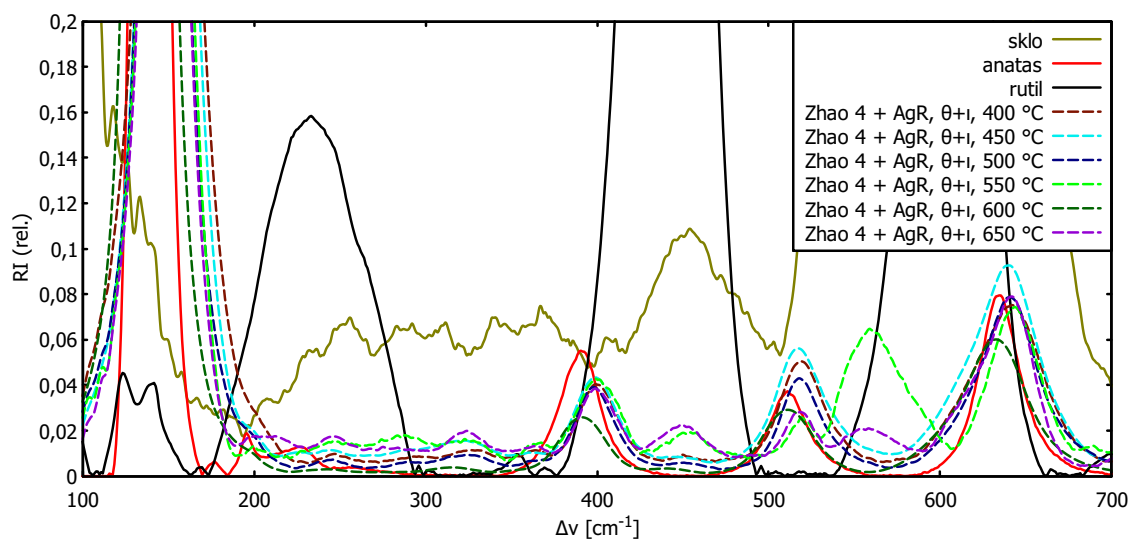
Obr. A.31: Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 + Ag0 v závislosti na teplotě kalcinace



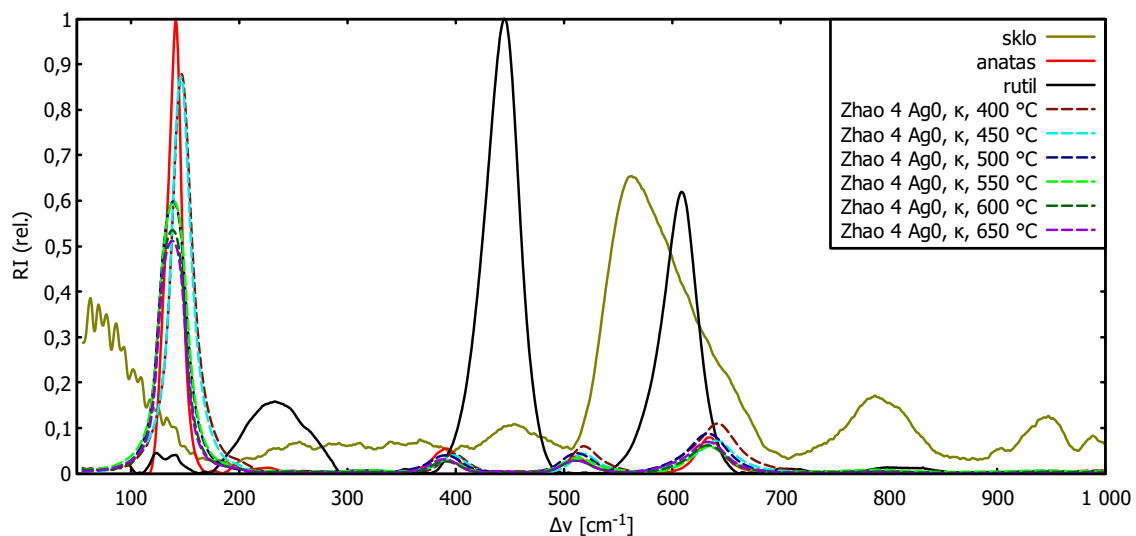
Obr. A.32: Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 + Ag0 v závislosti na teplotě kalcinace



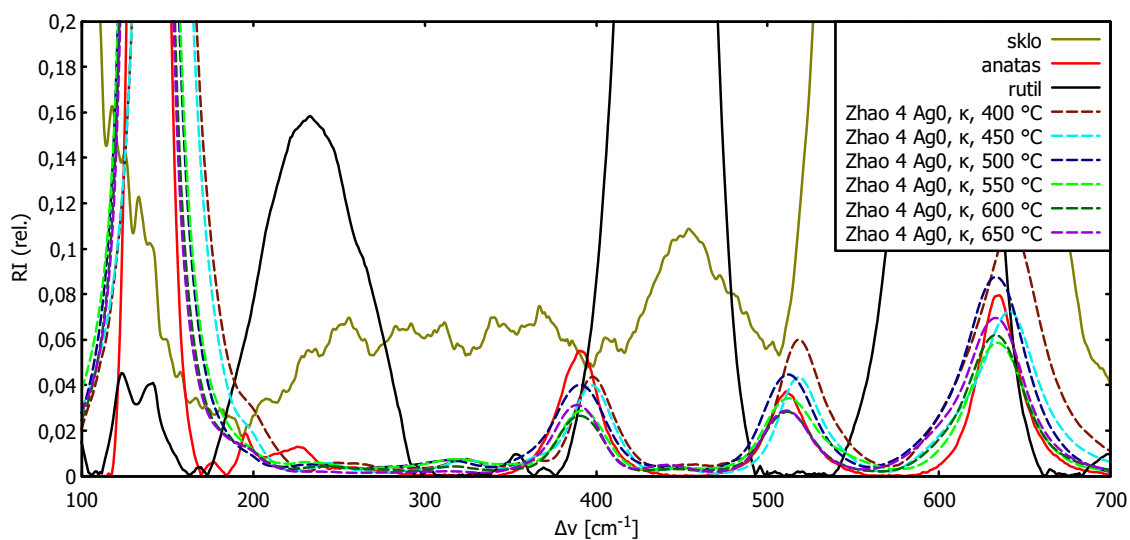
Obr. A.33: Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 + AgR v závislosti na teplotě kalcinace



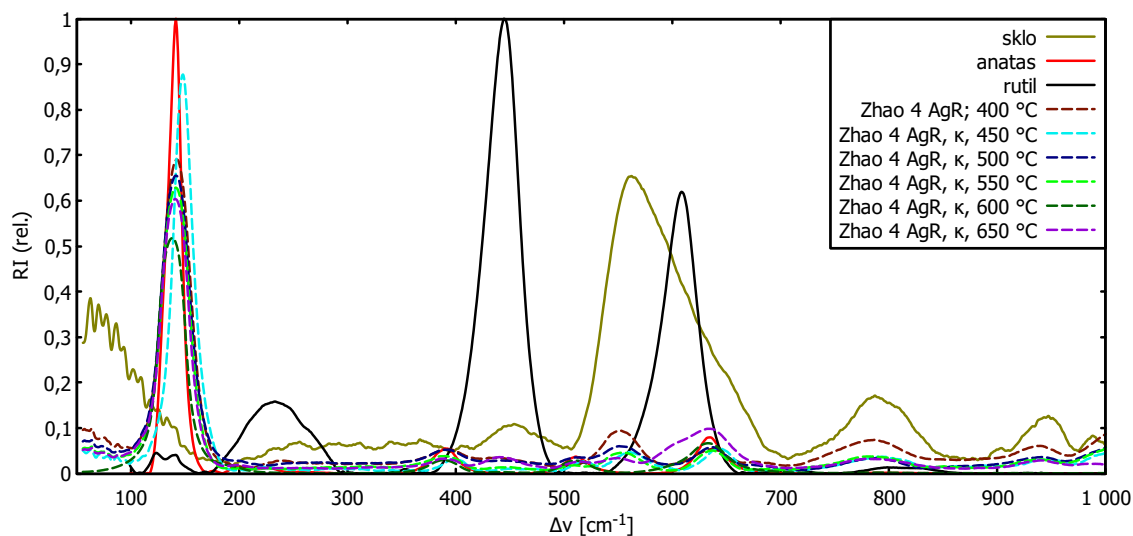
Obr. A.34: Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 + AgR v závislosti na teplotě kalcinace



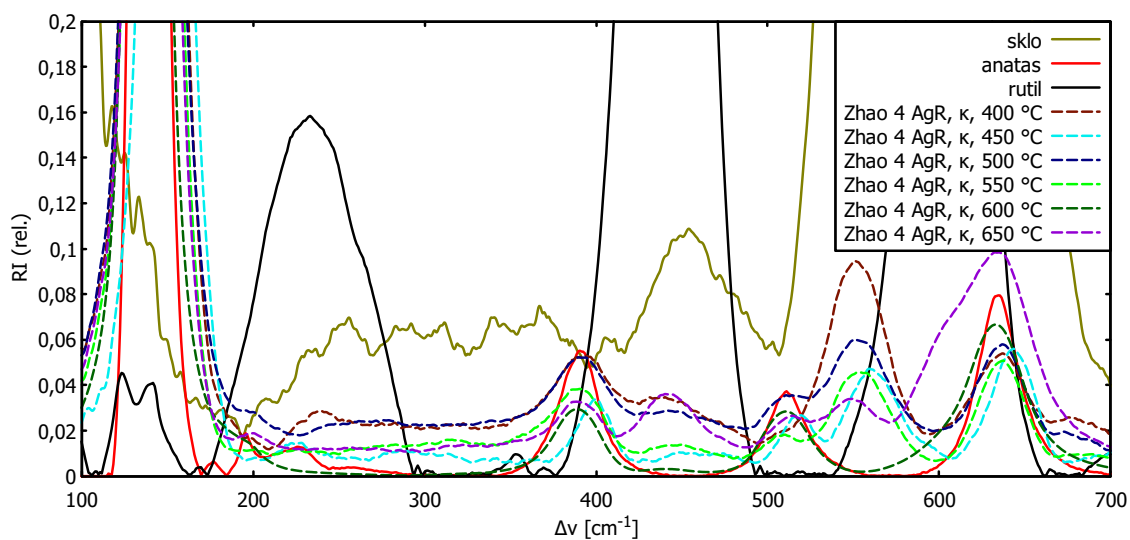
Obr. A.35: Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 Ag0 v závislosti na teplotě kalcinace



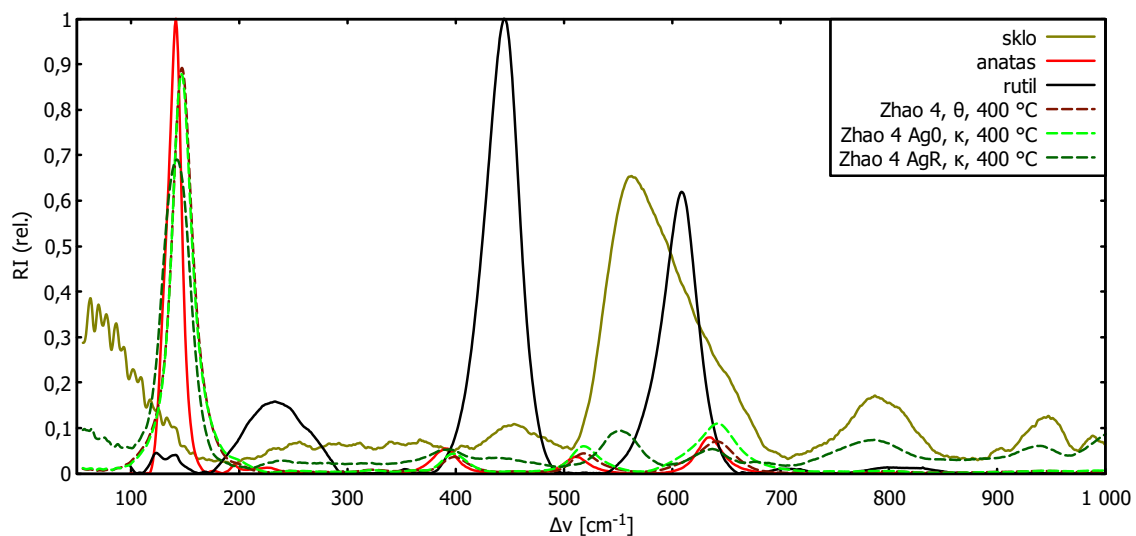
Obr. A.36: Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 Ag0 v závislosti na teplotě kalcinace



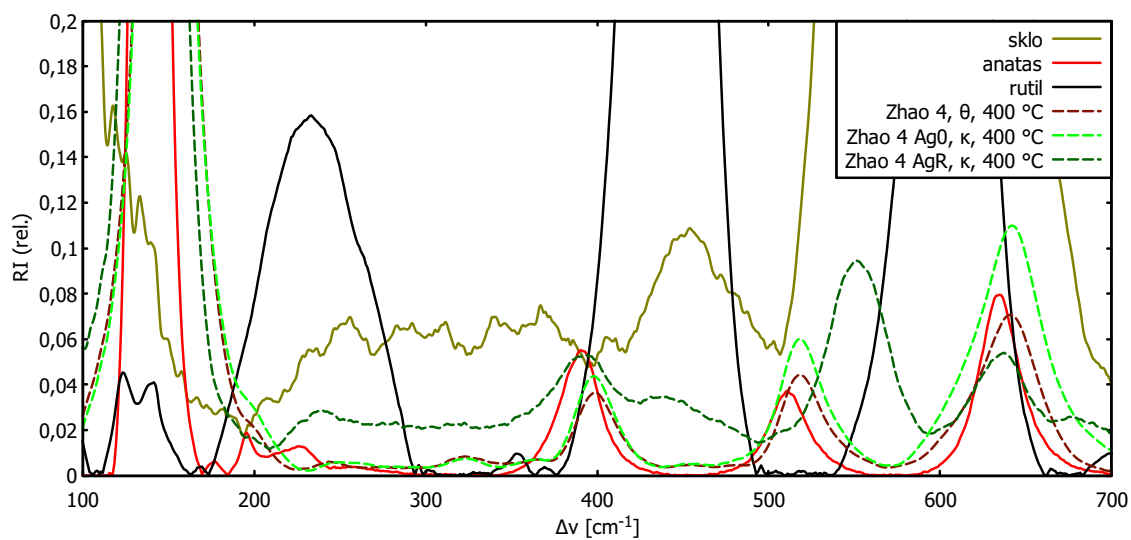
Obr. A.37: Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 AgR v závislosti na teplotě kalcinace



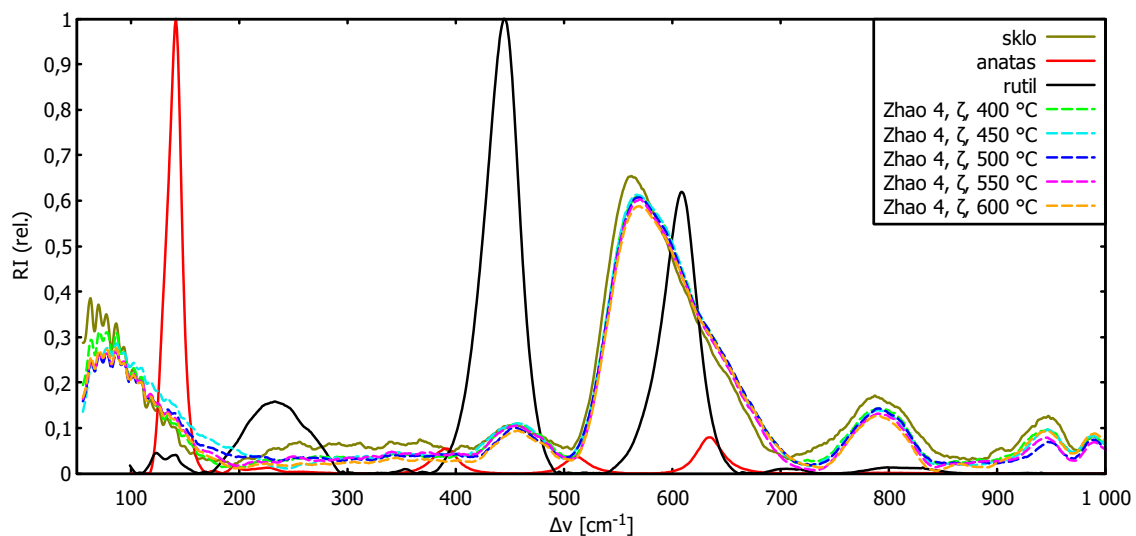
Obr. A.38: Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 AgR v závislosti na teplotě kalcinace



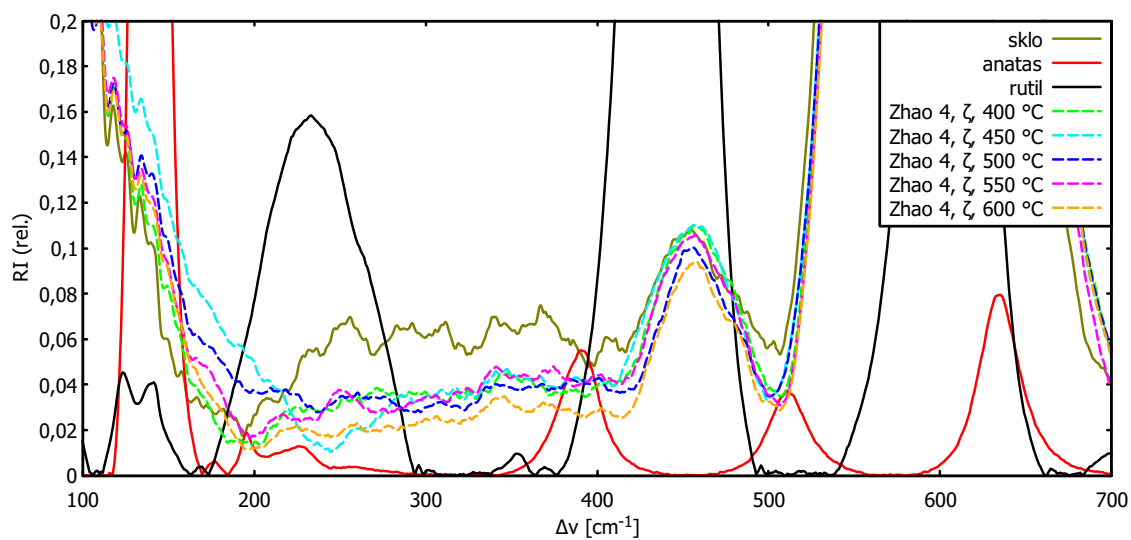
Obr. A.39: Ramanovo spektrum vrstev určených k bakteriologickým testům



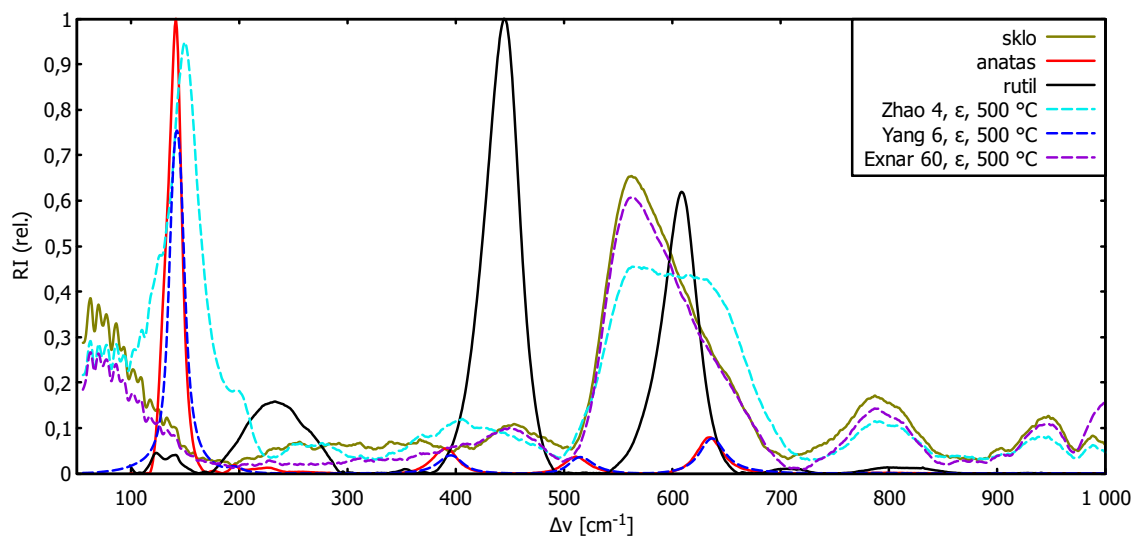
Obr. A.40: Detail Ramanova spektra vrstev určených k bakteriologickým testům



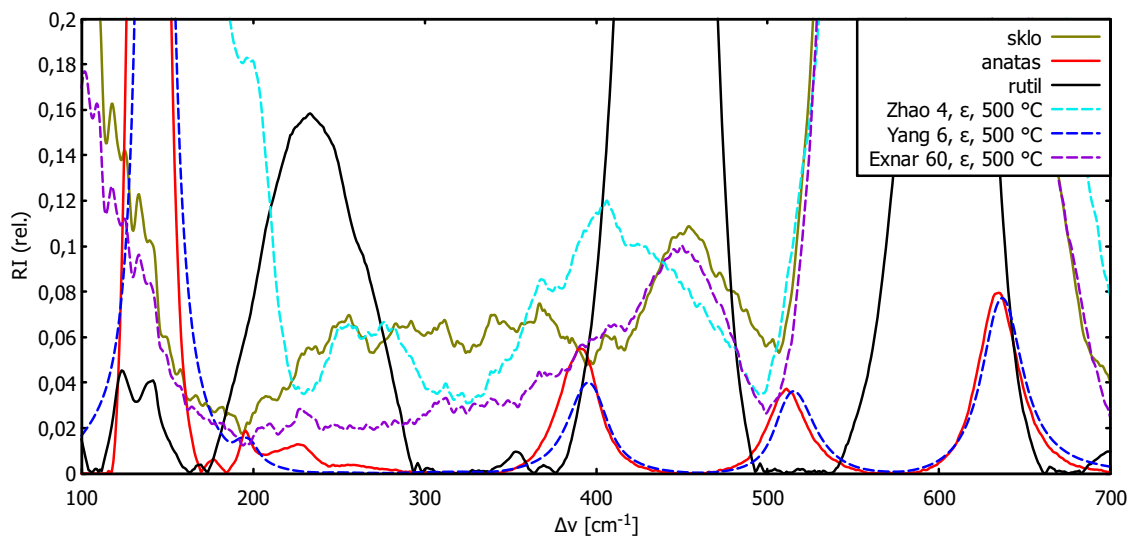
Obr. A.41: Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 v závislosti na teplotě kalcinace



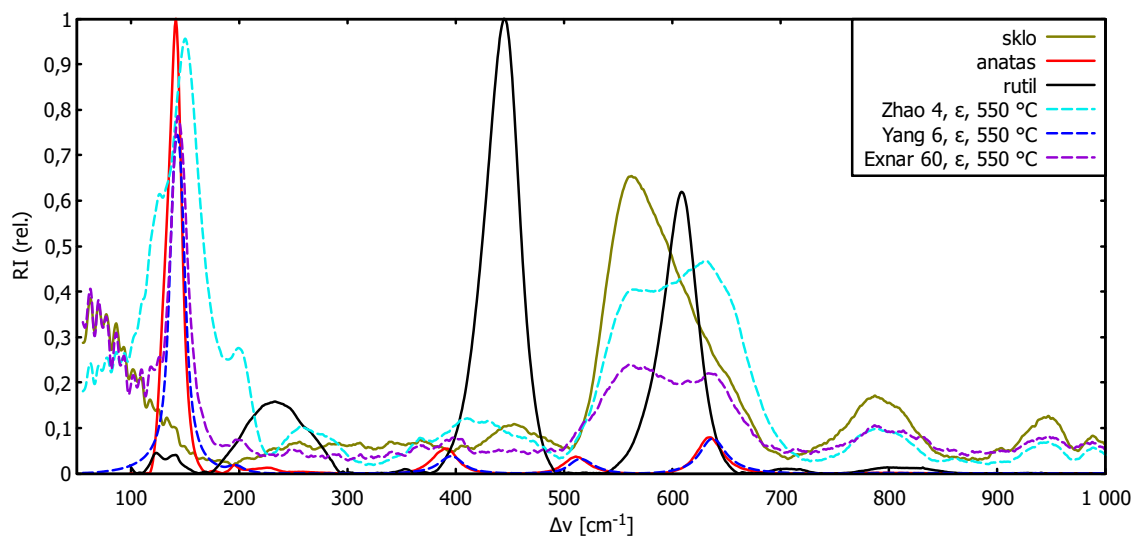
Obr. A.42: Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 v závislosti na teplotě kalcinace



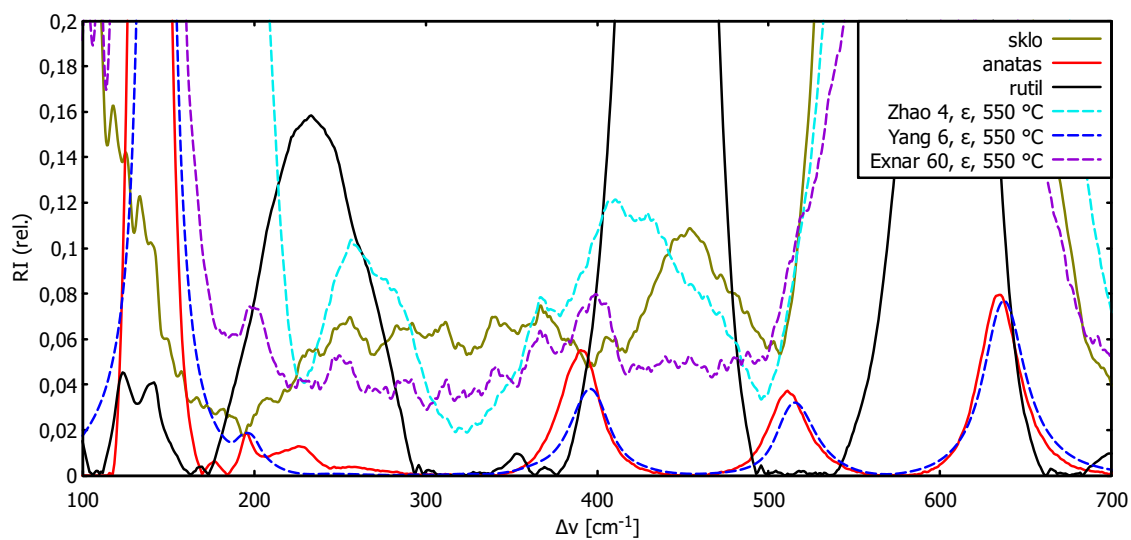
Obr. A.43: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 500 °C



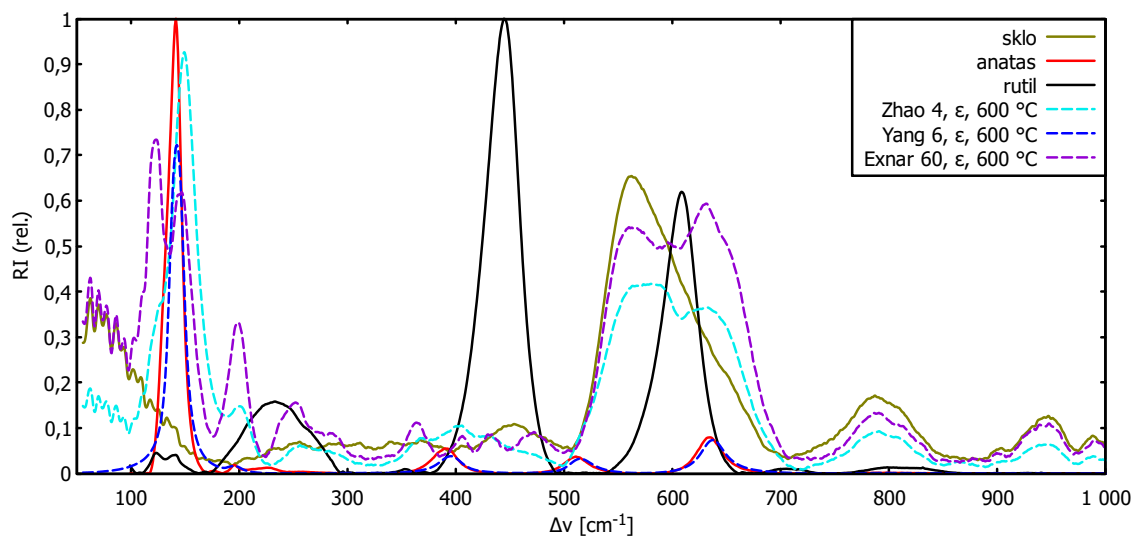
Obr. A.44: Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 500 °C



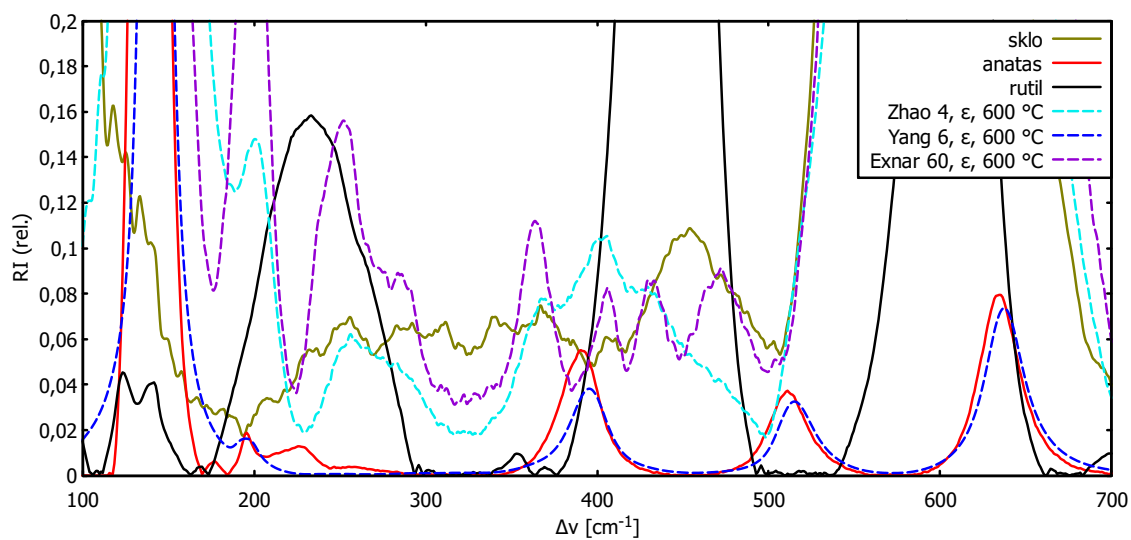
Obr. A.45: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 550 °C



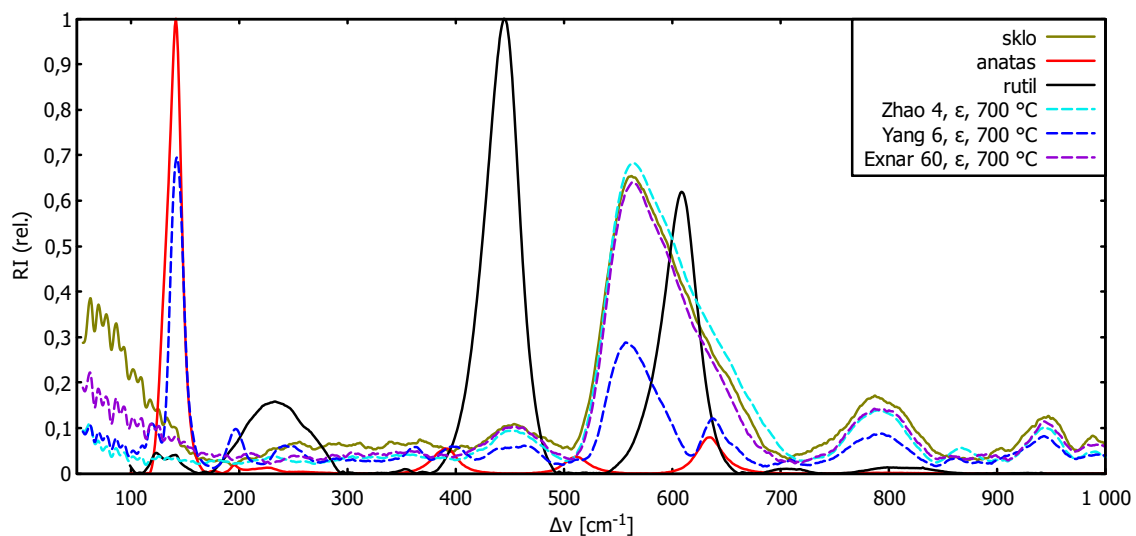
Obr. A.46: Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 550 °C



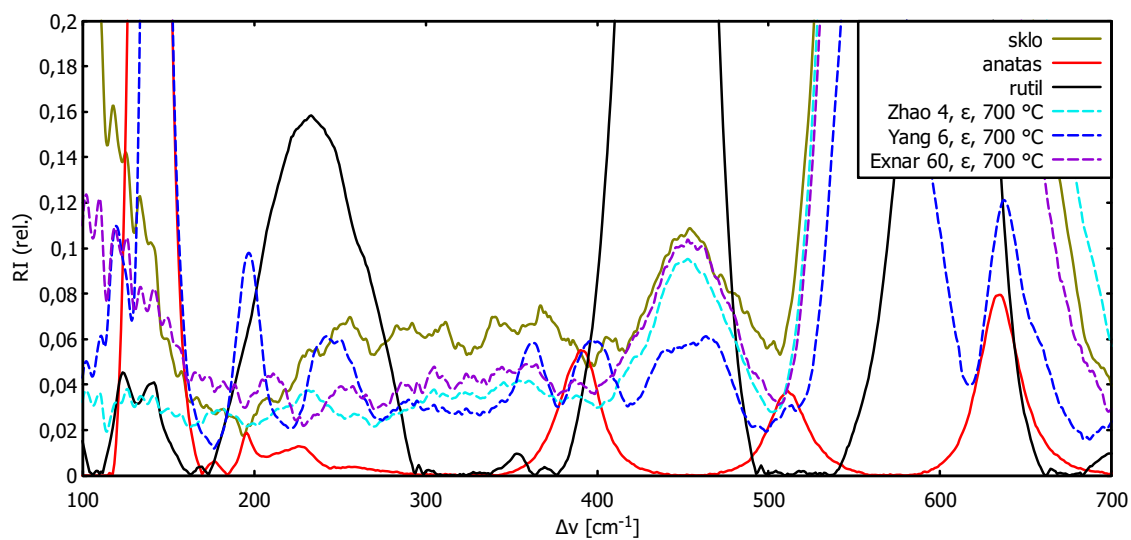
Obr. A.47: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 600 °C



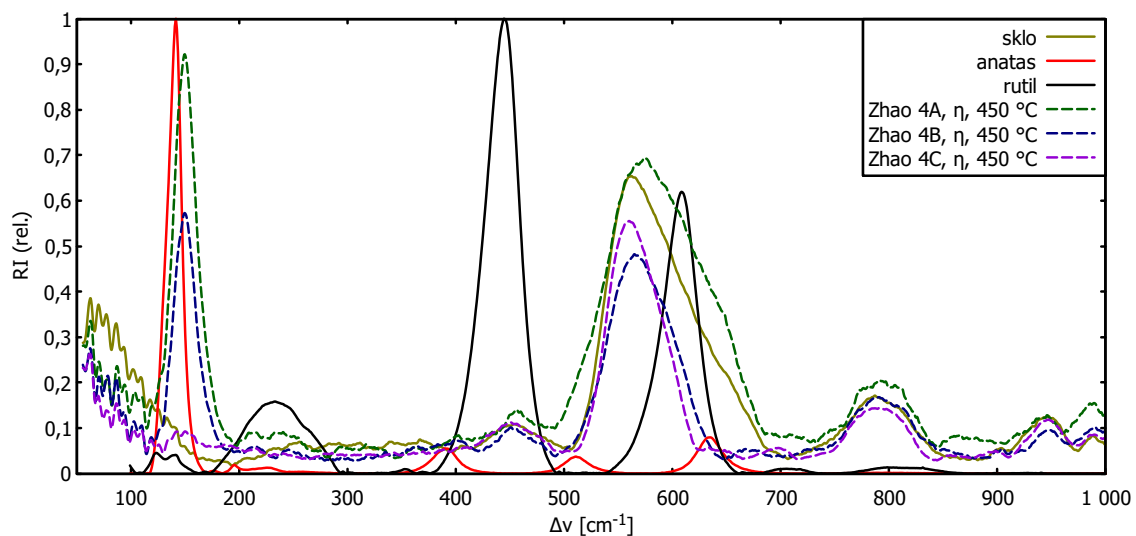
Obr. A.48: Detail Ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 600 °C



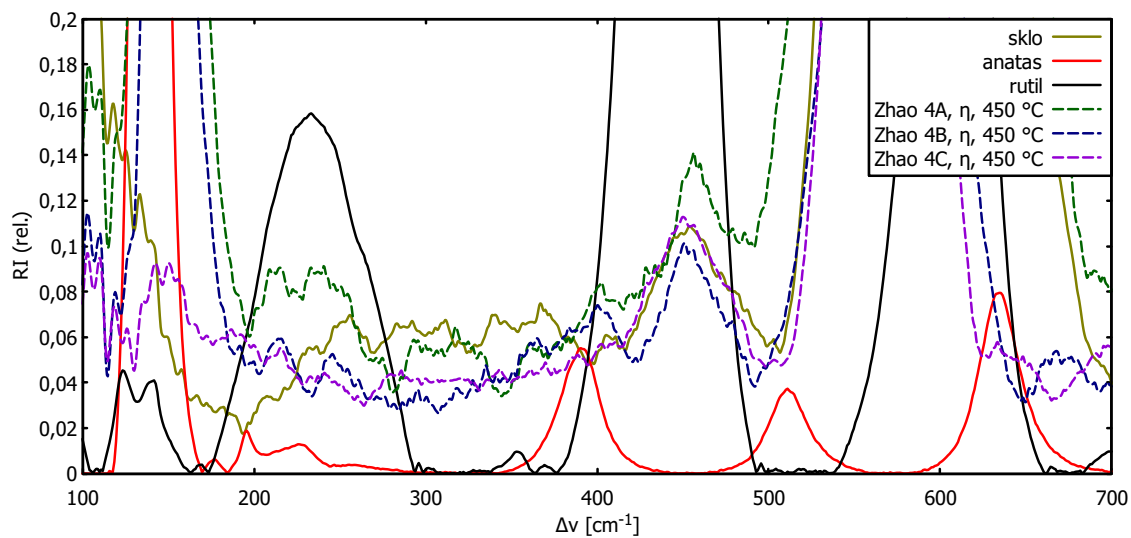
Obr. A.49: Ramanovo spektrum vrstev kalcinovaných při 700 °C



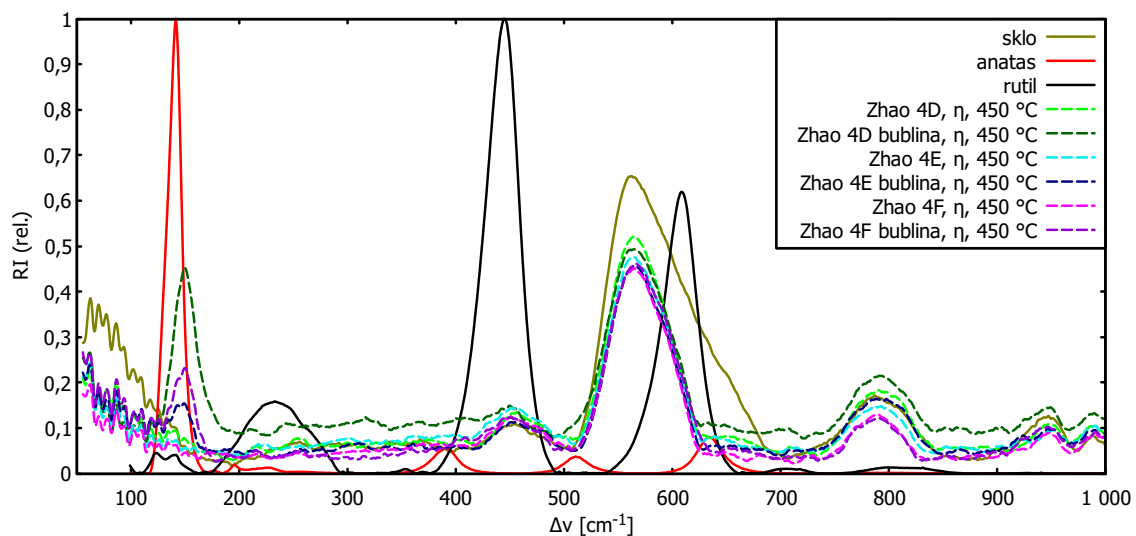
Obr. A.50: Detail ramanova spektra vrstev kalcinovaných při 700 °C



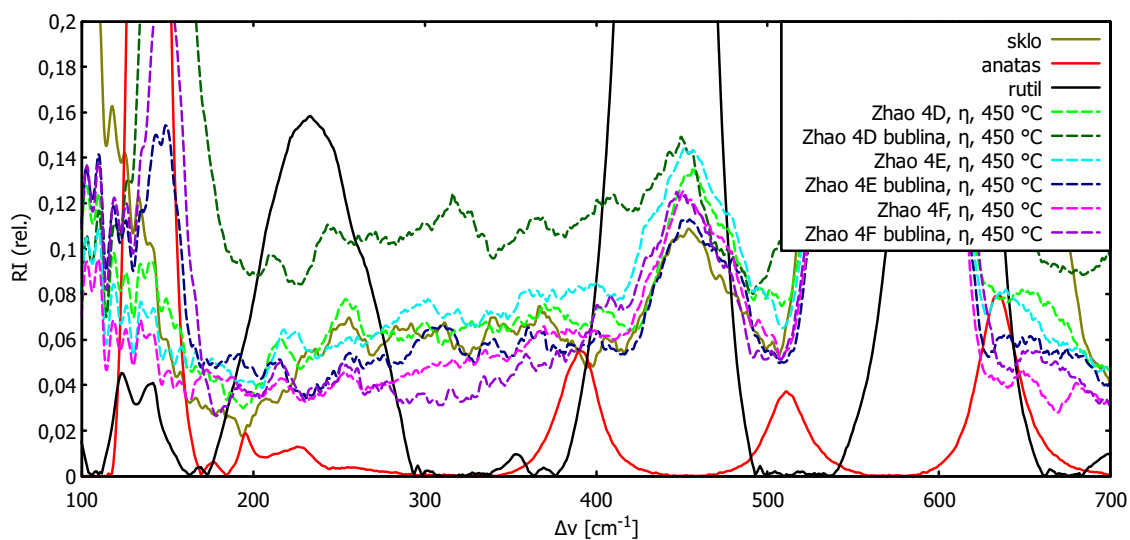
Obr. A.51: Ramanovo spektrum vrstev Zhao 4 kalcinovaných při 450 °C



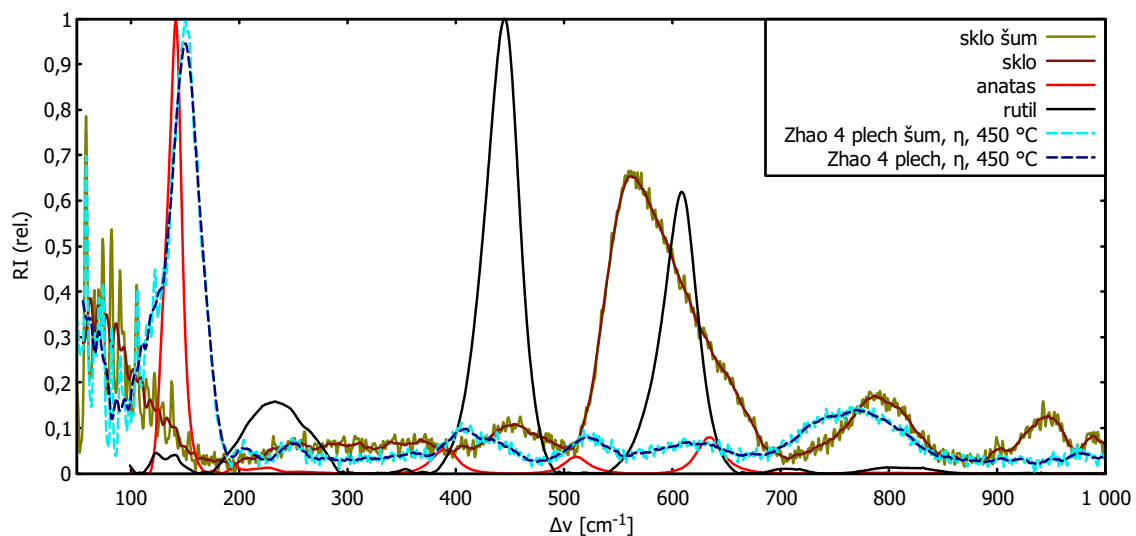
Obr. A.52: Detail Ramanova spektra vrstev Zhao 4 kalcinovaných při 450 °C



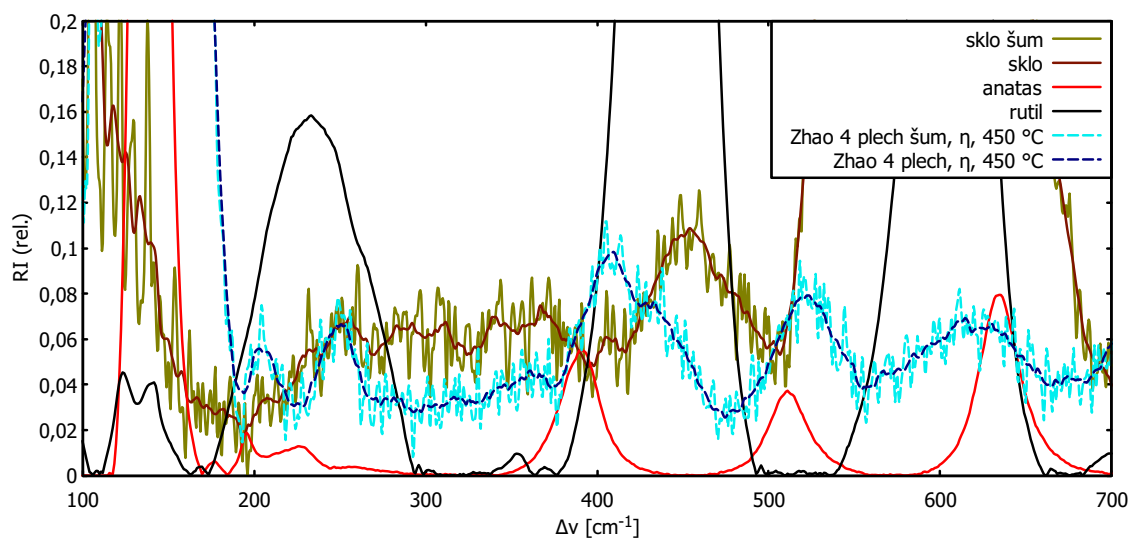
Obr. A.53: Ramanovo spektrum vrstev Zhao 4 s „bublinami“ kalcinovaných při 450 °C



Obr. A.54: Detail Ramanova spektra vrstev Zhao 4 s „bublinami“ kalcinovaných při 450 °C

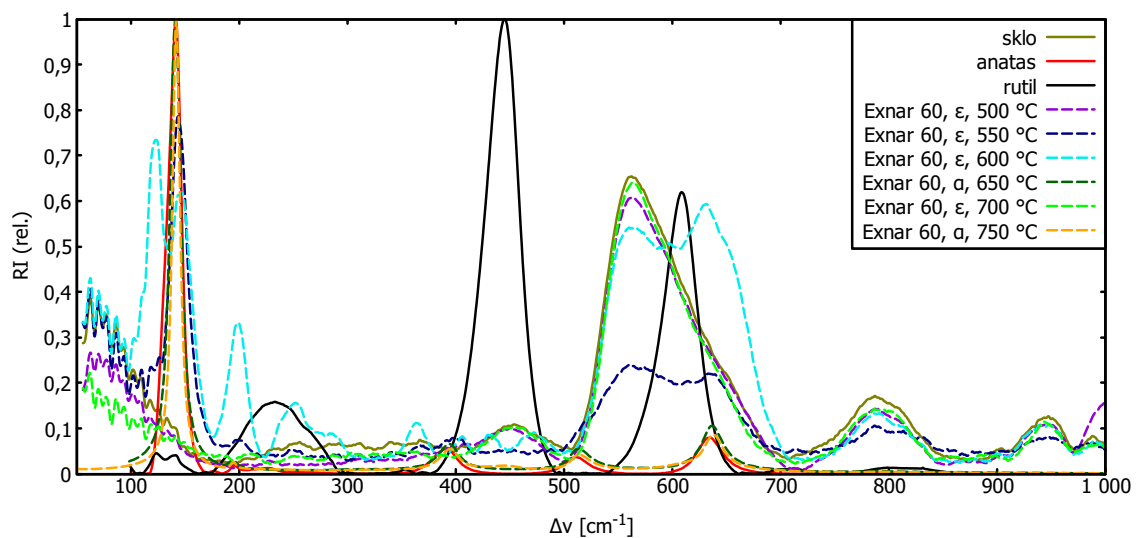


Obr. A.55: Ramanovo spektrum vrstvy Zhao 4 kalcinované při 450 °C na plechu

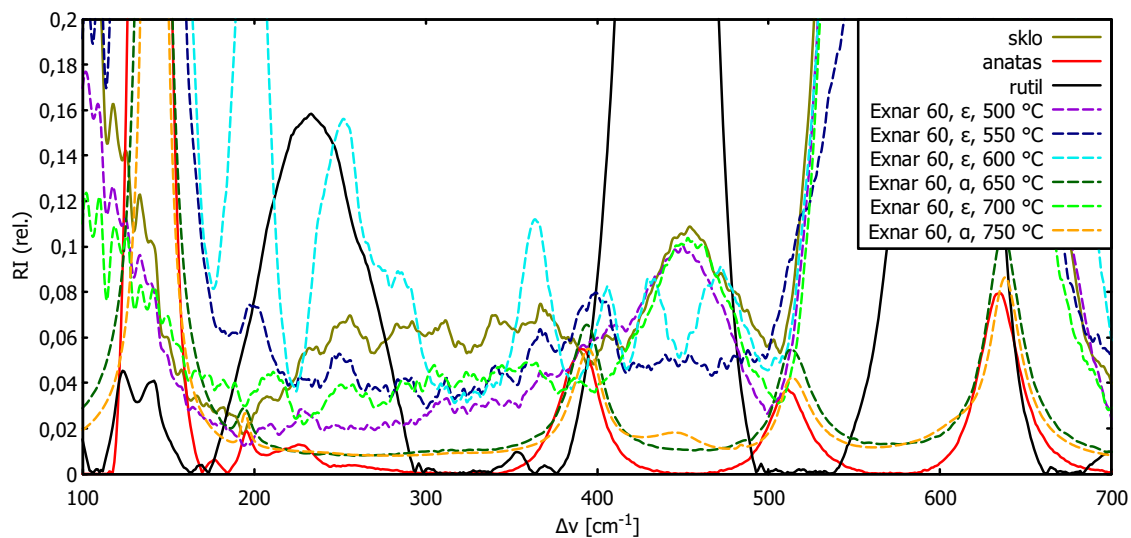


Obr. A.56: Detail Ramanova spektra vrstvy Zhao 4 kalcinované při 450 °C na plechu

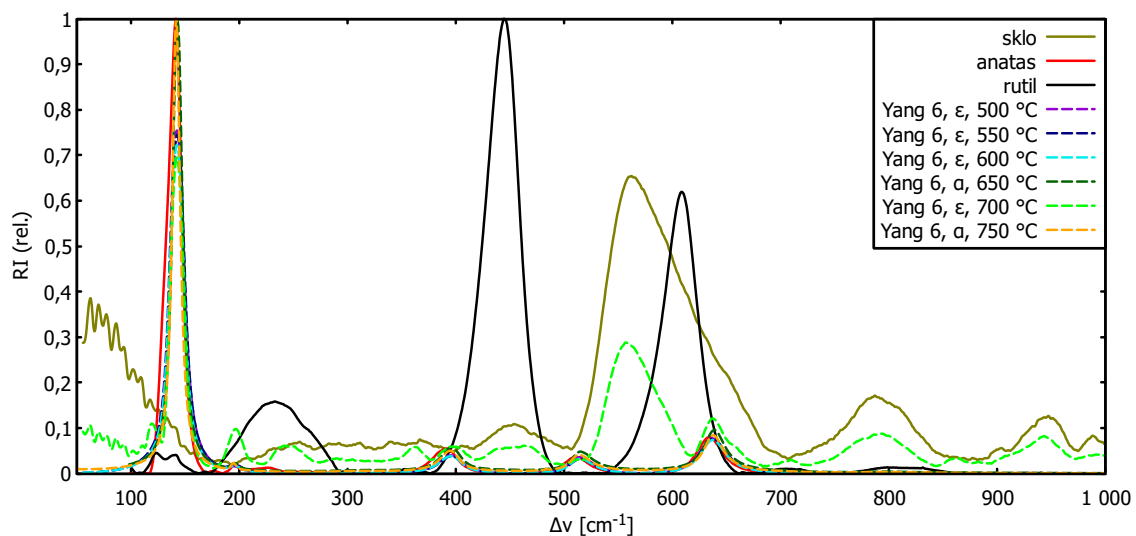
A.2.3 Ramanovo spektrum v závislosti na teplotě



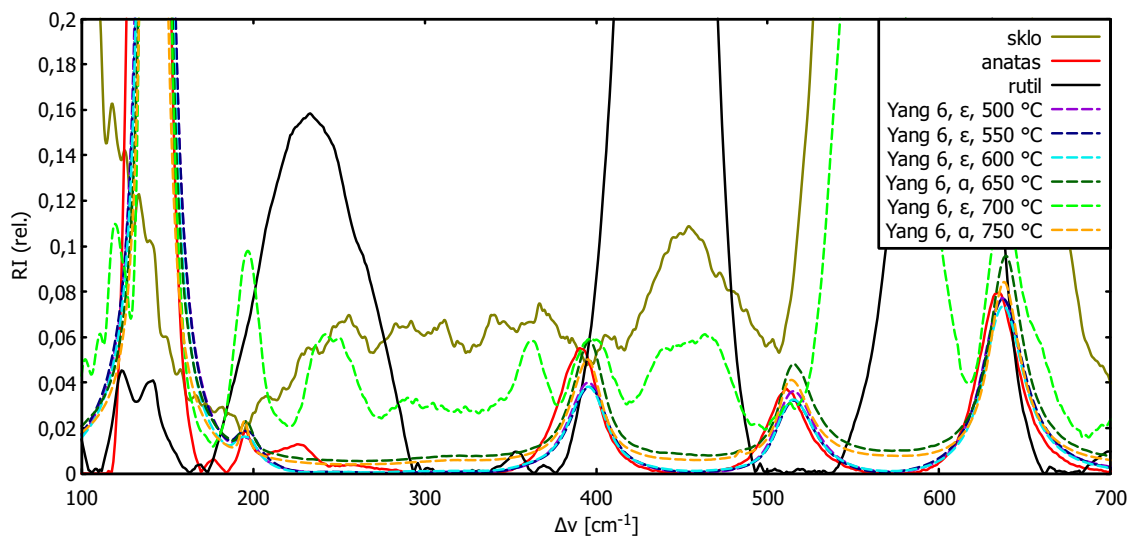
Obr. A.57: Ramanovo spektrum vrstev Exnar 60



Obr. A.58: Detail Ramanova spektra vrstev Exnar 60

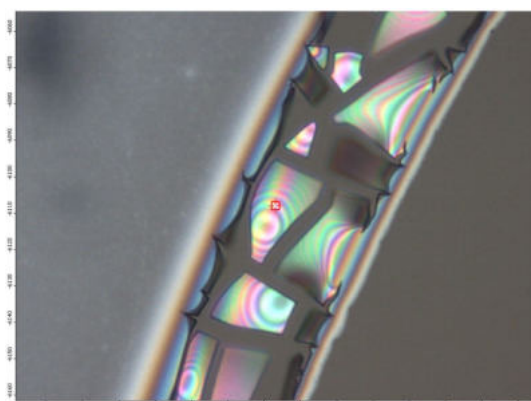


Obr. A.59: Ramanovo spektrum vrstev Yang 6

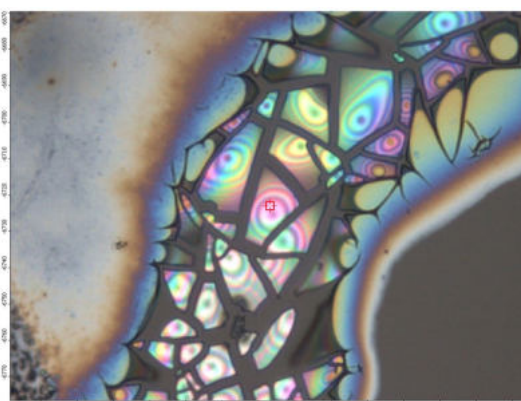


Obr. A.60: Detail Ramanova spektra vrstev Yang 6

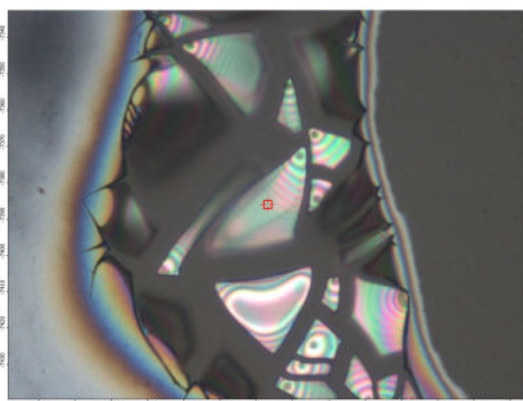
A.2.4 Místo analýzy Ramanovou spektroskopií



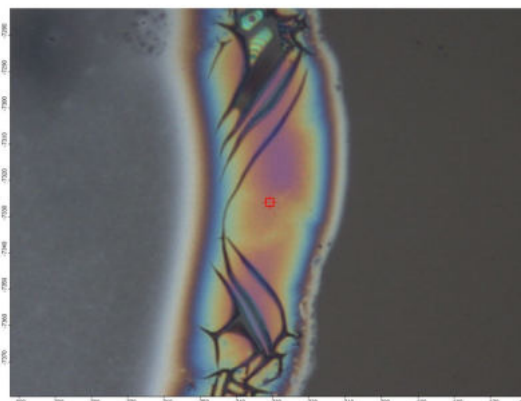
(a) Kalcinace při 400 °C



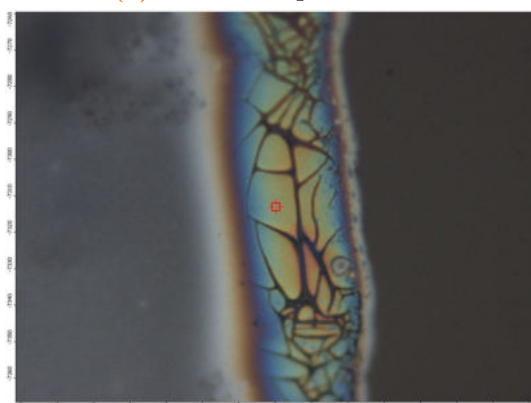
(b) Kalcinace při 450 °C



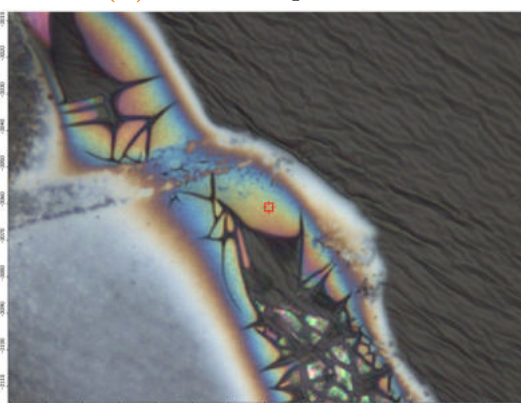
(c) Kalcinace při 500 °C



(d) Kalcinace při 550 °C

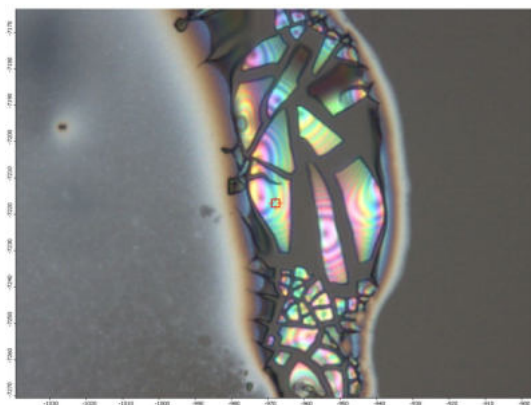


(e) Kalcinace při 600 °C

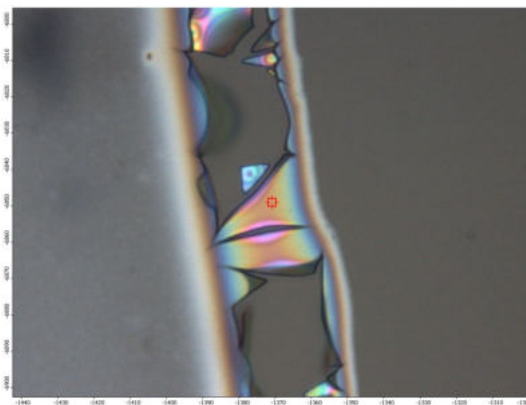


(f) Kalcinace při 650 °C

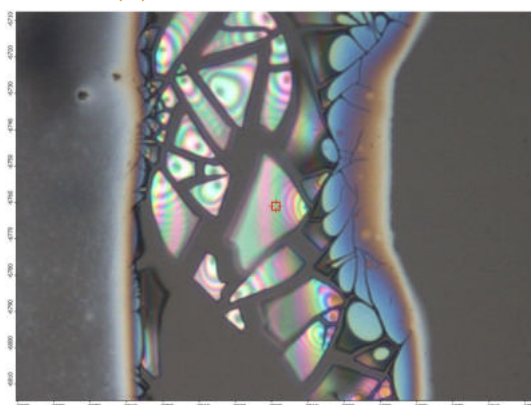
Obr. A.61: Okraje vrstev Zhao 4, na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie



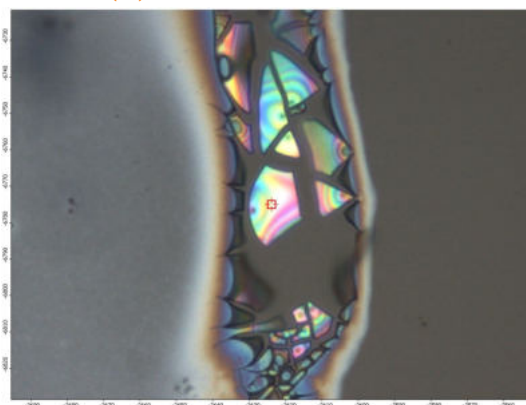
(a) Kalcinace při 400 °C



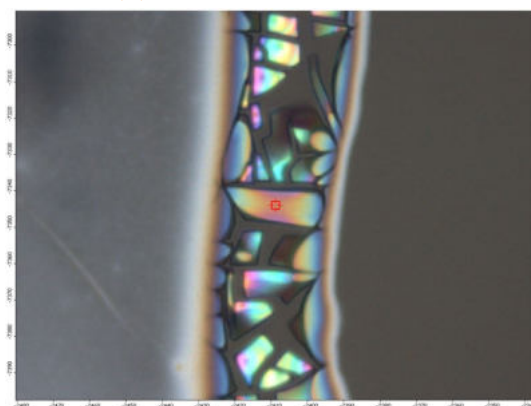
(b) Kalcinace při 450 °C



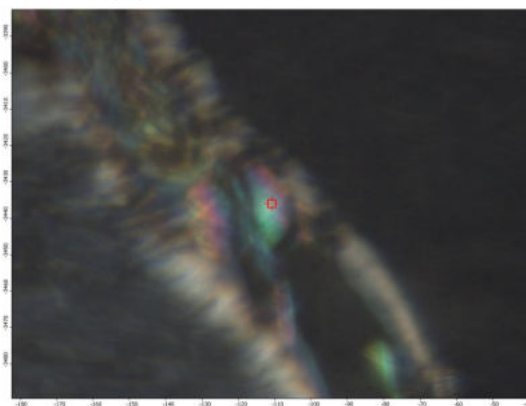
(c) Kalcinace při 500 °C



(d) Kalcinace při 550 °C

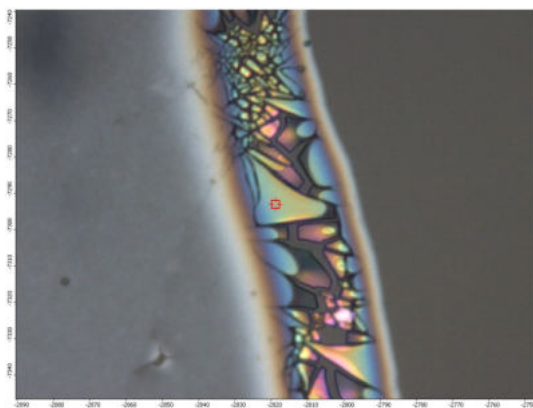


(e) Kalcinace při 600 °C

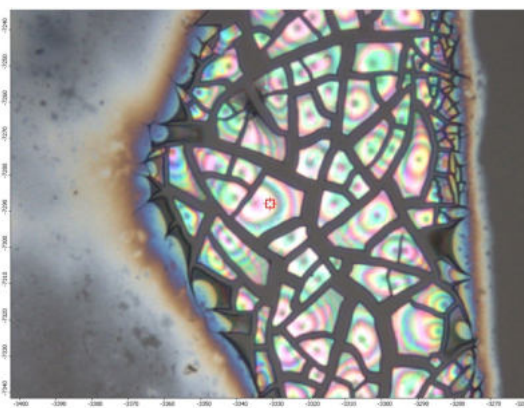


(f) Kalcinace při 650 °C

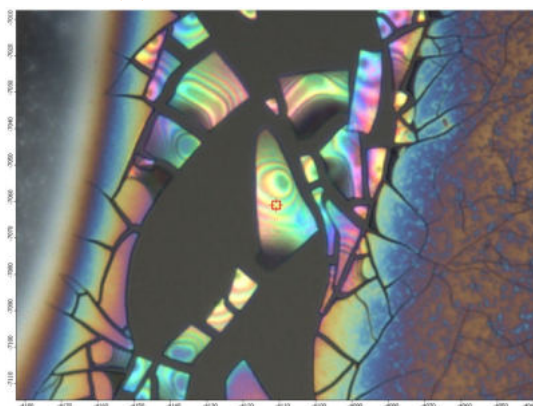
Obr. A.62: Okraje vrstev Zhao 4 + Ag₀ θ + ι , na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie



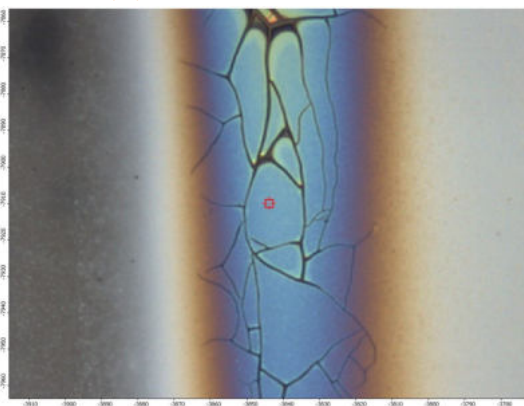
(a) Kalcinace při 400 °C



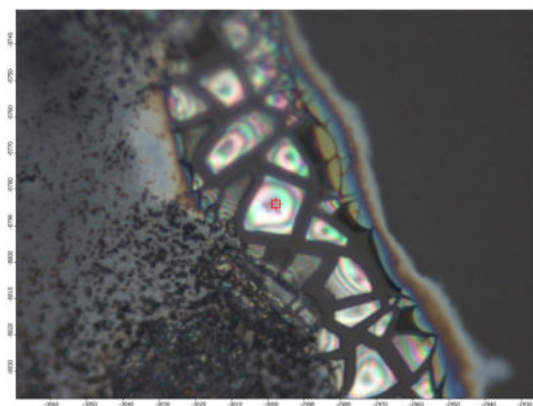
(b) Kalcinace při 450 °C



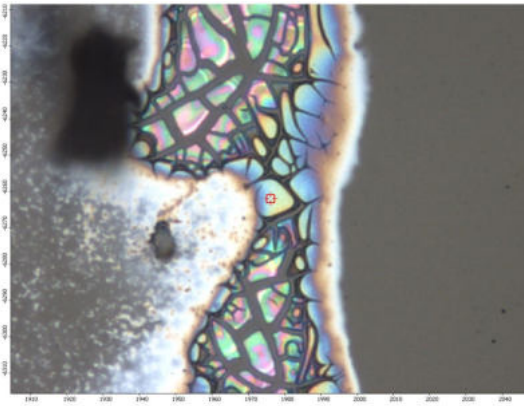
(c) Kalcinace při 500 °C



(d) Kalcinace při 550 °C

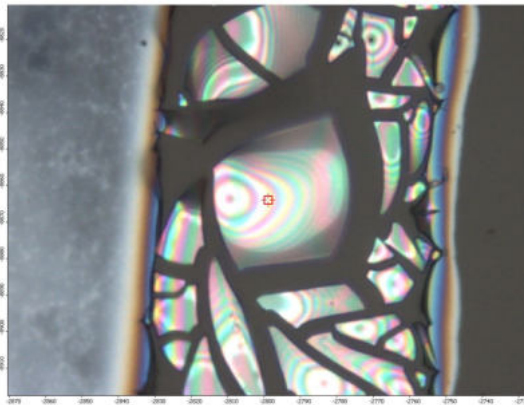


(e) Kalcinace při 600 °C

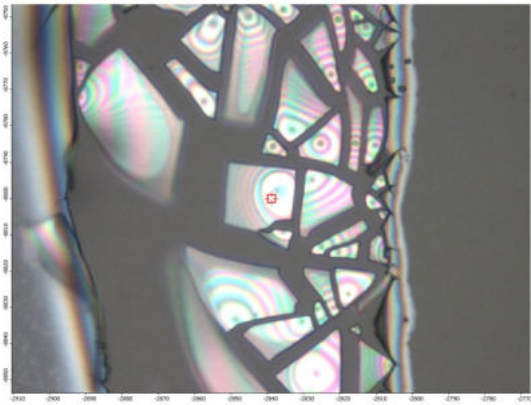


(f) Kalcinace při 650 °C

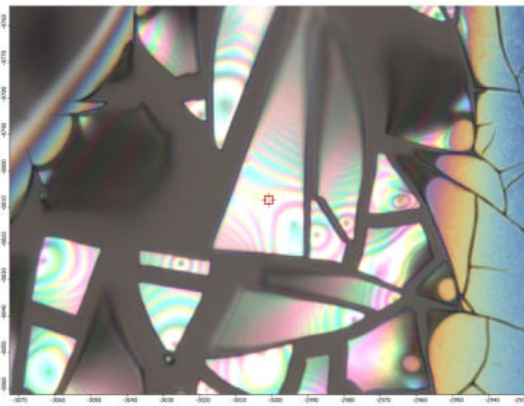
Obr. A.63: Okraje vrstev Zhao 4 + AgR $\theta + \iota$, na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie



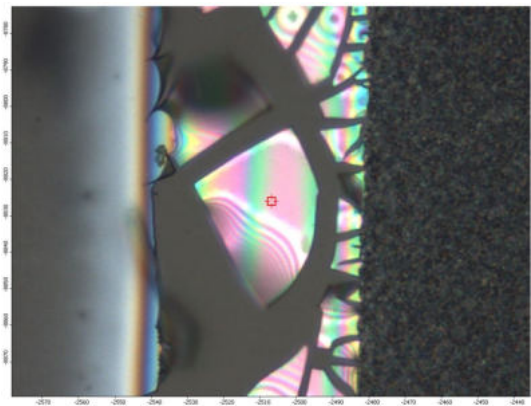
(a) Kalcinace při 400 °C



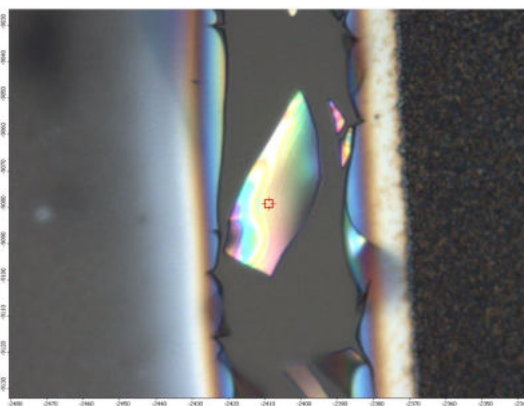
(b) Kalcinace při 450 °C



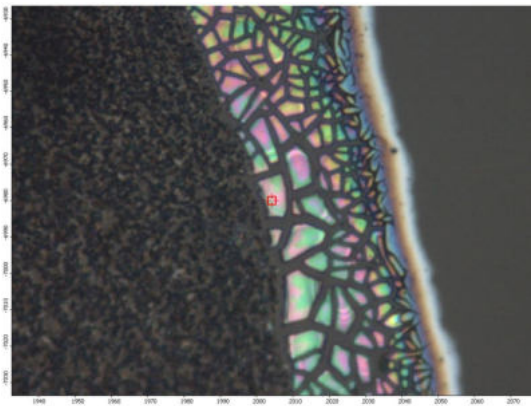
(c) Kalcinace při 500 °C



(d) Kalcinace při 550 °C

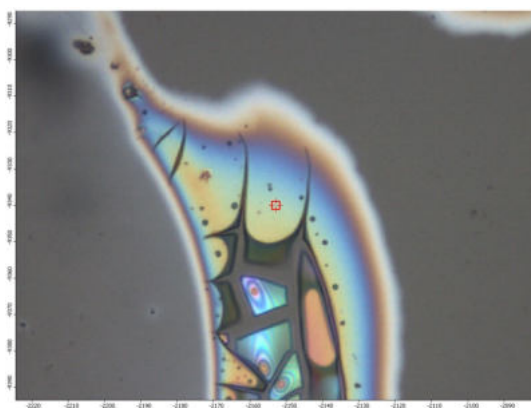


(e) Kalcinace při 600 °C

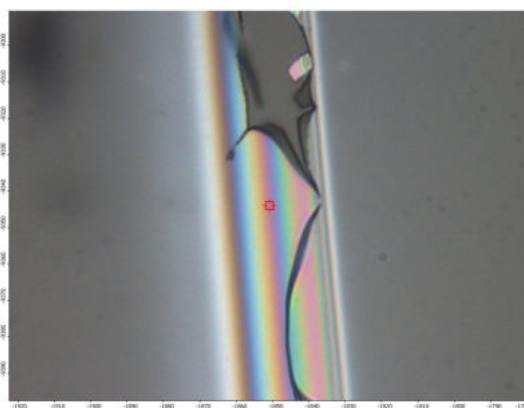


(f) Kalcinace při 650 °C

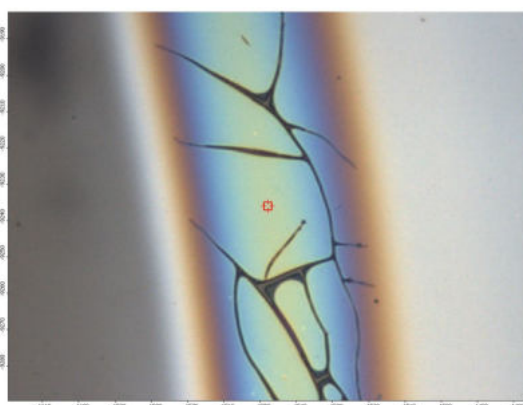
Obr. A.64: Okraje vrstev Zhao 4 Ag0 λ, na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie



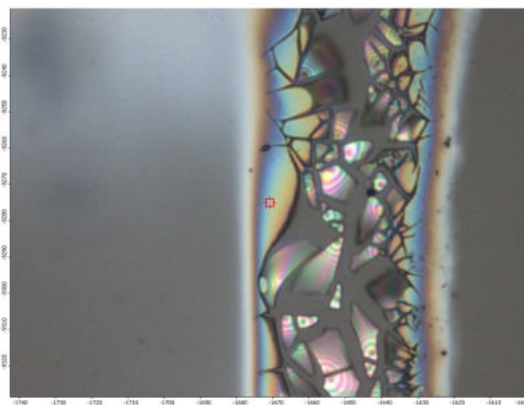
(a) Kalcinace při 400 °C



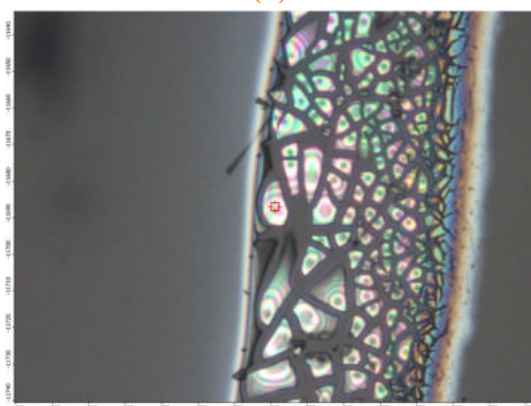
(b)



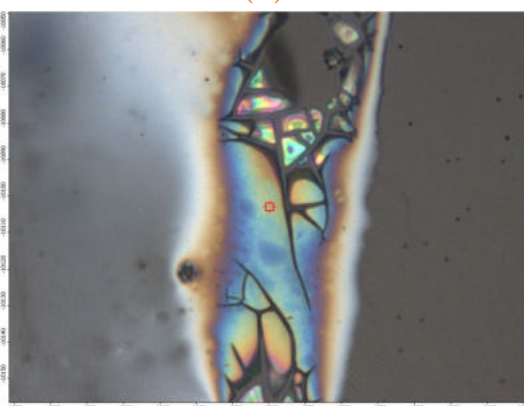
(c)



(d)



(e)



(f)

Obr. A.65: Okraje vrstev Zhao 4 AgR λ , na kterých byla provedena Ramanova spektroskopie

A.3 Hydrofilita

A.3.1 See system

V závorkách je uveden počet naměřených hodnot kontaktního úhlu.

t [°C]	dip	sklo A [°]	vrstva A [°]	sklo B [°]	vrstva B [°]
500	ε	5 ± 2 (7)	4		
600		13	$3,1 \pm 0,8$ (2)		7
700		11	14		

Tab. A.1: Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Zhao 4

Tab. A.2: Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Ali 5.1

t [°C]	dip	sklo A [°]	vrstva A [°]	sklo B [°]	vrstva B [°]
500	ε	3	4 ± 4 (2)	4	3
600		3	5 ± 8 (2)		5
630	β	20 ± 20 (4)	6 ± 1 (3)	0 ± 100 (2)	30 ± 30 (2)
	$\beta + \text{AgR}$		21 ± 3 (2)		18
	γ		12 ± 7 (4)		16
700	ε	11	13		

Tab. A.3: Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Ali 5.2

t [°C]	dip	sklo A [°]	vrstva A [°]	sklo B [°]	vrstva B [°]
500	ε	5	$4,39 \pm 0,04$ (2)	7	3
600		5	5 ± 2 (3)		10 ± 10 (2)
630	β	10 ± 10 (4)	20 ± 30 (2)	40 ± 20 (3)	20 ± 80 (2)
	$\beta + \text{AgR}$		10 ± 80 (2)		0 ± 100 (2)
	γ		10 ± 20 (3)		19
700	ε	11	10		

Tab. A.4: Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Yang 6

t [°C]	dip	sklo A [°]	vrstva A [°]	sklo B [°]	vrstva B [°]
500	ε	5 ± 2 (7)	4		
600		4 ± 3 (2)	4 ± 3 (2)		3
630	α	30 ± 20 (9)	30 ± 20 (2)	20 ± 10 (5)	40 ± 80 (2)
	$\alpha + \text{AgR}$		20 ± 6 (4)		30 ± 1 (2)
	δ		20 ± 20 (4)		28
	$\delta \text{ Ag0}$		6 ± 6 (2)		6
	$\delta \text{ AgR}$		30 ± 20 (3)		24
700	ε	11	14		

Tab. A.5: Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Exnar 51

t [°C]	dip	sklo A [°]	vrstva A [°]	sklo B [°]	vrstva B [°]
500	ε	5	7 ± 6 (2)	7	13
600		4 ± 5 (2)	0 ± 20 (2)		5
630	α	20 ± 10 (5)	40 ± 60 (2)	20 ± 60 (2)	33
	$\alpha + \text{AgR}$		45 ± 6 (4)		42
	γ		30 ± 30 (3)		29
700	ε	11	14		

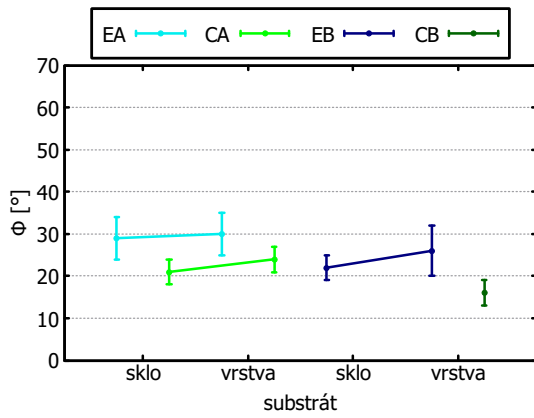
Tab. A.6: Hodnoty kontaktního úhlu vrstev Exnar 60

t [°C]	dip	sklo A [°]	vrstva A [°]	sklo B [°]	vrstva B [°]
500	ε	6	$4,1 \pm 0,9$ (2)		
600		4	4 ± 2 (2)		5
630	α	10 ± 20 (4)	40 ± 20 (2)	25 ± 5 (2)	20
	$\alpha + \text{AgR}$		40 ± 70 (2)		25
	γ		22 ± 9 (4)		37
700	ε	10	0 ± 200		

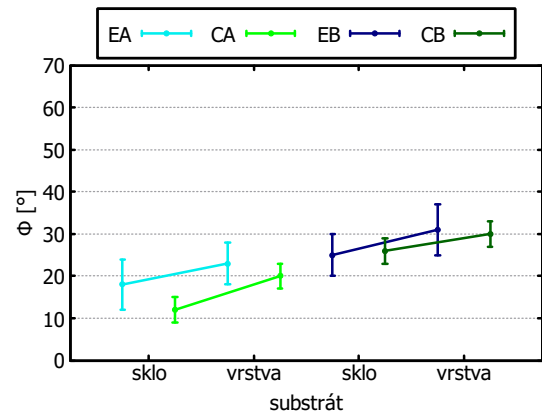
A.3.2 ImageJ

Tab. A.7: Počty použitých hodnot θ

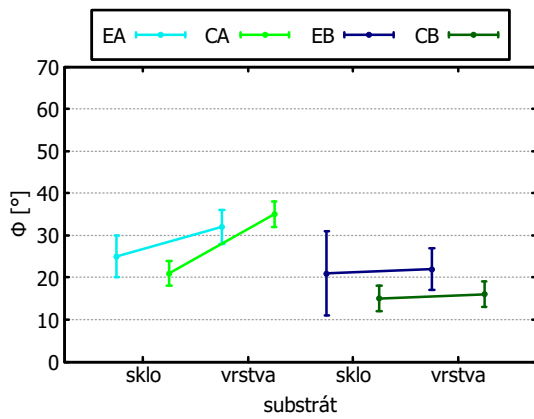
vrstva	t [°C]	CAs	EAs	CAv	EAv	CBs	EBs	CBv	EBv
Zhao 4 θ	400	3	14	3	12	0	6	4	25
	450	2	8	3	27	10	20	12	31
	500	1	4	8	34	2	6	5	20
	550	0	6	9	30	4	7	5	18
	600	2	4	8	20	2	4	5	17
Zhao 4 + Ag0 $\theta + \iota$	400	2	4	3	9	0	4	9	40
	450	0	6	6	28	0	4	5	24
	500	0	4	9	26	0	10	7	23
	550	2	6	4	26	0	6	4	20
	600	0	4	8	24	4	8	8	22
Zhao 4 + AgR $\theta + \iota$	400	0	4	10	43	4	6	6	19
	450	0	8	3	20	0	8	3	16
	500	2	4	6	28	4	4	15	38
	550	2	8	8	28	6	6	4	20
	600	3	8	6	22	2	8	6	24
Zhao 4 Ag0 κ	400	2	12	7	20	4	6	6	18
	450	1	4	5	17	0	8	5	20
	500	0	6	8	22	2	6	7	26
	550	0	4	3	20	4	4	14	32
	600	2	8	2	20	2	4	12	30
Zhao 4 AgR κ	400	1	10	13	32	2	4	5	30
	450	1	6	9	25	4	6	8	22
	500	2	8	15	38	4	6	8	26
	550	3	6	14	46	0	6	12	33
	600	1	6	7	28	0	6	17	38



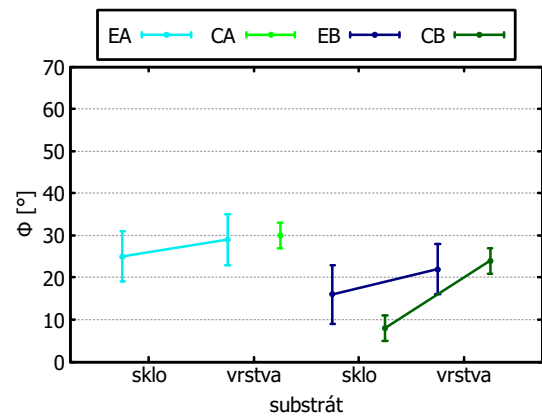
(a) Vrstva kalcinovaná při 400 °C



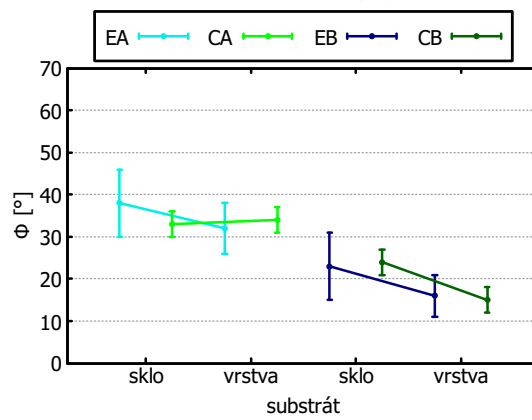
(b) Vrstva kalcinovaná při 450 °C



(c) Vrstva kalcinovaná při 500 °C

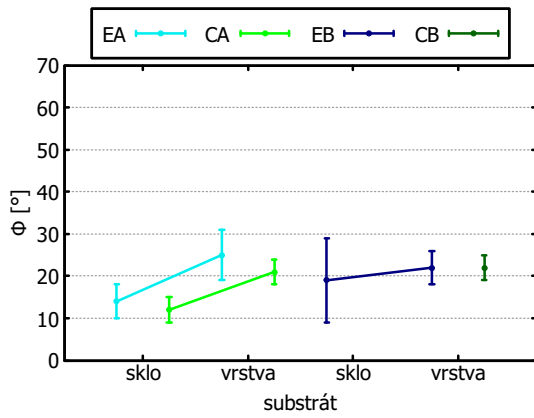


(d) Vrstva kalcinovaná při 550 °C

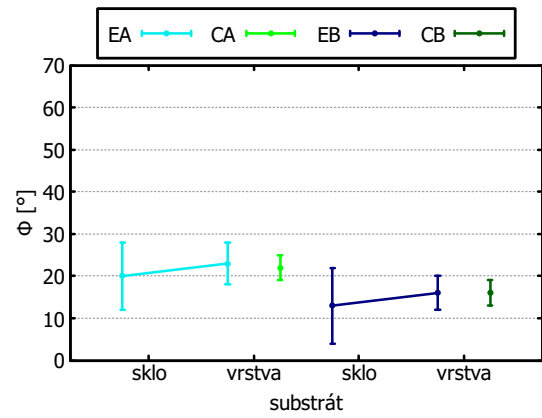


(e) Vrstva kalcinovaná při 600 °C

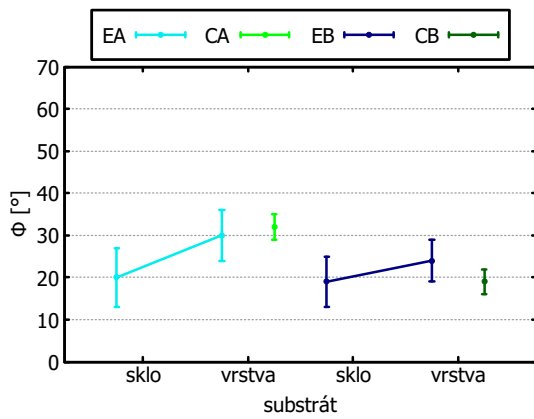
Obr. A.66: Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 θ



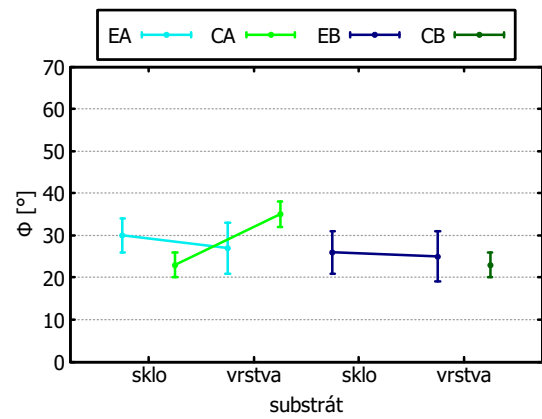
(a) Vrstva kalcinovaná při 400 °C



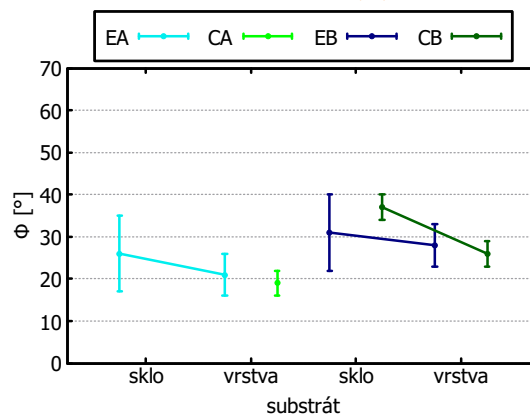
(b) Vrstva kalcinovaná při 450 °C



(c) Vrstva kalcinovaná při 500 °C

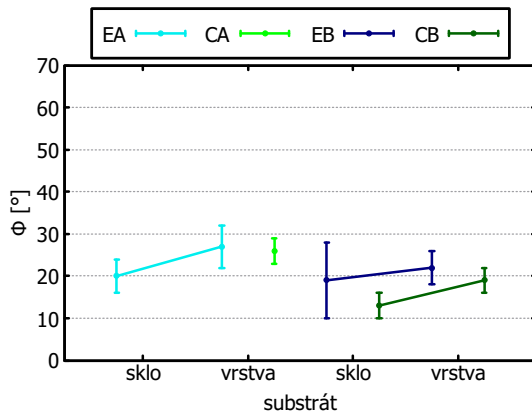


(d) Vrstva kalcinovaná při 550 °C

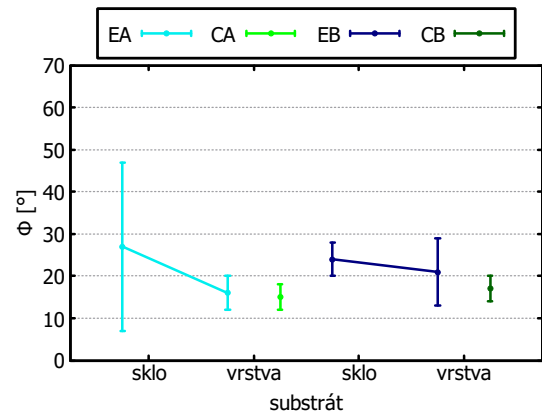


(e) Vrstva kalcinovaná při 600 °C

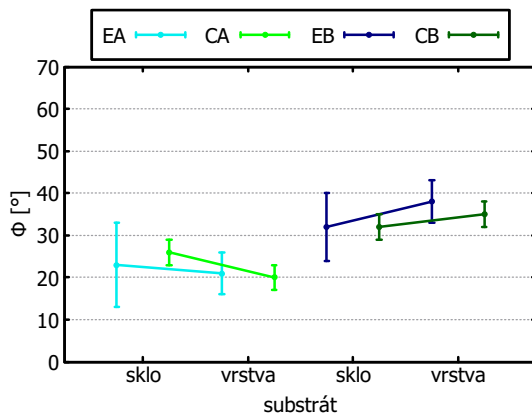
Obr. A.67: Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 + Ag0 θ + ι



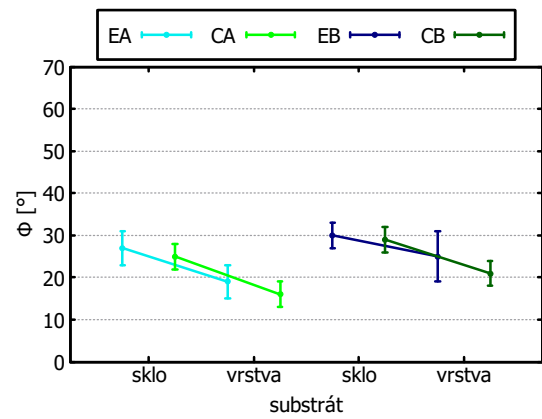
(a) Vrstva kalcinovaná při 400 °C



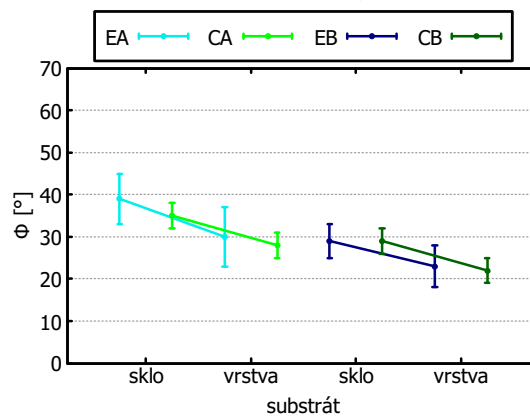
(b) Vrstva kalcinovaná při 450 °C



(c) Vrstva kalcinovaná při 500 °C

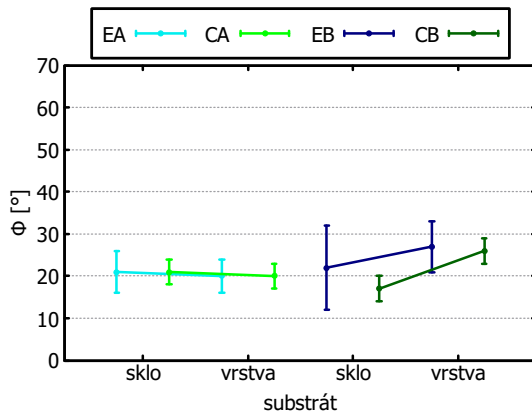


(d) Vrstva kalcinovaná při 550 °C

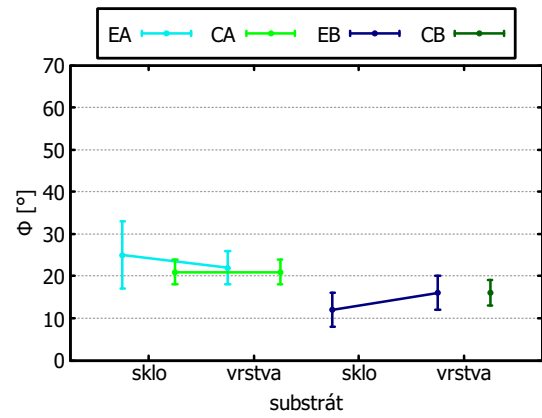


(e) Vrstva kalcinovaná při 600 °C

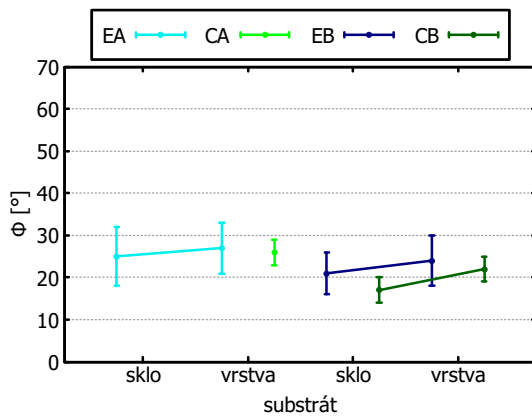
Obr. A.68: Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 + AgR $\theta + \iota$



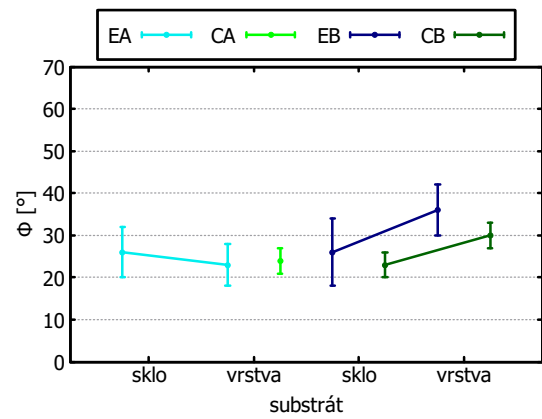
(a) Vrstva kalcinovaná při 400 °C



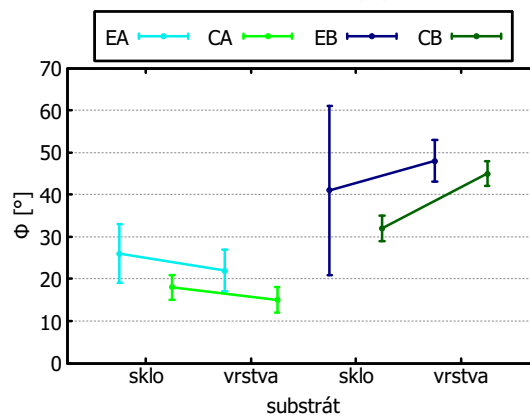
(b) Vrstva kalcinovaná při 450 °C



(c) Vrstva kalcinovaná při 500 °C

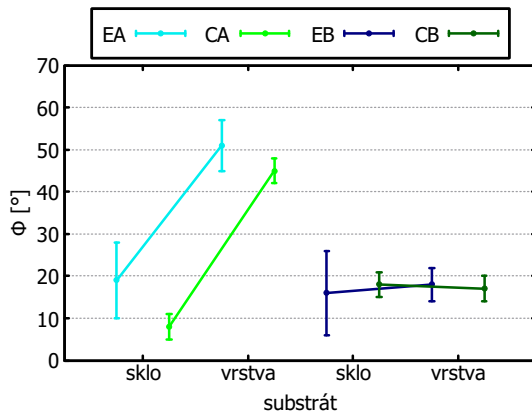


(d) Vrstva kalcinovaná při 550 °C

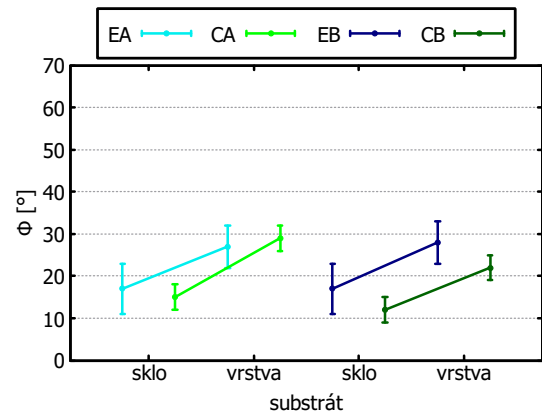


(e) Vrstva kalcinovaná při 600 °C

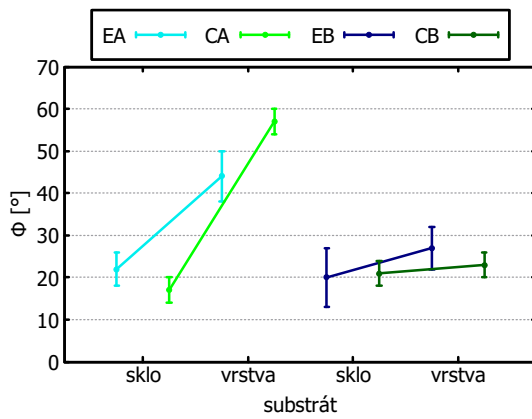
Obr. A.69: Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 AgO κ



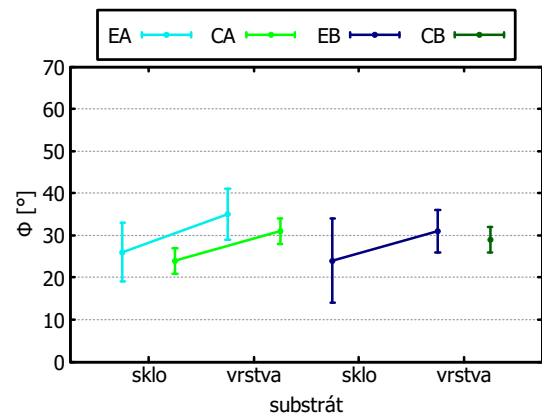
(a) Vrstva kalcinovaná při 400 °C



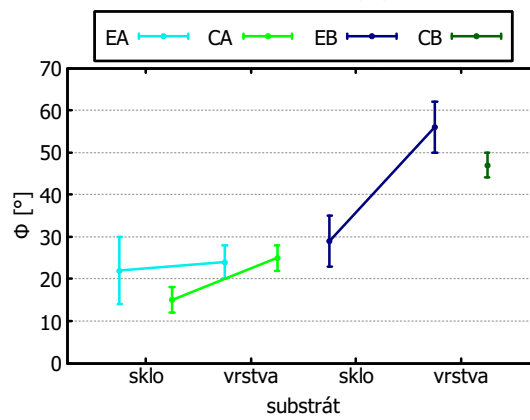
(b) Vrstva kalcinovaná při 450 °C



(c) Vrstva kalcinovaná při 500 °C



(d) Vrstva kalcinovaná při 550 °C



(e) Vrstva kalcinovaná při 600 °C

Obr. A.70: Kontaktní úhly na vrstvách Zhao 4 AgR κ

Tab. A.8: Hodnoty k a T pro vrstvu Zhao 4 θ

t [°C]	Zhao 4			
	vz.	anal., str.	k	T
400	1	EA	$1,0 \pm 0,3$	0,1
		EB	$1,2 \pm 0,3$	0,4
		CA	$1,1 \pm 0,2$	0,5
		CB		
450	2	EA	$1,3 \pm 0,5$	0,5
		EB	$1,2 \pm 0,4$	0,5
		CA	$1,7 \pm 0,5$	1,3
		CB	$1,2 \pm 0,2$	0,7
500	3	EA	$1,3 \pm 0,3$	0,8
		EB	$1,0 \pm 0,6$	0,1
		CA	$1,7 \pm 0,3$	2,3
		CB	$1,1 \pm 0,3$	0,2
550	4	EA	$1,2 \pm 0,4$	0,3
		EB	$1,4 \pm 0,7$	0,5
		CA	$0,7 \pm 0,3$	0,7
		CB	3 ± 1	2,7
600	5	EA	$0,8 \pm 0,3$	0,4
		EB	$0,7 \pm 0,3$	0,5
		CA	$1,0 \pm 0,1$	0,2
		CB	$0,6 \pm 0,2$	1,5

Tab. A.9: Hodnoty k a T pro vrstvy Zhao 4 + Ag0 $\theta + \iota$ a Zhao 4 + AgR $\theta + \iota$

t [°C]	Zhao 4 + Ag0				Zhao 4 + AgR			
	vz.	anal., str.	k	T	vz.	anal., str.	k	T
400	7	EA	$1,8 \pm 0,7$	1,1	13	EA	$1,4 \pm 0,4$	0,8
		EB	$1,2 \pm 0,7$	0,2		EB	$1,2 \pm 0,6$	0,2
		CA	$1,8 \pm 0,5$	1,5		CA		
		CB				CB	$1,5 \pm 0,4$	1,0
450	8	EA	$1,2 \pm 0,5$	0,2	14	EA	$0,6 \pm 0,5$	0,5
		EB	$1,2 \pm 0,9$	0,2		EB	$0,9 \pm 0,4$	0,3
		CA	$0,4 \pm 0,3$	0,7		CA		
		CB				CB	$0,4 \pm 0,5$	0,5
500	9	EA	$1,5 \pm 0,6$	0,8	15	EA	$0,9 \pm 0,5$	0,1
		EB	$1,3 \pm 0,5$	0,5		EB	$1,2 \pm 0,4$	0,5
		CA				CA	$0,8 \pm 0,2$	1,0
		CB				CB	$1,1 \pm 0,2$	0,5
550	10	EA	$0,9 \pm 0,2$	0,3	16	EA	$0,7 \pm 0,2$	1,0
		EB	$1,0 \pm 0,3$	0,1		EB	$0,8 \pm 0,2$	0,6
		CA	$1,5 \pm 0,3$	2,0		CA	$0,6 \pm 0,2$	1,5
		CB				CB	$0,7 \pm 0,1$	1,3
600	11	EA	$0,8 \pm 0,4$	0,4	17	EA	$0,8 \pm 0,2$	0,7
		EB	$0,9 \pm 0,3$	0,2		EB	$0,8 \pm 0,2$	0,7
		CA				CA	$0,8 \pm 0,1$	1,2
		CB	$0,7 \pm 0,1$	1,8		CB	$0,8 \pm 0,1$	1,2

Tab. A.10: Hodnoty k a T pro vrstvy Zhao 4 Ag0 κ a Zhao 4 AgR κ

t [°C]	Zhao 4 Ag0				Zhao 4 AgR			
	vz.	anal., str.	k	T	vz.	anal., str.	k	T
400	19	EA	$1,0 \pm 0,3$	0,1	25	EA	3 ± 1	2,1
		EB	$1,2 \pm 0,6$	0,3		EB	$1,1 \pm 0,8$	0,1
		CA	$1,0 \pm 0,2$	0,2		CA	6 ± 2	6,2
		CB	$1,5 \pm 0,3$	1,5		CB	$0,9 \pm 0,2$	0,2
450	20	EA	$0,9 \pm 0,3$	0,3	26	EA	$1,6 \pm 0,6$	0,9
		EB	$1,3 \pm 0,6$	0,5		EB	$1,6 \pm 0,7$	1,0
		CA	$1,0 \pm 0,2$	0,0		CA	$1,9 \pm 0,5$	2,3
		CB				CB	$1,8 \pm 0,5$	1,7
500	21	EA	$1,1 \pm 0,4$	0,2	27	EA	$2,0 \pm 0,5$	2,2
		EB	$1,1 \pm 0,4$	0,3		EB	$1,4 \pm 0,6$	0,6
		CA				CA	$3,4 \pm 0,6$	6,7
		CB	$1,3 \pm 0,3$	0,8		CB	$1,1 \pm 0,2$	0,3
550	22	EA	$0,9 \pm 0,3$	0,3	28	EA	$1,3 \pm 0,4$	0,7
		EB	$1,4 \pm 0,5$	0,7		EB	$1,3 \pm 0,6$	0,5
		CA				CA	$1,3 \pm 0,2$	1,2
		CB	$1,3 \pm 0,2$	1,2		CB		
600	23	EA	$0,8 \pm 0,3$	0,3	29	EA	$1,1 \pm 0,5$	0,2
		EB	$1,2 \pm 0,6$	0,3		EB	$1,9 \pm 0,5$	2,3
		CA	$0,8 \pm 0,2$	0,5		CA	$1,7 \pm 0,4$	1,7
		CB	$1,4 \pm 0,2$	2,2		CB		