



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

VLIV MATERIÁLOVÉHO SLOŽENÍ A PROSTOROVÉHO USPOŘÁDÁNÍ NA VLASTNOSTI FOTOELEKTROCHEMICKÝCH ČLÁNKŮ

THE INFLUENCE OF MATERIAL COMPOSITION AND SPATIAL ARRANGEMENT ON THE PROPERTIES OF
PHOTOELECTROCHEMICAL CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martina Pachovská

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1121/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Martina Pachovská**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Vliv materiálového složení a prostorového uspořádání na vlastnosti fotoelektrochemických článků

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o elektrochemických článcích s polovodičovou fotoanodou
2. Vytvořte články technikami materiálového tisku
3. Prostudujte vliv materiálového složení a prostorového uspořádání na elektrické vlastnosti článku
4. Prostudujte souvislosti mezi ozářením, proudem a rychlostmi elektrodových dějů

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

Bc. Martina Pachovská
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá fotoelektrochemickými články s fotoaktivní anodou tvořenou oxidem titaničitým a jejich použitím pro fotokatalytické odbourávání organických látek z vodných roztoků. Elektrické vlastnosti vyrobených fotoelektrochemických článků byly stanovovány pomocí voltamperometrických charakteristik, schopnost oxidace u vytvořených článků byla sledována pomocí měření fluorescence vzniklých oxidačních meziproduktů. Pro studium těchto reakcí byla jako fluorescenční sonda OH^\bullet radikálů použita kyselina benzoová.

Cílem práce bylo prostudovat vliv uspořádání a materiálového složení katody a souvislost mezi ozářením, proudem a rychlostmi elektrodových dějů.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with photoelectrochemical cells containing photoactive titanium dioxide anode and their use for photocatalytic degradation of organic compound from water solutions. The electrical properties of the produced photoelectrochemical cells were determined by the use of voltamperometric characteristics, the oxidation ability of the cells was monitored by measuring the fluorescence of the oxidative intermediates. To study these reactions, benzoic acid was used as the fluorescence probe for OH^\bullet radicals.

The aim of the study was to study the influence of material composition and spatial arrangement of the cathode and the relationship between irradiation, current and rate of electrode processes.

KLÍČOVÁ SLOVA

fotoelektrochemické články, oxid titaničitý, fotokatalýza, kyselina benzoová

KEY WORDS

photoelectrochemical cells, titanium dioxide, photocatalysis, benzoic acid

PACHOVSKÁ, M. *Vliv materiálového složení a prostorového uspořádání na vlastnosti fotoelektrochemických článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 71 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Děkuji doc. Ing. Petru Dzikovi Ph. D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky při psaní této diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat všem, kteří se mnou sdíleli svoje zkušenosti, a v neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům za podporu a trpělivost.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	8
2.1	Fotoelektrochemie	8
2.2	Fotokatalýza	8
2.2.1	Fotokatalytická reakce polovodiče	9
2.3	Používané polovodiče.....	10
2.3.1	TiO ₂	11
2.3.2	ZnO.....	13
2.3.3	CdS	13
2.3.4	Modifikace polovodičů.....	14
2.4	Imobilizace tenkých vrstev TiO ₂	14
2.4.1	Materiálový inkjet tisk.....	15
2.5	Úprava vytvořených vrstev.....	16
2.6	Fotoelektrochemické články.....	17
3	CÍL PRÁCE.....	20
4	PRINCIPY POUŽITÝCH METOD	21
4.1	Voltametrické měření	21
4.2	Fluorescenční měření.....	23
4.3	Kontaktní profilometrie.....	23
4.4	Mechanická stabilita vrstev	24
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
5.1	Chemikálie a použitá zařízení	25
5.1.1	Chemikálie.....	25
5.1.2	Přístroje a příslušenství.....	25
5.1.3	Software.....	26
5.2	Příprava zásobních roztoků	26
5.2.1	Kyselina benzoová ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³).....	26
5.2.2	Kyselina salicylová ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³).....	26
5.2.3	Kyselina chloristá ($1 \cdot 10^{-1}$ mol/dm ³).....	26
5.2.4	Neodisher.....	26
5.2.5	Waterstop.....	27
5.2.6	Abeson	27
5.3	Příprava kalibračních roztoků.....	27
5.3.1	Kalibrace fluorescence	27
5.4	Metody měření vlastností elektrochemických článků a připravených vrstev.....	28

5.4.1	Měření na vláknovém spektrometru Maya s fluorescenční sondou	28
5.4.2	Měření na UV-VIS spektrometru Helios α	34
5.4.3	Měření voltamperové charakteristiky	36
5.4.4	Profilometrická měření	36
5.5	Optimalizace elektrochemických článků a jejich výroba	37
5.5.1	Výroba elektrochemického článku	37
5.5.2	Vliv materiálu katody	40
5.5.3	Vliv plochy katody	41
5.5.4	Vliv opracování TiO ₂ anody	41
5.6	Charakterizace konkrétního článku	43
5.6.1	Opakovatelnost fluorescenčních měření	43
5.6.2	Vliv ozáření na vlastnosti elektrodových dějů	44
6	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	46
6.1	Optimalizace elektrochemických článků a jejich výroba	46
6.1.1	Charakterizace vytvořených elektrod	46
6.1.2	Vliv materiálu katody	48
6.1.3	Vliv plochy katody	50
6.1.4	Vliv opracování TiO ₂ anody	52
6.2	Charakterizace konkrétního článku	55
6.2.1	Opakovatelnost fluorescenčních měření	55
6.2.2	Vliv ozáření na vlastnosti elektrodových dějů	58
7	ZÁVĚR.....	65
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	66
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	71

1 ÚVOD

Přítomnost organických a těžko odbouratelných látek v odpadních vodách, které při použití běžného postupu čištění nelze odstranit, je jedním z problémů současného způsobu čištění vod na ČOV. Tyto látky se tak mohou dostávat do životního prostředí, znečišťovat jej a následně mohou být přítomny i v pitných vodách. Při hledání efektivního a spolehlivého způsobu odbourávání těchto látek z vod je nutné zavést pokročilé postupy vedoucí k odstranění nebo degradaci přítomných znečišťujících látek, a eliminovat tak dopad na životní prostředí. Možným způsobem čištění těchto perzistentní látek jsou pokročilé oxidační procesy označované jako AOPs (Advanced oxidation processes). Mezi tyto procesy lze zařadit i fotokatalýzu na polovodičových materiálech, např. hojně využívaném oxidu titaničitém, který je schopný při UV ozáření mineralizovat přítomné organické polutanty. Při katalýze dochází k produkci hydroxylových radikálů (silná oxidační činidla) a následné reakci s přítomnými organickými sloučeninami a jejich odbourání.

Oxid titaničitý lze aplikovat jak v suspendované formě smísením s čištěným roztokem, tak ve formě imobilizovaných částic. Suspendovaná forma částic však není výhodná z důvodu nutnosti zpětného oddělování částic katalyzátoru. Tento problém však lze eliminovat použitím katalyzátoru nanoseného např. ve formě tenké vrstvy, což přináší i další možnosti využití. Aplikací potenciálu na imobilizovanou vrstvu oxidu titaničitého nanoseného na vodivém substrátu lze zvýšit kvantový výtěžek fotokatalytické reakce a tím urychlit přítomné degradační reakce. V případě vhodně zvolených komponent výsledného elektrochemického článku tak lze odbourávat perzistentní organické látky z vod šetrným a ekologicky příznivým způsobem.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Fotoelektrochemie

Fotoelektrochemie je interdisciplinární obor spojující oblasti fyziky pevných látek, elektroniky a chemie. Toto propojení napříč obory se vyskytuje v široké škále technik používaných k charakterizaci fotoelektrochemických systémů. Fotoelektrochemie spojuje fotochemické a elektrochemické metody pro studium oxidačně-redukčních procesů v oblastech excitovaných stavů molekul nebo iontů. V obecném pojetí lze říci, že se jedná o obor chemie popisující interakci mezi elektrochemickým systémem a zářením (ultrafialovým, viditelným nebo infračerveným). [1],[2]

2.2 Fotokatalýza

Slovo fotokatalýza vzniklo spojením dvou slov, photo (phos – světlo) a catalysis (katalýza – rozdělit se, rozložit se). Jedná se tedy o proces, kdy je elektromagnetické záření použito na excitaci fotokatalyzátoru a sérií dalších dějů dojde k urychlení chemické reakce. [3]

Dle mezinárodní unie IUPAC se jedná o změnu rychlosti chemické reakce nebo jejího zahájení pod účinkem UV, VIS či IR záření v přítomnosti látky – fotokatalyzátoru, která absorbuje světlo a podílí se na chemické transformaci reakčních partnerů. [2]

Z historického hlediska se fotokatalýzou zabývali nejdříve v Japonsku, kde byla v roce 1972 provedena fotolýza vody s využitím polovodičové elektrody (TiO_2). Tento zásadní objev vedl k následnému rozvoji fotokatalýzy. Fotokatalytické účinky oxidu titaničitého byly pozorovány především při čištění vzduchu nebo vody a následovaly aplikace na samočisticí obkladový materiál. V České republice se výzkum v této oblasti provádí již od roku 1995. [3], [4]

Fotokatalýza je úzce spojená s fotoelektrochemií a její aplikací ve fotoelektrolýze, tvorbě solární energie nebo odbourávání nečistot fotoelektrochemickými procesy, tyto procesy jsou v současnosti jednou z hlavních oblastí výzkumných činností. [1]

Fotokatalýzu lze dle povahy katalyzátoru rozdělit na homogenní a heterogenní. Při homogenní katalýze dochází k reakci reaktantu a fotokatalyzátoru vyskytující se ve stejné fázi. U Heterogenní katalýzy, využívané při řadě fotoelektrochemických dějích, se naopak reaktant a katalyzátor vzájemně fázemi liší, což vede ke specifickým charakteristikám a podmínkám katalýzy. [3]

Mechanismus heterogenní katalýzy zahrnuje více kroků, z nichž každý může ovlivňovat celkovou rychlost reakce: [5]

1. Transport reagujících výchozích látek z tekuté fáze (plyn/kapalina) k vnějšímu povrchu částice katalyzátoru. Jedná se o vnější transport.
2. Transport reagujících výchozích látek póry katalyzátoru k vnitřnímu povrchu. Kdy dochází k vnitřnímu transportu.
3. Adsorpce reagujících látek na povrch katalyzátoru.
4. Vlastní chemická reakce adsorbovaných látek.

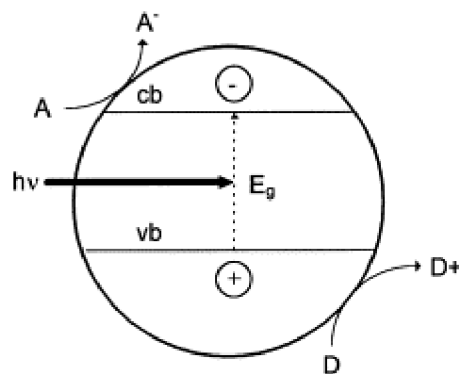
5. Desorpce produktů z povrchu katalyzátoru
6. Transport produktů póry katalyzátoru k jeho vnějšímu povrchu. Dochází k vnitřnímu transportu opačným směrem.
7. Transport produktů od vnějšího povrchu katalyzátoru do tekuté fáze. Jedná se tedy opět o vnější transport, ale v opačném směru.

Každý z vyjmenovaných kroků katalýzy má významnou roli při fotokatalytickém procesu, důležitý je ale i samotná povaha katalyzátoru.

2.2.1 Fotokatalytická reakce polovodiče

Polovodič je tvořen elektronovou pásovou strukturou, v níž je nejvyšší obsazený pás označován jako valenční pás (VB), nejnižší neobsazený pás jako vodivostní (CB), mezi těmito pásy se nachází tzv. zakázaný pás. [6]

Fotokatalytická reakce je inicializovaná absorpcí fotonu elektromagnetického záření o vhodné energii (vlnové délce), která je větší či rovna energii zakázaného pásu daného polovodiče (katalyzátoru). Dodaná energie excituje elektron (e^-), ten je uvolněn z valenčního pásu polovodiče a přechází do vodivostního pásu. Ve valenčním pásu zůstává vakance označována jako díra (h^+). Tento proces je také schematicky znázorněn na Obr. 1. [3]



Obr. 1: Zjednodušený diagram fotokatalýzy polovodiče [6]

Vytvořený elektron může okamžitě zpětně reagovat s dírou a dojde k tzv. rekombinaci, při níž je uvolněna přebytečná energie ve formě tepla. Rekombinaci zvyšují defekty nebo nečistoty v krystalické struktuře. V případě fotokatalýzy je však tento děj nežádoucí (je zodpovědný za nízký kvantový výtěžek), pokud k rekombinaci nedojde, mohou následně e^- a h^+ dále reagovat. [6], [2], [7]

Excitovaný elektron může redukovat substrát v okolí nebo reagovat s elektron-akceptorní molekulou, například kyslíkem (přítomným na povrchu polovodiče či rozpuštěným ve vodě) a následuje redukce kyslíku na superoxidový radikál $\cdot O_2^-$. [3]

Vzniklá díra může oxidovat organické molekuly nebo reagovat s OH^- iontem nebo molekulou H_2O a způsobovat oxidaci na hydroxylový radikál $OH\cdot$. Hydroxylový radikál je velice silným oxidačním činidlem, například při reakci s azosloučeninou (azobarvivy) či jinými polutanty dochází k rozkladu látek až na konečné produkty

mineralizace. Ostatní generované vysoce reaktivní molekuly, např. peroxidové radikály, jsou také zodpovědné za možnou degradaci organických látek. [3]

Pro efektivní přeměnu elektromagnetického záření ve fotoelektrochemickém systému je nutné zabránit nechtěné rekombinaci a zároveň podpořit řadu procesů. Dopadající záření musí být absorbováno a fotogenerované nosiče náboje (e^-/h^+) musí být účinně separovány. Přítomná fotoelektrochemická reakce musí mít dostatečně rychlou reakční kinetiku a termodynamickou hnací sílu, zároveň se zde nesmí vyskytovat konkurenční či vedlejší chemické reakce. Celková účinnost fotoelektrochemického systému silně závisí na vlastnostech materiálů jednotlivých složek systému a fyzikálně chemických a elektrochemických mezifázových vlastnostech či dějích. [1]

2.3 Používané polovodiče

Ve fotokatalýze lze využívat širokou škálu fotoaktivních polovodičů zahrnující binární, terciární či kvartérní polovodiče (označované dle počtu prvků tvořících strukturu polovodiče¹), dále pak jejich kompozity či jejich modifikace. Modifikované polovodiče mohou vést k materiálům s lepšími vlastnostmi (např. zvýšení fotokatalytické aktivity daného polovodiče). Z hlediska modifikací je možno využívat řadu procesů, např. metalizaci, senzitivizaci či dopování. [3]

Některé polovodiče lze využívat na odbourávání organických látek. Bylo prokázáno, že katalyzátory tvořené polovodičem určitého oxidu přechodného kovu s širokým zakázaným pásmem dokáží rozkládat organické sloučeniny, bakterie a další polutanty přítomné ve vodě. [7]

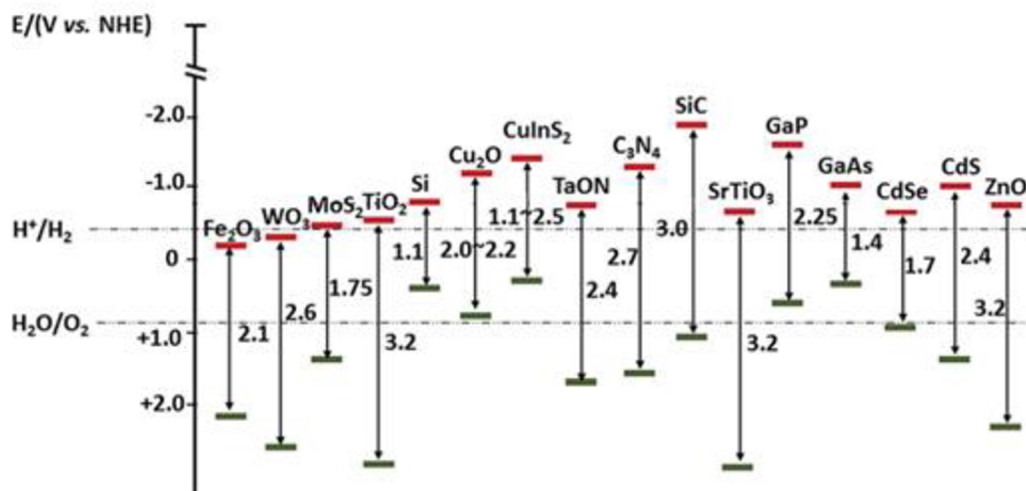
Z hlediska struktury jsou krystalické anorganické polovodiče vhodné pro absorpci světla a vyznačují se efektivní (e^-/h^+) separací, jsou tedy vhodnými látkami pro účinné fotoelektrody. Energetický diagram znázorňující valenční a vodivostní pás polovodiče pro vybrané typy materiálů je zobrazen na Obr. 2. Klasifikace vybraných polovodičů v energetickém diagramu vždy závisí na charakteru zvolené reakce, pro pochopení redoxní síly polovodiče je častým příkladem rozklad vody. [1], [6], [8]

Nejčastěji používané fotoaktivní binární polovodiče jsou oxidy kovů (TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3) či sulfidy kovů (CdS , ZnS), jejich široké využití souvisí s příznivou kombinací elektronické struktury, absorpčních vlastností, charakteristikami přenosu náboje či dobou excitovaného stavu. Součástí výzkumu jsou také různé směsné oxidy a sulfidy např. $SrZnO_3$, $CuInS_2$, $PbCrO_4$. [3]

Některé z výše uvedených polovodičů však nelze aplikovat v praxi. Například dobře dostupný polovodič ZnO je nevhodný z důvodu náchylnosti k fotokorozi a nestability v roztocích o nižší hodnotě pH. Využití WO_3 je výhodné z hlediska excitace ve VIS oblasti

¹ označení dle Semiconductor glossary [47]

spektra, ale z hlediska fotokatalytické aktivity je méně účinný než např. zmiňovaný a hojně využívaný TiO_2 . [6]



Obr. 2: Energetický diagram poloh vodivostního a valenčního pásu vybraných polovodičů [9]

Pásová struktura jednotlivých polovodičů předurčuje výsledné vlastnosti a chování materiálu. Poloha hrany valenčního a vodivostního pásu stanovuje oxidační a redoxní potenciál dané sloučeniny, tedy schopnost redukovat (částice A, akceptor e^- , na Obr. 1) a oxidovat (částice D, donor e^- , na Obr. 1). [6]

V dalších kapitolách budou uvedeny některé významné polovodiče vyznačující se svými fotokatalytickými vlastnostmi.

2.3.1 TiO_2

Oxid titaničitý je polovodič a patří mezi hojně využívané katalyzátory v laboratorním měřítku i v průmyslu. Díky svým vlastnostem se řadí mezi nejúčinnější fotokatalyzátory. TiO_2 má velmi vysokou fotoaktivní účinnost, je stabilní a řadí se mezi méně nákladné látky. [10]

Oxid titaničitý byl nejdříve využíván jako titanová běloba, tedy bílý pigment, zejména díky vlastnosti odrážet veškeré viditelné záření (jeví se jako jasně bílá barva). Následně se ale začaly projevovat jisté jevy jako odlupování barev, degradace barviv či tkanin obsahujících oxid a byla zjištěna řada chemických reakcí vlivem UV osvětlení. [10]

Oxid titaničitý se vyskytuje v řadě krystalografických forem (anatas, rutil a brookit). Krystalická struktura výrazně ovlivňuje výsledné vlastnosti TiO_2 , a je tedy upřednostňována v jiných aplikacích (rozdílné fyzikálně chemické a opto-elektronické vlastnosti). Například rutil má vysoký index lomu a dobře rozptyluje dopadající záření, zároveň dobře absorbuje UV světlo, zatímco anatasová forma TiO_2 vyniká svými fotokatalytickými vlastnosti. [11]

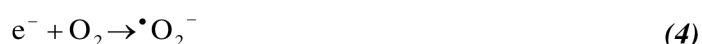
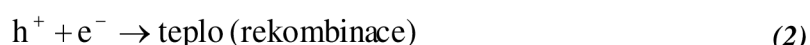
Z hlediska šířky zakázaného pásu se TiO_2 řadí mezi polovodiče s vyšší šířkou zakázaného pásu (viz Obr. 2). Šířka zakázaného pásu se však liší v závislosti na krystalické modifikaci, v případě anatasu se jedná o 3,23 eV, zatímco rutil obsahuje zakázaný pás o šířce 3,02 eV. V obou případech odpovídá energie nutná pro excitaci elektronu záření z UV oblasti spektra,

což se při přirozeném zdroji energie ze slunce rovná pouze 4% energie slunečního záření. [11], [6], [12]

Vlastnosti TiO_2 jsou výhodné z hlediska fotokatalýzy či fotovoltaiky z důvodu vysokého redoxního potenciálu, netoxicity či vysoké stability a hydrofility. Oxid titaničitý je také cenově dostupným materiálem. Řada vlastností oxidu však souvisí s velikostí použitých částic. [11]

2.3.1.1 Chemická reakce na povrchu TiO_2

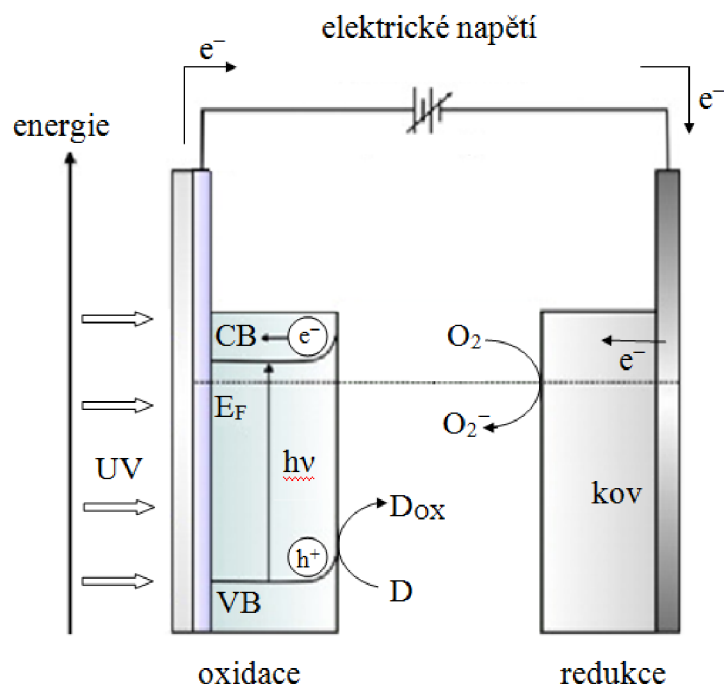
Při popisu fotokatalytické reakce na povrchu oxidu titaničitého lze vycházet z následujících rovnic: [7], [13]



Tyto rovnice jsou konkrétním příkladem heterogenní fotokatalýzy na polovodiči, a vycházejí tedy ze stejných principů uvedených v kapitole 2.2.1 Fotokatalytická reakce polovodiče.

Při ozáření polovodiče o určité energii (energie musí být vyšší než šířka zakázaného pásu) jsou generovány nosiče náboje (e^- a h^+). Pokud nedojde k rekombinaci, mohou elektrony a díry dále reagovat s přítomnými látkami na povrchu katalyzátoru. Částice h^+ dále reagují buď přímo s přítomnou částicí D, nebo nepřímo přes reakci s vodou (tvorba hydroxylového radikálu). Látka přítomná v roztoku (označená D) je oxidována, a podléhá tak degradačnímu procesu. Vytvořené elektrony naopak mohou reagovat s rozpuštěným kyslíkem v roztoku a redukovat jej na superoxidový radikál $\bullet\text{O}_2^-$. Vytvořený vysoce reaktivní superoxidový radikál může dále reagovat (např. tvoří hydroperoxidový radikál HO_2^\bullet , který následně oxiduje látku přítomnou v roztoku). [7]

Nepříznivé rekombinaci lze zabránit použitím elektrického napětí, čímž dojde ke zvýšení separace nábojů (e^- a h^+) a tím zvýšení kvantového výtěžku fotokatalýzy, zefektivnění fotokatalytické reakce. Tento způsob je však možný pouze v případě nanesení katalyzátoru na vodivý substrát (viz 2.4 Imobilizace tenkých vrstev). Proces, kdy dochází k fotokatalýze za přítomnosti napětí, lze nazývat elektrofotokatalýza, jejíž schematické znázornění s probíhajícími ději na elektrodách je patrné na Obr. 3. [7], [14]



Obr. 3: Schematické znázornění fotoelektrochemické degradace [7]

2.3.2 ZnO

Dalším z významných polovodičů v oblasti fotokatalýzy je oxid zinečnatý. ZnO se vyznačuje řadou charakteristických vlastností, např. vysokým absorpčním koeficientem a vysokou mobilitou nábojů (e^-), oxid vyniká zároveň dobrou transparentností. [3], [15]

Oxid zinečnatý krystaluje ve dvou základních formách, kubické struktury a wurtzitově struktury, která je nejvíce rozšířená. Šířka zakázaného pásu polovodiče ZnO je poměrně vysoká (viz Obr. 2), představuje hodnotu 3,2 eV, která je shodná s polovodičem TiO_2 . [3], [9]

Velkou nevýhodou ZnO je chemická nestabilita a náchylnost k fotokorozi. Tyto jevy omezují možnost využití ZnO například ve fotoelektrochemických člancích umožňující štěpení vody nebo odbourávání nečistot z vodných roztoků. Pro ochranu nestabilní vrstvy jsou často využívány přídavné ochranné vrstvy, které zabraňují přímému kontaktu s elektrolytem, zabraňují migraci iontů přes rozhraní. Použité ochranné vrstvy musí naopak umožňovat migraci fotogenerovaných nosičů na rozhraní, a nezabraňovat tak redoxním reakcím. [15]

2.3.3 CdS

Sulfid kademnatý je žlutá anorganická sloučenina vyznačující se dobrými vlastnostmi pro oblast fotokatalýzy. V přírodě se vyskytuje ve dvou typech nerostů, jedná se o greenockit (krystalizující v hexagonální struktury) a hawleit (kubická struktura). [3], [12]

Řada polovodičů s velkou šířkou zakázaného pásu potřebuje vyšší množství energie na excitaci polovodiče, CdS má tedy významnou výhodu. Šířka zakázaného pásu sulfidu odpovídá hodnotě 2,42 eV, pro jeho excitaci tedy postačí světlo o vlnové délce z viditelné oblasti spektra. [12]

Nevýhodou sulfidu kademnatého je nestabilita částic (náchylné k agregaci), vlivem nestability dochází ke snížení plochy výsledného povrchu a vyšší míře rekombinace fotoindukovaných párů e^- a h^+ , což brání rozšíření samotného polovodiče v řadě aplikací. [12]

CdS je často využíván jako kompozit spolu s oxidem titaničitým ve snaze optimalizace fotokatalytických vlastností. [3]

2.3.4 Modifikace polovodičů

Obvykle využívané polovodiče nemusí poskytovat ideální podmínky využití například pro environmentální znečištění a solární energii, tyto polovodiče lze však ještě více přizpůsobit s ohledem na výslednou aplikaci. Z hlediska omezení fotokatalytických materiálů lze pomocí modifikací přispět ke zvýšení fotokatalytické aktivity. Takového výsledku lze dosáhnout různými technikami, např.: úpravou povrchu a rozhraní katalyzátor-prostředí, řízením morfologie a velikosti částic, vytvářením kompozitů, dopováním polovodičů přechodnými kovy, nekovy, pokovováním vzácnými kovy či senzibilizací organickými barvivy a kovovými komplexy k zajištění zlepšení fotokatalytických vlastností. [3]

Pro zlepšení vlastností např. oxidu titaničitého je nutné posunout zakázaný pás polovodiče. Běžný TiO_2 je citlivý pouze na UV záření, při modifikaci však lze posunout hladinu zakázaného pásu a tím zvýšit citlivost oxidu na viditelnou oblast záření. Jednou z možností je částečná substituce atomu titanu jiným atomem, např. Cr, Fe, nebo Ni. Tento přístup však není vhodný kvůli špatné opakovatelnosti a chemické nestabilitě vytvořených struktur. Další možná modifikace je dopování dusíkem, kdy dojde ke zvýšení senzitivity v oblasti viditelného záření, zároveň se ale sníží fotokatalytická účinnost, což je velkou nevýhodou. Další možností je například dopování sírou nebo uhlíkem, jehož výsledkem je rovněž senzibilizace pro viditelné záření. [10]

2.4 Imobilizace tenkých vrstev TiO_2

Oxid titaničitý lze využívat v mnoha formách, jako prášek nebo ve formě tenkých vrstev. Při použití katalyzátoru ve formě volně suspendovaných částic nedochází k omezení přenosu hmoty, protože difúzní vzdálenost je velmi malá. Při použití ve větších měřítkách však z procesu vyplývá i nutnost zpětného získávání katalyzátoru z roztoku, což je technologicky nevýhodné a finančně nákladné (z důvodu separace jemných částic katalyzátoru). Nevýhodou tohoto procesu je i prostupnost pro záření, z důvodu silné absorpce částicemi TiO_2 a ostatními látkami přítomnými v roztoku (např. při degradaci silně zbarvených roztoků barviv). [16]

Výše popsany problém může být však eliminován pomocí imobilizace katalyzátoru na vhodném substrátu/nosiči. Nanesení katalyzátoru na substrát eliminuje potřebu oddělení částic katalyzátoru, a pokud je jako substrát použita elektricky vodivá vrstva, může být aplikováno napětí za účelem separace excitovaných elektronů vedoucí ke snížení rekombinace (zvýšení efektivity procesu). Nevýhodou využití deponovaného katalyzátoru je přístupnost reaktantů k mobilizovanému katalyzátoru a významný vliv vnějšího přenosu hmoty. Reaktant musí překonat vyšší vzdálenost difúzí z objemu roztoku na povrch katalyzátoru. Tyto vlivy vedou ke snížení celkové degradační rychlosti v případě depozice

katalyzátoru v porovnání se systémem obsahujícím suspendované částice. I přes tato úskalí je však imobilizovaný katalyzátor preferován před použitím suspendovaných částic. [16]

Existuje mnoho způsobů nanášení TiO_2 ve vrstvách. Jednotlivé depoziční techniky mají své výhody a nevýhody a výsledné vrstvy se mohou významně lišit svými vlastnostmi. Použitý typ podkladových substrátů a způsob přípravy výrazně ovlivňují fotokatalytickou aktivitu výsledných vrstev. Substrát TiO_2 je vždy volen dle více kritérií, jedná se například o přilnavost mezi katalyzátorem a nosičem, dostatečnou plochu pro imobilizaci či míru ovlivnění katalytické aktivity TiO_2 . Často využívané podkladové materiály tvoří sklo, silikagel, polymerní materiály nebo méně obvyklé materiály jako kovy či celulóza. [17]

Z hlediska metody přípravy aktivní formy katalyzátoru rozlišujeme řadu metod, dle základního hlediska dělení je lze rozdělit na metody přípravy TiO_2 mokrou cestou (např. sol-gel metody) a metody přípravy TiO_2 z plynné fáze (např. PVD nebo CVD). Při samotné tvorbě tenkých vrstev je však nutné brát v potaz vlastní nanášení a charakter výsledných vrstev. Z tohoto hlediska se velice osvědčila řada technik pracujících se suspenzí katalyzátoru nebo roztokem prekurzorů, např. spin coating (rotační nanášení), dip coating (nanášení vytahováním z roztoku) a další ovrstvovací nebo tiskové techniky. [18], [8]

2.4.1 Materiálový inkjet tisk

Jednou z možných příprav tenkých vrstev je materiálový tisk pomocí inkoustových tiskáren. Z důvodu specifických požadavků na techniku tvorby tenkých vrstev TiO_2 , jejich kvalitu, specifické struktury či dobrou reprodukovatelnost získala tato technika dominantní postavení (zejména pro vývoj prototypů v laboratorním měřítku). [19], [14]

Inkoustový materiálový tisk se vyznačuje možností tvorby volitelných vzorů a strukturováním, velkou výhodou je nekontaktní způsob tisku a možnost variability celé řady substrátů. Na rozdíl od ostatních tiskových technik využívajících vzorování je v inkoustovém tisku možnost tvorby tiskového vzoru pouze v digitální formě (není třeba tvorby tiskové formy). [20], [19]

Jedná se o technologii využívající převážně principu tzv. drop on demand (DOD). Jednotlivé kapky funkční kapaliny kontrolovaně dopadají na potiskovaný substrát a tisk tak dosahuje větších přesností. Další možností je využití kontinuálního způsobu tisku, který se ale v případě tisku funkčních materiálů nepoužívá, DOD je v tomto případě dominantní technikou. [20], [19]

Nejčastěji využívaný způsob vypuzení kapičky je pomocí deformace piezoelektrické membrány. Druhou možností je využití řízeného zvýšení teploty, čímž dojde k vytvoření bublinky par inkoustu a tím vypuzení kapičky, tento způsob tisku však způsobuje řadu komplikací a není vhodný pro tisk funkčních materiálů. [19]

Výsledná tištěná vrstva závisí na interakci kapičky a substrátu a deformaci kapky při dopadu na podklad. Tisk funkčních kapalin je poměrně náročný z důvodu vyladění vlastností inkoustu a výsledné vrstvy. Funkční kapalina musí mít správnou hustotu a viskozitu a musí smáčet povrch podkladu. [20]

Inkoustový materiálový tisk má řadu výhod, jedná se například o poměrně vysoké rozlišení tisku či snadný přechod na sériovou výrobu tisku (snadný up-scaling). Hlavním omezením této tiskové metody je nutnost správné viskozity tiskového inkoustu a omezení velikosti částic v něm obsažených. [21], [14]

V současné době je inkoustový materiálový tisk využíván k tisku široké škály optoelektronických zařízení (např. OLED), senzorů a solárních článků. [20]

2.5 Úprava vytvořených vrstev

Po nanesení fotoaktivních vrstev je třeba vytvořené tenké filmy opracovat. Vytvořené vrstvy obsahují vlivem nanášení inkoustu řadu příměsí, např. různé funkční přísady upravující vlastnosti inkoustu nebo výsledné vrstvy. Z tohoto důvodu je nutné vytvořené vrstvy dále opracovávat, fixovat vrstvu na substrát nebo vrstvy vytvrzovat. [22]

Existuje více typů opracování vytvořených vrstev, jedná se například o ošetření pomocí ultrafialového světla (UV ošetření), tepelné ošetření (tzv. tepelné sintrování) nebo plazmatické ošetření. V publikacích lze však najít i celou řadu alternativních technik, např. mikrovlnné sintrování. [22], [23]

Nejčastějším způsobem úpravy vrstvy TiO_2 je tepelné sintrování neboli spékání, kdy je vrstva vystavena vysokoteplotnímu způsobu opracování. Vysoké teploty (obvykle $\geq 450^\circ\text{C}$) jsou využívány k převedení vrstvy na aktivnější krystalickou formu TiO_2 , vrstva se také stává mechanicky odolnější a robustnější. Díky vyšším teplotám dojde k odstranění organických komponent přítomných ve vrstvě. Tuto metodu však lze použít pouze na tepelně odolné substráty, např. sklo, keramiku. Z těchto důvodů byla rozšířena škála úprav výsledných vrstev o další alternativní způsoby. [24], [22]

V případě využití tepelně nestabilního substrátu, kde by vysoká teplota mohla zhoršit kvalitu substrátu nebo jej zcela poškodit, lze využít jiné metody opracování. Vrstvy vytvořené například na transparentních foliích lze ošetřit pomocí plazmatické úpravy, která nedosahuje vysokých teplot ($>100^\circ\text{C}$). Plazmatické ošetření je zcela dostačující pro odstranění organických částí v inkoustových kompozicích, pokud výsledné vrstvy mají vhodnou porozitu. Pro ošetření plazmou lze využít i uspořádání za běžného tlaku, atmosférickou plazmu (eliminace potřeby drahých nízkotlakých aparatur). Potenciální nevýhodou použití plasmu na vrstvách nanesených na makromolekulárních látkách je možnost oxidace samotného substrátu, což by mohlo způsobovat značné problémy při aplikaci takto připravených vrstev. [25], [24]

Pro odstranění nežádoucích organických zbytků ve vytvořených vrstvách lze použít i techniku opracování pomocí ultrafialového záření. Právě UV ošetření je další z metod následných úprav vytvořených vrstev k odstranění nečistot, pojiva z tenkých filmů TiO_2 s dobrým charakterem výsledných vrstev. [26]

Jednotlivé typy opracování lze mezi sebou i kombinovat, např. pro substráty náchylné k vysokoteplotnímu opracování je možné využít i kombinace UV ošetření s následným opracováním pomocí plazmy. [26]

2.6 Fotoelektrochemické články

Fotoelektrochemický článek je zařízení, využívající ke své funkci absorpci ultrafialového, viditelného nebo infračerveného záření alespoň na jedné z elektrod. Jako elektrodu lze ve fotoelektrochemickém článku využít modifikovanou elektrodu tvořenou polovodičovým katalyzátorem naneseným na elektricky vodivém substrátu. [2], [27]

Oblast fotoelektrochemie je v současné době velmi rozvíjená. Existuje mnoho studií věnujících se problematice přípravy, charakterizaci či elektrochemickému chování modifikovaných elektrod. Takto vytvořené elektrody mají díky modifikaci odlišné vlastnosti od původního substrátu a lze je využívat na specifické aplikace (např. fotokatalytické štěpení nebo elektrokatalýzu).[28]

Příprava modifikovaných elektrod může být tvořena několika odlišnými postupy, nejpřímější způsob přípravy je proces anodické oxidace. Jedná se o levný a jednoduchý způsob výroby, který poskytuje oxidické povrchy s možností dalších úprav. Existují však další metody, např. možnost nanášení tenkých filmů (viz 2.4). [29]

Elektrochemický článek se skládá vždy z katody a anody. Pracovní elektroda (anoda), je v případě použití fotoaktivní polovodičové vrstvy nanesené na vodivém substrátu označována jako fotoanoda. Jedním z hojně využívaných materiálů pro tvorbu takových fotoanod je oxid titaničitý. [14]

Jako podkladová vodivá vrstva pro fotoanody tvořené z TiO_2 bývají využívány transparentní vodivé oxidy (TCOs), jedná se například o ITO vrstvy (indiem dopovaný oxid cíničitý) nebo FTO vrstvy (fluorem dopovaný oxid cíničitý) často nanesené na skle. Tyto vrstvy jsou v současné době velmi atraktivním nosným materiálem díky své optické transparentnosti, dobré elektrické vodivosti a vynikají vysokou odrazivostí pro IR záření. Tyto transparentní vodivé vrstvy jsou využívány i v celé řadě dalších aplikací, např. pro solární články, displeje či světloemitující diody. [30], [29]

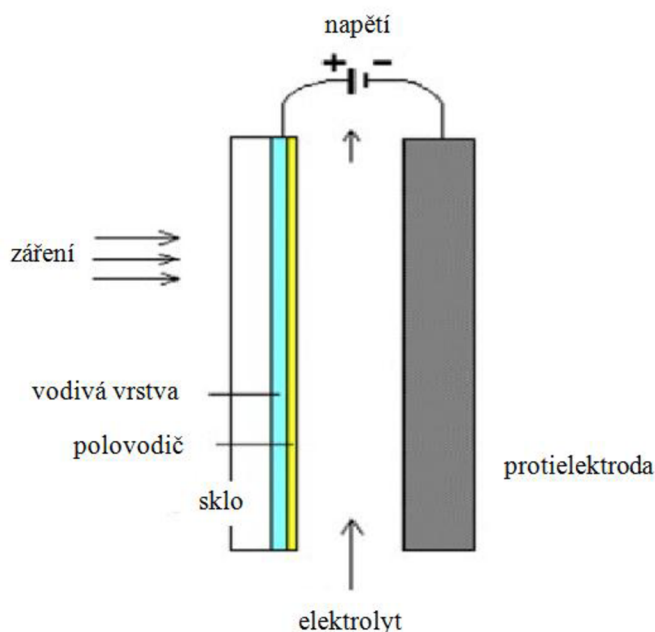
Volba materiálu katody (protielektrody) je závislá na zajištění dostatečné elektrické vodivosti a odolnosti proti okolnímu prostředí z hlediska možné koroze. [31]

Imobilizovaný katalyzátor je výhodný, bohužel účinnost fotokatalytického procesu je stále velmi nízká z důvodu rekombinace (stejně jako v případě suspendovaných částic). Tento jev lze však omezit aplikací napětí na elektrody (v případě fotokatalyzátoru naneseném na elektricky vodivém substrátu), čímž dojde k poklesu rekombinace. V systému elektroda/elektrolyt se vytvoří gradient elektrochemického potenciálu, generovaná díra (h^+) putuje na rozhraní, zatímco elektrony (e^-) zůstávají uvnitř polovodiče a dále putují elektrickým obvodem, čímž dojde k téměř kompletní separaci nábojů (e^- a h^+). Díky urychlení separace nosičů náboje dojde ke zvýšení kvantového výtěžku reakce. Za dostatečné vkládané napětí je považováno 0,8 V. Při aplikaci nižšího potenciálu na elektrody nedojde k dostatečné separaci vzniklých nosičů náboje a tím k částečné rekombinaci. [27], [14]

Při aplikaci konvenčních konstrukcí reaktorů v elektrolytech s nízkou iontovou silou roztoku (např. pro úpravu vody), dochází k řadě problémů. Díky nízké vodivosti takových

elektrolytů dochází k omezení procházejících proudů. U řady aplikací lze k vodnému roztoku přidat podpůrný elektrolyt, avšak při použití elektrochemického článku, například k odbourávání polutantů z vod, by tento proces byl kontraproduktivní. Omezení procházejících proudů je ovšem možné potlačit použitím správné geometrie elektrod. [14]

Z hlediska vývoje fotoelektrochemických článků došlo k postupným změnám v uspořádání elektrod. První konstrukce elektrochemických článků byly prováděny pomocí paralelního uspořádání elektrod, tedy takového uspořádání, kdy bylo využito protilehlého umístění elektrod s minimálním rozestupem (viz Obr. 4). Toto uspořádání vedlo k nutnosti zajištění průtoku mezi elektrodami, což je poměrně nevýhodné (z důvodu pozorovaných velkých tlakových ztrát). [32]



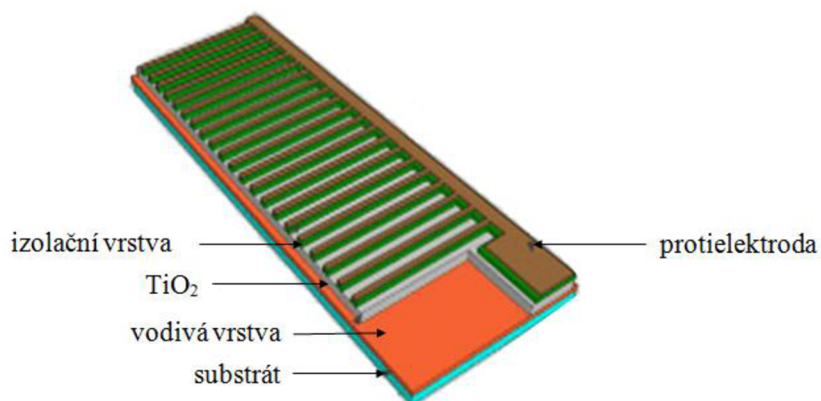
Obr. 4: Schematické znázornění paralelního elektrochemického článku [32]

Další vývoj elektrochemických článků vedl k umístění obou elektrod na společný substrát, následnou správnou geometrickou konfigurací lze docílit výhodných vlastností. Takto lze vytvořit tzv. interdigitální elektrody, které se vyznačují dlouhou společnou hranicí mezi katodou a anodou v těsném uspořádání. Interdigitální konstrukce zajišťuje dvě hlavní funkce, jedná se o účinné využití světelného záření dopadajícího na povrch vlivem potlačení rekombinace a zabránění poklesu generovaného proudu (i v elektrolytech s nízkou iontovou silou). [14]



Obr. 5: Schematické znázornění interdigitálního uspořádání elektrochemického článku [14]

Interdigitální uspořádání elektrod ovšem vyžaduje značné mezery mezi katodou a anodou, čímž narůstá neaktivní plocha článku. Současný vývoj geometrie elektrochemických článků se tedy snaží docílit snížení neaktivních ploch těchto článků, což vedlo k dalšímu uspořádání, tzv. digitální konfiguraci. Prostor izolující katodu a anodu, který je nezbytný pro interdigitální uspořádání, je v tomto případě snížen na minimum (vrstvením jednotlivých komponent článku na sebe, dojde k dostatečnému zajištění elektrického oddělení elektrod izolační vrstvou, čímž se sníží neaktivní plochy článku). Výroba těchto článků je možná jen díky možnosti sounákladu více vrstev, z tohoto důvodu je často využíván materiálový tisk, konkrétněji inkjetový způsob tisku. [29]



Obr. 6: Schematické znázornění digitální konfigurace elektrochemického článku (barevně odlišeny jednotlivé komponenty článku, modrá: podkladový substrát, oranžová: vodivá vrstva, šedá: TiO_2 , zelená: izolační vrstva, hnědá: protielektroda) [29]

Současným trendem je přechod z pevných podkladových substrátů elektrochemických článků na flexibilní podkladové materiály (např. ITO-PET fólie), které poskytují řadu výhod (např. snížení nákladů, snadnou manipulaci či instalaci). Možnost tvorby elektrochemických článků na flexibilních substrátech však zároveň přináší další komplikace při výrobě samotných článků, např. nutnost úpravy postupu výroby nebo jiný způsob ošetření výsledných vrstev (viz. 2.5). [29], [14]

V případě použití transparentního substrátu je možné využít celou řadu dalších uspořádání aparatury. Běžně využívaná konfigurace osvětlení fotoanody je průchod záření skrz elektrolyt, tzv. přední osvětlení (EE), u transparentních podkladů lze však například využít tzv. osvětlení ze zadní strany, skrz podkladový substrát (SE). Jednotlivé konfigurace osvětlení se liší dráhou fotogenerovaných e^- , kterou musí překonat. Při EE konfiguraci generované elektrony ve svrchní části anody překonávají celou vrstvu polovodiče, aby mohly být následně odvedeny vodivou vrstvou. Výrazný vliv tohoto děje tedy nastává při vyšších tloušťkách TiO_2 vrstvy. V případě SE konfigurace dochází k absorpci fotonů a separaci náboje primárně na TiO_2 v blízkosti vodivé vrstvy a tloušťka vrstvy tedy nemá tak výrazný vliv na děje probíhající na elektrodách. Pokud je zároveň TiO_2 vrstva porézní, elektrolyt proniká do celé vrstvy a nedochází k omezení oxidačních dějů. [29]

3 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo prostudovat současný stav poznání o elektrochemických člancích a následně vyrobit elektrochemické články technikami materiálového tisku. Na zhotovených člancích poté prostudovat vliv materiálového složení a prostorového uspořádání na elektrické vlastnosti článku a v neposlední řadě také prozkoumat souvislosti mezi ozářením, proudem a rychlostmi elektrodových dějů.

Z hlediska jednotlivých souvislostí mezi publikovanými články zabývajícími se prostorovým uspořádáním nebyl doposud souhrnně a řádně prozkoumán vliv katody tvořícími elektrochemický článek, např. aspekt materiálového složení samotné elektrody či vliv plochy, kterou katoda zaujímá. V následující části bude tato problematika blíže zkoumána pomocí voltamperometrických metod a měřením intenzity fluorescence při degradačních reakcích fluorescenční sondy (kyseliny benzoové).

Velmi důležitou součástí samotného elektrochemického článku určeného k fotokatalýze organických polutantů přítomných ve vodách je nejen použitý imobilizovaný katalyzátor tvořící anodu (v našem případě oxid titaničitý), ale i způsob opracování výsledné vrstvy. V případě využití řady různých technik pro úpravu vytvořených vrstev oxidu titaničitého je nutné charakterizovat výsledné vlastnosti takto upravených vrstev. Z tohoto důvodu budou také prostudovány různé způsoby opracování TiO_2 (UV ošetření, plazmatické ošetření a tepelné sintrování).

Z výše uvedených optimalizačních měření budou vždy vybrány nejvhodnější varianty komponent tvořící výsledný elektrochemický článek (konkrétní typ protielektrody o určité ploše a nejvhodnější způsob opracování oxidu titaničitého). S konkrétním elektrochemickým článkem bude následně provedena série měření studující souvislost mezi ozářením, generovaným proudem a rychlostmi elektrodových dějů pomocí degradačních měření fluorescenční sondy (kyseliny benzoové). Součástí těchto měření bude studium vlivu zapojení elektrochemického článku či vliv aplikace napětí na rychlosti katalytické degradace kyseliny benzoové.

4 PRINCIPY POUŽITÝCH METOD

4.1 Voltametrické měření

Voltametrickou nebo také voltamperometrickou měření řadíme mezi elektroanalytická měření s využitím specifických veličin (potenciál, proud, odpor, atd). Důležitý je zde vztah mezi elektrochemickou veličinou a analyzovanou látkou / prostředím. Voltametrie je metoda založená na chemické reakci, která zasahuje pouze tenkou vrstvu analyzovaného roztoku v okolí elektrody. Do stejné skupiny lze zařadit polarografii, chronopotenciometrii a chronoamprometrii. [33]

Voltametrie zahrnuje elektroanalytické metody, jejichž principem je záznam a vyhodnocení závislosti proudu na měnícím se potenciálu. Na rozdíl od polarografie se zde elektroda neobnovuje, ale zůstává stále v kontaktu s analytem. [33]

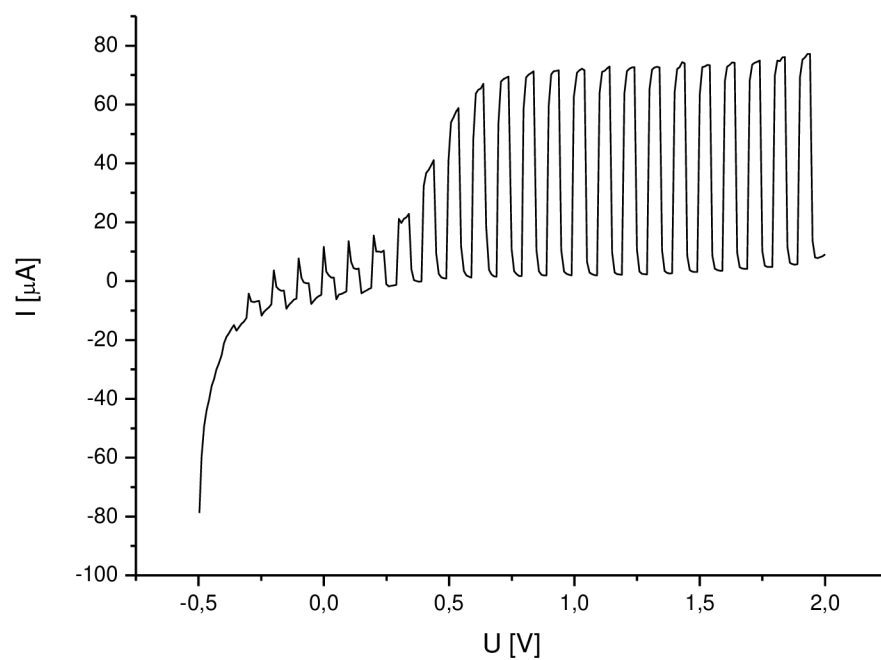
Voltametrické měření lze provádět různým způsobem, lze rozlišovat lineární nebo cyklickou voltametrii.

Lineární voltametrie je prováděna pomocí vkládání plynule narůstajícího potenciálu na pracovní elektrodu, vzniklý záznam procházejícího proudu v závislosti na vloženém napětí se nazývá voltamperogram. Voltamperogram se může lišit v závislosti na rychlosti změny potenciálu a v závislosti na zvyšujícím se / snižujícím se vloženém napětí. Pozice píku (odpovídající potenciál) je typická pro elektrodovou reakci, generovaný proud závisí na počtu elektronů či difúzním koeficientu aktivních složek. [33], [34]

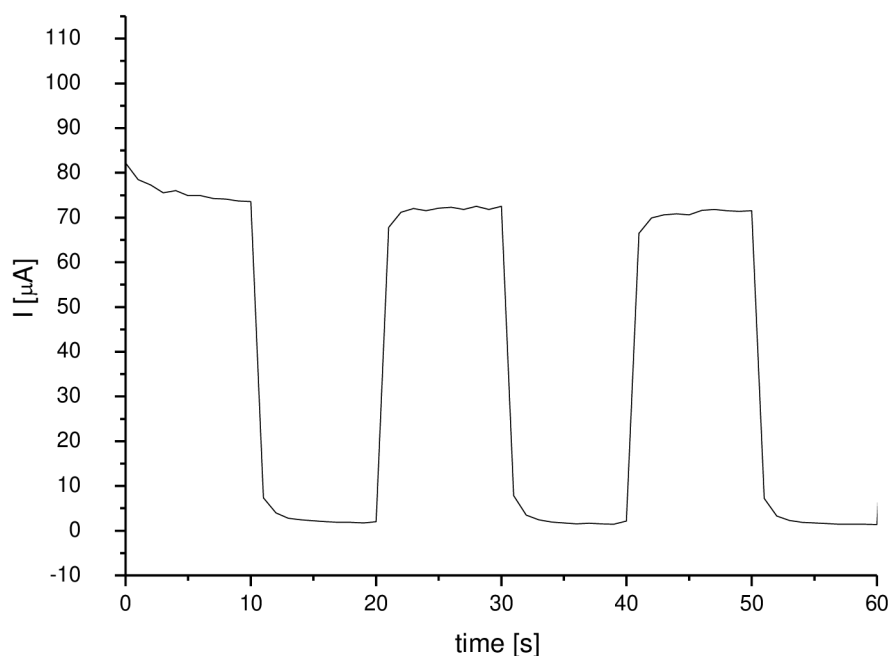
Lineární voltametrii lze provádět při osvětlení zářením nebo za tmy. V případě využití oxidu titaničitého jako anody lze generovat různé hodnoty proudů. V případě ozáření UV zářením dojde k nárůstu procházejícího proudu a tuto křivku lze následně označit jako světelnou. V případě zakrytí aparatury nedopadá na kyvetu žádné UV záření, tato křivka vykazuje nižší hodnoty výsledného proudu a lze ji označit jako temnostní křivku. V případě potřeby měření temnostní a světelné křivky současně během jednoho měření lze využít tzv. chopping, kdy je s určitým krokem kyveta osvětlována/zatměňována a tím dochází k tvorbě záznamu temnostní a světelné křivky zároveň v podobě obalových křivek (vrchní obalová křivka odpovídá světelné křivce a spodní obalová křivka temnostní křivce). [14]

Voltametrické měření lze provádět i v cyklickém modu, kdy je napětí po dosažení nejvyšší zvolené hodnoty následně snižováno až k počáteční hodnotě napětí, záznam tedy tvoří cyklus. Metoda cyklické voltametrie je vhodná pro sledování chemických reakcí. V našem případě je však použita z opačného hlediska, tedy k charakterizaci vytvořených elektrod. [33]

Amperometrie je metodou, při níž je měřena velikost proudu procházejícího pracovní elektrodou, na kterou byl vkládán konstantní potenciál. Jedná se tedy o speciální případ voltametrie (k měření je využívána stejná instrumentace a aparatura). Další metodou využívanou pro studium mechanismů elektrodových dějů je i chronoamperometrie. Metoda využívá vkládání skokové změny potenciálu na elektrody, následně dochází k záznamu procházejícího proudu. [35], [28]



Obr. 7: Ukázka záznamu lineární voltametrie (záznam proudu v závislosti na vkládaném napětí při střídání UV osvětlení a tmy, tzv. chopping). Při osvětlení dochází k prudkému nárůstu proudu (horní obalová křivka). Při zatmění naopak proud prudce poklesne a tvoří spodní obalovou křivku.



Obr. 8: Ukázka chronoamperometrického měření (záznam generovaného proudu při vkládání konsistentního napětí 1 V v závislosti na čase při střídání měření s UV ozářením a bez ozáření v trvání 10 s)

4.2 Fluorescenční měření

Fluorescenční měření je založené na detekci sekundárního emitovaného záření. Toto záření je charakterizováno kratším časovým intervalem mezi ozářením molekuly a jejím dosvitem. K excitaci molekul je využíváno záření o dostatečné energii, např. k excitaci záření ve viditelné oblasti spektra se nejčastěji využívá UV záření (např. rtuťová výbojka). [36]

Fluorescenční měření může být provedeno i v in situ podmínkách pomocí optického vlákna a spektrometru. Excitační zdroj je umístěn kolmo na optickou dráhu měření, zachycené fluorescenční záření je následně vedeno do detektoru spektrometru, kde je zaznamenáno fluorescenční spektrum. [36]

Pro fluorescenční měření lze využít jako modelový roztok specifickou skupinu látek, které jsou po degradaci na rozdíl od původní sloučeniny schopny fluoreskovat. Tyto látky jsou označovány jako fluorescenční sondy a lze je využít pro sledování oxidační aktivity imobilizovaných katalyzátorů. Jedná se o kyselinu tereftalovou, kyselinu benzoovou nebo kumarin. Při katalytické oxidaci (atak OH^\bullet nebo h^+) se aromatická sloučenina oxiduje a vznikají hydroxyderiváty, které poskytují, na rozdíl od původních sloučenin, silný fluorescenční signál. [29]

V této práci je využíván jako modelový roztok kyselina benzoová (BA). Kyselina benzoová nepodléhá přímé mineralizaci, ale při fotokatalytické reakci dochází nejprve k počátečnímu ataku děr (h^+) a hydroxylových radikálů (OH^\bullet) na aromatický kruh kyseliny. Přímá reakce kyseliny s h^+ je méně pravděpodobná, obecně je známo, že aromatické sloučeniny jsou oxidovány hydroxylovými radikály mnohem rychleji než by došlo k reakci s fotogenerovanými dírami. Atak OH^\bullet radikálů probíhá přednostně na ortho a para polohách (vzhledem ke karboxylové skupině), čímž vznikají hydroxybenzoové kyseliny (např. kyselina salicylová) a dihydroxybenzoové kyseliny. Následuje rozpad aromatického kruhu a následné reakce vzniklých meziproductů. [37], [38]

Využití fluorescenčních sond pro studium katalýzy umožňuje výrazné zjednodušení experimentálního uspořádání, kdy dochází k měření v in situ podmínkách a okamžitému záznamu dat. [29]

4.3 Kontaktní profilometrie

Existuje mnoho způsobů charakterizace povrchu vrstev (např. Mikroskopie atomárních sil, 3D optické mikroskopy, kontaktní profilometrie). Ze základního hlediska lze metody rozdělit na kontaktní a bezkontaktní způsoby stanovení. Každá metoda má své výhody, které umožňují její využití při různých aplikacích. V posledních desetiletích došlo k bouřlivému vývoji bezkontaktních metod, avšak i současné kontaktní metody dosahují vysokých přesností, spolehlivostí a rozlišovacích schopností a pro mnohé účely jsou kontaktní metody zcela dostačující. [39], [40]

Mapování povrchu funkčních ploch je velice důležité. Rozměrová stálost, struktura povrchu (mikrogeometrie povrchu) nebo např. drsnost bezprostředně ovlivňuje vlastnosti a chování dané vrstvy. [40]

Využití kontaktního profilometru poskytuje přesné měření na různých typech povrchu, měření drsnosti či 3D mapování. Kontaktní profilometrie využívá hrotu, jímž snímá povrch a jeho nerovnosti. Hrot je definovanou silou tlačen k povrchu a jeho výchylky jsou automaticky zaznamenávány. Při zpracování pomocí vhodného programu lze využívat i prostorového (3D) mapování povrchu. Ze zaznamenaných dat lze také vypočítat drsnost povrchu. [39]

Kontaktní profilometrie našla široké uplatnění při charakterizaci mikroelektroniky, polovodičových a solárních fotovoltaických článků. Její využití pro charakterizaci vrstev tvořících elektrochemický článek je tedy výhodné. [39]

4.4 Mechanická stabilita vrstev

Mechanickou stabilitu vrstev lze zkoumat například pomocí stanovení tvrdosti filmu tužkovým testem. Tento standardní test dle ISO normy 15184:1998 lze používat na testování barev, laků a lze jej využít i na testování tenkých vrstev a filmů. [41]

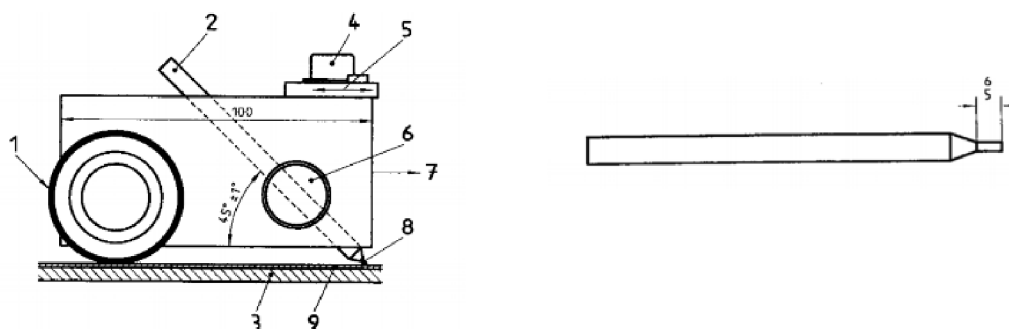
Metoda je založena na testování mechanické odolnosti vrstvy proti vrypu tužky o definované tvrdosti tuhy. Jedná se o rychlou, nenákladnou metodu, kterou lze využít při relativním hodnocení série vrstev, které vykazují jisté rozdíly ve své mechanické odolnosti. [41]

Testování probíhá za specifických podmínek, při kterých je využívána série tužek o tvrdosti 9B (nejmenší tvrdost) – 9H (nejvyšší tvrdost tuhy), viz Tab. 1 Škála tvrdosti. Odolnost povrchu (vrstvy) je charakterizována vrypem, tedy tvorbou permanentního defektu ve vrstvě vlivem tlaku hrotu tužky. Hrot tužky má definovaný rozměr (délka hrotu přibližně 5 mm), tvar a tvrdost (Obr. 9). [41]

Tab. 1: Škála tvrdosti

Škála:		měkčí	←—————→																tvrdší
9B	8B	7B	6B	5B	4B	3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H

Principem metody je uchycení tužky ve speciálním zařízení, které umožňuje provést tah tuhou pod úhlem 45° a zároveň dochází ke specifickému zatížení hrotu tužky (750 g). Měření se provádí pomocí tuh o vzrůstající tvrdosti od nejměkčí tuhy po nejtvrdší. Vrstva je následně vyhodnocena dle tvrdosti tuhy, která jako poslední neprovede vryp do zkoumané vrstvy. [41]



Obr. 9: Schéma zařízení a tužky pro ISO normu 15184:1998 [41]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Chemikálie a použítá zařízení

5.1.1 Chemikálie

- Abeson S (komerční produkt), Enaspol
- Cyklohexanon
- Demineralizovaná voda
- Dowanol PM (1-methoxy-2-propanol), Sigma Aldrich
- Hexanol, Honeywell
- Kyselina chloristá 60% roztok, Sigma Aldrich
- Kyselina salicylová, Lachema n.p. BRNO
- Kyseliny benzoová, Lachema n.p. BRNO
- Neodisher LM 3, Dr. Weigert
- n-heptan, Penta
- Roztok rezinátu zlata (Metal organic solution RL Au 010913-15, 15% Au), Heraeus
- Waterstop (komerční přípravek proti smáčení), Collonil

5.1.2 Přístroje a příslušenství

- Analytické váhy Sartorius Entris 224I-1S
- Automatické pipety Lasany
- Inkjetová tiskárna Dimatix Fujifilm DMP 2831
- Konduktometr a pH metr inoLab Level 2
- Křemenná kyveta pro UV 15 x 40 x 70 mm
- Křemenná kyveta pro UV 6030 10 x 10 x 45 mm
- Laboratorní pec muflová Elsklo, termostat Omron
- Laboratorní sklo
- Míchadlo magnetické LabEgg
- Multimetr UNI-T UT71A
- Notebook HP ProBook 4540s
- Optické vlákno
- pH metr přenosný Thermo Scientific, Orion star A221
- Profilometr Bruker Dektak XT
- Radiometr Gigahertz-Optic X97 s čidlem pro měření UV 315–400 nm
- Spektrofotometr Helios α Spectonic Unicam
- Stopky
- Injekční stříkačka; filtr PVDF 0,45 μ m
- Testovací škála tužek o různé tvrdosti, jezdec z kovu
- Třepačka Heidolph Vibramax 100
- Ultrazvuková čistička PS02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25l Powersonic
- UV lampa Sylvania BL350
- UV zdroj Ultralight AG, model 80 BQL7, 248 W, Liechtenstein
- Vláknový spektrometr Maya 2000 Pro s fluorescenční sondou
- Vzduchové čerpadlo Silenta
- Zdroj napětí Basetech BT 153

5.1.3 Software

- Dimatix Drop Manager
- Microsoft Office Excel 2007
- Microsoft Office Word 2007
- Ocean View Spectroscopy 1.5.0.
- OriginPro verze 7.5
- UT71A/B Interface program 1.00
- VacharT (nekomerční produkt sestavený na FCH VUT Brno – verze 2017)
- Vision 64 (Bruker software)
- Vision V3.50 (UV-VIS software)

5.2 Příprava zásobních roztoků

5.2.1 Kyselina benzoová ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³)

Zásobní roztok kyseliny benzoové (dále BA, *benzoic acid*) s molární koncentrací $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ byl připraven do odměrné baňky o objemu 1 000 ml. Bylo naváženo 1,22 g pevné látky (molární hmotnost kyseliny benzoové je 122 g/mol), navážka byla rozpuštěna v dostatečném množství demineralizované vody a kvantitativně převedena do odměrné baňky. Z důvodu nižší rozpustnosti kyseliny byly špatně rozpustné krystalky rozpuštěny pomocí ultrazvuku. Odměrná baňka byla poté doplněna po rysku demineralizovanou vodou a celý obsah byl důkladně promíchán.

Roztok o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ lze používat jako zásobní roztok pro jednotlivá měření z důvodu stability tohoto roztoku. Při následném použití se zásobní roztok naředí na potřebnou koncentraci bezprostředně před použitím. [42]

5.2.2 Kyselina salicylová ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³)

Zásobní roztok kyseliny salicylové (dále SA, *salicyc acid*) s molární koncentrací $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ byl připraven do odměrné baňky o objemu 500 ml. Bylo naváženo 0,0691 g kyseliny (molární hmotnost kyseliny salicylové je 138,12 g/mol), navážka byla rozpuštěna v dostatečném množství demineralizované vody a kvantitativně převedena do odměrné baňky. Pro důkladné rozpuštění bylo využito ultrazvuku. Odměrná baňka byla následně doplněna po rysku demineralizovanou vodou a celý obsah byl důkladně promíchán.

5.2.3 Kyselina chloristá ($1 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³)

Byl připraven roztok kyseliny chloristé o koncentraci $1 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ a vodivosti 37 mS/cm². Do odměrné baňky o celkovém objemu 1 000 ml bylo napipetováno 10,9 ml 60% roztoku HClO₄ a doplněno demineralizovanou vodou po rysku. Celý obsah baňky byl řádně promíchán.

Následně bylo nutné zkontrolovat výslednou vodivost roztoku (37 mS/cm²) pomocí konduktometru. Korekce nedostatečné vodivosti byly prováděny pomocí přidavku 60% kyseliny chloristé na potřebnou hodnotu.

5.2.4 Neodisher

Roztok Neodisher, určený pro oplach FTO substrátu při inkjetovém tisku, byl připraven ze zásobního balení zředěním v poměru 1:1 demineralizovanou vodou. Pomocí odměrného

válce bylo odměřeno 50 ml roztoku Neodisher a 50 ml demineralizované vody. Výsledný roztok byl důkladně promíchán.

5.2.5 Waterstop

Roztok Waterstop byl použit pro ošetření korundové destičky před materiálovým tiskem. Příprava 1% (hm.) roztoku komerčního produktu Waterstop byla provedena pomocí naředění v n-heptanu.

5.2.6 Abeson

Roztok Abeson (typ S) obsahující lineární alkylbenzensulfonovou kyselinu s průměrnou délkou alkylového řetězce C10-13, určený pro úpravu skleněného substrátu pro materiálový tisk, byl připraven pomocí naředění komerčního produktu Abeson typu S demineralizovanou vodou na hmotnostní koncentraci 1%. [43]

5.3 Příprava kalibračních roztoků

5.3.1 Kalibrace fluorescence

Sada roztoků pro kalibraci fluorescence byla připravena pomocí zásobních roztoků kyseliny benzoové a kyseliny salicylové.

Nejprve byl připraven roztok kyseliny benzoové o koncentraci $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ pomocí ředění zásobního roztoku kyseliny demineralizovanou vodou. Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo odměřeno 10 ml zásobního roztoku kyseliny ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³) a následně doplněno po rysku do výsledného objemu 100 ml demineralizovanou vodou. Celý objem baňky byl následně řádně promíchán.

Kalibrační roztoky byly připraveny smícháním 30 ml kyseliny benzoové o koncentraci $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ a přidáním přesného množství zásobního roztoku kyseliny salicylové ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) o určitém objemu (viz Tab. 2). Dle objemů uvedených v tabulce byla připravena řada osmi kalibračních roztoků metodou standardního přídatku. Jednotlivé kalibrační roztoky se liší výslednou koncentrací kyseliny salicylové (uvedeno v tabulce).

Tab. 2: Koncentrace kalibračních roztoků kyseliny salicylové

roztok č.	V _{SA} [ml]	V _{BA} [ml]	c _{SA} [mol/l]
1	0,0	30	0,00
2	0,5	30	$1,64 \cdot 10^{-5}$
3	1,0	30	$3,23 \cdot 10^{-5}$
4	1,5	30	$4,76 \cdot 10^{-5}$
5	2,0	30	$6,25 \cdot 10^{-5}$
6	2,5	30	$7,69 \cdot 10^{-5}$
7	3,0	30	$9,09 \cdot 10^{-5}$
8	3,5	30	$1,04 \cdot 10^{-4}$

5.4 Metody měření vlastností elektrochemických článků a připravených vrstev

Měření jednotlivých vlastností probíhalo pomocí různých analytických metod, jejichž základní principy jsou uvedeny v kapitole 4.

5.4.1 Měření na vláknovém spektrometru Maya s fluorescenční sondou

Pro měření fluorescence bylo využito vláknového spektrometru Maya 2 000 Pro (viz Obr. 10) s fluorescenční sondou a softwaru Ocean View 1.5.0. Záznam fluorescenčních spekter byl využit při měření kalibrační závislosti kyseliny salicylové a při degradačních měřeních kyseliny benzoové. V průběhu měření byla z fluorescenčních spekter měřena intenzita fluorescence vybrané vlnové délky v závislosti na čase.



Obr. 10: Vláknový spektrometr Maya Pro [44]

Ovládání spektrometru bylo prováděno pomocí programu Ocean View, nastavení bylo provedeno dle Tab. 3. Pro měření fluorescence byla vybrána oblast vlnových délek 449–460 nm, která byla zprůměrována (viz 5.4.1.1 Výběr vhodné vlnové délky měření fluorescence).

Tab. 3: Nastavení spektrometru Maya a programu Ocean View

spektrometr MAYA	měřená vlnová délka	200–1100 nm
	vybraná vlnová délka (průměr)	449–460
program OceanView	integrační čas	100 ms
	počet průměrovaných scanů	5

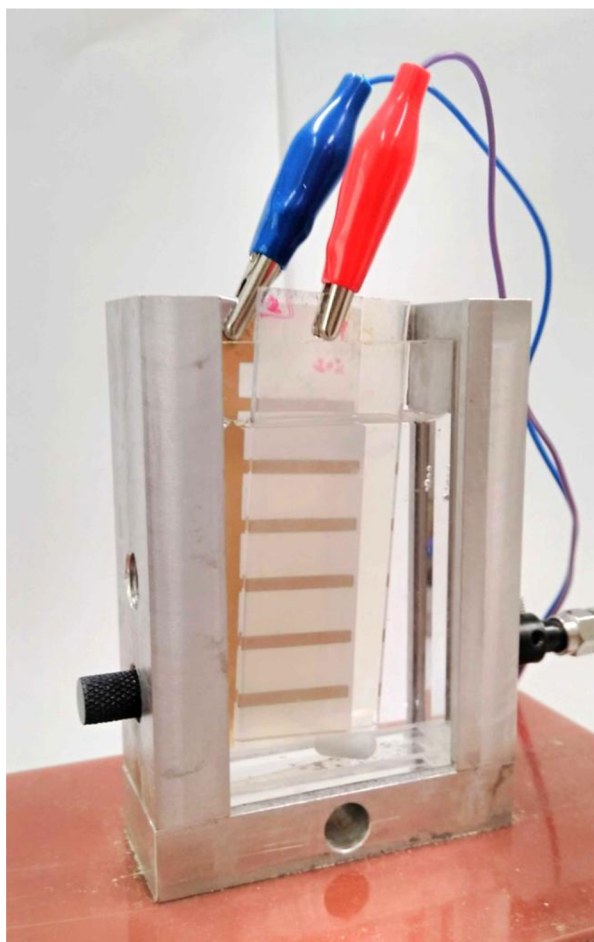
Měření probíhalo ve speciální aparatuře zobrazené na Obr. 11. Aparatura se skládá z křemenné kyvety o rozměrech 15 x 40 x 70 mm, umístěné v držáku spolu s magnetickou míchačkou. Kyveta je umístěna před UV lampou Sylvania, tento zdroj UV záření slouží zároveň k excitaci molekul elektrolytu (fluorescenční sondy) a zároveň je využit pro aktivaci fotokatalyzátoru (excitace TiO_2 naneseného na anodě elektrochemického článku). Intenzitu ozáření je možné variabilně měnit posunem lampy. K aparatuře je připojen zdroj napětí pro elektrochemický článek, multimetr a reakční směs v kyvetě lze probublávat vzduchem pomocí vzduchového čerpadla Silenta. Optická dráha fluorescenční sondy prochází ve spodní části kyvety (ve výšce 1,5 cm). Díky možnému ovlivnění okolním světlem bylo nutné celou aparaturu před měřeními zakrýt.



Obr. 11: Aparatura pro měření fluorescence

Do kyvety byl vždy napipetován roztok kyseliny benzoové (32 ml) o dané koncentraci, následně byly vloženy elektrody, které bylo možno pomocí krokosvorek připojit na zdroj napětí Basetech. Při měření byla vždy reakční směs probublávána vzduchem a promíchávaná magnetickým míchadélkem. Součástí některých měření byly záznamy proudů procházejících obvodem (data byla měřena multimetrem a ukládána pomocí programu UT71A/B každou sekundu).

Na Obr. 12 je patrný detailnější pohled na kyvetu pro fluorescenční měření. Fotografie je zachycena ze strany UV zdroje. Z hlediska umístění elektrod v kyvetě je anoda (průhledná vrstva tvořená sklem, FTO a TiO_2) umístěna blíže k UV zdroji, následuje mezera vyplněná elektrolytem a katoda (korundová destička se zlatou vrstvou). Anoda je tedy osvětlována ze zadní strany tzv. SE konfigurace.

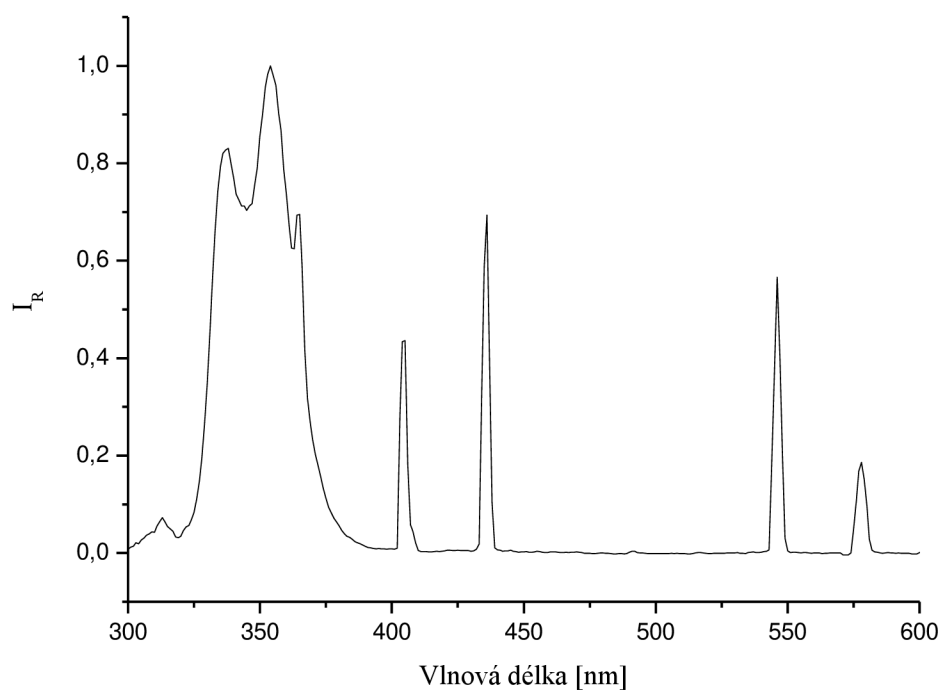


Obr. 12: Ukázka kyvety pro měření fluorescence

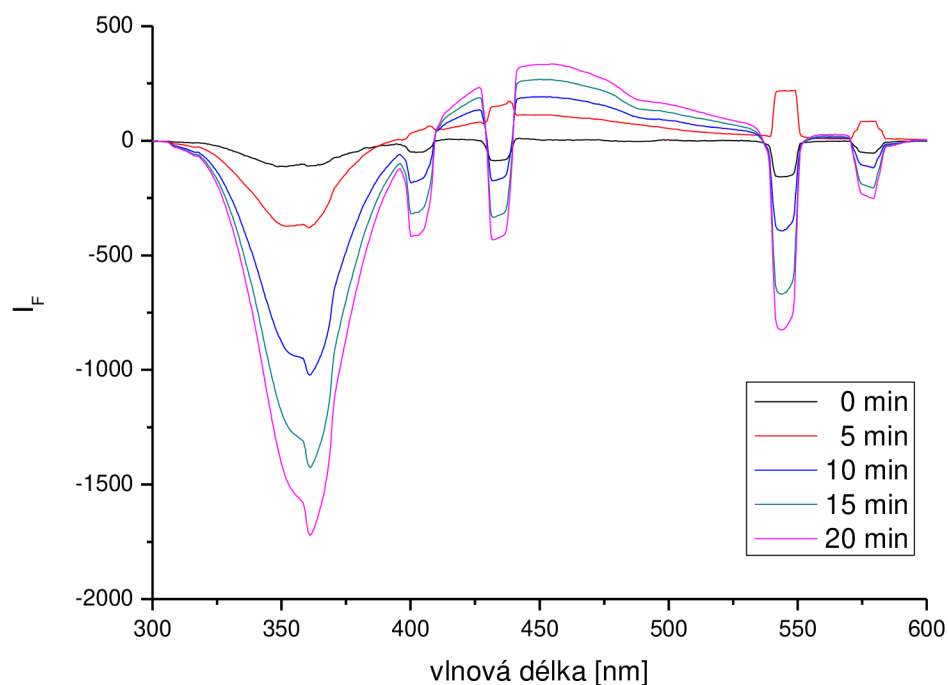
5.4.1.1 Výběr vhodné vlnové délky měření fluorescence

Pro výběr vlnové délky měření bylo nutné nejprve proměřit fluorescenci degradace modelového roztoku kyseliny benzoové v závislosti na čase.

Kyveta reaktoru byla ozařována pomocí rtuťové fluorescenční zářivky Sylvania, jejíž výrazné emisní čáry nalezneme při měření v rozsahu 400–600 nm na pozicích 405; 436; 546 a 579 nm, z důvodu fluorescence zářivky vzniká v oblasti 300–400 nm široký pík vznikající absorpcí světla o kratších vlnových délkách a následnou emisí v uvedené oblasti (viz Obr. 13: Relativní emisní spektrum rtuťové lampy Sylvania). Díky kolísání výkonu samotné lampy vykazují tyto oblasti i po odečtení pozadí výchylky při měření. Z těchto důvodů a z důvodu možného přesycení detektoru nelze tyto oblasti používat při měření a zaznamenávání intenzit. Pro záznam intenzity fluorescence byl proto vybrán pík v oblasti 449–460 nm, který s vyšší konverzí degradační reakce kyseliny benzoové narůstá, jak je patrné ze záznamu degradace kyseliny v závislosti na čase, viz Obr. 14.



Obr. 13: Relativní emisní spektrum rtuťové lampy Sylvania (závislost relativní intenzity záření na vlnové délce)



Obr. 14: Emisní spektrum reakční směsi degradace kyseliny benzoové v závislosti na čase reakce ($c_{BA}=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, elektrofotokatalytický režim s přepětím)

5.4.1.2 Kalibrace fluorescence

Při degradaci kyseliny benzoové (fluorescenční sonda) vzniká řada meziproductů, z nichž je například kyselina salicylová na rozdíl od původní kyseliny benzoové schopna fluorescence (viz 4.2 Fluorescenční měření). Z tohoto důvodu byl pro kalibraci zvolen model kalibrační závislosti přídavku kyseliny salicylové do roztoku kyseliny benzoové. Tento model byl zvolen z důvodu snazšího provedení, jsme si však vědomi omezení, které s sebou přináší. Jednotlivé vznikající meziproducty reakce a jejich detailnější rozlišení by bylo možné provést využitím dalších analytických metod (např. HPLC), tyto přídavné postupy by však byly již nad rámec této práce.

Pomocí spektrometru Maya 2 000 byla proměřena sada kalibračních roztoků směsi kyseliny benzoové a kyseliny salicylové (viz 5.3 Příprava kalibračních roztoků). Měření probíhalo v kyvetě z křemenného skla o rozměrech 15 x 40 x 70 mm. Do kyvety byl nejprve nalit kalibrační roztok č. 1 obsahující pouze kyselinu benzoovou (viz Tab. 2), kyveta byla ozářena UV lampou o dané intenzitě ozáření, následně bylo odečteno pozadí. Kalibrace byla poté prováděna metodou standardního přídavku, kdy bylo k původním 30 ml kyseliny benzoové (kalibrační roztok č. 1) vždy přidáváno 0,5 ml kyseliny salicylové až do celkového obsahu 3,5 ml kyseliny salicylové ve směsi. Při měření byl roztok probubláván vzduchem. Fluorescenční spektrum v rozmezí 300–600 nm bylo vždy změřeno při přídavku kyseliny salicylové a byla odečtena hodnota průměrné intenzity fluorescence v rozmezí 449 – 460 nm.

Intenzita fluorescence závisí nejen na koncentraci samotné fluorescenční látky, ale i na intenzitě primárního excitačního záření (intenzitě ozáření). Z tohoto důvodu byla zjištěna závislost intenzity fluorescence na ozáření. Kalibrace fluorescence pro různé intenzity ozáření byla provedena pro hodnoty 1,5 mW/cm²; 1 mW/cm²; 0,5 mW/cm² a 0,25 mW/cm².

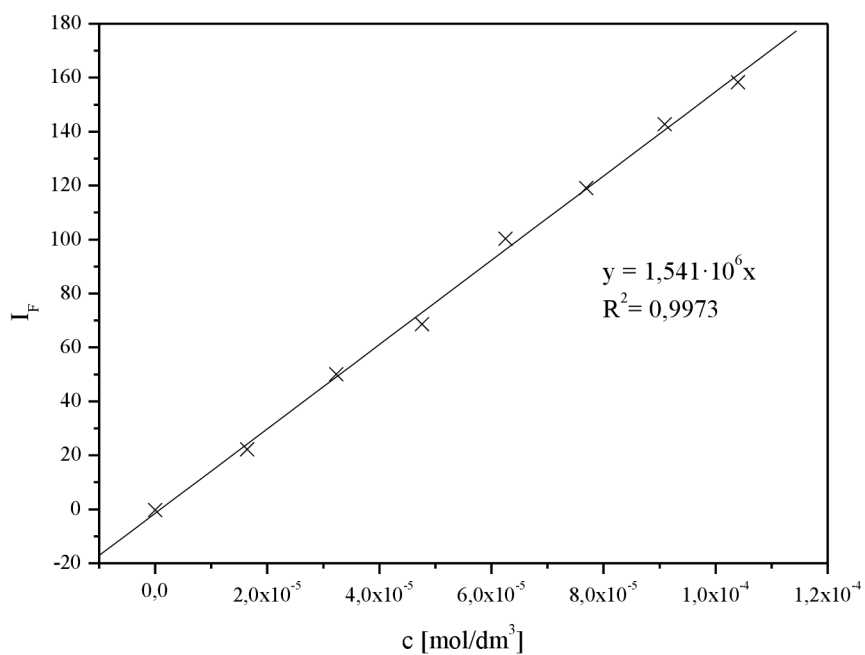
Naměřená data pro intenzitu ozáření 1,5 mW/cm² jsou patrná na Obr. 16. Získaná závislost intenzity fluorescence na koncentraci je zobrazená na Obr. 15, rovnice regrese této závislosti je:

$$y = 1,541 \cdot 10^6 x \quad (9)$$

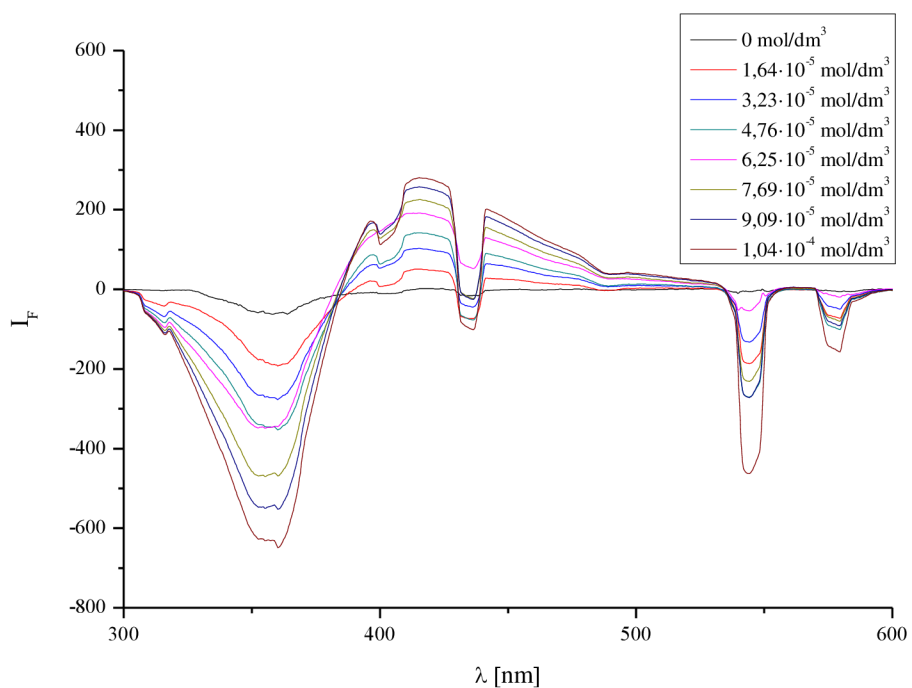
Získané lineární závislosti pro jednotlivé intenzity ozáření jsou zobrazeny v Tab. 4, ze získaných rovnic je patrné, že při rostoucí intenzitě ozáření roste i směrnice přímky. Při nižších intenzitách ozáření zároveň nepodstatně klesá koeficient determinace neboli míra lineární závislosti. Tento jev je patrně způsoben nižší citlivostí spektrometru při nižších intenzitách ozáření.

Tab. 4: Kalibrační křivky fluorescence při různých intenzitách ozáření

ozáření [mW/cm ²]	rovnice regrese	koeficient determinace (R ²)
1,50	$y = 1,541 \cdot 10^6 x$	0,9973
1,00	$y = 1,164 \cdot 10^6 x$	0,9939
0,50	$y = 5,040 \cdot 10^5 x$	0,9769
0,25	$y = 2,824 \cdot 10^5 x$	0,9622

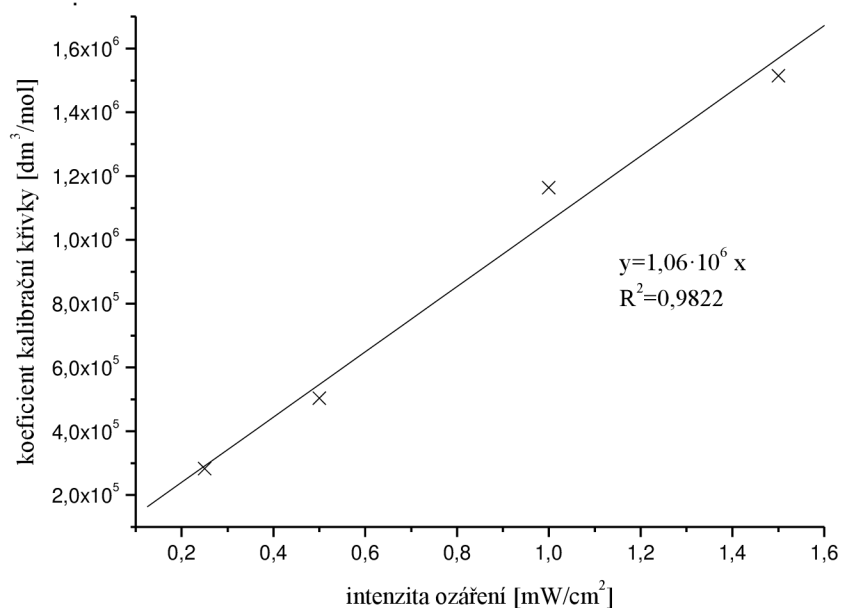


Obr. 15: Kalibrační křivka závislosti intenzity fluorescence na koncentraci kyseliny salicylové pro ozáření 1,5mW/cm²



Obr. 16: Intenzita fluorescence v závislosti na vlnové délce pro intenzitu ozáření 1,5 mW/cm²

Důležité bylo také stanovení závislosti pro měření s jinou intenzitou ozáření. Z dat zobrazených na Obr. 17, zachycujících vztah mezi koeficientem kalibrační křivky a intenzitou ozáření, je patrná významná lineární závislost. Z toho poznatku plyne, že v proměřeném rozsahu intenzit ozáření platí rovnice regrese $y = 1,055 \cdot 10^6 x$. Pomocí této rovnice lze vypočítat příslušný koeficient kalibrační křivky pro libovolnou intenzitu ozáření. Pokud při měření použijeme intenzitu ozáření, pro kterou nebyla konkrétně stanovena závislost mezi koncentrací kyseliny salicylové a intenzitou fluorescence, lze tuto závislost dopočítat z výše uvedené rovnice regrese.



Obr. 17: Závislost koeficientu rovnice regrese kalibrační křivky na intenzitě ozáření

5.4.2 Měření na UV-VIS spektrometru Helios α

Měření spektrální charakteristiky probíhalo na UV-VIS spektrometru Helios α , který byl ovládán pomocí softwaru Vision. Měření absorbance probíhalo v rozmezí vlnových délek 200–400 nm (s krokem 4 nm) pomocí deuteriové lampy. Využívaný spektrometr je dvoupaprskový, při měření byly použity křemenné kyvety o rozměrech 10 x 10 x 45 mm.

Nejprve byla stanovena základní nulová hladina (base line) pomocí demineralizované vody. Následně byl do kyvety nalit vzorek o přibližném objemu 3 ml a bylo změřeno absorpční spektrum.

5.4.2.1 Kalibrace absorbance

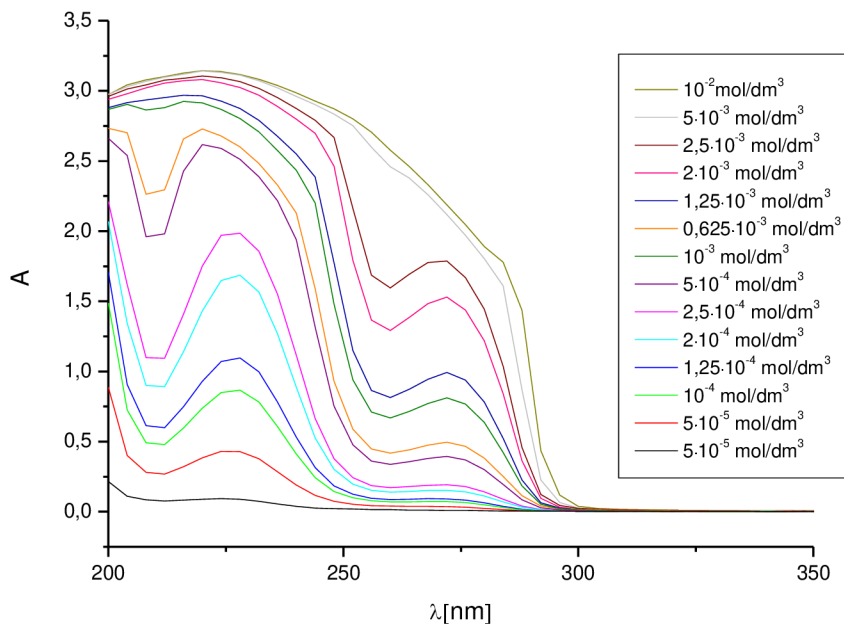
Z důvodu využití měření na UV-VIS spektrometru v návaznosti na předchozích měřeních prováděných v rámci bakalářské práce bylo využito již stanovené kalibrační křivky. [42]

Výsledná absorpční spektra kyseliny benzoové o různé koncentraci a kalibrační křivka sestavená jako závislost absorbance na koncentraci (pro charakteristický pík 228 nm) jsou zobrazeny na Obr. 18 a Obr. 19.

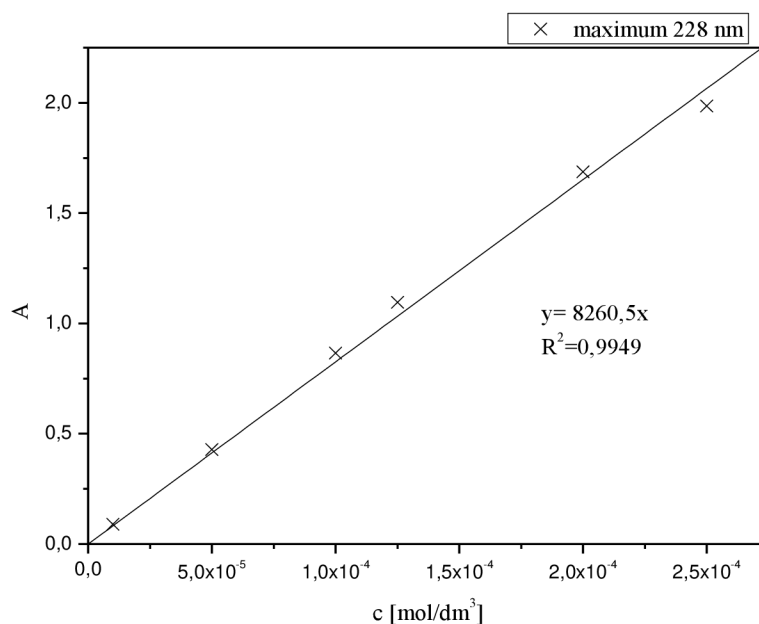
Rovnice regrese kalibrační závislosti absorpance je:

$$y = 8\,260,5x$$

(10)



Obr. 18: Absorpční spektrum kyseliny benzoové o různých koncentracích [42]



Obr. 19: Kalibrační křivka kyseliny benzoové pro maxima při 228nm [42]

5.4.3 Měření voltamperové charakteristiky

Měření voltamperové charakteristiky probíhalo ve speciální aparatuře, celý průběh měření byl ovládán pomocí programu Vachar T 2.0.

Do kyvety bylo vždy napipetováno 30 ml roztoku HClO_4 o koncentraci $0,1 \text{ mol/dm}^3$ připraveného dle postupu uvedeného v kapitole 5.2.3. Měření bylo prováděno jako dvouelektrodové měření obsahující referentní elektrodu: katodu (–) a pracovní elektrodu: anodu (+). Jako anoda byla zapojována elektroda s TiO_2 , protielektrodu bylo následně možné variabilně měnit dle prováděného měření.

Při měření byl elektrolyt míchán pomocí magnetického míchadla LabEgg a roztok byl po dobu měření probubláván vzduchem pomocí čerpadla Silenta.

Na začátku měření byl nejprve elektrochemický článek tzv. očištěn, byla spuštěna voltametrie s rychlejším krokem napětí (200 mV) bez záznamu dat, sloužící pouze k uvedení článku do opakovatelného stavu.

Cyklická voltametrie byla prováděna pomocí vkládání napětí v rozsahu $-0,5 \text{ V} - 2 \text{ V}$ (případně $-1 \text{ V} - 2 \text{ V}$), intenzita ozáření byla nastavena posunem lampy na konkrétní hodnotu (kontrola radiometricky). V případě tvorby specifického typu křivky tzv. chopping (viz 4.1) byl použit krok 10 mV, ostatní nastavení byla shodná jako při provádění cyklické voltametrie.

Další používanou metodou je chronoamperometrie, při níž na elektrody vkládána stále stejná hodnota napětí a měří se odezva systému (proud) v závislosti na čase. Pro toto měření je využívána stejná aparatura jako v předchozím případě. Chronoamperometrie byla měřena s frekvencí 1 Hz v režimu střídání světla a tmy pro hodnotu napětí 1V po dobu 60 s s krokem 10 s světlo/tma a po dalších 60 s byla měřena pouze světelná křivka.

5.4.4 Profilometrická měření

Připravené vrstvy byly analyzovány pomocí kontaktního profilometru Bruker Dektak XT. Profilometr byl ovládán přes software Vision64, kde bylo možné nastavit parametry příslušného měření.

Na desku profilometru byl vždy umístěn konkrétní vzorek, v programu Vision byly nastaveny přesné parametry měření, např. typ scanu, délka měřené vrstvy, rozpětí (viz Tab. 5 Nastavení profilometru). Oblast měření byla vybírána pomocí kamerového systému tak, aby se jehla profilometru pohybovala vždy nejprve po substrátu a poté po zkoumané vrstvě vzorku. Výška zkoumané vrstvy je následně dána rozdílem mezi profilem substrátu a vrstvy.

Tab. 5: Nastavení profilometru

Scan type	Standard scan
Range	6,5 μm
Profile	Hills and valleys
Stylus type	Radius 12,5 μm

Stylus force	5 mg
Lenght	3 000 μm (TiO_2 vrstva) 2 000 μm (Au vrstva)
Duration	20 s (TiO_2 vrstva) 15 s (Au vrstva)

5.5 Optimalizace elektrochemických článků a jejich výroba

Součástí experimentální části práce bylo nejprve navržení optimálního elektrochemického článku. Z těchto důvodů byla nejprve vyzkoušena řada opatření vedoucích k optimalizaci např. různý materiál katody, série protielektrod lišících se aktivní plochou nebo rozdílný způsob opracování anody.

5.5.1 Výroba elektrochemického článku

Tisk tenkých vrstev tvořících výsledný elektrochemický článek byl prováděn pomocí inkjetového depozičního zařízení Dimatix Fujifilm a softwaru Dimatix Drop Manager. Do tiskového zásobníku byla pomocí jehly aplikována tisková kompozice, následně byla cartridge nasazena do tiskové hlavy, která byla pootočená o 9° z důvodu zajištění menší vzdálenosti mezi kapkami po dopadu na substrát. K tisku bylo využíváno 16 trysek a celkem byly tištěny dvě vrstvy inkoustu (díky možnosti soutisku více vrstev na sebe). Vzdálenost středů tištěných kapek byla 30 μm .

Materiálovým tiskem byly vytvořeny fotoanody z TiO_2 a zlaté protielektrody (katody).

5.5.1.1 Výroba anody a TiO_2 vrstev

Anoda je tvořena skleněným substrátem s FTO vrstvou, na niž je následně pomocí materiálového tisku nanášena vrstva inkoustu obsahující TiO_2 .

Inkoust oxidu titaničitého (označení E-38-10-A) byl tvořen ze směsi oxidu P25, organokřemičitého kondenzátu (pojiva) a butanolu. Směs obsahovala 6 ml P25 (zásobní roztok TiO_2 20 % hm. v Dowanolu PM), 2 ml zásobního roztoku organokřemičitého pojiva (20 % hm. v ethanolu) a 6 ml butanolu. Při přípravě inkoustu TiO_2 bylo využito zásobního roztoku organokřemičitého pojiva připraveného syntézou z methyltriethoxysilanu. [45]

Tab. 6: Anoda

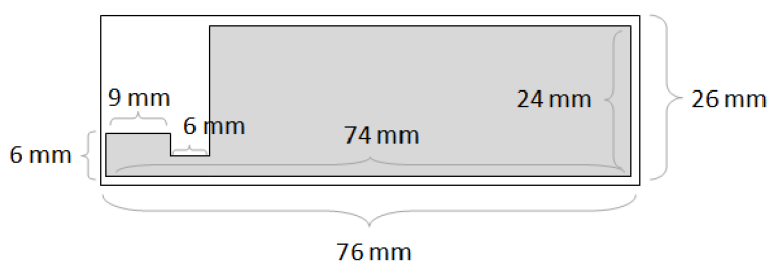
substrát:	sklo (26 x 76 x 2 mm) s FTO vrstvou
inkoust:	E-38-10-AD
počet vrstev inkoustu:	2

Následně bylo nezbytné, z důvodu velikosti částic oxidu, nechat kompozici inkoustu E-38-10-A mlet pomocí kulového mletí po dobu 6 hodin (pro mletí bylo využito skleněných kuliček a třepačky). Před samotným tiskem bylo získanou kompozici E-38-10-A nutné naředit

hexanolem v poměru 1:1 (z důvodu viskozity vhodné pro tisk, získá výsledného inkoustu E-38-10-AD).

Před použitím substrátu bylo nutné nejprve substrát anody (sklo s FTO vrstvou o rozměrech 26 x 76 mm) ošetřit. Sklíčka byla vždy nejprve očištěna v roztoku Neodisher (příprava viz 5.2.4) pomocí ultrazvukové lázně. Následně bylo sklo několikrát opláchnuto demineralizovanou vodou a osušeno pomocí stlačeného vzduchu.

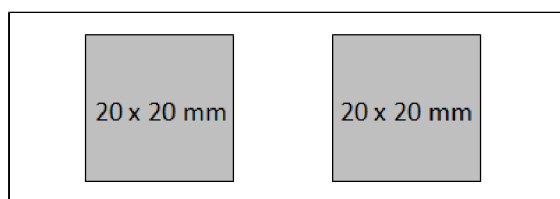
Jako tiskový vzor byl využit obraz zobrazený na Obr. 20. Celková plocha anody zaujímá 1 488 mm². Po vytištění je následně vždy nutné tenkou vrstvou dále ošetřit, viz 5.5.4 Vliv opracování TiO₂ anody.



Obr. 20: Návrh anody (šedá oblast znázorňuje TiO₂, bílá sklo s FTO vrstvou)

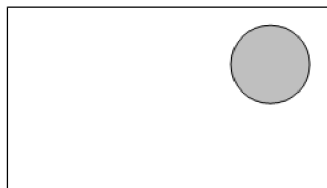
Pro řadu testovacích metod bylo zapotřebí vyrobit vrstvy oxidu titaničitého na jiném substrátu, případně s jiným tiskovým vzorem.

Pro tužkový test vlivu opracování anody byl inkoust, připravený dle výše uvedeného postupu, natisknut na sklo o rozměrech 26 x 76 x 1 mm. Postup úpravy substrátu byl shodný, před konečným sušením však byl substrát ještě upraven v 1% roztoku Abeson (příprava roztoku viz 5.2.6). Jako tiskový vzor byl využit obraz zobrazený na Obr. 21.



Obr. 21: Návrh testovacího skla (šedá oblast znázorňuje TiO₂, bílá sklo)

Pro vliv opracování TiO₂ anody metodou voltametrie byla využita anoda na FTO skle (46 x 26 x 2 mm) o rozměru TiO₂ 1 cm² (Obr. 22).



Obr. 22: *Nákres testovacího skla (šedá oblast znázorňuje TiO₂, bílá FTO vrstvu)*

5.5.1.2 Výroba katody

Pro tisk protielektrod byla navržena série tvořená tenkou vrstvou zlata a podkladem z korundové destičky (využití z důvodu vyšší přilnavosti a odolnosti tištěných vrstev).

Tab. 7: *Katoda*

substrát:	korundová destička (26 x 76 x 1 mm)
inkoust:	E-28-2C
počet vrstev inkoustu:	2

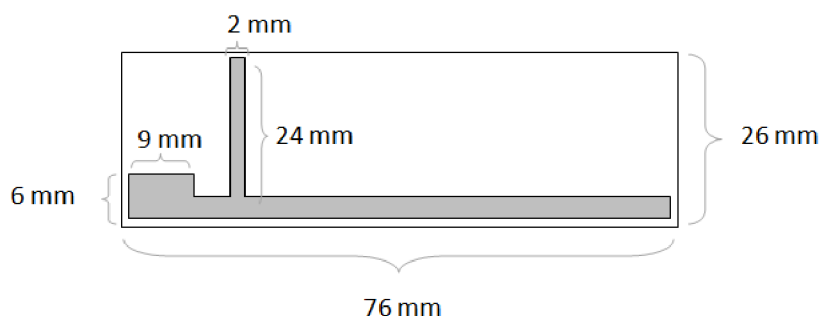
Pro tisk zlatých tenkých vrstev byla využita kompozice rezinátu zlata s označením E-28-2C obsahující 3 ml zásobního roztoku rezinátu zlata (organický komplex zlata s terpenovými sloučeninami borovicové smůly) a 1 ml cyklohexanonu (pro úpravu viskozity inkoustu). Kompozice byla následně filtrována přes mikrofiltr 0,45 µm.

Před použitím substrátu bylo nutné substrát katody (korundová destička 26 x 76 mm) nejprve ošetřit v roztoku Waterstop (příprava viz 5.2.5). Následně byl substrát osušen pomocí stlačeného vzduchu.

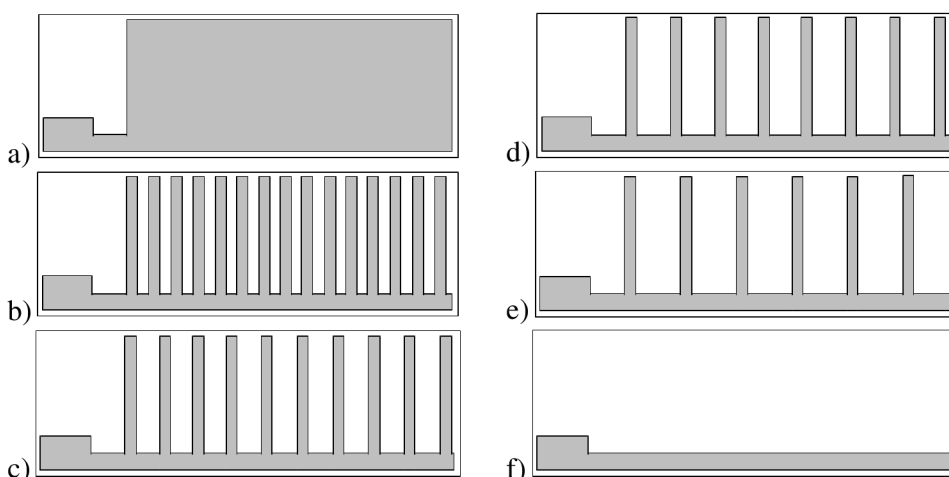
Jako tiskový vzor byla navržena série obrazů, zobrazená na Obr. 24: Ukázka modelů zlatých protielektrod s rozdílnou plochou Au, rozměry katody jsou zobrazeny na Obr. 23. Celková plocha katody se liší dle počtu tištěných zubů. Tímto způsobem byla vytištěna celá série protielektrod obsahující 6 různých typů katod s odlišnou plochou zlata.

Pro profilometrická měření zlaté vrstvy byla z důvodu drsnosti zvoleného podkladového substrátu (korundová destička) vyrobena série zlatých protielektrod na skleněném substrátu o shodných rozměrech. Substrát katody byl nejprve ošetřen pomocí roztoku Neodisher (příprava viz 5.2.4) v ultrazvukové lázni. Následně bylo sklo několikrát opláchnuto demineralizovanou vodou a osušeno pomocí stlačeného vzduchu. Postup následného tisku byl shodný s tiskem na korundový substrát.

Po vytištění byla vrstva rezinátu zlata ošetřena pomocí sintrování v peci při 700 °C po dobu jedné hodiny. Tímto procesem byla odstraněna organická složka zlatého inkoustu a rezinát zlata byl převeden na kovové Au.



Obr. 23: Návrh katody (šedá oblast znázorňuje Au, bílá korundová destička)



Obr. 24: Ukázka modelů zlatých protielektrod s rozdílnou plochou Au

5.5.2 Vliv materiálu katody

Fotoelektrochemický článek se skládá z anody a katody, které lze měnit a tím upravovat výsledné chování článku. Změna vlastností fotoelektrochemického článku byla prověřována lineární voltametrií v rozsahu napětí -1 V – 2 V . Jako elektrolyt byl použit roztok kyseliny chloristé, připravené dle 5.2.3, HClO_4 byla použita z důvodu výskytu kyseliny v nejvyšším možném oxidačním stupni (nelze ji dále oxidovat). Při měření byl celý obsah elektrolytu probubláván vzduchem.

Zkoumané články se skládaly z fotoanody tvořené oxidem titaničitým (5.5.1.1 Výroba anody) a různých protielektrod. Jako protielektroda (katoda) byla využita řada materiálů: zlatá vrstva, FTO vrstva, nerezová ocel, grafit (podrobnosti o materiálech jsou uvedeny v Tab. 8).

Tab. 8: Použité elektrody

protielektroda	podrobnosti
Au katoda	zlatá katoda s největší plochou (1488 mm^2)
FTO	sklo s FTO vrstvou ($26 \times 76\text{ mm}$)
nerezová ocel	jehla z nerezové oceli
grafit	tuha (směs grafitu a jílových minerálů)

Pro prozkoumání vlivu protielektrody byla vybrána metoda lineární voltametrie v cyklickém režimu s krokem 50 mV, v rámci jednoho cyklu byla nejprve proměřena světelná křivka (intenzita ozáření 1,6 mW/cm²) a následně i temnostní. Tímto způsobem byly proměřeny všechny druhy protielektrod.

5.5.3 Vliv plochy katody

Vlastnosti elektrochemického článku závisí na mnoha faktorech, jedním z možných faktorů je i plocha protielektrody (katody), která může mít vliv na výsledné chování článku např. účinnost článku, procházející proudy atd. S cílem prozkoumání této závislosti bylo navrženo šest různých modelů protielektrod lišící se výslednou plochou katody. Ukázka modelů protielektrod je zobrazena na Obr. 24. Rozměry modelu tištěných elektrod jsou patrné na Obr. 23.

Pro zkoumání vlivu plochy katody byla využita lineární voltametrie (viz 5.4.3 Měření voltamperové charakteristiky) s rozmezím napětí -0,5 V–2 V s krokem 50 mV. Článek byl tvořen sintrovanou vrstvou TiO₂ na FTO a zlatou protielektrodou lišící se výslednou plochou katody. Intenzita ozáření byla 2 mW/cm². Při měření byl roztok elektrolytu probubláván vzduchem. Výsledný poměr aktivních ploch katody a anody je zobrazen v Tab. 9: Typy zlatých protielektrod.

Tab. 9: Typy zlatých protielektrod

elektroda č.	počet „prstů“ elektrody	plocha Au [mm ²]	poměr ploch TiO ₂ a Au (ve výsledném článku)
1	min (0)	249	1 : 0,17
2	6	501	1 : 0,34
3	8	585	1 : 0,39
4	10	669	1 : 0,50
5	15	879	1 : 0,59
6	max (-)	1488	1 : 1

Pro jednotlivé typy zlatých katod byla také měřena opakovatelnost voltamperových charakteristik. Měření probíhalo dle stejného postupu jako měření lineární voltametrie, jediným rozdílem bylo nastavení opakování měření (nastaveny celkem 3 cykly měření od -0,5 V–2 V a zpět).

5.5.4 Vliv opracování TiO₂ anody

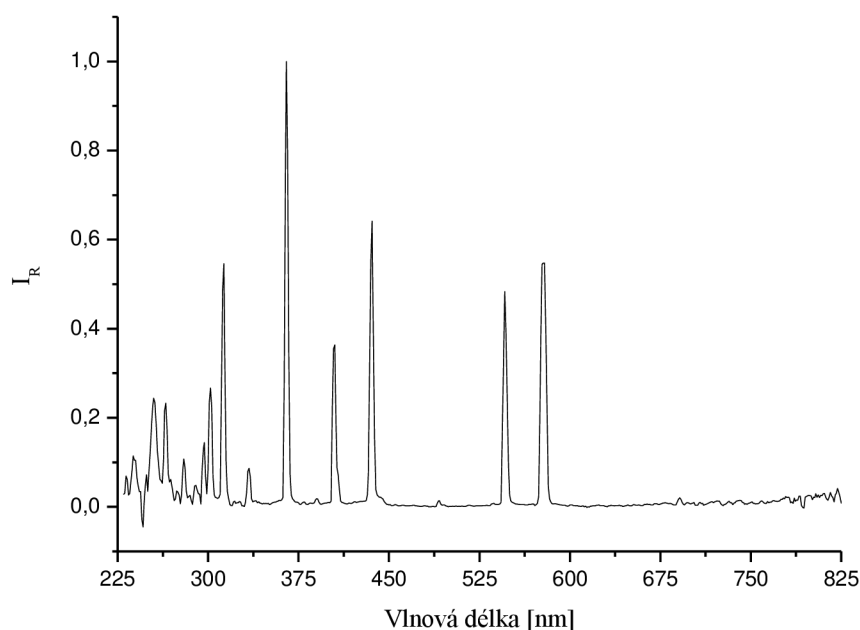
Vytvořené vrstvy oxidu titaničitého pomocí materiálového tisku je nutné před použitím opracovat. Při opracování dojde k oxidaci pojiva ve vrstvě TiO₂, čímž se zlepší mechanické vlastnosti (viz 2.5 Úprava vytvořených vrstev). Existuje více způsobů úprav tenkých vrstev: UV opracování, plazmatické ošetření či tepelné sintrování (viz 2.5).

5.5.4.1 Příprava opracovaných TiO₂ vrstev

Celkem byly připraveny čtyři série TiO₂ vrstev: sintrované (označení S), UV ošetřené (označení UV), plazmaticky ošetřené (označení P) a neošetřené (označení N). Pro následné měření bylo využíváno více typů TiO₂ vrstev lišících se plochou TiO₂. Celkem byly připraveny 4 série opracování (S, UV, P, N) obsahující vrstvy TiO₂ na FTO substrátu o rozměru 26 x 76 x 2 mm (Obr. 20), FTO o rozměru 46 x 26 x 2 mm (Obr. 22) a skle o rozměru 26 x 76 x 1 mm (Obr. 21). Vrstvy byly vytvořeny pomocí materiálového tisku (viz 2.4.1 Materiálový inkjet tisk).

Vrstvy určené pro ošetření sintrováním byly umístěny do laboratorní pece Elsklo, kde byly po dobu jedné hodiny vypáleny při 450 °C.

Opracování pomocí ultrafialového záření probíhalo pod UV lampou Ultralight, jejíž relativní emisní spektrum je zobrazeno na Obr. 25. Vytištěné vrstvy oxidu titaničitého byly umístěny na Petriho misku s demineralizovanou vodou (výška hladiny vody dosahovala 1 cm nad rovinu substrátu). Celkový čas opracování činil 30 min. Z důvodu možného vzniku ozonu silným UV zářením byla při ošetření využívána digestoř.



Obr. 25: Relativní emisní spektrum lampy Ultralight (závislost relativní intenzity záření na vlnové délce)

Plazmatické ošetření vrstvy TiO₂ bylo prováděno pomocí atmosférické plazmy dielektrickým bariérovým výbojem. Plazma bylo generované pomocí koplanární konfigurace elektrod (difúzní koplanární bariérový výboj: DCSBD). Vzorky pro ošetření byly umístěny do speciální aparatury, kde po dobu 64 s docházelo k opracování.

Část vytvořených TiO₂ vrstev byla ponechána bez opracování, tyto vzorky byly následně využity pro srovnání.

5.5.4.2 Testování vlivu opracování TiO₂

Vliv opracování oxidu titaničitého byl proměřen několika metodami. Pro srovnání opracování byla využita lineární voltametrie a chronoamperometrie, studium fotokatalytické reakce rozkladu kyseliny benzoové (měření absorbance) a mechanická odolnost vrstev (tužkový test). Při těchto metodách byly porovnávány vzorky s ošetřením plazmou, UV, tepleným sintrováním a neošetřené vzorky.

Měření lineární voltametrie a chronoamperometrie probíhalo dle metody měření charakteristik elektrochemických článků (viz 5.4.3 Měření voltamperové charakteristiky). Měření probíhalo s využitím vrstev na FTO o rozměru celkové plochy TiO₂ 1 cm² (Obr. 22) s krokem 10 mV, jako protielektroda byla použita jehla z nerezové oceli. Intenzita použitého ozáření byla nastavena na hodnotu 1,6 mW/cm² a použité napětí se pohybovalo v rozmezí -0,5–2 V.

Pro testování vlivu opracování bylo využito fotokatalytického rozkladu roztoku kyseliny benzoové (BA). Do kyvety bylo nalito 32 ml roztoku BA o koncentraci 1·10⁻⁴ mol/dm³ připravené pomocí ředění ze zásobního roztoku (5.2.1). Rozklad kyseliny probíhal ve fotokatalytickém režimu (bez vloženého napětí, pouze za osvit UV lampou o intenzitě ozáření 1,6 mW/cm²). Do kyvety byl vložen substrát s TiO₂ vrstvou (Obr. 20), míchadélko a celý roztok BA byl probubláván vzduchem. Reakce probíhala po dobu 90 minut. V průběhu měření byl každých 10 min odebírán roztok pro měření absorbance. Z důvodu zajištění stejného objemu reakční směsi byl odebíraný roztok reakční směsi vždy navrácen zpět. Získaná data absorbance byla následně přepočtena pomocí kalibrační závislosti na koncentraci kyseliny benzoové.

Vliv opracování vytvořených vrstev TiO₂ byl zkoumán i z hlediska odolnosti vrstvy proti vrypu pomocí tužkového testu. Test byl prováděn dle ISO normy 15184-1998 pomocí škály tužek o různé tvrdosti (viz 4.4 Mechanická stabilita vrstev). Tvrdost vrstev byla hodnocena dle odpovídající tvrdosti tužky, která jako poslední neprovedla vryp do zkoumané vrstvy. Použité tužky byly nejprve ořezány a obroušeny do roviny. Dle vzrůstající stupnice tvrdosti (viz Tab. 1 Škála tvrdosti) byla vždy použita příslušná tužka umístěná do používaného zařízení. Následně byl proveden vryp do testované vrstvy (Obr. 21), který byl zkoumán pomocí optického zvětšení (lupa). Tento test byl použit pro všechny typy opracování (S, UV, P a N vrstvy).

5.6 Charakterizace konkrétního článku

V předchozí kapitole (5.5 Optimalizace elektrochemických článků a jejich výroba) byla popsána metodika postupů sloužících k výběru nejvhodnějších komponent výsledného fotoelektrochemického článku. Výsledný optimalizovaný článek byl následně sestaven ze sintrované vrstvy TiO₂ jako anody a zlaté protielektrody s plochou 501 mm². S tímto článkem budou provedena další měření popsána v této kapitole.

5.6.1 Opakovatelnost fluorescenčních měření

Měření fluorescence je jednou z metod, kterými lze zaznamenat změnu složení modelového roztoku kyseliny benzoové, respektive vznik oxidačních meziproduktů (kyseliny salicylové).

Při měření opakovatelnosti byl použit postup sepsaný v kapitole 5.4.1 (Měření na vláknovém spektrometru Maya s fluorescenční sondou). Pro měření byla využita sintrovaná TiO_2 anoda a zlatá protielektroda č. 2 (s plochou zlaté vrstvy 501 mm^2). K degradaci byl využit roztok kyseliny benzoové o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Celkový čas degradačního měření byl 20 min, reakce probíhala za ozáření UV lampou o intenzitě $1,5 \text{ mW/cm}^2$.

Při stanovení opakovatelnosti měření byly využity dva různé režimy, čistá fotokatalýza (přerušovaný elektrický obvod článku, bez vložení napětí) a elektrofotokatalýza s přepětím (uzavřený elektrický obvod článku s vloženým napětím 1 V). Jednotlivá měření o shodných parametrech byla prováděna vždy 5krát.

V průběhu elektrofotokatalytického měření byl zaznamenáván i průběh proudu a jeho opakovatelnost.

Výsledná data záznamu intenzity fluorescence byla graficky zpracována. Rozdíl fotokatalytických a elektrofotokatalytických dat byl vyhodnocen pomocí stanovení počátečních reakčních rychlostí jednotlivých měření (stanoveno pomocí lineární regrese křivek pro počátek reakce, v čase 0–5 min). Následně byla stanovena i průměrná počáteční reakční rychlost pro fotokatalýzu a elektrofotokatalýzu (s vloženým napětím).

5.6.2 Vliv ozáření na vlastnosti elektrodoých dějů

Pro sledování vlivu rozdílné intenzity ozáření byla zařazena série měření s intenzitami ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$; 1 mW/cm^2 ; $0,5 \text{ mW/cm}^2$ a $0,25 \text{ mW/cm}^2$. Při měření byla zaznamenávána fluorescence rozkladu kyseliny benzoové a záznam proudu procházejícího obvodem. Měření intenzity fluorescence probíhalo dle kapitoly 5.4.1 Měření na vláknovém spektrometru Maya s fluorescenční sondou. Jako modelový degradační roztok byla využita kyselina benzoová o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Degradační měření probíhala ve třech režimech zapojení obvodu: fotokatalytickém režimu (přerušovaný elektrický obvod, pouze za vložení samostatných elektrod), elektrofotokatalytickém režimu bez přepětí (elektrody zapojeny do obvodu bez vloženého napětí, uspořádání odpovídá zkratovému zapojení) a elektrofotokatalytickém režimu s přepětím (elektrody zapojeny do elektrického obvodu s vloženým napětím 1 V).

Následně bylo pro kontrolu zařazeno elektrofotokatalytické měření (s přepětím) bez ozáření degradační směsí. Při tomto měření bylo možné zaznamenávat pouze závislost proudu.

Pro jednotlivá měření byla ze získaných závislostí následně vypočtena koncentrace vznikající kyseliny salicylové. Data pro elektrofotokatalytická měření byla proložena lineární křivkou, z jejíž rovnice regrese byla stanovena reakční rychlost. Pro popis souvislosti mezi ozářením, proudem a rychlostmi elektrodoých dějů byla u elektrofotokatalytických měření vypočtena Faradaická účinnost (f).

Vzorec Faradaické účinnosti je: [29]

$$f = \frac{\frac{d[\text{SA}]}{dt} \times V \times F}{i_{photo}} \quad (11)$$

f Faradaická účinnost
 $\frac{d[\text{SA}]}{dt}$ reakční rychlost [mol/dm³·s]
 V celkový objem elektrolytu [dm³]
 F Faradayova konstanta (96 485,34 C·mol⁻¹) [46]
 i_{photo} pocházející proud [A]

Faradaická účinnost je bezrozměrná veličina popisující účinnost počátečního oxidačního kroku a je tedy vhodná pro srovnání výsledků získaných v rámci různých podmínek reakce (eliminuje řadu vedlejších proměnných). Podstata veličiny zachycuje konkurenční reakci mezi oxidací rozpuštěné látky a vody. Veličinu lze také interpretovat jako e^- potřebné na konverzi jedné molekuly přítomné látky neboli kolik molekul se přemění při průchodu jednoho e^- . [29]

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Optimalizace elektrochemických článků a jejich výroba

Z důvodu návržení optimálního článku byla nejprve provedena řada měření vedoucí k výběru nejlepší varianty uspořádání, materiálu a dalších kritérií článku. Ze získaných výsledků byla vždy vybrána nejlepší varianta a následně byl vytvořen konkrétní elektrochemický článek, u něhož byla provedena další měření.

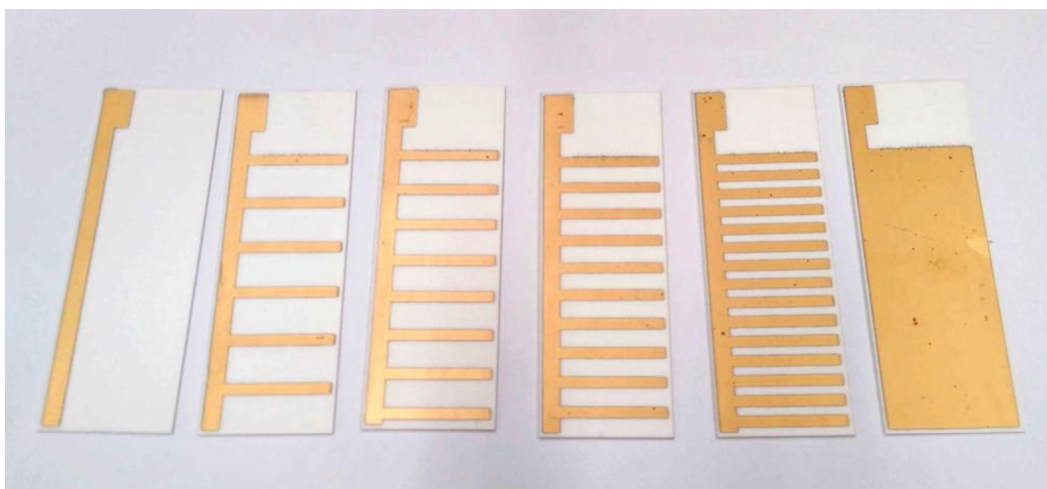
6.1.1 Charakterizace vytvořených elektrod

Po vytvoření katody a anody elektrochemického článku pomocí materiálového tisku (5.5.1 Výroba elektrochemického článku) bylo nutné vytvořené elektrody charakterizovat pomocí profilometrického měření. Anoda, zobrazená na Obr. 26, je tvořená vrstvou oxidu titaničitého, jejíž tloušťka odpovídá průměrně (620 ± 90) nm. Ukázka profilu vrstvy TiO_2 je zobrazena na Obr. 28.

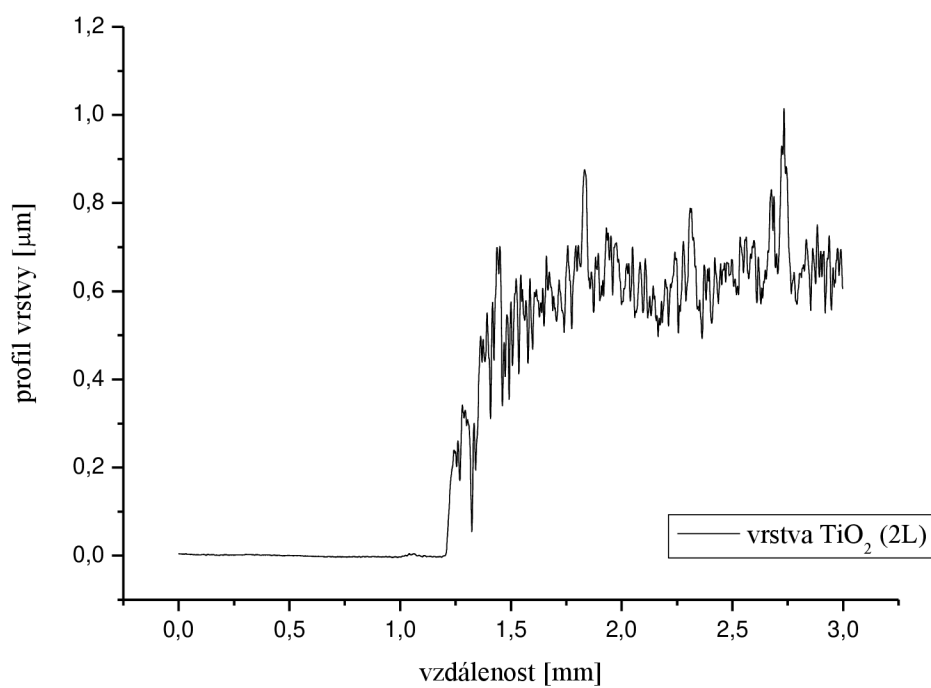


Obr. 26: Ukázka TiO_2 anody

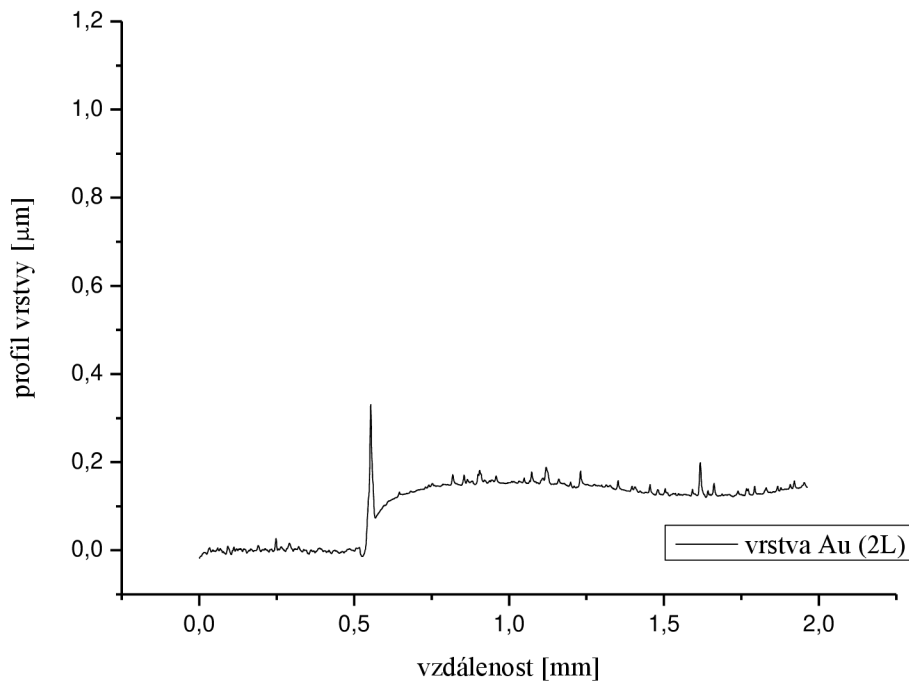
Bylo provedeno i profilometrické měření tloušťky katody tvořené zlatou vrstvou. Ukázka vytvořených protielektrod je zobrazena na Obr. 27. Konkrétní profil vrstvy pro elektrodu č. 5 je zobrazen na Obr. 29, průměrná tloušťka vytvořené vrstvy bez započtení počátečního výkyvu je (140 ± 20) nm.



Obr. 27: Ukázka zlatých katod



Obr. 28: Profilometrické měření TiO₂ vrstvy tvořící anodu



Obr. 29: Profilometrické měření Au vrstvy tvořící katodu (ukázka pro elektrodu č. 5)

Z profilometrických dat je patrné, že vytvořené vrstvy mají odlišné vlastnosti. Vrstvu oxidu titaničitého z hlediska mikrogeometrie povrchu tvoří značné nerovnosti, tato vrstva je výrazně drsnější než vytvořená zlatá vrstva. Struktura povrchu výrazně ovlivňuje vlastnosti a chování dané vrstvy a právě povrch oxidu titaničitého s výraznější strukturou a pórovitostí vrstvy (zvyšování aktivního povrchu) přispívá k lepším vlastnostem z hlediska katalytické účinnosti. [11]

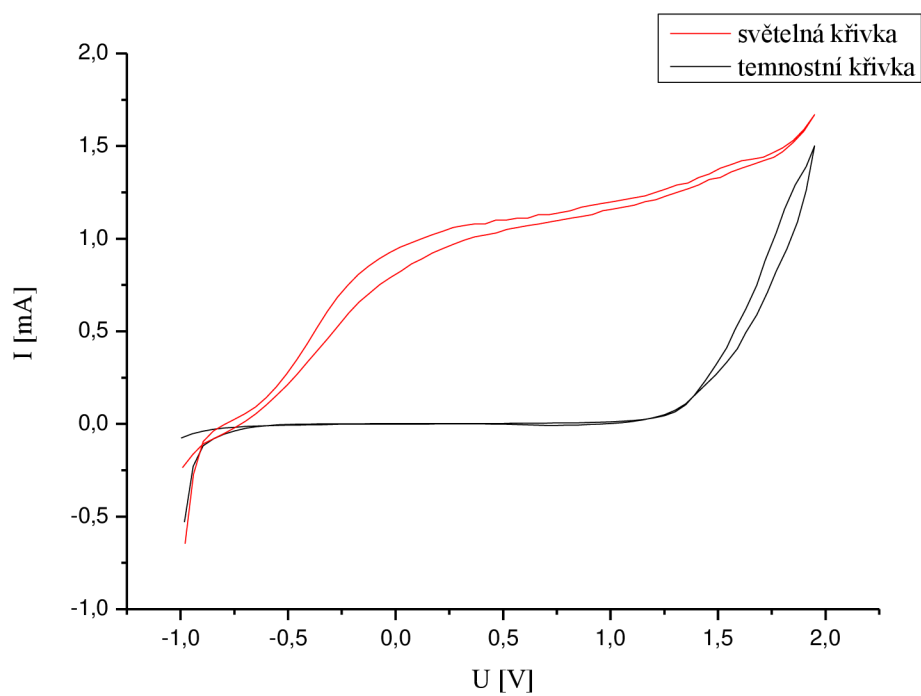
6.1.2 Vliv materiálu katody

Materiál elektrody použitý ve fotoelektrochemickém článku souvisí se změnou vlastností výsledného chování článku. Vliv materiálu protielektrody byl měřen pomocí voltamperové charakteristiky. Celkem byly proměřeny čtyři odlišné materiály katody (zlato, FTO, nerezová ocel a grafit).

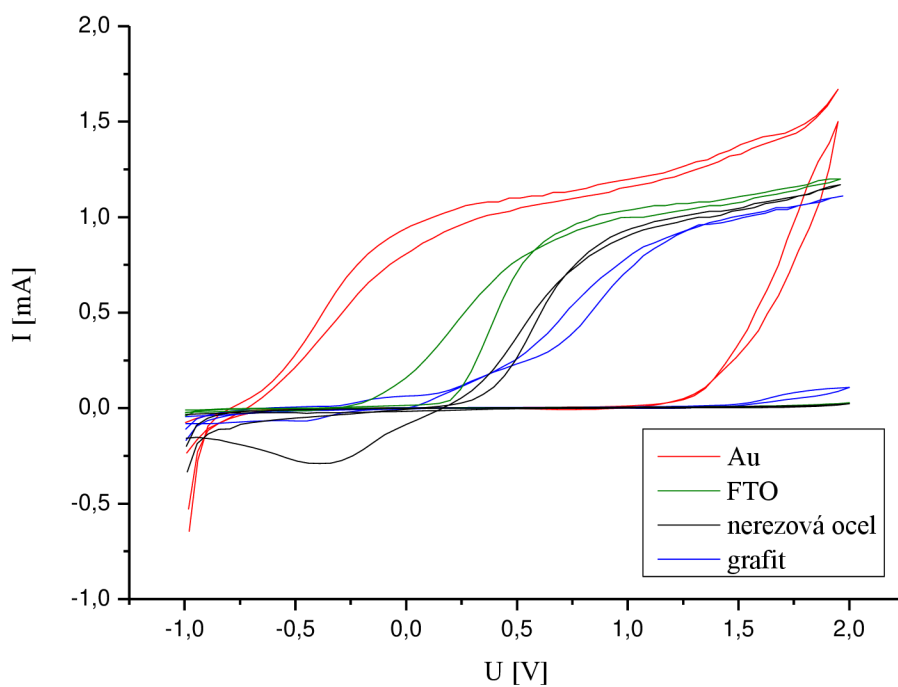
Voltamogram zobrazený na Obr. 30 se skládá ze světelné a temnostní křivky. Světelná křivka odpovídá počtu volných nosičů náboje generovanému v polovodiči při ozáření světlem, naopak temnostní křivka odpovídá proudu generovanému v článku při zatemnění. Rozdíl mezi fotogenerovaným proudem a temnostním proudem odpovídá celkovému proudu generovaného článkem.

Výsledný voltamogram různých typů protielektrod je zobrazen na Obr. 31, kde jsou patrné voltamperové charakteristiky článků lišící se materiálem katody. V závislosti na použití daného typu katody dochází k posunu charakteristického plata křivky k jiným vloženým napětím. Při použití např. grafitu je počátek nárůstu proudů posunut směrem k vyšším hodnotám vloženého napětí, naopak při použití zlaté protielektrody dochází k posunu směrem k nižším vloženým napětím. Počátek nárůstu proudu v článku při určitém napětí tedy závisí na použitém materiálu katody. Zároveň je z dat patrný posun křivek z hlediska maximálních hodnot proudů dosažených články, toto však může být způsobeno pouze odlišnou plochou použitý katod.

Lze říci, že při použití zlaté protielektrody v elektrochemickém článku je možné dosáhnout nárůstu proudu již při nižších potenciálech, než při použití jiného typu protielektrody. Tohoto jevu lze významně využít při aplikacích elektrochemického článku. Při zobrazení voltamperové charakteristiky článku tvořeného katodou z Au (Obr. 30) je patrný nárůst proudu již při nízkých hodnotách napětí a charakteristického plata voltamogramu je dosaženo při hodnotě napětí blízké nule. Výsledný článek lze tedy využívat v režimu bez vkládání napětí (elektrofotokatalýza bez přepětí) a i přesto bude článkem procházet proud. Z těchto důvodů bude zlatá protielektroda využita pro optimalizovaný fotoelektrochemický článek.



Obr. 30: Voltamperová charakteristika článku se zlatou protielektrodou (protielektroda č. 6 s aktivní plochou 1488 mm^2)

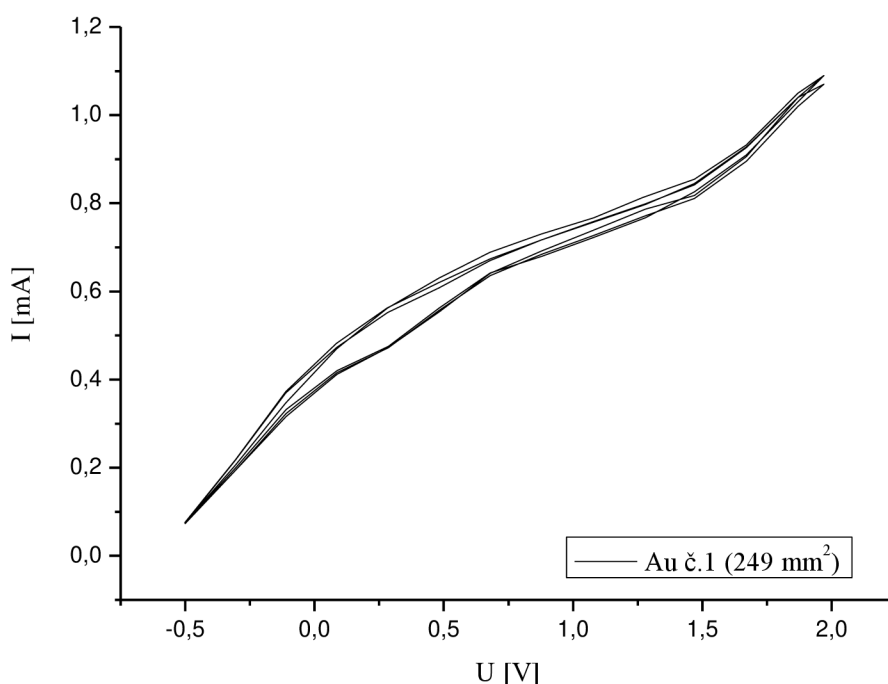


Obr. 31: Voltamperová charakteristika článku v závislosti na použité katodě

6.1.3 Vliv plochy katody

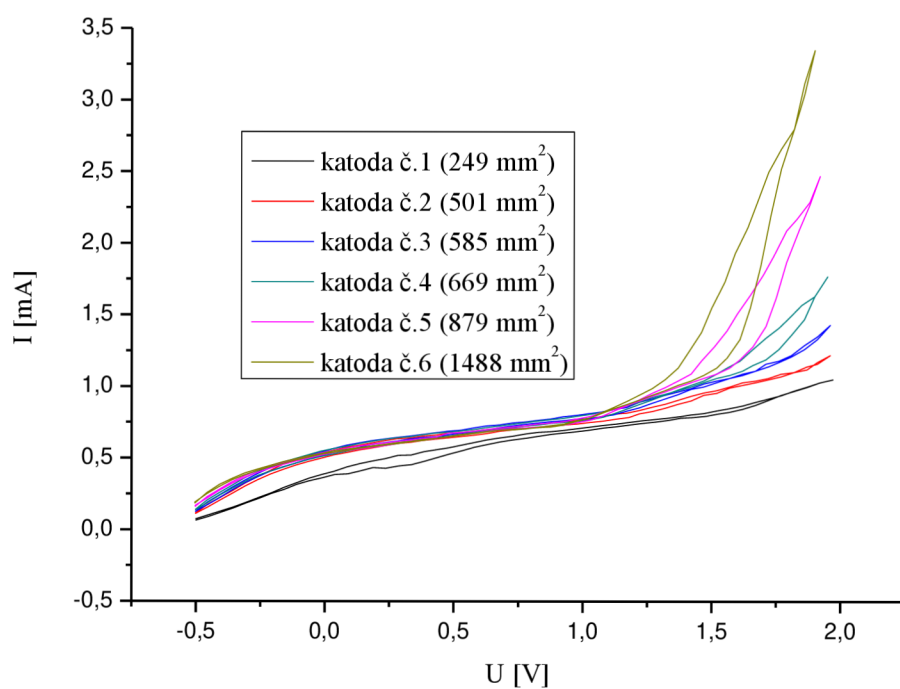
S cílem prozkoumání závislosti vlastností elektrochemického článku na ploše katody byla navržena a vytištěna série protielektrod tvořených zlatou vrstvou (5.5.1.2 Výroba katody). Dle postupu uvedeného v kapitole 5.5.3 byla proměřena voltamperová charakteristika článku skládajícího se z anody tvořené sintrovanou vrstvou TiO_2 (Obr. 20) a zlatou protielektrodou o různé ploše Au vrstvy (Obr. 24).

Na Obr. 32 je zobrazeno měření opakovatelnosti cyklické lineární voltametrie pro článek s nejmenší zlatou protielektrodou (Au katoda č. 1; plocha zlaté vrstvy $1\,488\text{ mm}^2$). Z grafu je patrné, že data naměřená pro jednotlivé cykly měření se výrazně neodlišují a měření lze označit za opakovatelné, stejně jako u ostatních typů zlatých protielektrod.

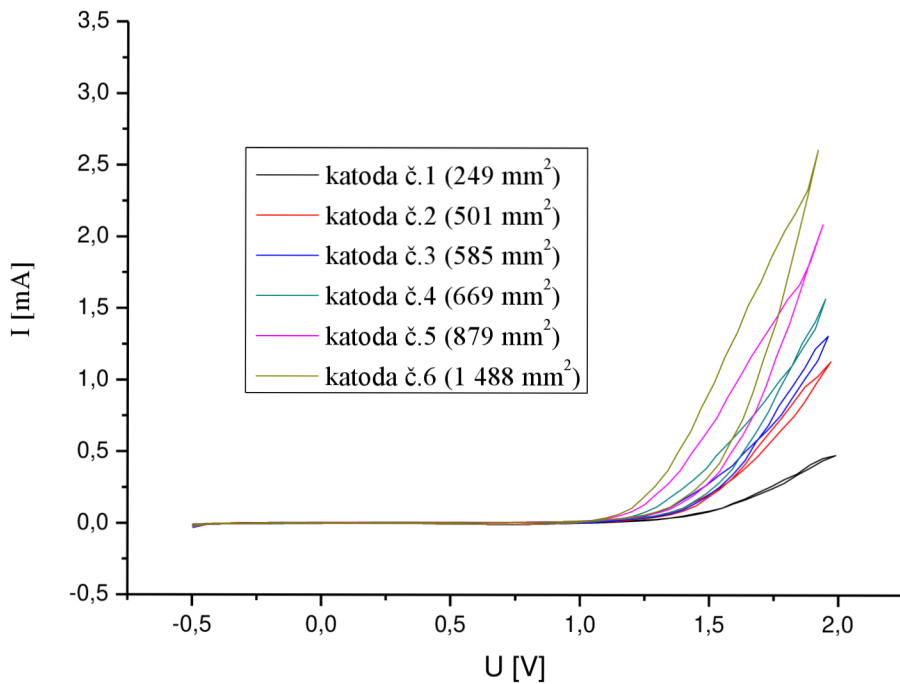


Obr. 32: *Cyklická voltamperometrie měření zlaté protielektrody č. 1 s aktivní plochou 249 mm^2 (3 cykly)*

Výsledky vlivu plochy na měření voltamperové charakteristiky jsou patrné na Obr. 33, kde jsou porovnána naměřená data světelných křivek (měřeno za ozáření UV lampou) a Obr. 34, kde jsou naopak zobrazena data temnostních křivek (bez UV ozáření). Z grafu světelných křivek je patrné, že se výsledné charakteristické křivky liší pouze u vyšších hodnot vkládaného napětí. Samotné charakteristické plato křivek (do 1 V) je však shodné (mírné odchylky dat nastali pouze u protielektrody o nejnižší Au ploše: elektroda č.1). V případě grafu temnostních křivek, zobrazeném na Obr. 34 je patrné stejné chování.



Obr. 33: Světelná křivka lineární voltametrie (porovnání různých ploch protielektrod)



Obr. 34: Temnostní křivka lineární voltametrie (porovnání různých ploch protielektrod)

Ze získaných dat lze usoudit, že pro fotoelektrochemické děje nemá plocha protielektrod (katod) žádný vliv. Z dat voltamperových charakteristik vyplývá, že hodnoty fotoproudů pro charakteristické plato (do 1V) jsou pro jednotlivé plochy protielektrod stejné, k nárůstu dochází až při vyšších hodnotách napětí vlivem elektrolyzy vody, která již závislost na ploše protielektrod vykazuje. Pro výsledný článek lze tedy zvolit zlatou protielektrodu o libovolné ploše zlaté vrstvy.

6.1.4 Vliv opracování TiO₂ anody

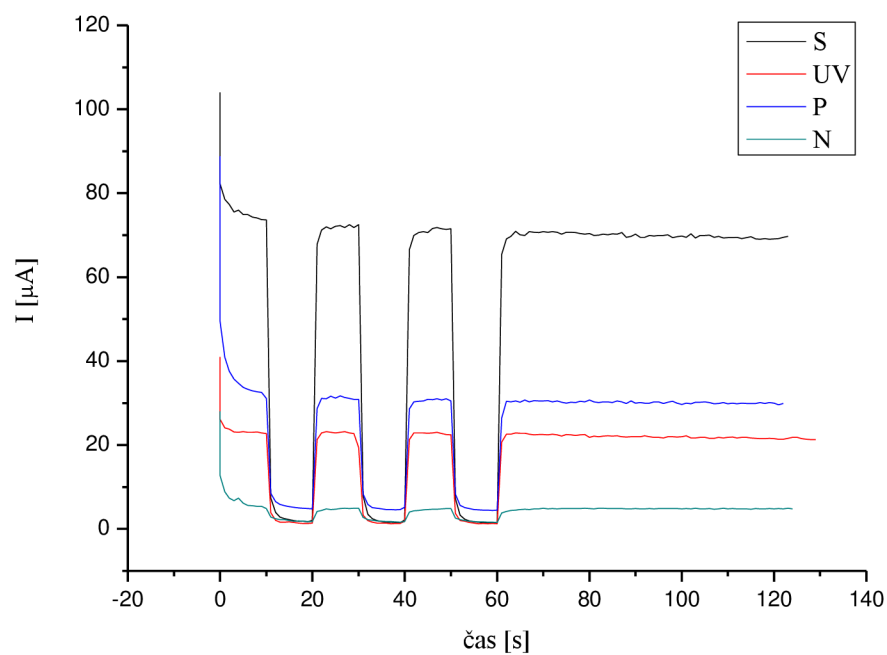
Výsledné vlastnosti elektrochemického článku mohou záviset i na způsobu opracování tištěných vrstev TiO₂. Z tohoto důvodu byly vytvořeny vrstvy opracované tepelným sintrováním (S), UV zářením (UV), plazmaticky ošetřené (P) a pro srovnání i neošetřené vrstvy TiO₂ (N).

Ze záznamu lineární voltametrie a chronoamperometrie (Obr. 35 a Obr. 36) je patrné odlišné chování článku tvořeného oxidem titaničitým s rozdílným typem opracování anody. Nejvyšších proudů dosahuje sintrovaná vrstva TiO₂, jejíž maximální proudy dosahují 70 μA. Nejnižších proudů naopak dosahuje neopracovaná vrstva TiO₂. Toto chování je patrně způsobeno obsahem organických pojiv v neupravené vrstvě TiO₂, které zamezují správné funkci článku. Sintrovaná vrstva je vlivem tepelného ošetření zbavena všech organických složek obsažených v tištěném inkoustu a tím dosahuje lepších elektrických vlastností.

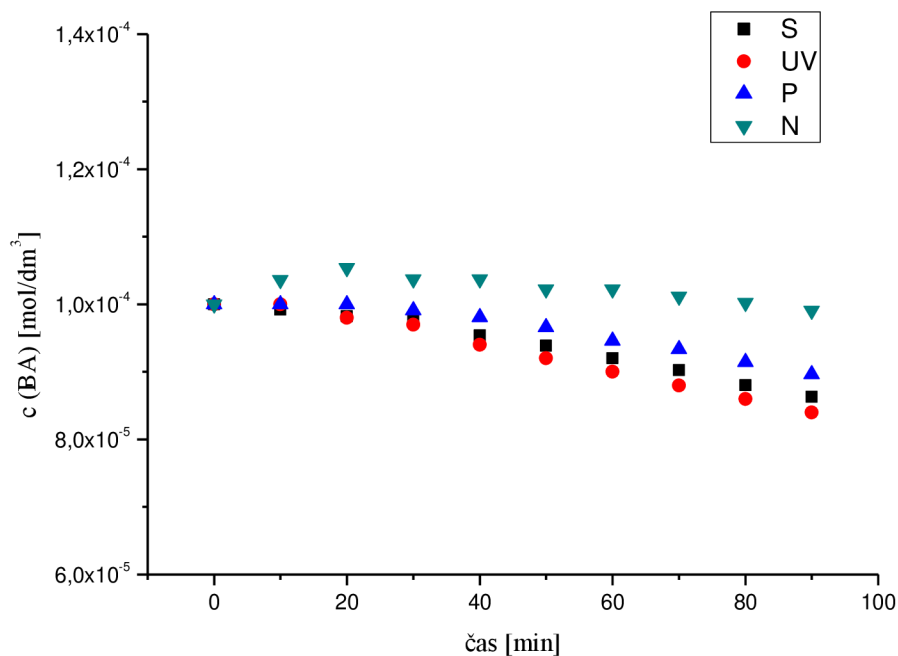
Chronoamperometrická měření, zobrazená na Obr. 36, zaznamenávají průběh proudů při vloženém napětí 1 V. Odezva v závislosti na vloženém pulzu napětí je u všech typů opracování symetrická. Kromě výsledných hodnot proudů se jednotlivá měření v závislosti na použitém způsobu opracování neliší.

Výsledky měření degradace kyseliny benzoové z pohledu poklesu její koncentrace v závislosti na použitém typu opracování oxidu titaničitého jsou zobrazeny na Obr. 37. Při použití oxidu titaničitého s rozdílným typem opracování dochází k rozdílnému trendu poklesu koncentrace kyseliny benzoové. Z dat je patrné, že na počátku reakce nedochází k degradaci kyseliny, tento jev může být vysvětlen z hlediska mechanismu degradace kyseliny benzoové. Z počátku pravděpodobně nedochází k rozpadu aromatického kruhu, ale nejprve nastane atak hydroxylového radikálu na aromatický kruh, vznikají nové meziproducty a až po delším čase reakce dojde k rozpadu samotného aromatického kruhu. Jednotlivé formy meziproductů s aromatickým kruhem (např. kyselina salicylová) nemusí být dobře rozlišitelné z absorpčních spekter od původní kyseliny benzoové, a proto se může jevit koncentrace kyseliny benzoové zpočátku jako konstantní (viz Obr. 37). V případě měření poklesu koncentrace kyseliny benzoové pro neošetřenou vrstvu TiO₂ je patrné mírný nárůst koncentrace, tento jev však může být vysvětlen menší mírou soudržnosti vytvořené vrstvy, část vrstvy se patrně uvolnila do roztoku ve formě částic a došlo k tvorbě zákalu, což se může projevit zdánlivým zvýšením koncentrace kyseliny.

Výsledky mechanické odolnosti vrstev provedených pomocí tužkového testu jsou zobrazeny v Tab. 10. Z hlediska tvrdosti je nejodolnější vrstva tvořená TiO₂ ošetřeným sintrováním, jejíž mechanická odolnost je vyšší než aplikovaný tužkový test může prokázat.



Obr. 36: Chronoamperometrický záznam vlivu opracování TiO_2 při napětí 1 V pro různé typy opracování TiO_2 (S – tepelně sintrovaná vrstva; UV – vrstva ošetřená ultrafialovým zářením; P – plazmaticky ošetřená vrstva; N – neošetřená vrstva)



Obr. 37: Časová závislost koncentrace kyseliny benzoové (BA) při různém typu opracování vrstvy TiO_2 (S – tepelně sintrovaná vrstva; UV – vrstva ošetřená ultrafialovým zářením; P – plazmaticky ošetřená vrstva; N – neošetřená vrstva)

6.2 Charakterizace konkrétního článku

Po výsledcích z předchozích měření vedoucích k optimalizaci elektrochemického článku byl vybrán článek se sintrovanou vrstvou TiO_2 tvořící anodu a zlatou protielektrodou (katoda).

6.2.1 Opakovatelnost fluorescenčních měření

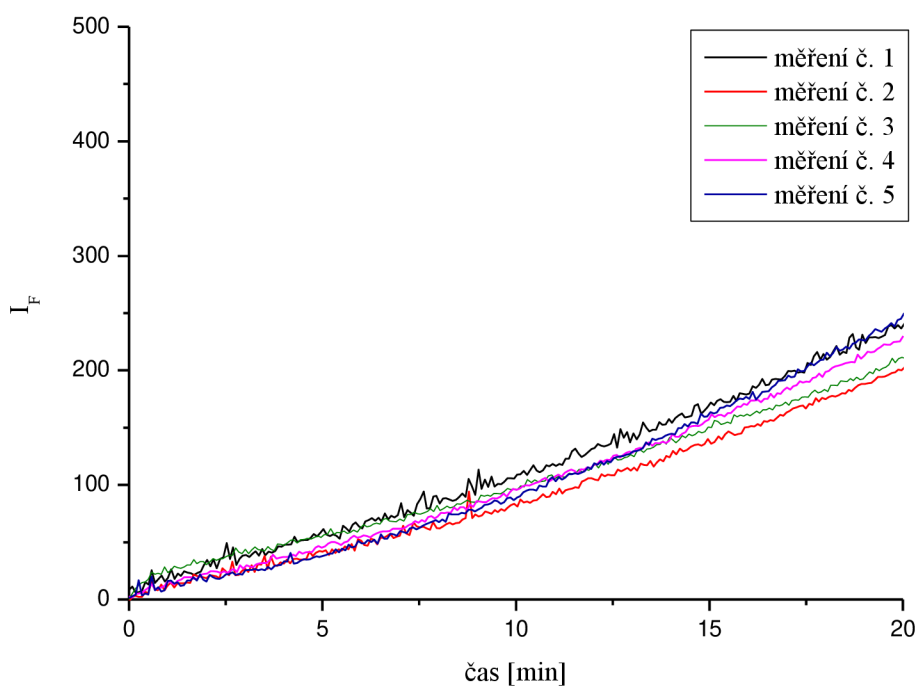
Proměření opakovatelnosti fluorescenčních měření bylo prováděno pro fotokatalýzu (FK) a elektrofotokatalýzu s vloženým napětím 1 V (EFK). Jednotlivá měření probíhala za shodných podmínek.

Získaná data fotokatalytického měření jsou znázorněna na Obr. 38, kde jsou zobrazeny křivky pro degrační měření kyseliny benzoové, respektive křivky nárůstu intenzity fluorescence kyseliny salicylové v závislosti na čase degradace. Získání data pro elektrofotokatalytický režim měření s vloženým napětím jsou zobrazena na Obr. 39, při měření opakovatelnosti elektrofotokatalýzy byly naměřeny i záznamy proudů, zobrazené na Obr. 40.

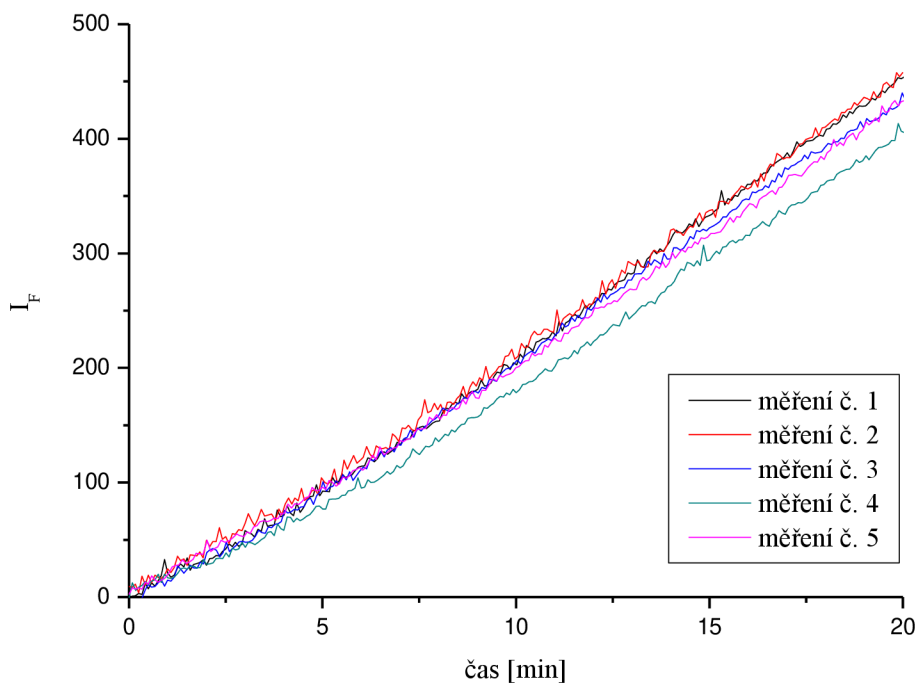
Opakovatelnost fluorescenčních měření není ideální, při měření dochází ke vzájemným posunům jednotlivých křivek. Rozdílné hodnoty výsledných intenzit fluorescence mohou být způsobeny jak samotnou degrační reakcí, kterou může ovlivňovat mnoho proměnných, tak způsobem měření. Nepřesností samotného měření jsme si vědomi, ty jsou však kompenzovány četnými výhodami (rychlostí samotného měření v in situ podmínkách a okamžitým záznamem získaných dat). Přímý kontinuální záznam dat má mnoho předností a i přes popsané nepřesnosti jej lze řadit mezi velmi výhodné metody.

Z dat měření, zobrazených na Obr. 38 a Obr. 39, jsou i přes popsané odchylky měření patrné společné trendy všech proměřených závislostí. Při porovnání elektrofotokatalýzy a fotokatalýzy je patrné, že reakce fotokatalýzy a elektrofotokatalýzy dosahuje rozdílných hodnot intenzity fluorescence a tedy i koncentrace vzniklé kyseliny salicylové.

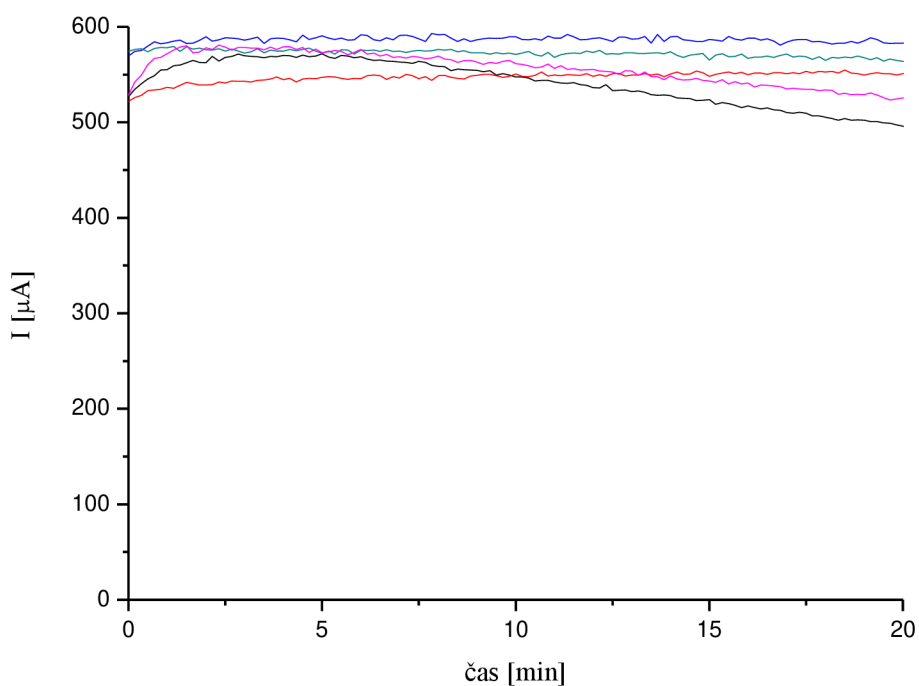
Z jednotlivých naměřených křivek byly vypočteny počáteční reakční rychlosti pro jednotlivá měření (viz Tab. 11 a Tab. 12), následně byla určena průměrná reakční rychlost pro fotokatalytický a elektrofotokatalytický režim. Výsledné porovnání závislostí reakčních rychlostí je zobrazeno na Obr. 41. Elektrofotokatalýza s přepětím je z hlediska nárůstu koncentrace kyseliny salicylové, tedy degradace kyseliny benzoové účinnější, při jejím použití byla počáteční reakční rychlost o 75% vyšší, než při použití fotokatalýzy.



Obr. 38: Záznam intenzity fluorescence kyseliny salicylové při opakované fotokatalytické oxidaci kyseliny benzoové (o koncentraci 10^{-3} mol/dm³)



Obr. 39: Záznam intenzity fluorescence kyseliny salicylové při opakované elektrofotokatalytické oxidaci kyseliny benzoové (o koncentraci 10^{-3} mol/dm³)



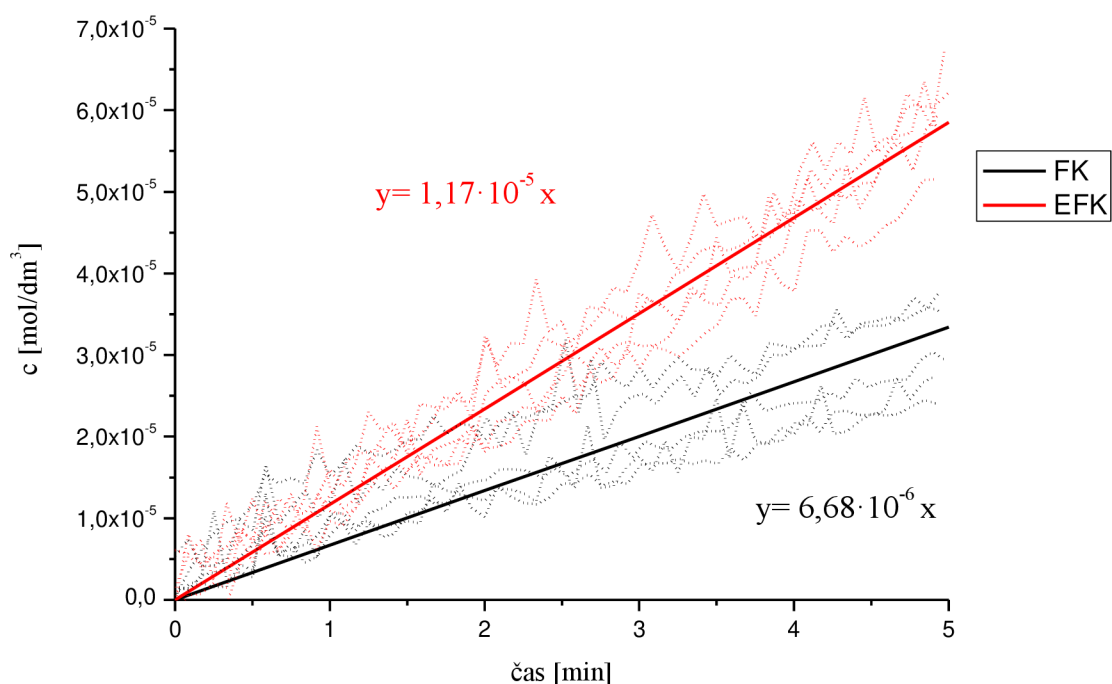
Obr. 40: Záznamu proudů při opakované elektrofotokatalytické oxidaci kyseliny benzoové (o koncentraci 10^{-3} mol/dm^3)

Tab. 11: Počáteční reakční rychlosti fotokatalytických měření

Fotokatalytická měření		
měření č.	počáteční reakční rychlost [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$]	chyba reakční rychlosti [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$]
1	$8,07 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$
2	$5,63 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-7}$
3	$8,46 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^{-7}$
4	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-7}$
5	$6,00 \cdot 10^{-6}$	$0,41 \cdot 10^{-7}$
průměr	$6,68 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$

Tab. 12: Počáteční reakční rychlosti elektrofotokatalytických měření

Elektrofotokatalytická měření		
měření č.	počáteční reakční rychlost [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$]	chyba reakční rychlosti [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$]
1	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$
2	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-7}$
3	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-7}$
4	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$0,90 \cdot 10^{-7}$
5	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$0,63 \cdot 10^{-7}$
průměr	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$

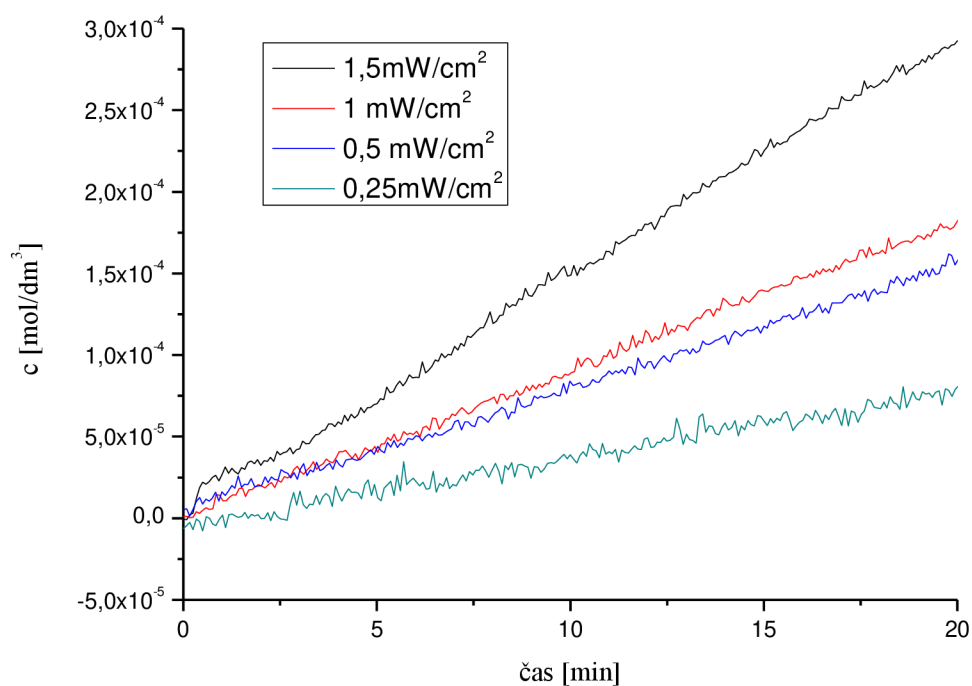


Obr. 41: Znáornění průměrné počáteční reakční rychlosti pro fotokatalýzu – FK a elektrofotokatalýzu – EFK (graf časové závislosti koncentrace kyseliny salicylové)

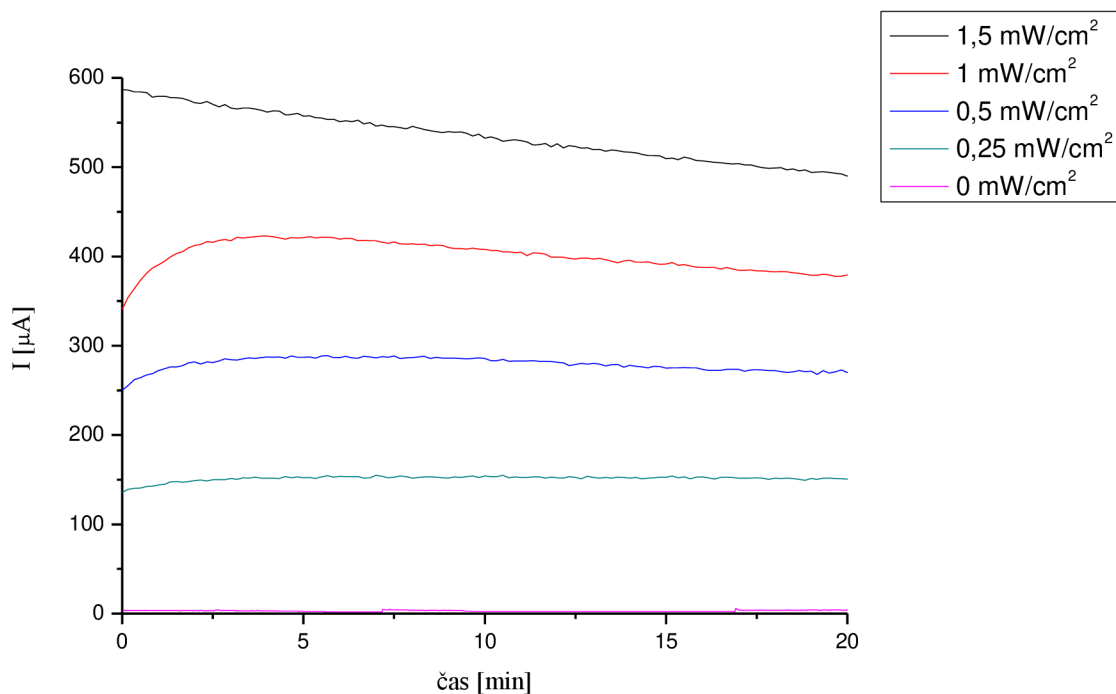
6.2.2 Vliv ozáření na vlastnosti elektrodoých dějů

Byla proměřena závislost vlivu ozáření na vlastnosti elektrodoých dějů. Celkem byly provedeny měření s intenzitami ozáření $1,5 \text{ mW/cm}^2$; 1 mW/cm^2 ; $0,5 \text{ mW/cm}^2$ a $0,25 \text{ mW/cm}^2$ pro tři různá zapojení obvodu elektrochemického článku: fotokatalytický, elektrofotokatalytický režimu bez přepětí a elektrofotokatalytický režimu s přepětím. Cílem bylo stanovit souvislosti mezi ozářením, proudem a rychlostmi elektrodoých dějů.

Výsledky měření pro elektrofotokatalytický režim s přepětím jsou zobrazeny na Obr. 42 a Obr. 43. Z měření časové závislosti koncentrace kyseliny salicylové pro jednotlivá měření je patrný nárůst reakční rychlosti degradace kyseliny benzoové se vzrůstajícím ozářením. Závislost tvorby meziprojektu, kyseliny salicylové, dle zobrazených dat odpovídá reakci nultého řádu. Pro jednotlivé intenzity ozáření byly stanoveny reakční rychlosti zobrazené v Tab. 13, součástí tabulky jsou i Faradaické účinnosti jednotlivých měření a dosažené koncentrace kyseliny salicylové.



Obr. 42: Záznam nárůstu koncentrace kyseliny salicylové pro elektrofotokatalytické měření s vkládaným přepětím při různé intenzitě ozáření



Obr. 43: Záznam proudu pro elektrofotokatalytické měření s vkládaným přepětím při různé intenzitě ozáření

Tab. 13: Data vlivu ozáření pro elektrofotokatalytický režim s přepětím

Elektrofotokatalýza s přepětím					
ozáření [mW/cm ²]	reakční rychlost [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹]	chyba reakční rychlosti [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹]	R ²	c (SA, 20 min) [mol·dm ⁻³]	Faradaická účinnost
1,50	2,48·10 ⁻⁷	4,03·10 ⁻¹⁰	0,9973	2,90·10 ⁻⁴	1,45
1,00	1,52·10 ⁻⁷	2,37·10 ⁻¹⁰	0,9979	1,78·10 ⁻⁴	1,18
0,50	1,31·10 ⁻⁷	3,28·10 ⁻¹⁰	0,9942	1,55·10 ⁻⁴	1,46
0,25	6,34·10 ⁻⁸	4,20·10 ⁻¹⁰	0,9670	7,88·10 ⁻⁵	1,29

Záznamy dat vyplývající z elektrofotokatalytického uspořádání bez přepětí (typ zkratového obvodu), jsou patrné na Obr. 44 a Obr. 45. Zde je patrné, že u nižších intenzit ozáření nedochází k výraznějšímu nárůstu koncentrace kyseliny salicylové, nedochází tedy k výrazným konverzím původní fluorescenční sondy (kyselina benzoová). Vypočtené reakční rychlosti a dosažené koncentrace kyseliny salicylové jsou uvedeny v Tab. 14

Tab. 14: Data vlivu ozáření pro elektrofotokatalytický režim bez přepětí

Elektrofotokatalýza bez přepětí					
ozáření [mW/cm ²]	reakční rychlost [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹]	chyba reakční rychlosti [mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹]	R ²	c (SA, 20 min) [mol·dm ⁻³]	Faradaická účinnost
1,50	1,99·10 ⁻⁷	1,19·10 ⁻⁹	0,9858	2,58·10 ⁻⁴	4,01
1,00	1,32·10 ⁻⁷	3,27·10 ⁻¹⁰	0,9941	1,67·10 ⁻⁴	2,78
0,50	4,70·10 ⁻⁸	2,40·10 ⁻¹⁰	0,9825	5,80·10 ⁻⁵	1,36
0,25	3,55·10 ⁻⁸	3,07·10 ⁻¹⁰	0,9482	4,87·10 ⁻⁵	1,32

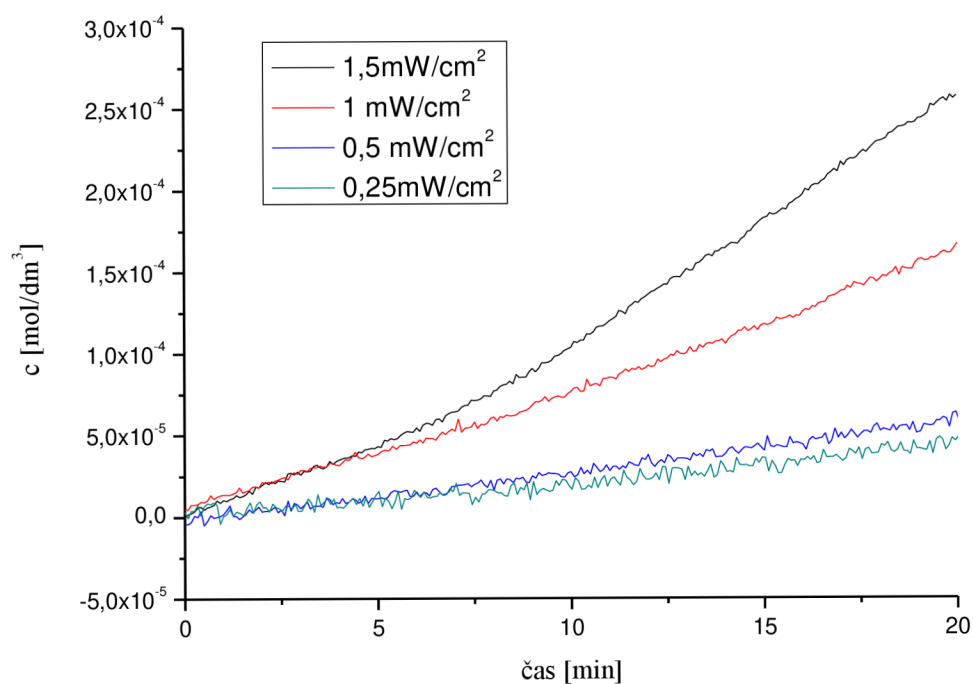
Při porovnání dosažených koncentrací kyseliny salicylové pro elektrofotokatalýzu s přepětím a bez přepětí je patrné, že pro nejvyšší intenzity ozáření nedochází vlivem napětí k výraznému nárůstu. V případě aplikace napětí dojde k nárůstu dosažené koncentrace pouze o 12%. Aplikace napětí tedy nemá při měřené intenzitě ozáření výrazný vliv na účinnost konverze kyseliny benzoové. Porovnání dosažených koncentrací kyseliny je zobrazeno i v grafické podobě na Obr. 47.

Vypočtené Faradaické účinnosti (f) dosahují neobvykle vysokých hodnot. Obecně dosahují účinnosti pro jednoduché redoxní systémy (např. $R + h^+ \rightarrow R_{ox}$) hodnot $f < 1$. Toto chování však lze vysvětlit několika vlivy. Prvním problémem při samotném měření může být zjednodušený model výpočtu koncentrace kyseliny salicylové ze zjištěných fluorescenčních spekter, kde kromě samotné kyseliny salicylové může docházet k fluorescenci další oxidačních meziproductů, které mohou následně ovlivňovat výslednou hodnotu intenzity fluorescence a tím zdánlivě zvyšovat koncentraci kyseliny salicylové. Na základě zjištěných skutečností by tedy bylo nutné pro zajištění správného modelu využít sofistikovanějších analytických technik, např. HPLC, avšak tyto přídavné metody by byly již nad rámec této

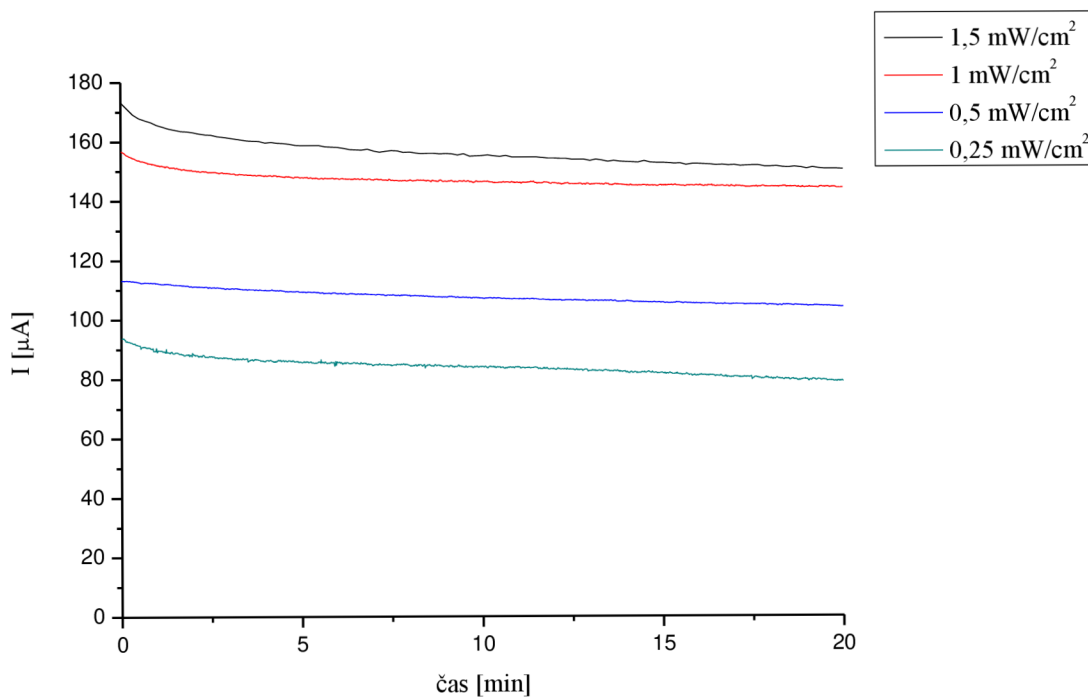
práce. Při aplikaci zjištěných koncentrací v relativním porovnání jednotlivých měření mezi sebou, však lze zjištěné výsledky i s možnou odchylkou přesnosti stanovení využít.

Další možností vysvětlení vysokých hodnot Faradaické účinnosti je složitost samotného degradačního mechanismu kyseliny benzoové. Při fotokatalýze pomocí elektrochemického článku tvořeného oxidem titaničitým dochází ke katodické a anodické reakci a generaci reaktivních forem kyslíku (viz znázorněné chemické reakce na povrchu TiO_2 v kapitole 2.3.1.1), které následně reagují s přítomnými látkami (v našem případě kyselinou benzoovou) a degradují je. Lze předpokládat, že při absorpci jednoho fotonu dojde k tvorbě dvou a více reaktivních forem kyslíku a tedy k přeměně více molekul přítomných látek (např. kyseliny benzoové). Z tohoto důvodu by bylo možné předpokládat (při správně učené koncentraci oxidačních meziproductů – kyseliny salicylové), že Faradaická účinnost tohoto procesu bude vyšší než 1 ($f > 1$).

Vezmeme-li v potaz koncentraci fluorescenční sondy (kyseliny benzoové), degradační roztok lze považovat za zředěný. Při reakci fotogenerovaných nosičů náboje (h^+ a e^-) dochází k soutěži mezi oxidací kyseliny benzoové a přítomné vody, v případě nízké koncentrace přítomné látky v okolí katalyzátoru (vlivem například nedostatečné difúze kyseliny v roztoku) je však přebytek fotogenerovaných nosičů spotřebován v reakci s vodou. Takto lze odůvodnit rozdíl mezi elektrofotokatalytickým režimem s přepětím a bez přepětí. V případě vloženého napětí dochází k tvorbě přebytku fotogenerovaných nábojů, které se spotřebují na oxidaci vody (z důvodu nízké koncentrace jiných oxidovatelných látek v okolí elektrochemického článků) a nedochází tak k výraznému nárůstu oxidačních meziproductů degradační reakce (např. kyseliny salicylové). Ze získaných dat tak lze usuzovat, že pro roztoky o nízké koncentraci rozpuštěných látek nemá význam používat elektrofotokatalýzu s vložením napětím (proudový nárůst není využit pro degradační reakce přítomných látek) a lze tak doporučit využití zkratového zapojení, tedy elektrofotokatalýzy bez přepětí.



Obr. 44: Záznam nárůstu koncentrace kyseliny salicylové pro elektrofotokatalytické měření bez vkládaného přepětí při různé intenzitě ozáření

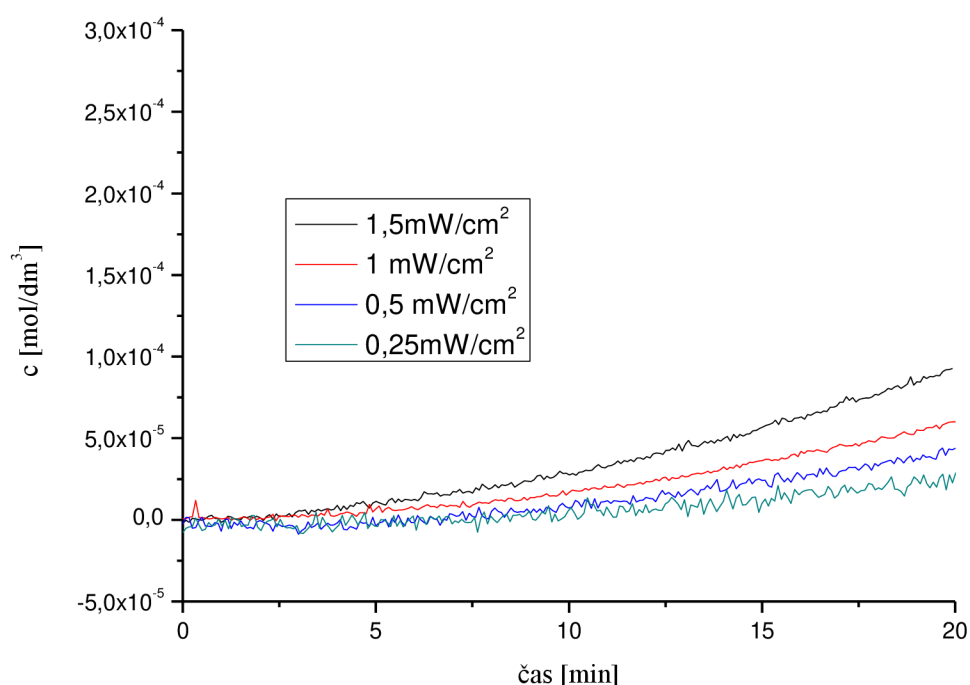


Obr. 45: Záznam proudu pro elektrofotokatalytické měření bez vkládaného přepětí při různé intenzitě ozáření

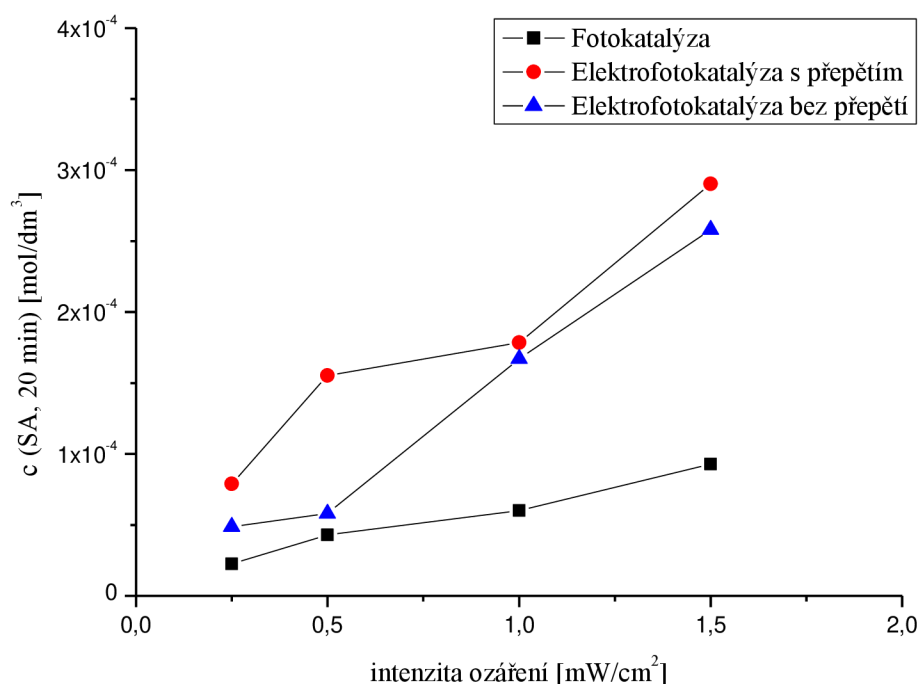
Posledním typem měřeného uspořádání je fotokatalytický režim. Při tomto typu uspořádání nebylo možné měřit procházející proudy (přerušený elektrický obvod, pouze za vložení samostatných elektrod). Naměřená data časové závislosti koncentrace kyseliny benzoové jsou zobrazena na Obr. 46. Pro jednotlivá měření o různé intenzitě ozáření je patrný vliv intenzity ozáření na závislosti koncentrace. Z dat je také zřejmý výrazný pokles dosažených koncentrací kyseliny oproti předchozím uspořádáním (viz Tab. 15). Tento jev byl již patrný i v předešlé kapitole (5.6.1 Opakovatelnost fluorescenčních měření), kde byla porovnávána fotokatalytická a elektrofotokatalytická měření. Elektrofotokatalytická měření dosahují vždy vyšších rychlostí než fotokatalytické reakce. Při porovnání samotného průběhu závislosti koncentrace je však patrný jiný trend křivek. U fotokatalytických měření dochází ke zrychlení nárůstu koncentrace kyseliny salicylové, jak je patrné i na Obr. 46. Zjištěné zrychlení reakce však neumožňuje výpočet reakční rychlosti stejným způsobem, jako v případě elektrofotokatalýzy. Z tohoto důvodu nebyla u těchto reakcí stanovena jako v předešlých případech reakční rychlost.

Tab. 15: Data vlivu ozáření pro fotokatalýzu

Fotokatalýza	
ozáření [mW/cm^2]	c (SA, 20 min) [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]
1,50	$9,27\cdot 10^{-5}$
1,00	$6,01\cdot 10^{-5}$
0,50	$4,30\cdot 10^{-5}$
0,25	$2,26\cdot 10^{-5}$



Obr. 46: Záznam nárůstu koncentrace kyseliny salicylové pro fotokatalytické měření při různé intenzitě ozáření



Obr. 47: Závislost dosažené koncentrace kyseliny salicylové (po 20 min degrační reakce) v závislosti na intenzitě ozáření pro různé typy zapojení obvodu

Porovnání výsledků dosažených koncentrací kyseliny salicylové po 20 min reakce je zobrazeno na Obr. 47. V grafu jsou uvedena data pro tři různá zapojení elektrochemického článku (elektrofotokatalýza s přepětím, elektrofotokatalýza bez přepětí a fotokatalýza). Z dat je zřetelný vliv různého zapojení na úroveň dosažené koncentrace meziproduktu degrační reakce kyseliny benzoové při různé intenzitě ozáření článku. Ze zobrazených dat je patrné, že se vzrůstající intenzitou ozáření vždy stoupá i dosažená koncentrace kyseliny salicylové (pro všechny typy zapojení). Zároveň je také patrné, že ve všech testovaných intenzitách ozáření se jako výhodnější ukázal elektrofotokatalytický režim měření (s přepětím i bez přepětí) oproti prostému fotokatalytickému režimu. U nižších intenzit ozáření je tento rozdíl menší, se vzrůstající intenzitou se však rozdíly mezi režimy zvyšují. Zvýšením intenzity ozáření stoupá pravděpodobnost rekombinace, v případě elektrofotokatalytického režimu je však rekombinace potlačena a se vzrůstajícím ozářením tedy stoupá efektivnost využití elektrofotokatalytického režimu.

7 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo prostudování vlivu materiálového složení a prostorového uspořádání na námi vyrobeném elektrochemickém článku. Záměrem bylo také prostudovat souvislost mezi ozářením, proudem a rychlostmi elektrodových dějů. Z naměřených experimentálních dat vyplývají následující skutečnosti.

Při použití zlaté protielektrody (katody) tvořící elektrochemický článek je možné dosáhnout výrazných proudů i při nulovém přepětí z vnějšího zdroje. Článek obsahující zlatou protielektrodu lze tedy využívat ve zkratovém zapojení bez vkládání napětí (elektrofotokatalýza bez přepětí), a přesto bude docházet ke generaci fotoproudu. Tohoto jevu lze využít při fotokatalytické degradaci organických látek z vodných roztoků. Vlivem využití takového článku dojde ke zjednodušení reakční aparatury a snížení nákladů s tím spojených.

Z hlediska vlivu uspořádání katody, v našem případě vlivu plochy použité digitální protielektrody (použité elektrody se liší uspořádáním), bylo zjištěno, že v případě fotoelektrochemických dějů nemá plocha ve studovaném rozsahu použitých protielektrod žádný vliv. S rostoucí plochou protielektrody dochází pouze k nárůstu elektrolytických reakcí rozkladu vody u vyšších hodnot vkládaného napětí.

Z pohledu opracování vytvořených vrstev TiO_2 měla nejlepší souhrnné vlastnosti vrstva ošetřená pomocí tepelného sintrování. Tepelně opracovaná vrstva dosahovala nejlepší mechanické odolnosti, při měření voltamperové charakteristiky poskytovala nejvyšší proudy z porovnávaných typů ošetření a z hlediska degradačních reakcí kyseliny benzoové dosahovala nejvyšších stupňů degradace spolu s UV ošetřenou vrstvou.

Pro výsledný optimalizovaný článek byla zvolena anoda tvořená TiO_2 se sintrovanou vrstvou a zlatá protielektroda s plochou 501 mm^2 . Z hlediska opakovatelnosti fluorescenčních měření sestaveného článku dochází k mírným odchýlkám, které jsou při rutinních měřeních kompenzovány výrazným zjednodušením experimentálního uspořádání, rychlostí měření v in situ podmínkách a okamžitým záznamem dat.

Při porovnání fotokatalytických (FK) a elektrofotokatalytických měření s přepětím (EFK) byla stanovena počáteční rychlost oxidace kyseliny benzoové na kyselinu salicylovou pro FK $(6,68 \pm 1,47) \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, v případě EFK je rychlost rovna $(11,70 \pm 1,09) \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$. Elektrofotokatalytické reakce tedy dosahují řádově vyšších počátečních reakčních rychlostí (o 75 %).

Z hlediska vlivu ozáření na vlastnosti elektrochemických dějů pro různé typy zapojení (elektrofotokatalýza s vloženým přepětím, elektrofotokatalýza bez vloženého přepětí a fotokatalýza) bylo stanoveno, že intenzita ozáření v použitém rozmezí má přímý vliv na rychlost katalytické degradace použitého modelového roztoku kyseliny benzoové, se vzrůstající intenzitou ozáření roste i rychlost stanovované reakce. Ve všech testovaných intenzitách ozáření se jako výhodnější ukázal elektrofotokatalytický režim měření než fotokatalytický režim. Pro roztoky o nižší koncentraci rozpuštěných látek není nutné při dostatečné intenzitě ozáření používat elektrofotokatalytický režim zapojení s vloženým přepětím, pro tyto roztoky lze doporučit využití elektrofotokatalytického zapojení bez přepětí, tedy zkratového zapojení elektrochemického článku.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ARCHER, Mary D. a Arthur J. NOZIK. *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion: Series on photoconversion of solar energy*. 3. London: Imperial College Press, 2008, s. 314-318;537-569;675. ISBN 1860942555. Dostupné také z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpNPSSPC01/viewerType:toc/root_slug:viewerType%3Atoc/url_slug:root_slug%3Ananostructured-photoelectrochemical?kpromoter=federation
- [2] BRASLAVSKY, Silvia E., André M. BRAUN, Alberto E. CASSANO, Alexei V. EMELINE, Marta I. LITTER, Leonardo PALMISANO, Valentin N. PARMON a Nick SERPONE. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *IUPAC* [online]. 2011, **83**(4), 970,971,985 [cit. 2018-01-17]. DOI: 10.1351/PAC-REC-09-09-36. ISBN 10.1351/PAC-REC-09-09-36. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2011.83.issue-4/pac-rec-09-09-36/pac-rec-09-09-36.xml>
- [3] AMETA, Rakshit a Suresh C. AMETA. *Photocatalysis: Principles and Applications*. Florida: CRC Press, 2017, s. 1-6. ISBN 9781482254938
- [4] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WATANABE. *TiO₂ Fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002, s. 7. ISBN 80-903113-3-4
- [5] KRAUS, Miloš, Ludvík BERÁNEK a Petr SCHNEIDER. *Chemická kinetika pro inženýry*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1978, s. 157. Teoretická knihovna inženýra
- [6] LITTER, Marta I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B, Environmental* [online]. Elsevier B.V, 1999, 1 November 1999, **23**(2), 89-114 [cit. 2018-04-03]. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00069-7. ISSN 0926-3373. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0926337399000697>
- [7] SHINDE, P.S., P.S. PATIL, P.N. BHOSALE, A. BRÜGER, G. NAUER, M. NEUMANN-SPALLART a C.H. BHOSALE. UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of AO7 dye in water using spray deposited TiO₂ thin films. *Applied Catalysis B, Environmental* [online]. 2009, **89**(1-2), 288-294 [cit. 2018-04-05]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.02.025. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0926337309000472>
- [8] VESELÝ, Michal. *Fotokatalýza od teorie k aplikacím*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2016. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně. Habilitační a inaugurační spisy. ISBN 978-80-214-5414-9
- [9] ZHAO, Jian, Xin WANG, Zhichuan XU a Joachim S. C. LOO. Hybrid catalysts for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide: a prospective review on semiconductor/metal complex co-catalyst systems. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2014, 24 Jun 2014, **2**(37), 15228-15233 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1039/c4ta02250e. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ta/c4ta02250e#!divAbstract>
- [10] HASHIMOTO, Kazuhito, Hiroshi IRIE a Akira FUJISHIMA. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2005, **44**(12), 8269-8285 [cit. 2018-01-17]. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1143/JJAP.44.8269/pdf>
- [11] KUMAR, S. Girish a K. S. R. Koteswara RAO. Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation

- process. *Nanoscale* [online]. 2014, 19 May 2014, **6**(20), 11574-11632 [cit. 2018-04-15]. DOI: 10.1039/c4nr01657b. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/NR/C4NR01657B#!divAbstract>
- [12] ZHU, Y.S., L. LI, L.J. FU a Y.P. WU. Visible-light-driven hydrogen generation from formic acid over CdS photoanode. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. Elsevier, 2015, 2 November 2015, **40**(41), 14290-14296 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.074. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0360319915009866>
- [13] CHATTERJEE, Debabrata a Shimanti DASGUPTA. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews* [online]. Elsevier B.V, 2005, October 2005, **6**(2), 186-205 [cit. 2018-04-25]. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001. ISSN 1389-5567. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S1389556705000316>
- [14] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Martina BLAŠKOVÁ, Marcela KRÁLOVÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. Inkjet-printed interdigitated cells for photoelectrochemical oxidation of diluted aqueous pollutants. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015, 05 October 2015, **45**(12), 1265-1276 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1007/s10800-015-0893-1. ISSN 0021-891X. Dostupné z: <https://link-springer-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s10800-015-0893-1>
- [15] CHENG, Qian, Manpuneet K BENIPAL, Qianlang LIU, Xingye WANG, Peter A CROZIER, Candace K CHAN a Robert J NEMANICH. Al₂O₃ and SiO₂ Atomic Layer Deposition Layers on ZnO Photoanodes and Degradation Mechanisms. *ACS applied materials & interfaces* [online]. 2017, 25 April 2017, **9**(19), 16138-16147 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1021/acsami.7b01274. Dostupné z: <https://pubs-acsc-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/full/10.1021/acsami.7b01274>
- [16] MEHROTRA, Kanheya, Gregory S. YABLONSKY a Ajay K. RAY. Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. *Chemosphere* [online]. Elsevier, 2005, **60**(10), 1427-1436 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.074. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0045653505002195>
- [17] SHAN, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd. GHAZI a Suraya Abdul RASHID. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A, General* [online]. Elsevier B.V, 2010, 1 December 2010, **389**(1), 1-8 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053. ISSN 0926-860X. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0926860X10006344>
- [18] CHEN, Xiaobo a Samuel S. MAO. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews* [online]. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA (US), 2007, 23 June 2007, **107**(7), 2891-2959 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1021/cr0500535. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs-acsc-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/cr0500535>

- [19] LIU, Xiaonao, Tzyh-Jong TARN, Fenfen HUANG a Jie FAN. Recent advances in inkjet printing synthesis of functional metal oxides. *Particuology* [online]. Elsevier B.V, 2015, April 2015, **19**, 1-13 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1016/j.partic.2014.05.001. ISSN 1674-2001. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S1674200114001102>
- [20] BONACCORSO, Francesco, Antonino BARTOLOTTA, Jonathan N. COLEMAN a Claudia BACKES. 2D-Crystal-Based Functional Inks. *Advanced Materials* [online]. 2016, **28**(29), 6136-6166 [cit. 2018-04-22]. DOI: 10.1002/adma.201506410. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/adma.201506410/epdf>
- [21] KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. Elsevier B.V, 2009, April 2009, **93**(4), 394-412 [cit. 2018-04-22]. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004. ISSN 0927-0248. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0927024808003486>
- [22] HOMOLA, Tomáš, Petr DZIK, Michal VESELÝ, Jakub KELAR, Mirko ČERNÁK a Martin WEITER. Fast and Low-Temperature (70 °C) Mineralization of Inkjet Printed Mesoporous TiO Photoanodes Using Ambient Air Plasma. *ACS applied materials & interfaces* [online]. 2016, **8**(49), 33562-33571 [cit. 2018-02-18]. DOI: 10.1021/acsami.6b09556. Dostupné z: <https://pubs-acsc-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/acsami.6b09556>
- [23] ZARDETTO, Valerio, Francesco DI GIACOMO, Diana GARCIA-ALONSO, et al. Fully Plastic Dye Solar Cell Devices by Low-Temperature UV-Irradiation of both the Mesoporous TiO₂ Photo- and Platinized Counter-Electrodes. *Advanced energy materials* [online]. 2013, October 2013, **3**(10), 1292-1298 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1002/aenm.201300101. ISBN 10.1002/aenm.201300101. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201300101>
- [24] MILLS, Andrew, Jishun WANG, Matthew CROW, Giovanni TAGLIONI a Luca NOVELLA. Novel low-temperature photocatalytic titania films produced by plasma-assisted reactive dc magnetron sputtering. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* [online]. Elsevier B.V, 2007, 15 April 2007, **187**(2), 370-376 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.11.004. ISSN 1010-6030. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S1010603006005806>
- [25] HUANG, Jianguo, Izumi ICHINOSE, Toyoki KUNITAKE a Aiko NAKAO. Preparation of Nanoporous Titania Films by Surface Sol–Gel Process Accompanied by Low-Temperature Oxygen Plasma Treatment. *Langmuir* [online]. 2002, 17 October 2002, **18**(23), 9048-9053 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1021/la026091q. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://pubs-acsc-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/la026091q>
- [26] ZEN, Shungo, Yuta ISHIBASHI a Ryo ONO. Low-temperature sintering for plastic dye-sensitized solar cells using conventional TiO₂ paste containing organic binders. *Applied Physics Letters* [online]. American Institute of Physics, 2014, **104**(21) [cit. 2018-04-20]. DOI: 10.1063/1.4880117. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4880117>

- [27] NEUMANN-SPALLART, Michael. Aspects of Photocatalysis on Semiconductors: Photoelectrocatalysis. *Swiss Chemical Society* [online]. 2007, December 2007, **61**(12), 806-809 [cit. 2018-04-23]. DOI: <https://doi.org/10.2533/chimia.2007.806>. ISSN 0009-4293. Dostupné z: <http://www.ingentaconnect.com/content/scs/chimia/2007/00000061/00000012/art00009#>
- [28] BARD, Allen J. a Larry R. FAULKNER. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. Hoboken: John Wiley, 2001, s. 158,487,580. ISBN 0-471-04372-9
- [29] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Martina PACHOVSKÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. All-printed planar photoelectrochemical cells with digitated cathodes for the oxidation of diluted aqueous pollutants. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, 16 September 2016, **24**(14), 12547-12555 [cit. 2018-02-23]. DOI: 10.1007/s11356-016-7385-7. ISSN 0944-1344. Dostupné z: [https://link-springer-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s11356-016-7385-7](https://link.springer-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s11356-016-7385-7)
- [30] AIT AOUAJ, M. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin* [online]. 2009, **44**(7), 1458-1461 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2009.02.019. ISSN 0025-5408. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540809000841>
- [31] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Marcela KRÁLOVÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. Ink-jet printed planar electrochemical cells. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. Elsevier B.V, 2015, November 2015, **178**, 186-191 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.030. ISSN 0926-3373. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314005645?via%3Dihub>
- [32] NEUMANN-SPALLART, M., S.S. SHINDE, M. MAHADIK a C.H. BHOSALE. Photoelectrochemical degradation of selected aromatic molecules. *Electrochimica Acta* [online]. 2013, **111**, 830-836 [cit. 2016-04-10]. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.080. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0013468613016101>
- [33] LABUDA, Ján, Ivan ŠPÁNIK, Pavol TARAPČÍK et al. *Analytická chémia*. Bratislava: STU, 2014, s. 41, 71-73. ISBN 9788022742429
- [34] Dynamic methods in solid state electrochemistry. KREYSA, Gerhard, Ken'ichirō ŌTA a Robert F. SAVINELL. *Encyclopedia of applied electrochemistry*. New York: Springer Science+Business Media, 2014, (A-E) s. 369. ISBN 978-1-4419-6995-8
- [35] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005, s. 41. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-1146-5
- [36] KRÍŽEK, Martin a Jan ŠÍMA. *Analytická chemie*. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 2015. s. 128, 213. ISBN 978-80-7394-486-5
- [37] MROWETZ, Marta a Elena SELLI. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* [online]. 2006, May 2006, **180**(1), 15-22 [cit. 2018-02-04]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.09.009. ISSN 10106030. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S1010603005004508>

- [38] ISHIBASHI, Ken-Ichi, Akira FUJISHIMA, Toshiya WATANABE a Kazuhito HASHIMOTO. Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications* [online]. Elsevier B.V, 2000, March 2000, **2**(3), 207-210 [cit. 2018-04-25]. DOI: 10.1016/S1388-2481(00)00006-0. ISSN 1388-2481. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248100000060?via%3Dihub>
- [39] DektakXT Stylus Profiler. *Bruker* [online]. Bruker Corporation, 2014 [cit. 2018-02-23]. Dostupné z: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/StylusProfilometry/Brochures/B516-RevB2-DektakXT_Stylus_Profiler-Brochure.pdf
- [40] HAVELKOVÁ, Martina a Helena HIKLOVÁ. *Mapování povrchu pevných těles se zaměřením na kontaktní profilometrii*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. s. 1-8. Studijní opora. ISBN 978-80-244-4043-9
- [41] ISO 15184:1998 (E). *Paints and varnishes -Determination of film hardness by pencil test*. Geneve, Switzerland: International Organization for Standardization, 1998
- [42] PACHOVSKÁ, Martina. *Fotoelektrochemická oxidace vodných polutantů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016, 52 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/88174>. Bakalářská práce. Vedoucí práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.
- [43] Abeson. *Enaspol a.s.* [online]. [cit. 2018-03-23]. Dostupné z: <https://www.enaspol.cz/eshop-abeson.html>
- [44] Ocean optics: Maya2000 Pro. *Ocean optics* [online]. 2018 [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: <http://oceanoptics.com/product/maya2000-pro-custom/>
- [45] SVOBODA, Tomáš. *Příprava a vlastnosti organokřemičitých pojiv pro nanočásticové vrstvy oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2017, 59 s. Dostupné také z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/64987>. Diplomová práce
- [46] MIKULČÁK, Jiří, Jura CHARVÁT, Martin MACHÁČEK a František ZEMÁNEK. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorce pro střední školy*. Praha: Prometheus, 2012, 276 s. : dotisk: dotisk. ISBN 978-80-7196-264-9
- [47] RUZYLLO, Jerzy. Semiconductor Glossary: Semiconductor One source. *Semiconductor blog* [online]. 2016, 2001-2016 [cit. 2018-01-18]. Dostupné z: <http://www.semi1source.com/glossary/>

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOPs	pokročilé oxidační procesy <i>advanced oxidation processes</i>
BA	kyselina benzoová <i>benzoic acid</i>
<i>c</i>	koncentrace
CB	vodivostní pás polovodiče <i>conductive band</i>
CVD	chemická depozice vrstev <i>chemical vapour deposition</i>
ČOV	čistírna odpadních vod
DCSBD	difúzní koplánární bariérový výboj
DOD	nekontinuální způsob inkoustového tisku <i>drop on demand</i>
e^-	elektron
EE	konfigurace osvětlení skrz elektrolyt <i>electrolyte excitation</i>
EFK	elektrofotokatalýza
<i>F</i>	Faradayova konstanta
<i>f</i>	Faradaická účinnost
FK	fotokatalýza
FTO	fluorem dopovaný oxid cínčitý
h^+	díra
ITO	indiem dopovaný oxid cínčitý
N	neošetřená vrstva
PVD	fyzikální depozice vrstev <i>physical vapour deposition</i>
P	plazmaticky ošetřená vrstva
S	sintrovaná vrstva
SA	kyselina salicylová <i>salicylic acid</i>
SE	konfigurace osvětlení skrz substrát <i>substrate excitation</i>
SiBi	organokřemičité pojivo (organokřemičitý kondenzát)
TCOs	transparentní vodivé oxidy <i>transparent conductive oxides</i>
UV	ultrafialové záření/vrstva ošetřená UV zářením
VIS	viditelné záření
VB	valenční pás polovodiče <i>valence band</i>