VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA HYDROTERMÁLNÍHO OXIDU TITANIČITÉHO

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. MARTINA LEPIČOVÁ
AUTHOR

BRNO 2012

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA HYDROTERMÁLNÍHO OXIDU TITANIČITÉHO

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF HYDROTHERMAL TITANIUM DIOXIDE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. MARTINA LEPIČOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0620/2011**	Akademický rok: **2011/2012**
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	**Bc. Martina Lepičová**	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	**doc. Ing. Michal Veselý, CSc.**	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého

Zadání diplomové práce:

1. Rešerše hydrotermálních postupů na přípravu nanokrystalického oxidu titaničitého.
2. Stabilizace a tisk tenkých vrstev na skleněnou podložku
3. Charakterizace připravených vrstev fyzikálními metodami.
4. Fotokatalytická aktivita připravených vrstev.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

- -	- -	- -
Bc. Martina Lepičová Student(ka)	doc. Ing. Michal Veselý, CSc. Vedoucí práce	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2012

- -
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Hydrotermální syntéza je jednou z nejvíce používaných metod k přípravě nanočástic oxidu titaničitého. Proces probíhá za zvýšených teplot a tlaku, což usnadňuje přeměnu amorfního oxidu titaničitého na krystalický. Změna reakčních podmínek tohoto procesu (koncentrace reaktantu, teplota, čas, pH atd.) vede ke změně morfologie, mikrostruktury a krystalinity získaných nanočástic.

V této práci je stručně popsán způsob přípravy oxidu titaničitého, který byl připraven z oxochloridu titaničitého jako prekurzoru a hydroxidu draselného, jako srážecího činidla. Takto připravený oxid titaničitý byl imobilizován na skleněný substrát materiálovým tiskem. Jedná se o moderní, velmi přesnou a bezkontaktní metodu na přípravu tenkých vrstev. Byla zkoumána fotokatalytická aktivita tištěných tenkých vrstev oxidu titaničitého, a to fotokatalytickou degradací 2,6-dichlorindofenolu při různých intenzitách ozáření. Bylo zjištěno že, vzorek připravený hydrotermálním procesem při 160 °C má fotokatalytickou aktivitu porovnatelnou s celosvětově uznávaným standardem Degussa P25.

Klíčová slova: oxid titaničitý, hydrotermální zpracování, materiálový tisk, fotokatalýza

ABSTRACT

Hydrothermal synthesis is one of the most widely used methods for preparing nanoparticles of titanium dioxide. The process carried out at elevated temperatures and pressure, which facilitates the transformation of amorphous to crystalline titanium dioxide. Change of reaction conditions of the process (reactants concentration, temperature, time, pH, etc.) leads to change in morphology, microstructure and crystallinity of titanium dioxide nanoparticles.

In this work the method of titanium dioxide preparation is briefly described. The titanium dioxide was prepared from a precursor titanium oxochloride and potassium hydroxide as the precipitating agent. Thus prepared titanium dioxide was immobilized on a glass substrate by material printing. This is a modern, highly precise and contactless method for preparing thin films. The photocatalytic activity of printed thin films of titanium dioxide was investigated by degradation of 2,6-dichlorindophenol at different irradiance. It was found that the sample prepared by hydrothermal treatment at 160 °C shows very similar photocatalytic activity to Degussa P25.

Keywords: titanium dioxide, hydrothermal treatment, material printing, photocatalysis

LEPIČOVÁ, M. *Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 54 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. 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 diplomanta

Poděkování:
Tímto bych chtěla poděkovat doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. a Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za jejich čas, připomínky a cenné rady. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Marcele Černé za její trpělivost i za to, že jsem s ní mohla spoluhra-covat. Děkuji

OBSAH

1 Úvod **7**

2 Současný stav řešené problematiky **8**

2.1 Fotokatalýza 8

2.1.1 Heterogenní katalýza 8

2.2 Polovodiče 9

2.2.1 Pásová charakteristika polovodičů 9

2.2.2 Polovodiče s přímým a nepřímým přechodem 9

2.2.3 Výpočet šířky zakázaného pásu 10

2.2.4 Princip působení fotokatalyzátoru 11

2.3 TiO_2 fotokatalyzátor 12

2.3.1 Oxid titaničitý 12

2.3.2 Popis fotokatalytické reakce na povrchu TiO_2 12

2.3.3 Fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita 13

2.4 Příprava nanočástic TiO_2 14

2.4.1 Sulfátová metoda 14

2.4.2 Chloridová metoda 14

2.5 Hydrotermální syntéza 15

2.6 Způsob imobilizace tenkých vrstev na substrát 16

2.7 Materiálový tisk 16

2.7.1 Kontinuální tisk 16

2.7.2 Drop-on-demand (DOD) 17

2.7.3 Piezotisková hlava 17

2.7.4 Vlastnosti inkoustu 18

2.7.5 Materiálové tiskárny 18

2.8 Způsoby měření fotokatalytické aktivity vrstev TiO_2 19

2.8.1 Standardní metoda s methylenovou modrou 19

2.8.2 Mineralizace masných kyselin 19

2.8.3 Fotoredukce organického barviva v pevné polymerní matrici 20

2.8.4 Fotooxidace sodné sodné soli kyseliny tereftalové 20

2.9 Mikroskopické hodnocení tenkých vrstev 21

2.9.1 Optická mikroskopie 21

2.9.2 Mikroskopie atomárních sil 21

2.9.3 Skenovací elektronová mikroskopie 22

2.9.4 Transmisní elektronová mikroskopie 22

2.10 Charakterizace 23

2.10.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD) 23

2.10.2 UV-VIS spektroskopie 24

2.10.3 Dynamický rozptyl světla 25

2.10.4 Mechanická pevnost tenkých vrstev 25

3 Experimentální část **27**

3.1 Chemikálie, přístroje a software 27

3.1.1 Chemikálie 27

3.1.2 Použité přístroje 27

3.1.3 Použitý software 27

3.2 Příprava vzorků 28

3.3 Tištění vrstev 28

3.3.1 Úprava substrátu 28

3.3.2 Optimalizace složení a tisk solu 28

3.4 Mikroskopické hodnocení ... 29
3.4.1 Optická mikroskopie ... 29
3.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie ... 30
3.4.3 Transmisní elektronová mikroskopie ... 30
3.4.4 Mikroskopie atomárních sil ... 30
3.5 X-Ray difrakce ... 30
3.6 Dynamický rozptyl světla ... 30
3.7 Výpočet šířky zakázaného pásu ... 30
3.8 Určení tvrdosti tištěných vrstev ... 30
3.9 Fotokatalytická aktivita TiO_2 ... 31
4 Výsledky a diskuze ... 34
4.1 SEM ... 34
4.2 TEM ... 35
4.3 Optická mikroskopie ... 36
4.4 XRD ... 37
4.5 DLS ... 37
4.6 Zjištění velikosti šířky zakázaného pásu ... 38
4.7 AFM ... 41
4.8 Tvrdost tištěných vrstev ... 42
4.9 Fotokatalytická aktivita ... 43
4.9.1 Kalibrační křivka ... 43
4.9.2 Měření fotokatalytické aktivity ... 44
5 Závěr ... 49
6 Seznam použité literatury ... 50
7 Seznam symbolů a zkratek ... 54

1 ÚVOD

Oxid titaničitý je jedním z nejznámějších a nejrozšířenějších oxidů titanu. Díky svým vlastnostem (např.: je chemicky i biologicky inertní, netoxický, levný atd.) je používán v různých průmyslových odvětví. Dnes je používán zejména ve fotovoltaice na výrobu solárních článků a jako fotokatalyzátor na fotokatalytickou degradaci organických látek. Díky tomu má stále větší uplatnění v oblasti životního prostředí, čištění vody a vzduchu. Fotokatalýza je založena na oxidační síle způsobené fotoindukovanými aktivními formami kyslíku generovanými na povrchu polovodičového katalyzátoru.

Hydrotermální syntéza je jednou z nejvíce používaných metod na syntézu velmi jemných krystalických prášků s kontrolovatelnou fyzikální a chemickou charakteristikou. Výhodou hydrotermálního zpracování je absence vysokých teplot. Hydrotermální syntéza probíhá při zvýšené teplotě a tlaku ve vodném prostředí v autoklávu.

TiO_2 může být deponovaný ve formě tenkých vrstev na různý substrát jako je sklo, keramika nebo kov. Způsobů imobilizace je hned několik od metody rotačního lití (spin-coating), vytahování z roztoku (dip-coating) po materiálový tisk. Jde o moderní způsob tvorby tenkých vrstev s co nejmenšími náklady a ztrátami. Použití této technologie je velmi rozsáhlé v různých vědních oborech, protože umožňuje tisk širokého spektra různých tekutin s definovanými vlastnostmi.

Použití například na výrobu organických solárních článků, tištění složitých 3D struktur v mikroměřítku, tisk displejů z tekutých krystalů a biologických látek (nukleové kyseliny, bílkoviny, atd.). V této souvislosti lze považovat tisk prekurzorů oxidu titaničitého za velmi perspektivní.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýzou se označuje proces chemického rozkladu látek na povrchu polovodičů za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření. Pomocí záření o určité energii, je aktivován katalyzátor. Katalyzátorem je látka, která se podílí na zvýšení rychlosti chemické přeměny výchozích látek. To znamená, že zvyšuje rychlost reakce snížením aktivační energie systému.

Obecně jde o heterogenní katalýzu na povrchu tuhého fotokatalyzátoru. Katalyzátor tvoří oddělenou fázi, která může urychlovat fotoreakci interakcí se substrátem, excitovaným stavem nebo s primárním fotoproduktem, aniž by byl katalyzátor v průběhu reakce spotřebován[1]. Jedná se o fotokatalytický rozklad organických sloučenin zprostředkovaný polovodičovými částicemi, které působí jako fotokatalyzátory. Nejčastěji je používán oxid titaničitý (TiO_2), kvůli své fotokatalytické aktivitě a vysoké stabilitě. Fotokatalýza na povrchu TiO_2 rozkládá organické molekuly na CO_2 a H_2O podle:[2,]

$$\text{organická molkula} + O_2 \xrightarrow{h\nu,\,TiO_2} \text{minerální kyselina} + CO_2 + H_2O \qquad (1)$$

V posledních letech přitahuje fotokatalýza velkou pozornost hlavně ve fotofoltaice a v oblasti životního prostředí, především na čištění vody a vzduchu. Speciální účinky fotokatalytické vrstvy TiO_2 také vykazují samočistící efekt, antibakteriální a antivirový účinek.

2.1.1 Heterogenní katalýza

Heterogenní katalýza zahrnuje celou řadu reakcí: částečnou nebo celkovou oxidaci, dehydrogenaci a přenos vodíku. Proto může být fotokatalýza použita na odstranění polutantů ze vzduchu a na čištění vody. Proces katalýzy může být uskutečněn v různých médiích: v plynné fázi a kapalné fázi, a to nevodných i vodných roztocích. Pokud jde o klasickou heterogenní katalýzu, lze celý proces rozdělit do pěti nezávislých elementárních kroků:

1) transfer reaktantů z tekuté fáze na plochu
2) adsorpce alespoň jednoho z reaktantů
3) reakce na adsorbované fázi
4) desorpce produktu
5) odstranění produktů z oblasti rozhraní

Jediným rozdílem s konvenční katalýzou je způsob aktivace katalyzátoru, ve kterém je tepelná aktivace nahrazena fototypickou aktivací. Způsob aktivace se nezabývá kroky 1, 2, 4 a 5, ačkoliv existuje fotoadsorpce a fotodesorpce některých výchozích látek (hlavně kyslíku). Krok 3 obsahuje všechna fotoelektronické zpracování a lze je rozložit takto:[3,4]

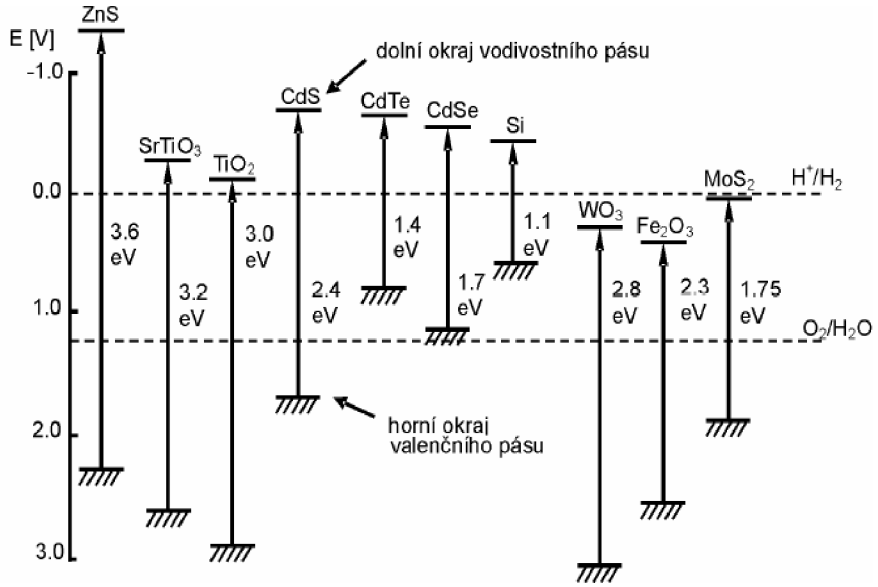
Krok 3 reakce na adsorbované fázi

a) absorpce fotonů substrátem,
b) tvorba páru elektron-díra, které disociují na fotoelektrony a pozitivní díry (elektronové vakance),
c) reakce přenosu elektronů jako je ionosorpce (v případě O_2, N_2, ...), tvorba radikálů, povrchové reakce,

2.2 Polovodiče

2.2.1 Pásová charakteristika polovodičů

V polovodičích jsou energetické hladiny elektronů charakterizovány energetickými pásy. Nejvyšší zaplněný pás se nazývá valenční (vb) a nejnižší neobsazený je vodivostní pás (cb). Energetický rozdíl mezi hranami těchto pásů udává šířku zakázaného pásu (E_g). Absorpce světla a emise fotonů v polovodičích závisí právě na E_g. Všeobecně se předpokládá, že polovodičem je látka, která má šířku zakázaného pásu menší než 3 eV a izolantem je látka, která má šířku zakázaného pásu větší než 3 eV.



Obr. 1 *Energetický diagram vybraných polovodičů*[5]

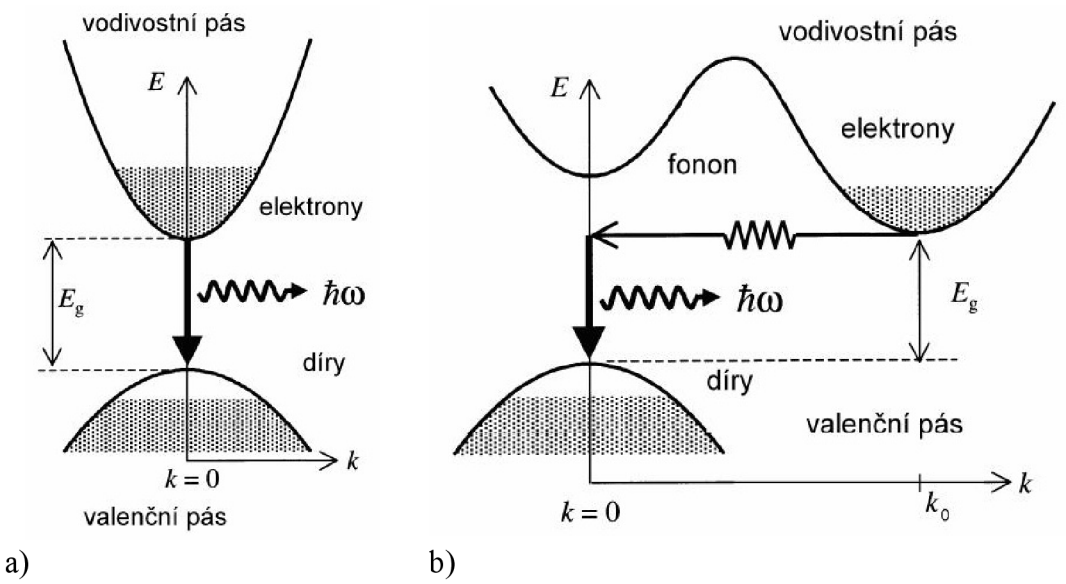
2.2.2 Polovodiče s přímým a nepřímým přechodem

Rozdíl mezi přímým a nepřímým přechodem spočívá vzájemné poloze minima energie vodivostního pásu a maximem energie valenčního pásu.

U přímého přechodu je minimum vodivostního pásu ve stejném vlnovém vektoru *k*, jako maximum valenčního pásu. Vyznačují se větší absorpcí světla s větším absorpčním koeficientem. To znamená, že energie fotonu je rovna šířce zakázaného pásu ($h\nu = E_g$), tato energie může excitovat elektrony z valenčního pásu do vodivostního pásu.

U nepřímého přechodu to není možné, protože minimum vodivostního pásu není ve stejném vlnovém vektoru jako maximum valenčního pásu. Naopak polovodiče s nepřímým přechodem vykazují menší absorpční koeficient.

Vzájemná poloha minima a maxima v polovodičích se zobrazuje v takzvaném *E-k* diagramu, který znázorňuje grafickou závislost energie fotonu na velikosti vlnového vektoru. Jak je vidět na obrázku (Obr. 2) pro přímý přechod leží minimum a maximum v hodnotě k = 0 (vodivostní pás může být nepatrně posunutý), proto se velikost vlnového vektoru elektronu při absorpci fotonů příliš nezmění.[6,7]



Obr. 2 *E-k diagram pro polovodič s a) přímým přechodem b) nepřímým přechodem*

2.2.3 Výpočet šířky zakázaného pásu

Zjištění šířky zakázaného pásu měřením difúzní reflektance polovodičových vrstev TiO_2 a výpočtem dle radiačního přenosového modelu (Kubelka-Munkova funkce), který zkoumá absorpční a rozptylové záření vrstev. Měření difúzní reflektance s UV-VIS spektroskopií je standardní metodou pro určování absorpčních vlastností materiálu. V případě vrstev TiO_2 se spektra difúzní odrazivosti rovnají energii šířky zakázaného pásu (E_g) a absorpčního koeficientu.

V praxi je Kubelka-Munkova funkce široce používána hlavně pro zjištění E_g práškových vzorků. Použití Kubelka-Munkova vztahu pro tenké vrstvy bere v úvahu rozhraní polovodič-vzduch (s–g) a polovodič-substrát (s–s), použitelný pro opticky hladké povrchy. Záleží na tloušťce, indexu lomu a drsnosti povrchu zkoumaných vrstev.

Kubelka-Munkův vztah vypočítává reflektanci z rozptýleného a absorbovaného záření. Vrstvy, které jsou syntetizovány oxidací kovů, sol-gel technikou a některými dalšími metodami, tvoří opticky drsné povrchy. U takových vrstev je možné na výpočet E_g použít Kubelka-Munkův vztah. Kubelka-Munkova funkce se používá k popisu optických vlastností vrstvy a je definovaná takto:

$$\frac{\alpha_{KM}}{S} = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d} \tag{2}$$

Kde R_d je difúzní reflektance, α_{KM} je ekvivalentní absorpční koeficient (cm^{-1}) a S je disperzní faktor, který je nezávislý na vlnové délce, pro částice větší než 5 μm. Absorpční koeficient α se vztahuje k náhodné energii fotonu pomocí následující rovnice:

$$\alpha = A(E - E_g)^{\gamma} \tag{3}$$

Konstanta A je závislá na vlastnostech materiálu, E je energie fotonu, E_g je energie šířky zakázaného pásu a γ je konstanta, která nabývá různých hodnot v závislosti na typu přechodu. Pro povolený přímý přechod je γ = ½, zakázaný přímý přechod γ = 3/2, povolený nepřímý přechod γ = 2 a zakázaný nepřímý přechod γ = 3.[8,9]

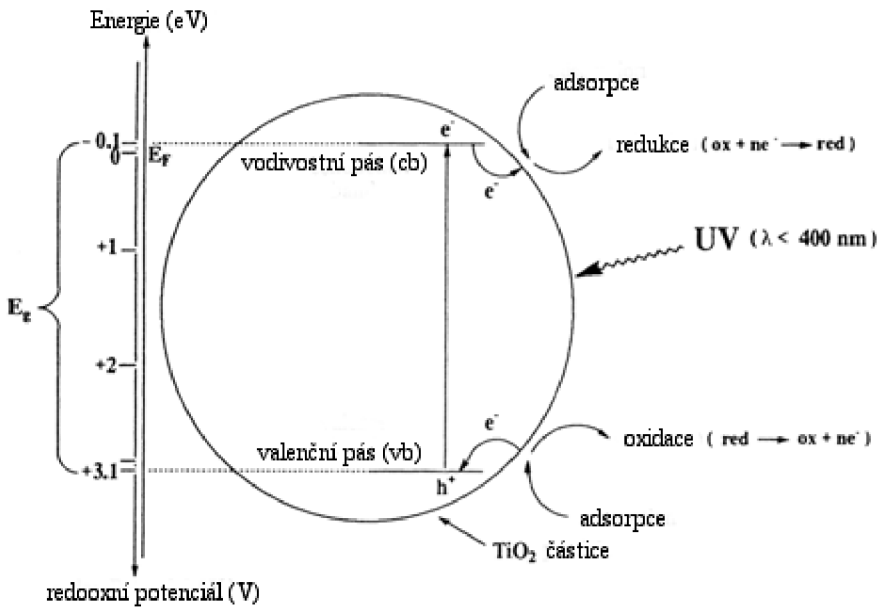
$$F(R_d) = \frac{\alpha}{S} = \frac{A(E - E_g)^{\gamma}}{S} \tag{4}$$

$$E(\mathrm{eV}) = \frac{hc}{\lambda(\mathrm{nm})} = \frac{1236}{\lambda(\mathrm{nm})} \tag{5}$$

2.2.4 Princip působení fotokatalyzátoru

Je-li polovodičovou částicí absorbováno záření (foton) o energii větší nebo rovné šířce zakázaného pásu fotokatalyzátoru, absorbované záření způsobí excitaci elektronu (e^-) do vodivostního pásu a ve valenčním pásu se vygeneruje díra (h^+) (Obr. 3). Není-li přítomen akceptor, je energie přeměněna rekombinací elektron-díra na energii ve formě tepla. Jestliže je přítomný vhodný akceptor (A) nebo donor (D), který by zabránil rekombinaci, může dojít k redoxní reakci.

Fotogenerovaná díra ve valenčním pásu oxiduje vodu nebo hydroxylový aniont OH^- na povrchu polovodiče za vzniku hydroxylového radikálu ($OH^{\bullet -}$). Díry i vzniklé hydroxylové radikály jsou velmi silná oxidační činidla, která mohou oxidovat většinu organických materiálů. Naopak elektrony mají vyšší redukční schopnost, a proto mohou redukovat molekulární kyslík (O_2) ve vodivostní vazbě na superoxidový radikál ($O_2^{\bullet -}$).[10]



Obr. 3 *Schéma znázorňující fotokatalytický proces na ozářeném polovodiči (TiO_2)*[3]

2.3 TiO_2 fotokatalyzátor

2.3.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý (TiO_2) je nejznámější, nejrozšířenější a nejstabilnější sloučenina titanu. V přírodě se vyskytuje ve třech modifikacích – anatas, rutil a brookit.

V praxi je často používána jako prášková rutilová forma tzv. titanová běloba. Jemný bílý prášek, který se používá zejména jako pigment. TiO_2 je levný, netoxický, chemicky i biologicky inertní a fotostabilní. Další důležitou vlastností tohoto pigmentu je jeho mimořádně vysoký index lomu. Rutilová fáze má index lomu 2,75 a anatasová fáze 2,55. Na rozdíl oje d jiných pigmentů vykazuje mimořádně vysokou hustotu a opacitu. Tyto vlastnosti umožňují široké použití v různém odvětví: výroba barev, nátěrové hmoty, papír, keramika, plasty, zubní pasty a krémy. V současné době je používán zejména jako polovodič ve fotovoltaice nebo jako fotokatalzátor.[5,11]

- Rutilová modifikace je stabilnější při vyšších teplotách. Krystalická struktura rutilu je tetragonální a šířka zakázaného pásu je 3,0 eV.
- Anatasová modifikace oxidu titaničitého má stejnou krystalickou strukturu jako rutil, je stabilní při nižších teplotách a při vyšších teplotách (~ 1100°C) přechází na rutil. Anatas má ze všech třech modifikací TiO_2 největší šířku zakázaného pásu o hodnotě 3,2 eV.
- Brookitová modifikace je přítomná pouze v minerálech, má ortoromborickou krystalickou strukturu.

Všechny tři modifikace jsou chemicky stejné. Liší se pouze uspořádáním atomů titanu a kyslíku v jejich krystalové struktuře. Rutilová a anatasová modifikace TiO_2 je z nich nejběžnější, protože ji lze snadno vyrobit.

Anatasová fáze je více fotoaktivní to může spočívat právě v rozdílné struktuře a vyšší hodnotě energie zakázaného pásu. Energie zakázaného pásu u polovodičů znamená minimální energii, kterou je třeba dodat, aby byl elektricky vodivým. Šířka zakázaného pásu anatasu je 3,2 eV, to odpovídá ultrafialovému světlu o vlnové délce 388 nm. Pro rutil je šířka zakázaného pásu 3,0 eV což odpovídá fialovému světlu o vlnové délce 413 nm.

Komerčně známý oxid titaničitý je vyroben Německou firmou Evonik Degussa GmbH po komerčním názvem Aeroxide® TiO_2 P25. Je to bílý prášek ve směsi 70 % anatas a 30 % rutil, který je tak jemný, že jej nelze použít jako pigment.[5,12]

2.3.2 Popis fotokatalytické reakce na povrchu TiO_2

V případě oxidu titaničitého lze procesy popsané v předchozí kapitole vyjádřit rovnicemi:

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow h^+_{vb} + e_{cb} \tag{6}$$

$$TiO_2\left(h^+_{vb}\right) + H_2O_{ads} \longrightarrow OH^\bullet_{ads} + H^+ + TiO_2 \tag{7}$$

$$TiO_2\left(h^+{}_{vb}\right) + OH^-_{ads} \longrightarrow OH^\bullet_{ads} + TiO_2 \tag{8}$$

$$TiO_2\left(h^+{}_{vb}\right) + D_{ads} \longrightarrow D^+_{ads} + TiO_2 \tag{9}$$

$$OH^\bullet + D_{ads} \longrightarrow D_{oxid} \tag{10}$$

$$TiO_2\left(e^-{}_{cb}\right) + A_{ads} \longrightarrow A^-_{ads} + TiO_2 \tag{11}$$

Oxidační dráha vede v mnoha případech k dokončení mineralizace organického materiálu na CO_2 a H_2O. Obecně platí, že adsorbent představuje rozpuštěný O_2, který je přeměněn na superoxidový radikálový aniont $\left(O_2^{\bullet -}\right)$ a vede k další tvorbě $OH^{\bullet}$ (cit.[13]):

$$TiO_2\left(e_{cb}^-\right) + O_2 + H^+ \longrightarrow TiO_2 + HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet -} + H^+ \quad (12)$$

$$OH^{\bullet} + TiO_2\left(e_{cb}^-\right) + H^+ \longrightarrow H_2O \quad (13)$$

$$2OH_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (14)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \longrightarrow HO^{\bullet} + O_2 + HO^- \quad (15)$$

$$H_2O_2 + hv \longrightarrow 2HO^{\bullet} \quad (16)$$

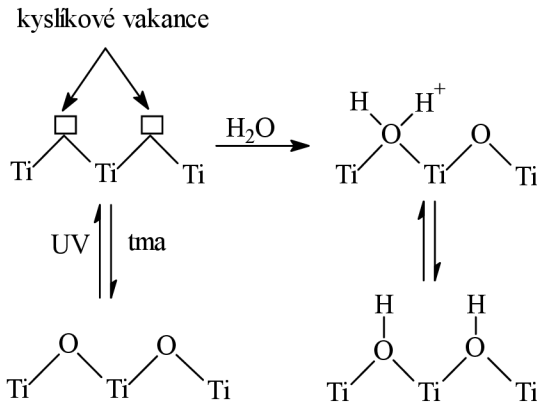
$$H_2O_2 + TiO_2\left(e_{cb}^-\right) \longrightarrow HO^{\bullet} + HO^- \quad (17)$$

2.3.3 Fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita

Superhydrofilita je v podstatě vysoká přilnavost, smáčivost materiálu. Kapka vody na skle, nebo jiném anorganickém materiálu, má úhel smáčení v rozmezí 50° až 70°. Nejsou známy žádné látky, které by měly nižší úhel než 10° s výjimkou látek absorbující vodu z povrchů, které byly aktivovány mýdlem nebo podobnými látky. Avšak tato vlastnost u těchto povrchů nevydrží dlouhodobě.

Tenký film, tvořený fotokatalyzátorem TiO_2 s vhodnými aditivy vykazuje úhel smáčení pro vodu několik desítek stupňů. Když je tento povrch vystaven UV záření, úhel smáčení pro vodu se zmenšuje. Takto ozářený povrch způsobí, že voda se rozprostře po celé ploše substrátu a úhel smáčení je poté téměř nulový. Pak je schopnost povrchu odpuzovat vodu nulová, jedná se o superhydrofilnost povrchu.

Povrch vydrží udržet tento stav jeden až dva dny, aniž by byl vystaven UV paprskům. Po této době se kontaktní uhel začne zvyšovat a povrch se stává hydrofobním. Superhydrofilnost může být znovu obnovena dalším vystavením tohoto povrchu na UV záření. Tento jev připisován tvorbě „kyslíkový defektů“ na povrchu TiO_2. Atomy kyslíku jsou vytěsněny a tyto fotoindukované kyslíkové vakance, tvoří vazbu s disociovanými molekuly vody na povrchu – hydrofilní povrch (Obr. 4).[5,14].



Obr. 4 *Mechanismus fotoindukované hydrofilnosti*

2.4 Příprava nanočástic TiO_2

V průmyslu jsou nanočástice TiO_2 připravovány hlavně sulfátovou nebo chloridovou metodou. V laboratoři se převážně se oxid titaničitý připravuje alkoxidovou metodou, kde se používá jako výchozí materiál alkoxid titaničitý.

2.4.1 Sulfátová metoda

Princip sulfátové metody přípravy TiO_2 je založen na reakci mezi titanovou rudou ilmenitem ($FeTiO_3$) a koncentrovanou kyselinou sírovou. Cílem je dostat veškerý oxid titaničitý do roztoku. Rozklad se provádí v rozkladném reaktoru za stálého míchání vzduchem.
Chemický rozklad ilmenitu lze popsat chemickou rovnicí:

$$FeTiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + FeSO_4 + 2\,H_2O\ (g) \tag{18}$$

Tato reakce je exotermická, v průběhu vzniká velké množství vody, které se uvolňuje ve formě vodní páry. Dále se převádí veškeré trojmocné železo na dvojmocné a zároveň se redukuje malá část čtyřmocného titanu na trojmocný. Přítomnost trojmocného titanu v roztoku dále brání zpětné oxidaci železnatých iontů na železité. Redukce se provádí přímo v rozkladném reaktoru za použití plíšků železa.

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \longrightarrow 3\,FeSO_4 \tag{19}$$

$$2\,TiOSO_4 + 2\,H_2SO_4 + Fe \longrightarrow Ti_2(SO_4) + FeSO_4 + 2\,H_2O \tag{20}$$

Ochlazením roztoku na 20 °C se vyloučí železo ve formě krystalků zelené skalice ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Krystalky se odfiltrují a filtrát se dále hydrolyzuje – varem dochází k vyloučení hydratovaného gelu TiO_2, který je dále hydrolyzován a kalcinován.

2.4.2 Chloridová metoda

Princip této metody je velmi jednoduchý. Chlorací titanového materiálu v redukčním prostředí a teplotě 800–1200 °C se připraví surový chlorid titaničitý:

$$2\,TiO_2 + 3\,C + 4\,Cl_2 \longrightarrow 2\,TiCl_4 + CO_2 + 2\,CO \tag{21}$$

Vzniklá plynná směs se ochladí (oddělí se chlor) a surový oxid titaničitý ($TiCl_4$) se dále čistí frakční destilací. Čistý chlorid titaničitý se spaluje kyslíkem za vysoké teploty (900–1400 °C)

$$TiCl_4 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2\,Cl_2 \tag{22}$$

Vzniklý TiO_2 se zbaví chloru a poté se kalcinuje v kalcinační peci, kde přechází na neutrální krystalický oxid titaničitý. Touto metodou se vyrábí i celosvětově používaný standard Degussa P25, který je směsí rutilu a anatasu.[15]

2.5 Hydrotermální syntéza

Oxid titaničitý je možné připravit různými chemickými metodami od sol-gel metody, hydrolýzou, přes srážení po hydrotermální syntézu. Hydrotermální syntéza je metoda používaná hlavně na přípravu velmi jemných prášků a částic tzv. ideálních prášků s kontrolovatelnou fyzikální a chemickou charakteristikou. Příprava nanočástic při hydrotermálních podmínkách ve vodném prostředí může být použita k transformaci amorfního TiO_2 na krystalický. Dosáhneme tím zvýšení krystalinity a tím i specifického povrchu částic TiO_2. Tento způsob syntézy oxidu titaničitého poskytuje variabilní modifikace (nanotyčinky, nanotrubičky, nanovlákna…) v závislosti na reakčních podmínkách. Mezi vlastnosti hydrotermální syntézy patří: snížení aglomerace mezi částicemi, úzká distribuce velikosti částic, homogenita a řízená morfologie částic. S tím souvisí uniformní složení, čistota produktů a monodisperzní částice. Obecně je hydrotermální syntéza nejlepší technikou na přípravu částic požadované velikosti a tvaru částic s homogenním složením a vysokým stupněm krystalinity.

Hydrotermální syntéza probíhá pomocí chemické reakce ve vodném roztoku při zvýšené teplotě a tlaku za krátký reakční čas v uzavřené ocelové nádobě, takzvaném autoklávu s teflonovou vložkou. Nastavením teploty nad bod varu vody se dosáhne vyššího tlaku nasycených par. Teplota a množství roztoku v autoklávu určují vnitřní tlak v autoklávu. Podmínkou pro syntézu TiO_2 částic je převážně nastavení teploty na méně než 200 °C s tlakem menším než 10 MPa. Příprava TiO_2 touto metodou má mnoho proměnných, ať už jsou to výchozí látky, teplota, čas nebo pH.[16]

Jako zdroje titanu na syntézu TiO_2 se používají amorfní titanové gely, alkoxidy, chloridy, sírany. Nejčastěji jsou v publikacích používané $TiOCl_2$, $TiCl_4$, $TiOSO_4$ a isopropoxid titaničitý, každopádně finálním produktem je oxid titaničitý.

Použití kyselin a zásad má velký vliv na tvorbu, strukturu a morfologii syntetizovaných krystalů TiO_2 při hydrotermální reakci. Nejčastěji se používají HCl, HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH respektive u těchto kyselin se sledoval vliv na strukturu TiO_2. V prostředí kyseliny chlorovodíkové převládá tvorba rutilové fáze, zatímco u kyseliny dusičné dochází k tvorbě anatasové a rutilové fáze.

Další proměnou je teplota hydrotermálního procesu a tím i tlak. Obecně se zvyšující se teplotou roste velikost krystalů. Při teplotě vyšší než 600 K přechází anatasová forma na rutilovou formu oxidu titaničitého.

Různé hodnoty pH také silně ovlivňují tvorbu TiO_2. Například při nízkých hodnotách pH (pH v rozmezí 1−2) převládá tvorba rutilové fáze. Naopak při postupném zvyšování pH se postupně snižuje tvorba rutilové fáze až na minimum a převládá anatasová forma TiO_2. Nian a Teng studovali vliv pH na strukturu syntetizovaných TiO_2 nanotrubek. Jako výchozí materiál použili Degussu P25, kterou smíchali s NaOH. Poté tuto suspenzi ošetřili při hydrotermálních podmínkách v autoklávu při 130 °C po dobu 20 hodin. Po této době k tomuto roztoku přidali různé množství 0,1 M HNO_3, tak aby výsledné roztoky měli hodnoty pH 2,2, 4, 5,6, 6,9 a 8,2. Následně byly vloženy do autoklávu a dále zpracovány při hydrotermálních podmínkách 175 °C po dobu 48 hodin. Ze spekter XRD zjistili, že vzorky s pH 7 obsahují pouze anatasovou fázi. A dále zjistili, že s klesajícím pH suspenze roste velikost krystalů. Při zvýšení pH na hodnotu 8,2 byl zastaven růst anatasových krystalů a začínala se objevovat brookitová fáze.[17,18]

2.6 Způsob imobilizace tenkých vrstev na substrát

Dnes se pro fotokatalytické účely používá oxid titaničitý buď práškový nebo imobilizovaný na různých nosičích. Fotokatalýza, jak už bylo řečeno, pracuje na povrchu polovodiče, proto povrch by měl být co největší. Čím větší je povrch, tím je větší fotokatalytická aktivita. Například použití prášku při čištění vody, není tak efektivní, protože prášek sedimentuje a musí být použity další separační procesy (filtrace, dekantace, odstředění). Což je velkou nevýhodou hlavně pro průmyslové použití.

Velký zájem v poslední době proto přitahují zmiňované imobilizované formy oxidu titaničitého. Aby fotokatalytická aktivita tenkých vrstev byla srovnatelná s TiO_2 prášky, je potřebné vyrobit tenké filmy s co největším povrchem. Metod pro nanesení suspenze na substrát za účelem vytvoření tenké vrstvy existuje celá řada. Mezi tyto výrobní procesy patří dip coating, spin coating, spray coating, vakuové napařování, sítotisk a v poslední době materiálový tisk.[10,14]

2.7 Materiálový tisk

Materiálový tisk vychází z inkoustového tisku. Inkoustový tisk je z hlediska vytvoření obrazu nejjednodušší digitální tisková technologie. Inkoust je vstřikován přímo na potiskovaný materiál (sklo, plast, kov). Tento princip je běžně používán v kancelářích i v domácnostech. Využíváme jej také na přípravu tenkých vrstev[19]. Kontrolována je velikost kapek, respektive stopa na potiskovém materiálu. To určuje rozlišovací schopnost. Existují dva principy inkoustového tisku − „drop-on-demand“ (DOD) a kontinuální tisk („Continual Stream“, CS).

Materiálový tisk se od inkoustového liší principiálně tím, že může být tištěna široká škála tekutin, které splňují požadavky dané výrobcem (viskozita, obsah pevných částic atd.). Název materiálová tiskárna získala díky variabilitě tisknutelných prekurzorů. Je zde možné vyhřívat trysky, což snižuje viskozitu polymerních kapalin. Možnost vyhřívání desky pod potiskovým materiálem zrychluje odpaření rozpouštědel. Libovolné nastavení rychlosti jednotlivých trysek (popř. vypnutí) – umožňuje změnu rozlišení tištěného vzoru. [20]

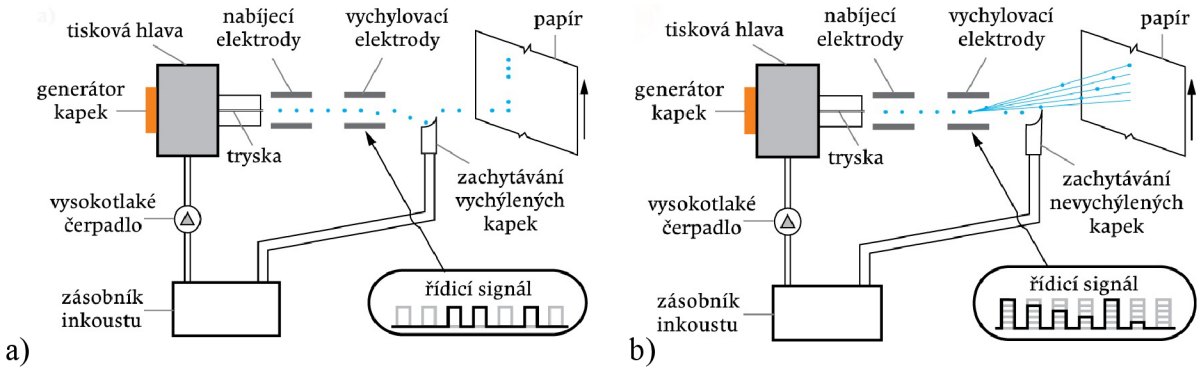
Takto mohou být tisknuty různé tenké vrstvy, vrstvením i složité 3D struktury. Například solární články, vodivé dráhy, elektronické součástky (rezistory, kondenzory, diody, transistory atd.), biomateriály (depozice proteinů, nukleových kyselin) a keramické vrstvy.[21]

2.7.1 Kontinuální tisk

Kontinuální tisková technika generuje svislý proud kapiček daného objemu. Ze zásobníku je inkoust přiváděn do generátoru kapek, ze kterého jsou účinkem periodického působení piezoelektrického krystalu vystřikovány kapky mezi dva páry elektrod. Jednotlivé kapky mohou být následně vychýleny z přímého směru. Existují dva způsoby vychýlení kapiček, binární a vícenásobné vychylování (Obr 5).

Binárně vychýlené kapky, které mají tvořit obraz, nejsou nabíjeny a dopadají směrem na potiskovaný materiál. Nabíjené kapky jsou vychýleny z přímého směru, zachyceny sběračem a vráceny zpět do zásobníku.

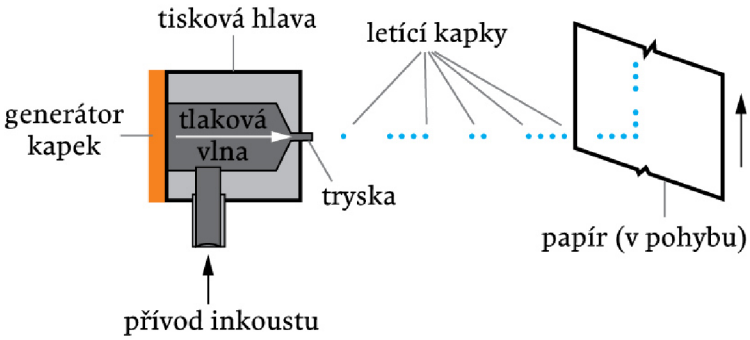
U vícenásobného vychýlení kapiček jsou více či méně nabité ty kapky, které tvoří obraz. Takto nabité kapky jsou vychýleny podle nabití.



Obr. 5 *Schéma binárního (a) a vícenásobného (b) kontinuálního tisku*[22]

2.7.2 Drop-on-demand (DOD)

U této technologie jsou na základě digitálních tiskových podkladů generovány elektrické impulsy způsobující vystřelení kapek. Od kontinuálního tisku se liší tím, že vystřelovány jsou pouze ty kapky, které tvoří obraz (Obr. 6). Podle způsobu generování kapek inkoustu rozlišujeme tisk termální, piezoelektrický a elektrostatický.

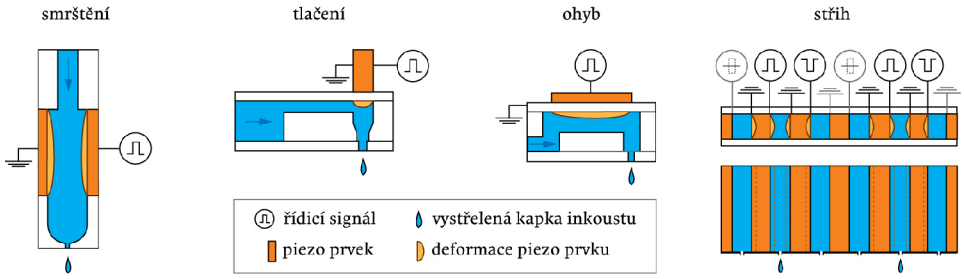


Obr. 6 *Schéma inkoustového tisku technologií DOD*

2.7.3 Piezotisková hlava

Tisková hlava je klíčovým prvkem v srdci inkoustové tiskárny. Piezotisková hlava je unikátní technologie patentovaná firmou Epson. Slovo piezo, je odvozeno z řeckého slova „piezein“, což znamená zmáčknout nebo stlačit.

Piezoelektrické systémy využívají k vystřikování kapek z tiskové hlavy tzv. obráceného piezoelektrického jevu. K piezoelektrickému jevu dochází u některých krystalických látek. Jeho podstatou je, že se krystal při stlačení elektricky nabije. Obrácený piezoelektrický jev spočívá ve změně rozměru či tvaru tiskové hlavy. Typy tiskových hlav je mnoho, liší se podle způsobu deformace piezo prvků (Obr. 7): smrštění, stlačení, ohyb a střih. Když je napětí převedeno na piezo materiál (např. keramika nebo křemen), způsobí změnu rozměru materiálu a tlakem vypudí kapičku inkoustu z trysky[22].



Obr. 7 *Typy deformace piezelektrického krystalu*[22]

2.7.4 Vlastnosti inkoustu

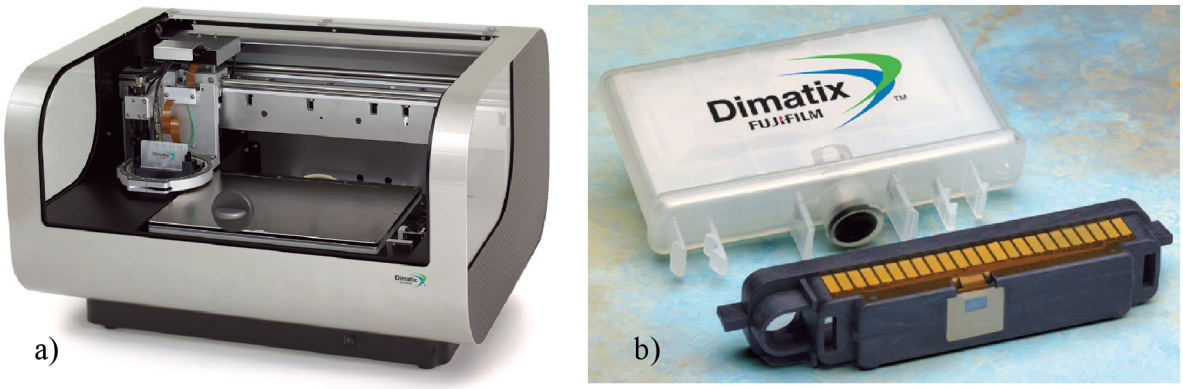
Vlastnosti inkoustu jsou jedením z nejdůležitějších parametrů pro inkoustový tisk. Záleží na obsahu pevných částic v kapalině, který by měly mít 1/100 velikosti vnitřního průměru trysky. Tyto informace udává výrobce. Částice by se neměly rychle usazovat nebo aglomerovat (shlukovat se). Proto kapalina prochází přes filtr zásobníku a větší částice jsou na něm zachycovány. Kapalina nesmí být těkavá, kyselá nebo zásaditá.

2.7.5 Materiálové tiskárny

Mezi firmy vyrábějící materiálové tiskárny patří firma Dimatix, která je dceřinou společností firmy FujiFilm. Zabývá se výrobou, výzkumem, vývojem a prodejem piezoelektrických hlav do průmyslových inkoustových tiskáren.

Tyto tiskárny umožňují plošný tisk na substrát v souřadnicích *x*, *y*, *z*. S možností vyhřívané vakuové desky pod potiskovým materiálem a vyhřívání trysek, díky tomu můžeme tisknout širokou škálu tekutin s viskozitou menší než 20 mPa·s.

Navíc mohou být vybaveny kamerami pro kontrolu průchodu a funkčnosti trysek. Horizontální stroboskopická kamera poskytuje detailní a zpomalený pohled na tiskovou hlavu. Kontrolována je zejména funkčnost trysek, tvorba kapek, jejich tvar (nastavením napětí na piezokrystal) a rychlost. Vertikální kamera snímá substrát, slouží k zaměření a nastavení soutisku již vytištěných vrstev. Objem tištěných kapiček je cca 10 pl s tiskovým rozlišením 100–5 080 dpi a opakovatelností 20 µm. Maximální tloušťka tištěné vrstvy je 25 mm a maximální velikost tištěného obrazce je 20×30 mm. Počítačově kontrolované je variabilní rozlišení tryskání a způsob tvorby kapek pomocí integrovaného grafického rozhraní („Graphical User Interface“, GUI). Velikost tiskového bodu je v rozmezí 5–246 µm (100−5080 dpi). Tekutiny jsou tištěny přes 16 trysek s rozestupem 246 µm[23,20].



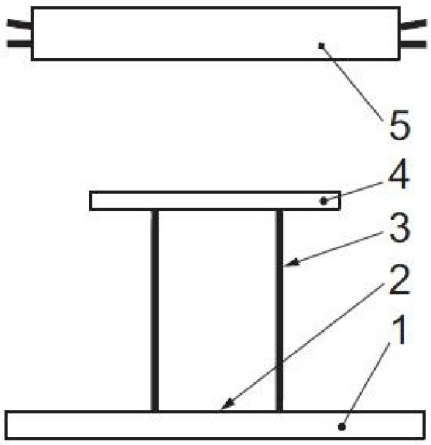
Obr. 8 *Tiskárna Dimatix DPM-2831 (a), kartuš (b)*

2.8 Způsoby měření fotokatalytické aktivity vrstev TiO_2

2.8.1 Standardní metoda s methylenovou modrou

Jediná se o standardní metodu (ISO 10678, 2010), založenou na stanovení fotokatalytické aktivity degradací vodného organického barviva v přímém kontaktu s vrstvou fotokatalyzátoru.

Principem je fotokatalytická degradace vodného roztoku methylenové modré (MB), která je kontaktu s fotoaktivní vrstvou, ultrafialovým zářením přes vrstvu roztoku. Výsledkem je vyblednutí barviva. Množství barviva v roztoku se stanovuje při různých intervalech ozáření UV-VIS spektroskopií. Referenční měření je se provádí buď se stejným vzorkem bez UV záření a/nebo se stejný vzorek vloží do jiné nádoby a fotoaktivní vrstva je zakryta, aby na ni nedopadalo žádné záření.



Obr. 9 *Schéma měřícího zařízení (1 – vzorek, 2 – měřená oblast, 3 – testovací válec, 4 – sklo, 5 – zdroj záření)*

Na vzorek je se upevní silikonem nebo lepidlem skleněný válec (Obr. 9), do kterého je nalit vodný roztok MB o určité koncentraci. Aby nedocházelo k odpařování roztoku, je válec překryt sklem s minimální absorbancí. Zdroj záření, které emituje v oblasti vlnových délek mezi 320–400 nm s intenzitou záření 10 W/m^2.

Touto metodou získáme procentuální závislost degradace barviva na čase. Měření není náročné na vybavení a je velmi jednoduché. Nevýhodou je nízká rychlost reakce a měření UV-VIS *ex-situ*, kdy se do vzorku vnáší několik chyb (ztráta vzorku, znečištění, atd.)[24]

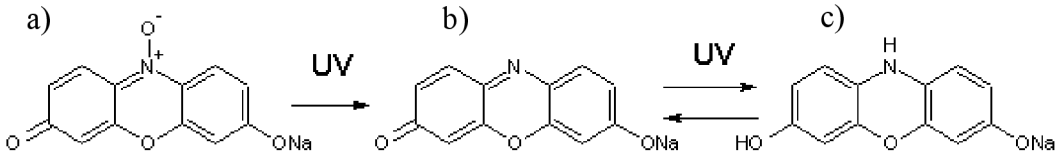
2.8.2 Mineralizace masných kyselin

Metoda je založena na pomalém oxidačním (degradačním) procesu masné kyseliny, která je měřena přímo pomocí FT-IR analýzy nebo nepřímo měřením kontaktního úhlu vody na testovaném povrchu.[25,26]

Jako znečišťující masná vrstva je například použit methyl stearát, který je nanesen na vrstvu fotokatalyzátoru (dip-coating, spin-coating). Připravený vzorek s vrstvou methyl stearátu je ozařován zářením o určité intenzitě. Po ozáření je měřen kontaktní úhel vody na vzorku, pro zjištění fotokatalytické aktivity. Výstupem je závislost kontaktního úhlu na čase.

2.8.3 Fotoredukce organického barviva v pevné polymerní matrici

Principem metody je sledování rychlosti redukce organického barviva v polymerní matrici nanesené na povrch vrstvy oxidutitaničitého. Po ozáření je barvivo redukováno fotogenerovanými elektrony na jinou barevnou formu (např. redukce resazurinu) nebo na vybledlou formu (např. redukce 2,6-dichlorindofenol). Tato metoda umožňuje rychlou analýzu redukčních produktů kvalitativně (vizuálně) nebo UV/VIS spektroskopií. To se nepřímo podobá fotokatalytickému oxidačnímu procesu, který se odehrává v destrukci organických znečišťujících látek za aerobních podmínek. Přítomnost kyslíku může způsobit nestabilitu redukci produktů a jeho reoxidaci do původní formy barviva.



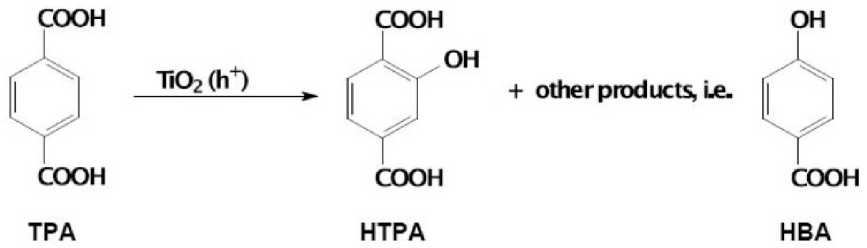
Obr. 10 *Modré organické barvivo resazurin (a) je fotokatalyticky redukován na růžový resofurin (b) a další redukcí přechází na bezbarvou formu dihydroresorufinu (c)*[25,26]

Z kvalitativního hlediska je tato metoda výhodná. Můžeme jednoduše vizuálně sledovat barevnou změnu rychlé redukce, ale na druhou stranu může vrstva barviva na vrstvě fotokatalyzátoru představovat filtr pro UV záření.

2.8.4 Fotooxidace sodné sodné soli kyseliny tereftalové

Vytvoří se tenká transparentní vrstva kyseliny tereftalové (TPA) v polymerní matrici na zkoušeném povrchu oxidu titaničitého. Fotodegradací TPA vzniká hydroxytereftalová kyselina (HTPA), vykazující fluorescenci. HTPA je měřena přímo na spektrofluorimetru nebo chromatograficky s fluorescenčním detektorem (HPLC-FLD).

Tato metoda má řadu výhod. Například lze pomalý oxidační proces sledovat za velmi krátký čas v porovnání s měřením kontaktního úhlu a to díky vysoce citlivé fluorescenční detekci. Samotná vrstva TPA je fotostabilní a vysoce transparentní pro viditelné a ultrafialové záření. Je to přímá metoda na zjištění fotokatalytického oxidačního procesu. [25,26]



Obr. 11 *Fotodegradace kyseliny tereftalové*[25,26]

2.9 Mikroskopické hodnocení tenkých vrstev

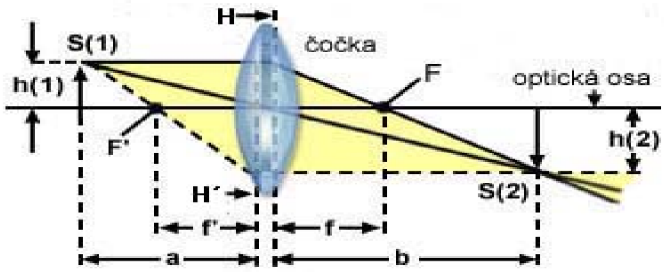
2.9.1 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie je vhodná metoda pro pozorování mikrostruktury tenkých vrstev. Mikroskopy jsou nástroje navržené pro vytvoření vizuálního nebo fotografického obrazu předmětů, které jsou příliš malé, aby je bylo možno pozorovat pouhým okem. Mikroskop musí splňovat tyto tři úkoly:

1) vytvořit zvětšený obraz vzorku
2) oddělit detaily v obrazu
3) poskytnout detaily viditelné pro lidské oko nebo fotoaparát

Tyto nástroje nezahrnují pouze provedení soustavy čoček (složený mikroskop) s objektivy a kondenzory, ale také velmi jednoduše navrženou čočku, která je často používaná jako lupa nebo zvětšovací sklo. Středem čočky kolmo na její optickou osu probíhá hlavní rovina čočky, která odděluje předmětový a obrazový prostor.

Souměrná a tenká spojná čočka má jednu hlavní rovinu. Silná čočka nebo soustava čoček (objektiv) mají dvě hlavní roviny: jednu pro předmětový a druhou pro obrazový prostor H´, H. Podle dohody se veličiny v předmětové rovině označují s apostrofem, kladný směr paprsků je z předmětové (a) do obrazové vzdálenosti (b). Paprsky, které dopadají (z nekonečna) rovnoběžně na plochu čočky a v hlavní rovině se lámou tak, že dopadají do jednoho bodu na optické ose v obrazovém prostoru. Tomuto bodu říkáme ohnisko *F* vzdálené od hlavní roviny f.



Obr. 12 *Zobrazení spojnou čočkou*[27]

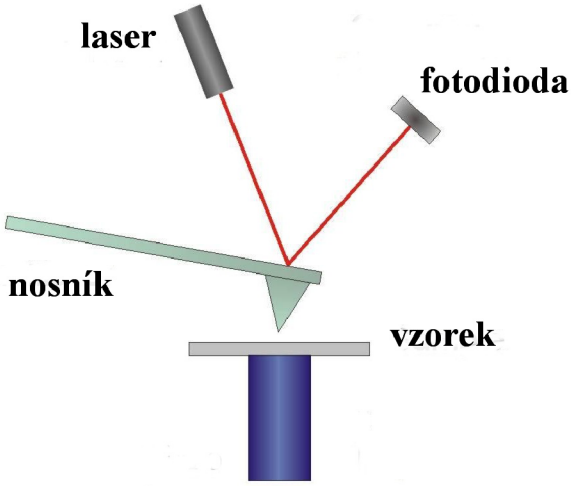
Lom paprsků je závislý na vlastnostech prostředí, kterým prochází, respektive na indexu lomu (*n*). Index lomu je bezrozměrná veličina daná poměrem rychlostí světla (určité vlnové délky) ve vakuu (kde je rychlost světla maximální, $c_{vakuum} = 2{,}998 \cdot 10^8\ m \cdot s^{-1}$) a jeho rychlosti v daném prostředí.

2.9.2 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je založena na měření sil mezi hrotem a povrchem. Převážně jsou to Van der Waalsovy síly nebo elektrostatické síly. Tyto síly způsobují přitahování nebo odpuzování hrotu od povrchu, detekují se pohyby hrotu při průchodu nad vzorkem. Můžeme měřit povrch, tloušťku a drsnost u vodivých i nevodivých tenkých vrstev.

Základem AFM je ostrý hrot až na atomární úrovni, který je upevněn na ohebném nosníku (raménku). Závisí na vzdálenosti hrotu od povrchu tenké vrstvy. Mikroskop je sestrojen tak, že laserový paprsek dopadá na nosník, kde se odráží pomocí zrcadel do detektoru (fotodioda).

Pracujeme v různých režimech měření (kontaktní, bezkontaktní). V kontaktním režimu je hrot smýkán po povrchu a síla (přitažlivá nebo odpudivá) vznikající mezi špičkou hrotu a povrchem vzorku způsobuje ohnutí nosníku. Vychýlení je zaznamenáno detektorem pomocí laserového paprsku. V tomto režimu již malá síla může způsobit poškození vzorku nebo hrotu. V bezkontaktním módu se hrot kmitá nad povrchem vzorku a jako detekce slouží změna rezonanční frekvence nebo amplituda nosníku v závislosti na vzdálenosti hrotu a vzorku.[28]



Obr. 13 *Schéma AFM*[29]

2.9.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Elektronové mikroskopy se liší od optických mikroskopů použitím urychlených elektronů elektrickým polem místo světelného svazku. Principem skenovací elektronové mikroskopie (SEM) je tvorba různých signálů. Různé signály jsou generovány v důsledku dopadu dopadajících elektronů, které jsou shromažďovány, k tvorbě obrazu nebo k analýze povrchu vzorku. Jedná se hlavně o sekundární elektrony s energií 50 eV, vysoce energetické zpětně odražené a charakteristické X-Ray záření.

SEM se skládá z elektronového děla, kondenzoru, vychylovací cívky, objektivu, detektoru a monitoru. Nejčastěji se jako zdroj elektronů se používá wolframové vlákno. Proud elektronů je fokusován přes kondenzor a magnetické cívky na vzorek, to vše probíhá ve vakuu. Elektrony, především sekundární a zpětně odražené elektrony, jsou emitovány ze vzorku. Sekundární elektrony (SE) jsou nejběžnější pro analýzu povrchové morfologie. SE jsou produkovány interakcí elektronového paprsku se slabě vázanými elektrony ve vodivostním pásu vzorku.

SEM slouží ke stanovení topografie a zjištění elementární informace vzorku při vysokém rozlišení z 10× až 10 000× a velkou hloubkou ostrosti. Pomocí SEM se hodnotí morfologie povrchu (drsnost, zrnitost) a krystalická struktura. [30,31]

2.9.4 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) funguje na stejném principu světelné mikroskopie. Liší se pouze tím, že v TEM jsou zdrojem záření elektrony. Výhodou paprsku elektronů je, že má mnohem menší vlnovou délku, což umožňuje získat obraz až s 1000×

větším zvětšením než u optické mikroskopie. To znamená, že můžeme pozorovat objekty až na úrovni desítek nanometrů (1–100 nm).

Základní konstrukce TEM je velmi podobná SEM. Zahrnuje elektronové dělo, které je zdrojem elektronů, a elektromagnetické čočky, vše je ve vakuu. Produkovaný proud elektronů je urychlován vysokým napětím až 100 keV a fokusován elektromagnetickými čočkami na velmi tenký vzorek (< 200 nm). Dále prochází paprsek skrz vzorek, kde se část elektronů odráží a část interaguje. Interakcí vzniká pružný, nepružný rozptyl nebo difrakce.

TEM, díky svému vysokému rozlišení, je využívána hlavně na studium morfologie vzorků až na molekulové úrovni, dále ke zjištění struktury, tvaru a velikosti[32,33]

2.10 Charakterizace

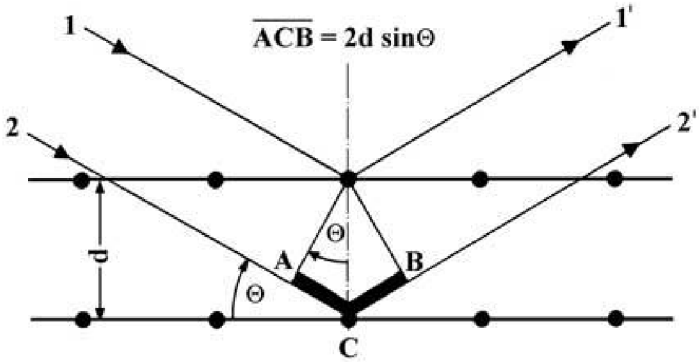
2.10.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je základní metodou k určování struktury pevných látek, každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat. Používá se v celé řadě analytických metod, například pro fázovou analýzu, strukturní analýzu, studium tenkých vrstev a k charakterizaci neznámých látek. Principem metody je interakce rentgenového (RTG) záření s elektrony atomů spočívající v průžném (bezfotonovém) rozptylu. Rentgenové záření se chápe jako elektromagnetické záření s vlnovými délkami kratšími než ultrafialové záření. Rentgenový paprsek je soustředěn a urychlován vysokým napětím na vzorek. Jakmile elektrony dopadnou na vzorek, zpomalí se a vyzáří spojité rentgenové spektrum. Toto spektrum je následně detekováno.

Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomu a dokonalosti jejich uspořádání v 3D prostoru. Studium tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. Difrakce vzniká po splnění Braggova vztahu, který předpokládá interferenci dvou paprsků:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \tag{23}$$

Kde d je mezirovinné vzdálenosti difrakčních rovin, θ je úhel dopadu a odrazu RTG paprsku na difrakčních rovinách, λ je vlnová délka monochromatického RTG svazku a n je řád reflexe. Z toho vyplývá, že rozdíl paprsků musí být celočíselným násobkem vlnové délky. Klíčovým prvkem je úhel mezi dopadajícím a odraženým paprskem.[34,35]



Obr. 14 *Odvození Braggovy podmínky*[36]

2.10.2 UV-VIS spektroskopie

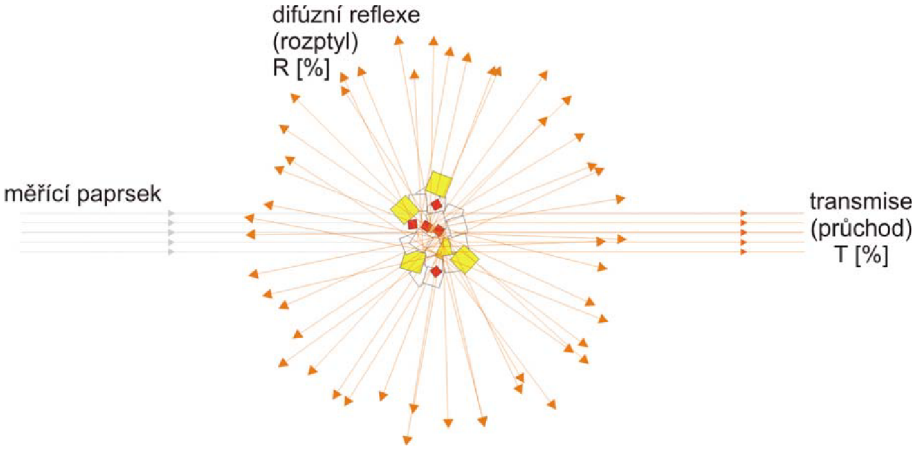
Ultrafialová a viditelná spektroskopie je analytická metoda, kterou řadíme mezi elektromagnetické spektrální metody. UV-VIS spektroskopií můžeme měřit absorbanci, transmitaci i reflektanci. Hlavní podstatou je absorpce elektromagnetického záření molekulami vzorku v intervalu 200–800 nm (UV-VIS oblast). Absorpcí fotonů se excitují valenční elektrony, které jsou součástí molekulových orbitalů, ze základního stavu (stav s nejnižší energií) do energeticky vyššího stavu.

Patří mezi nejstarší fyzikálně-chemické metody. Díky této metodě můžeme identifikovat neznámé látky v kombinaci s jinými spektroskopickými metodami a také zjistit koncentraci u známých látek. Výhodou UV-VIS je možnost měřit všechna skupenství – plynné, kapalné (vodné i nevodné) a pevné (transparentní látky – krystalky, měření difúzně-reflexních spekter).

Princip této metody je založen na průchodu zářivého toku I_0 určité vlnové délky skrz kyvetu se vzorkem (kapalina, roztok), ten záření částečně odrazí, absorbuje a rozptýlí. Průchodem záření přes absorpční médium dochází k snižování intenzity záření a to se řídí pomocí Lambert-Beerova zákona:

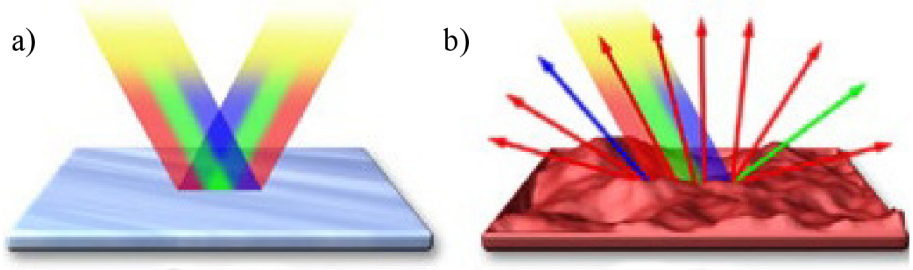
$$\log \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon c_a l} \tag{24}$$

Pro měření spektrálních vlastností pevných látek je problémem, že se pevný vzorek skládá z krystalků o určité velikosti. Záření dopadající na práškový vzorek, je kompletně rozptýleno a je nezbytné použít difúzní reflektanci (DR) místo transmisní spektroskopie. Absorpční a rozptylové koeficienty jsou ovlivněny velikostí, tvarem částic a jejich uspořádání ve vzorku.



Obr. 15 *Rozptyl a transmise na pevných částicích*[37]

Množství odraženého světla od objektu je velmi závislé na struktuře povrchu. Je-li nerovnost povrchu menší než vlnová délka dopadajícího záření (jako v případě zrcadla), je prakticky všechno dopadající záření stejnoměrně odraženo (Obr. 16). Obvykle jsou povrchy složitější, vykazují difúzní odraz, kdy dopadající záření se odráží ve všech směrech. Odraz světla je možné rozdělit na spekulární (zrcadlový) a difúzní. Zrcadlový odraz je definován jako odraz světla od hladkého povrchu pod určitým úhlem (úhel dopadu). Difúzní odraz odráží světlo do všech směrů.[38]



Obr. 16 *Odraz světla a) spekulární (zrcadlový) b) difúzní odraz*[39]

Difúzně odražené záření soustředěno, detekováno detektorem a převedeno na spektrum, které se podobá absorpčnímu spektru v transmisní spektrometrii.

2.10.3 Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla (DLS), někdy uváděný také jako fotonová korelační spektroskopie (PCS) a nebo kvazielastický rozptyl světla (QELS). Je to nedestruktivní metoda nejčastěji využívána na zjištění velikosti a distribuci částic, velikost emulzí a molekul rozptýlených nebo rozpuštěných v kapalině (např. proteiny, nanočástice, koloidní disperze, emulze, mikroemulze…).

Principem této metody je měření intenzity světla, které je rozptýleno částicemi za určitý čas. Záření prochází skrz vzorek a jen část dopadajícího záření se rozptyluje. Částice v suspenzi difundují Braunovým pohybem, které je způsobeno bombardováním molekulami rozpouštědla. Rozptýlené světlo na difundujících částicích způsobí interferenci (pozitivní nebo negativní), které způsobují změnu intenzity rozptýleného světla. Intenzita rozptýleného světla je závislá na velikosti částic. Čím jsou částice menší, tím rychleji se pohybují. Rychlost Braunova pohybu charakterizuje difúzní koeficient D. Difúzní koeficient můžeme vypočítat dle Eistein-Stokesova vztahu, kde $d(H)$ je hydrodynamický poloměr, k_B Boltzmanova konstanta, T teplota a η viskozita.[40]

$$d(H) = \frac{k_B \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot D} \tag{25}$$

2.10.4 Mechanická pevnost tenkých vrstev

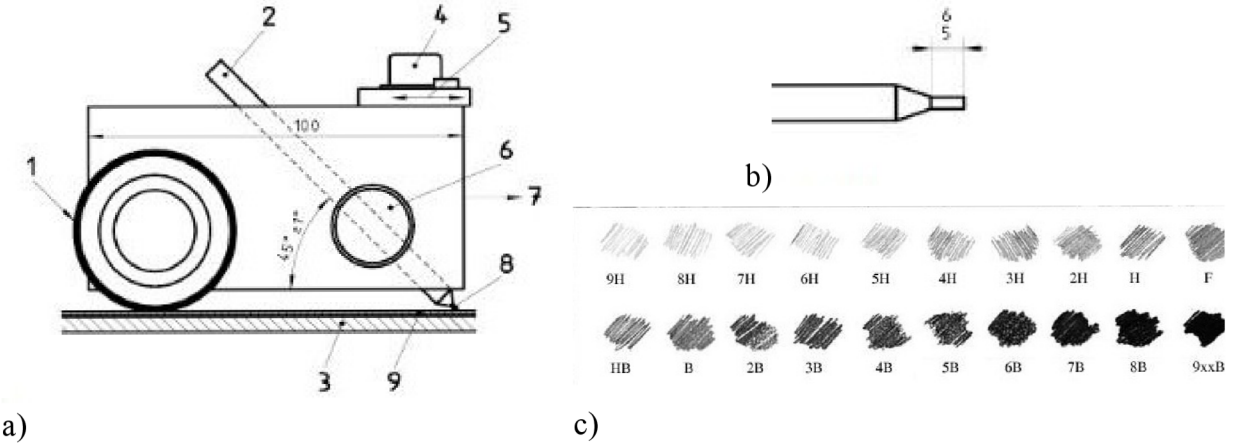
Tvrdost vrstev pomocí tužkové metody, neboli „Pencil Hardness Test“ (ISO 15184: 1998), se provádí pomocí vrypu tuhy definované tvrdosti do tenké vrstvy. Dnes mají tužky okolo 17 stupňů tvrdosti, které se označují číslem a písmeny (rozmezí tvrdé 9H a měkké 9B). Můžeme tak jednoduše porovnat tvrdost vzorků s definovanou tvrdostí tužek.

Je to velmi rychlá, levná, ale destruktivní metoda na zjištění tvrdosti vrstvy nebo nátěrů. Tužka je pevně uchycena nad povrchem vzorku pod úhlem 45° a tažena po vzorku s určitou rychlostí. Test se může provést pomocí mechanického zařízení.

Mechanické zařízení je opatřeno kovovým blokem s dvěmi koly na každé straně. Ve středu kovového bloku je válcový otvor nakloněný pod úhlem (45 ± 1)°. Přístroj musí být navržen tak, aby v horizontální poloze bylo zatížení na hrotu tužky (750 ± 10) g na povrch vzorku.

Tuha je ořezána speciálním ořezávátkem a zabroušena jemným brusným papírem do úhlu 90° (dle Obr. 17).

Hrot se postaví na kraj vzorku a rychlostí 0,5 mm/s až 1 mm/s se posouvá směrem od provozovatele, nejméně 7 mm. Tvrdost vrstvy určuje ta tuha, která nepoškrábe povrch.[41]



Obr. 17 *Princip tužkového testu a) mechanické zařízení, b) ořezaná tužka, c) celá škála tvrdosti tuh a jejich značení*

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie, přístroje a software

3.1.1 Chemikálie

- oxochlorid titaničitý, Sigma Aldrich
- hydroxid draselný, Sigma Aldrich
- kyselina chlorovodíková, Merci, s. r. o.
- 2,6-dichlorindofenol, Sigma Aldrich
- kyselina sírová p.a., Penta Chrudim
- Abeson INA, Enaspol a.s.

3.1.2 Použité přístroje

- elektromagnetické míchadlo, Merci s. r. o.
- čerpadlo PCD 81, Merci s. r. o.
- reaktor s rotačním držákem skla
- vláknový spektrofotometr Red Tide USB650, Ocean Optics
- tiskárna Dimatix DPM-2831
- vařič
- analytické váhy
- pec ELSKO
- solární lampa Phillips HPA_400
- radiometer X 97 with Radiometric Detector Head, Gigahertz-Optic
- ultrasonik (ultrazvuk)
- UV-VIS spektrofotometr Spektronik Hélios α
- optický mikroskop Nicon Eclipse E200
- Nikon D200
- laboratorní sklo
- DLS, Zetasizer Nano ZS, Malvern
- TEM, JOEL JEM 2010
- SEM, MIRA II LMU
- AFM, Veeco Di CP-II
- XRD, Empyreum, PANanalytical

3.1.3 Použitý software

- Microsoft Excel
- Microsoft Word
- Spectra Suite, Ocean Optics
- Origin
- Photoshop Lightroom 2.6
- Zetasizer Software
- Camera Control Pro 2

3.2 Příprava vzorků

Sol byl připraven v Lyonu[42] podle postupu: do 200 cm^3 5 M hydroxidu draselného bylo přikapáváno 50 cm^3 oxochloridu titaničitého za stálého míchání do dosažení kompletní konverze (rovnice 26). Směs byla čištěna deionizovanou vodou do vymizení chloridových iontů při laboratorní teplotě.

$$TiOCl_2 + KOH \longrightarrow TiO_2 + KCl + H_2O \qquad (26)$$

Sol byl odstředěn a vzniklá sraženina byla rozpuštěna v 400 cm^3 deionizované vodě. Následně do 50 cm^3 tohoto solu byla přikapávána koncentrovaná kyselina chlorovodíková (0,9 cm^3) do pH 1. Výsledný sol byl vložen do speciální nádoby (autokláv) s teflonovou vložkou. Hydrotermální zpracování solu bylo při dvou různých teplotách a třech časech. Po vytištění tohoto solu byla vrstva sušena při 100 °C po dobu 60 min a kalcinována při 450 °C 1 hodinu s rychlostí ohřevu 3 $°C \cdot min^{-1}$. Jako standard byl použitý TiO_2 Degussa P25. Příprava suspenze P25 rozpuštěním ve vodě tak, aby výsledná koncentrace byla 5%.

Tabulka 1 *Přehled vzorků a hydrotermálních podmínek*

Vzorky	Teplota zpracování	Čas
MCN_13		48 hodin
MCN_23	160 °C	24 hodin
MCN_33		6 hodin
MCN_15		48 hodin
MCN_25	110 °C	24 hodin
MCN_35		6 hodin

3.3 Tištění vrstev

3.3.1 Úprava substrátu

Jako substrát byla použita sodnovápenatá skla o rozměrech 50×50 mm a 26×76 mm. Sklíčka byla vyvařena v 50% kyselině sírové při 130–150 °C po dobu 2 hodin. Aby nedocházelo k snižování fotokatalytické aktivity migrací sodných iontů do vrstvy TiO_2. Po vyvaření byla omyta v deionizované vodě a sušena v sušárně při 70 °C.

3.3.2 Optimalizace složení a tisk solu

Nejprve jsme zjišťovali nastavení tisku, aby výsledné vrstvy byly co nejvíce homogenní bez tzv. řádkování. Na nevyvařená skla 26×76 mm se tiskly 4 čtverečky (1–4 vrstvy) 10×10 mm, vzdálenost kapek 20 nebo 40 μm a nastavení různé teploty na desce pod substrátem (30°, 40°, 50° nebo 60 °C). Při nízké teplotě desky se nestačí tištěný sol dostatečně rychle odpařovat, kapky se spojují v jednu velikou, která je následně unášena tiskovou hlavou. Optimální teplota vyhřívané desky je 50 °C nebo 60 °C. Pro tisk byly vybrány tyto podmínky: vzdálenost kapek 20 μm, tomu odpovídá vytočení tiskové hlavy na 4,5 ° a vyhřívání desky na 60 °C.

Na tiskovou směs bylo použito 1 cm^3 solu, 1 cm^3 koncentrované kyseliny chlorovodíkové, 1 cm^3 deionizované vody na úpravu viskozity solu (~ 11 mPa·s) a 1 cm^3 Abesonu (sodium dodecylsulfát), aby nedocházelo k aglomeraci částic a následnému ucpání trysek. Kartuš byla naplněna injekční stříkačkou, na který byl upevněn 0,45 µm filtr. Teplota kartuše byla nastavena na 30 °C, teplota desky 60 °C, čistící cyklus po 25 řádcích a počet vrstev 1–3 vrstvy. Před tiskem byla vždy provedena zkouška trysek a zkontrolována jejich funkčnost.

Vzdálenost kapek byla nastavena na 20 µm s vytočením tiskové hlavy o 4,5°. Tímto nastavením bylo na podložní sklo 50×50 mm tištěn obrazec 40×40 mm (16 cm^2). Na jednu vrstvu dopadlo 4 002 kapek (2 001×2 001) s tm že předpokládáme velikost kapky 10 pl.

Gravimetricky bylo zjištěno množství vytištěného TiO_2. Vrstvy byly zváženy po tisku i po kalcinaci. Odečtením jsme získali množství TiO_2 na ploše 16 cm^2 (40×40 mm).

Byly tištěny jedna až tři vrstvy, vždy se tiskla paralelně dvě sklíčka od každého vzorku na porovnání. Stejným způsobem se připravila tisková směs standardu. Na přípravu standardu bylo použito 1 cm^3 roztoku Degussa P25 (5%), 1 cm^3 koncentrované HCl, 1 cm^3 deionizované vody a 1 cm^3 Abesonu.

3.4 Mikroskopické hodnocení

3.4.1 Optická mikroskopie

Mikrofotografie povrchu vytištěných vrstev oxidu titaničitého byly získány na optickém mikroskopu Nikon Eclipse E200. Fotoaparátem (Nikon D200) byly snímány při různém zvětšení (4×, 10× a 20×) v režimu odraženého světla. Pro přesné určení rozměrů struktur na fotografii bylo také fotografované kalibrační sklo.

Obr. 18 *Mikroskop Nikon Eclipse E200 (vlevo) a fotoaparát NIKON D200 (vpravo)*[43]

Nikon D200 je jednooká zrcadlovka s fotocitlivým snímačem CCD s celkovým počtem fotocitlivých prvků 10,2 Mpx (rozlišení snímače). Umožňuje živý náhled je přes 2,5″ LCD display umístěný na otočném kloubu.

Kromě *jpeg* dat umožňuje ukládání obrazových dat do *raw* (nejedná se o zkratku, ale přímo anglický název *raw* – nezpracovaný, surový). Obsahuje původní, nekorigovaná data o jednotlivých pixelech sejmutého obrazu přímo ze snímače. Tato data jsou ve fotoaparátu zesílena zvolenou citlivostí ISO. U fotoaparátu Nikon D200 je citlivost ISO nastavitelná 100 až 1 600. Čím vyšší je nastavena citlivost ISO, tím více se signál zesílí.

Na tělo fotoaparátu byl místo objektivu nasazen projektiv. Fotoaparát byl připevněn na trinokulární tubus mikroskopu a připojen k počítači USB kabelem. Na fotoaparátu byl nastaven manuální režim (M).[44]

3.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl studován povrch vzorků TiO_2. Studium povrchu vzorků proběhlo v laboratoři LabSensNano Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií Vysokého učení technického v Brně na elektronovém mikroskopu MIRA II LMU.

3.4.3 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) byla použita na zjištění velikosti krystalu a tvaru TiO_2. Měření provedeno transmisním mikroskopem JOEL JEM 2010 s výkonem 200 kV na pracovišti IRCELYON v Lyonu.

3.4.4 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil byla použita na zjištění povrchové mikrostruktury. Měřeno na mikroskopu Veeco Di CP-II na Slovenské technické univerzitě v Bratislavě.

3.5 X-Ray difrakce

Pomocí rentgenové difrakce byla zkoumána krystalická struktura. Vzorky byly zkoumány v práškové podobě. Prášek byl získán z 5 cm^3 suspenze, která byla vysušena v sušárně při teplotě 100 °C. Měření XRD spekter provedeno na Fakultě chemické v Brně na přístroji Empyreum od firmy PANanalytical.

3.6 Dynamický rozptyl světla

Orientační zjištění velikosti částic pomocí dynamického rozptylu světla. Připraveno stejné složení jako tištěného solu, akorát s koncentrací TiO_2 0,005 $g \cdot dm^{-3}$ a různým množstvím tenzidu. Měřeno na Zetasizer Nano ZS od firmy Malvern na Fakultě chemické v Brně.

3.7 Výpočet šířky zakázaného pásu

Šířka zakázaného pásu byla zjištěna z reflektančních spekter práškových vzorků. Jednotlivé prášky byly získány nanesením 5 cm^3 solu na sklíčko a následně byla sklíčka sušena v sušárně při 100 °C. Usušená vrstvička TiO_2 byla seškrábána skalpelem. Reflektance práškových vzorků byla zjištěna vláknovým spektrofotometrem. Optickým vláknem bylo soustředěno záření ze zdroje (Philips HPA_400) jeho emisní spektrum je znázorněno na Obr. 21. Bylo měřeno odražené světlo kolmo na vzorek.

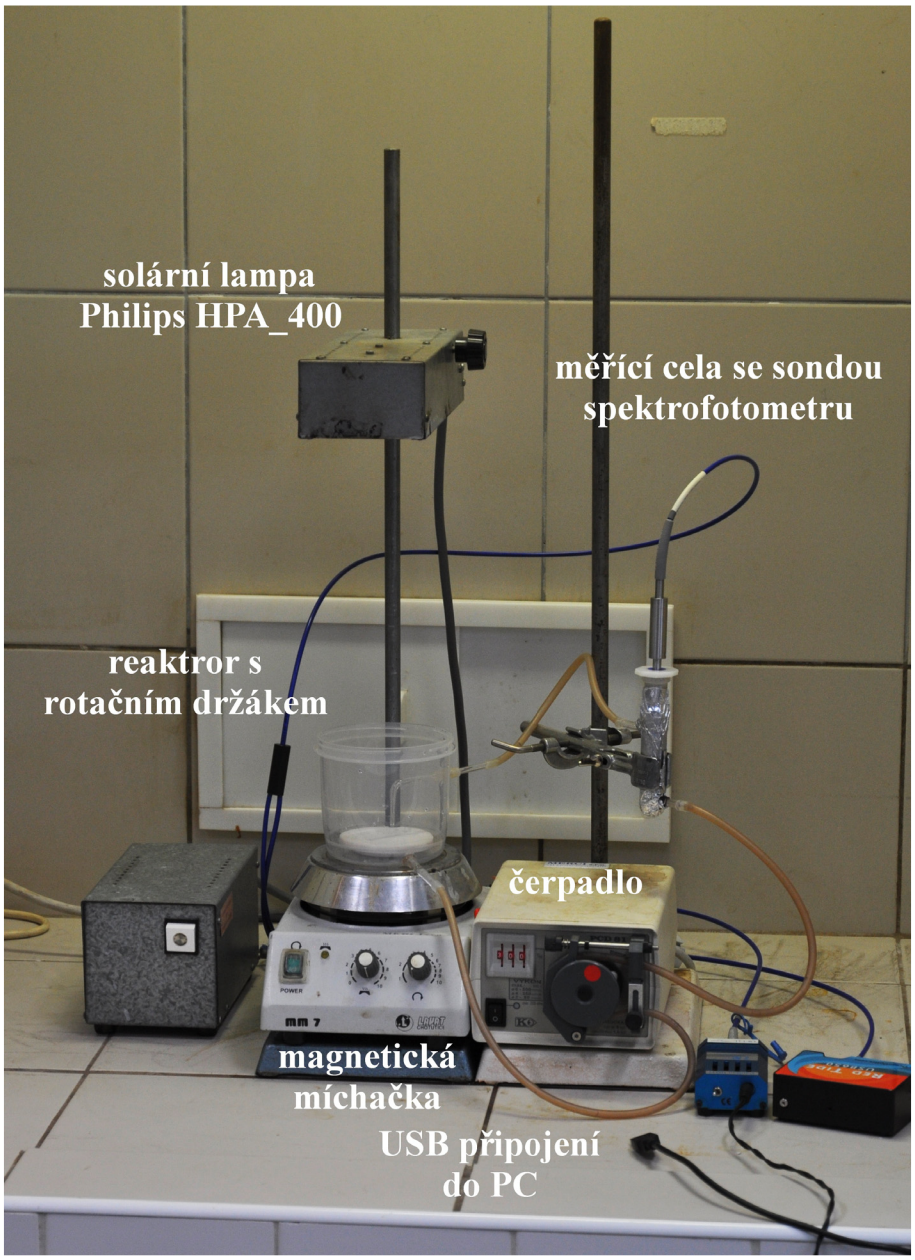
3.8 Určení tvrdosti tištěných vrstev

Tvrdost neboli mechanická odolnost vrstev byla měřena tužkovým testem tzv. "Pencil Hardness Test" podle normy (ISO 15184). Pomocí mechanického zařízení se udělá vryp tuhy do vrstvy. Vryp vyhodnocen pomocí mikroskopu.

3.9 Fotokatalytická aktivita TiO_2

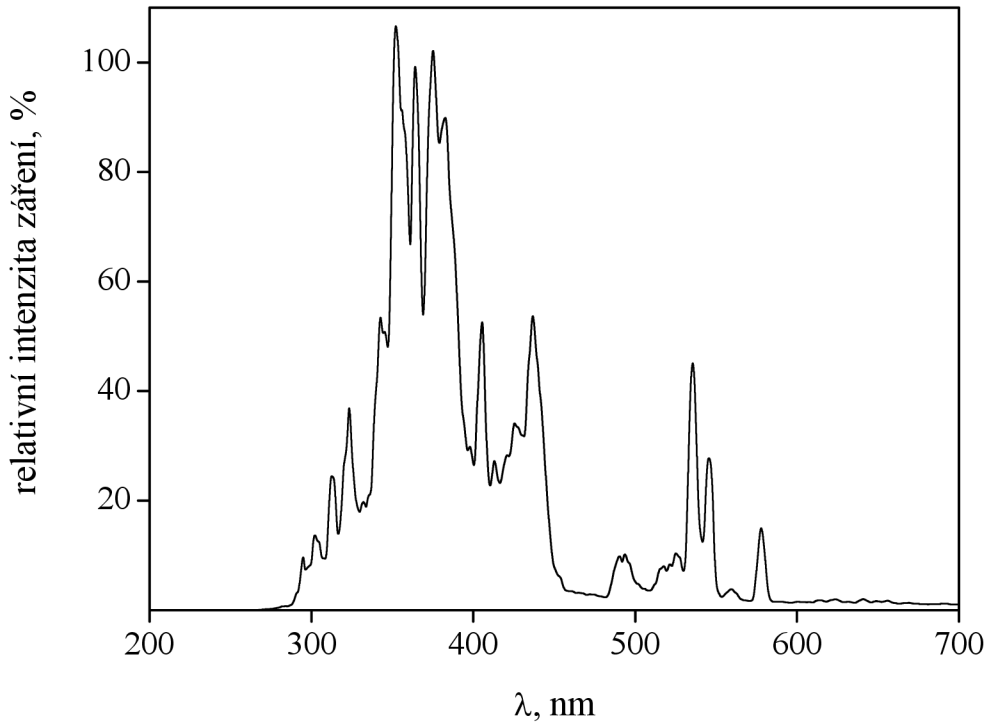
Pro zjištění fotokatalytické aktivity vytištěných vrstev byla použita sodná sůl 2,6-dichlorindofenolu (2,6-DCIP). Byla měřena její koncentrace v závislosti na čase UV ozáření pro různé tloušťky a různé intenzity ozáření. Reakce probíhala po dobu 40 minut a při intenzitách 5 $mW \cdot cm^{-2}$, 7,5 $mW \cdot cm^{-2}$ a 10 $mW \cdot cm^{-2}$ v průtočném reaktoru s rotačním držákem vzorku a s konstantní tloušťkou reakčního roztoku na povrchu naneseného fotokatalyzátoru (Obr. 19 a Obr. 20).

Obr. 19 *Průtočný reaktor s rotačním držákem vzorku*



Obr. 20 *Uspořádání experimentu*

Byl připraven 1 dm^3 zásobního roztoku 2,6-DCIP o koncentraci $2 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot dm^{-3}$ navážením 0,0058 g 2,6-DCIP. Před experimentem byly vrstvy TiO_2 aktivovány ozářením po dobu 10 minut stejnou intenzitou záření jako při experimentu. Ze zásobního roztoku bylo odměřeno 70 cm^3 odměrným válcem a toto množství bylo nalito přímo do reaktoru. Do reaktoru byl umístěn rotující držák s měřeným vzorkem. Reaktor byl překrytý potravinářskou fólií, aby nedocházelo k odpařování 2,6-DCIP a zamezení průniku infračerveného záření. Teplota roztoku 2,6-DCIP během ozařování nepřesáhla 37 °C. Jako zdroj UV záření byla použita solární lampa Philips HPA _400 (Obr. 20). Intenzita záření byla řízena vzdáleností lampy od vzorku a byla měřena radiometrem $X9_7$ s UV sondou v rovině vzorku. Experiment probíhal nejdříve 30 minut po zapnutí lampy.



Obr. 21 *Emisní spektrum lampy Philips HPA_400*

V průběhu experimentu byla pomocí vláknového spektrofotometru každou minutu automaticky ukládána hodnota absorbance roztoku 2,6-DCIP pro vlnovou délku 600 nm, což je vlnová délka maximální absorbance roztoku. Byly proměřeny 1–3 vrstvy oxidu titaničitého při třech různých intenzitách ozáření (5, 7,5 a 10 $mW \cdot cm^{-2}$). Pro zjištění rychlosti přímé fotolýzy byl také stejným způsobem změřen slepý vzorek, tj. čisté sklo bez TiO_2.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

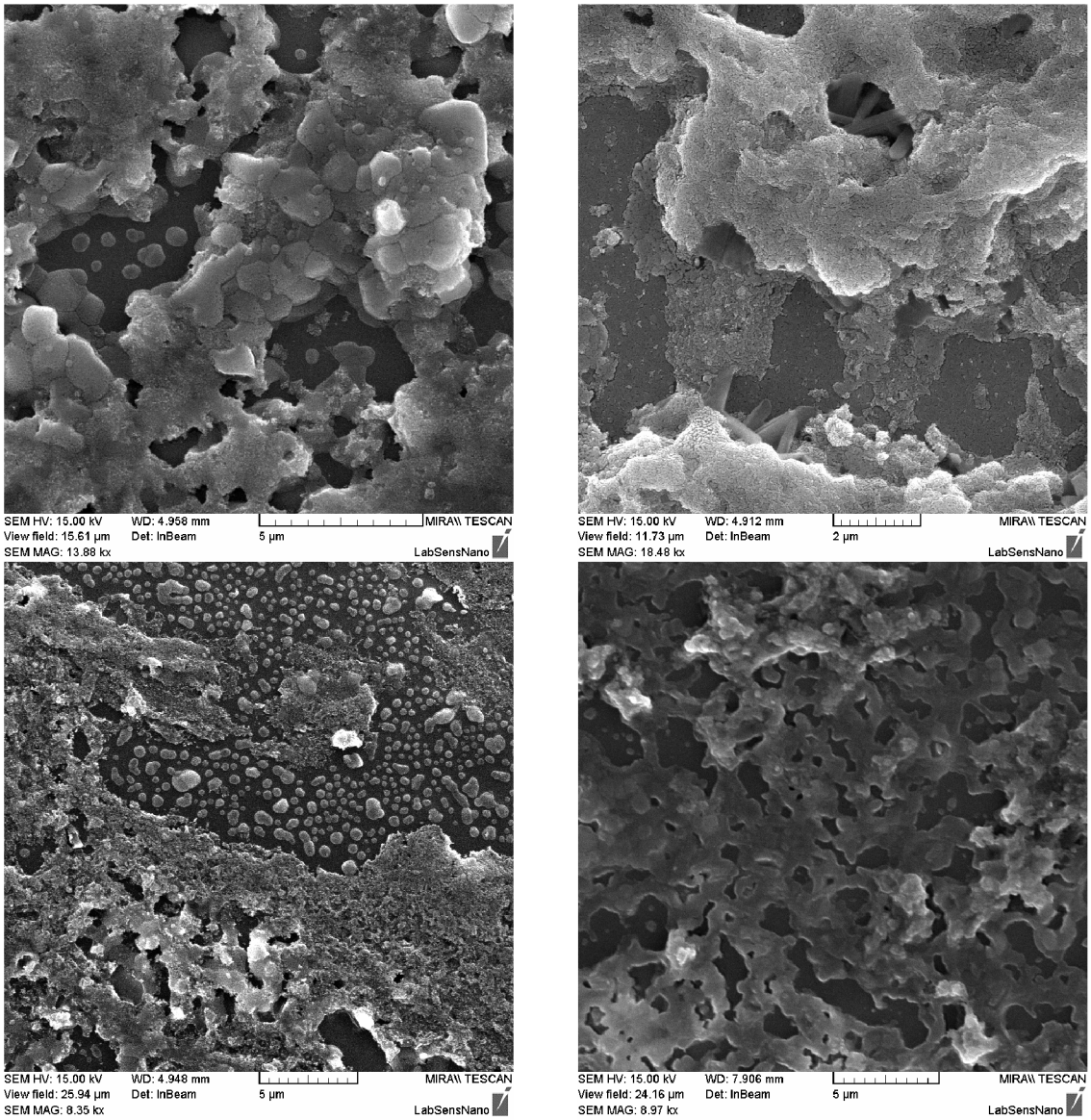
4.1 SEM

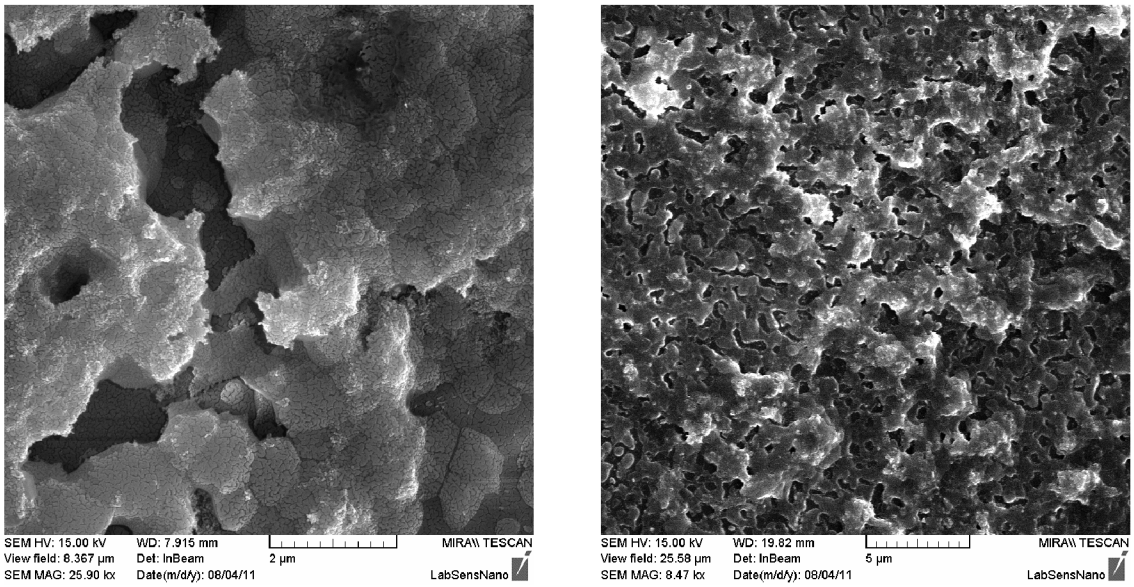
Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl studován povrch připravených vrstev oxidu titaničitého všech vzorků i standardu (Degussa P25). Fotografie pořízené mikroskopem jsem zobrazeny na Obr. 36.

160 °C 110 °C

48 hodin

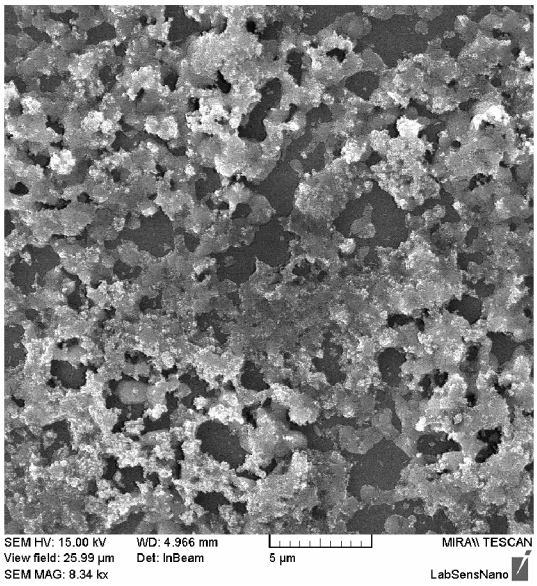
24 hodin





6 hodin

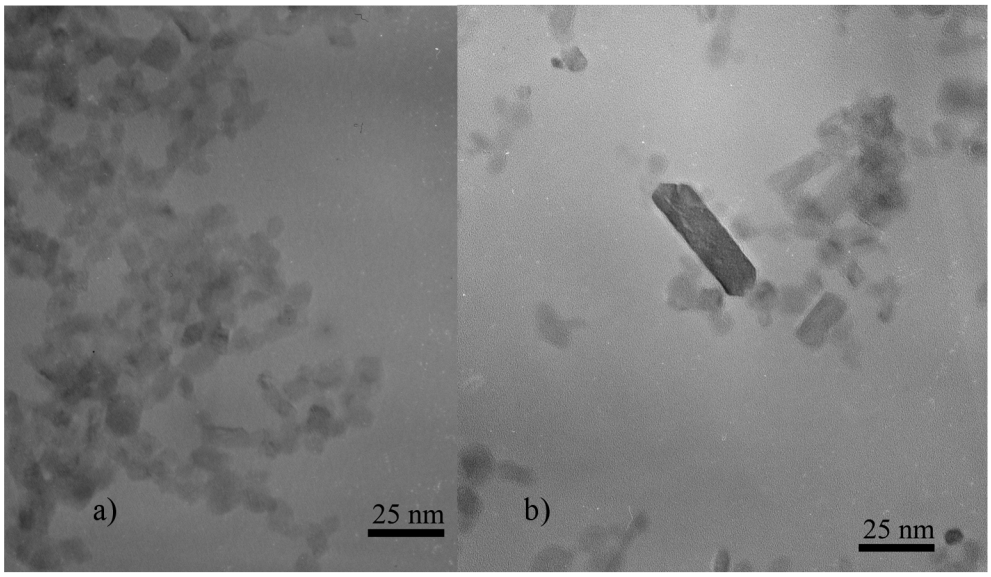
Obr. 22 *SEM snímky pro 1 vrstvu od všech vzorků*



Obr. 23 *SEM snímek 1 vrstvy standardu Degussa P25*

4.2 TEM

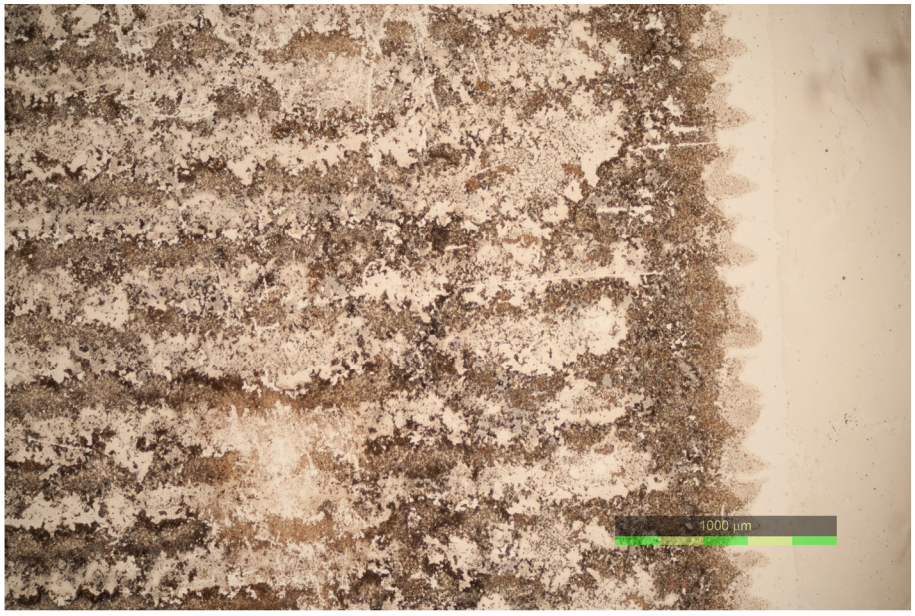
Na TEM snímcích můžeme pozorovat změnu velikosti částic připravených hydrosolů. Na Obr. 24 je ukázka dvou hydrosolů zpracovaných při stejné teplotě. Prodloužením doby hydrotermálního zpracování se viditelně zmenší částice připraveného TiO_2.



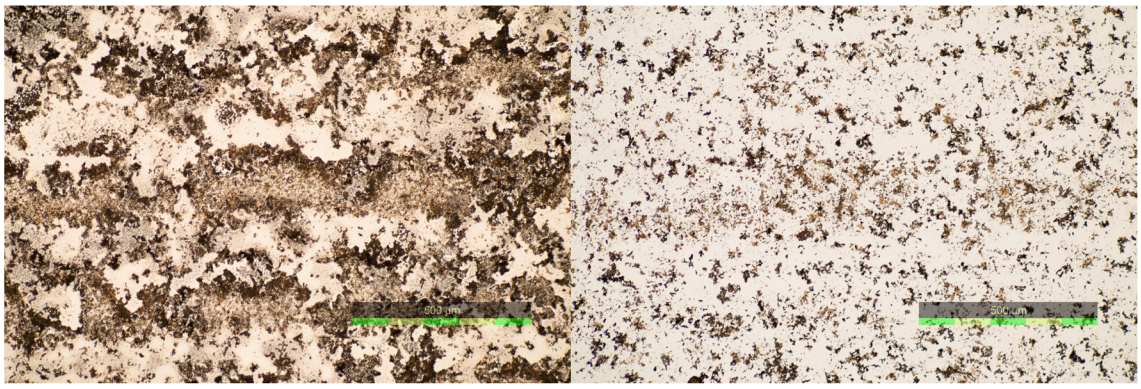
Obr. 24 *TEM snímky vzorků při 160 °C a) 48 hodin b) 24 hodin*

4.3 Optická mikroskopie

Pomocí optické mikroskopie byl studován povrch a kvalita tisku připravených vrstev oxidu titaničitého. Vrstvy byly tištěny přes 16 trysek na tiskárně Dimatix s rozestupem kapek 20 µm a vytočením tiskové hlavy o 4,5°. Jak je vidět na mikrofotografií je patrné řádkování (Obr. 25), hlavně na krajích tištěného obrazce. Na Obr. 26 je porovnání dvou stejných vzorků před a po měření fotokatalytické aktivity (FA) při 10× zvětšení. Porovnáním obrázků je vidět, že opakovaným měřením FA docházelo k postupnému vymývání vrstvy.



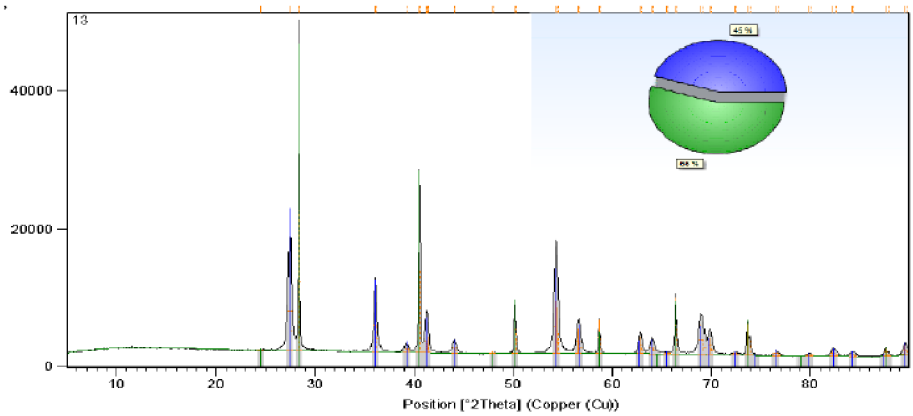
Obr. 25 *Mikrofotografie 2 vrstev (160 °C a 48 hodin) zvětšení 4×*



Obr. 26 *Porovnání 2 vrstev (160 °C, 48hodin) při zvětšení 10×(vlevo) 2 vrstvy před měřením FA (vpravo) 2 vrstvy po opakovaném měření FA*

4.4 XRD

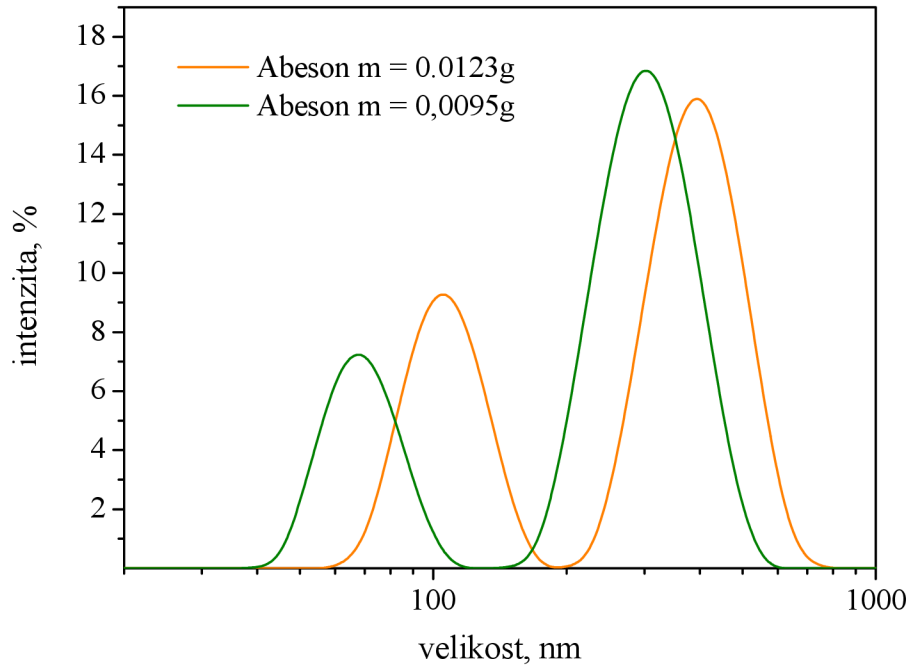
Z XRD difraktogramu jsme zjistili složení krystalografickou modifikaci z jednotlivých vzorků. Ukázalo se, že ve všech vzorcích je přítomný TiO_2 v rutilové formě a chlorid draselný (KCl) v určitém procentuelním zastoupení. Na Obr. 27 je ukázka difraktogramu vzorku s největší fotokatalytickou aktivitu.



Obr. 27 *Ukázka XRD spektra vzorku připraveného při 160 °C po dobu 48 hodin*

4.5 DLS

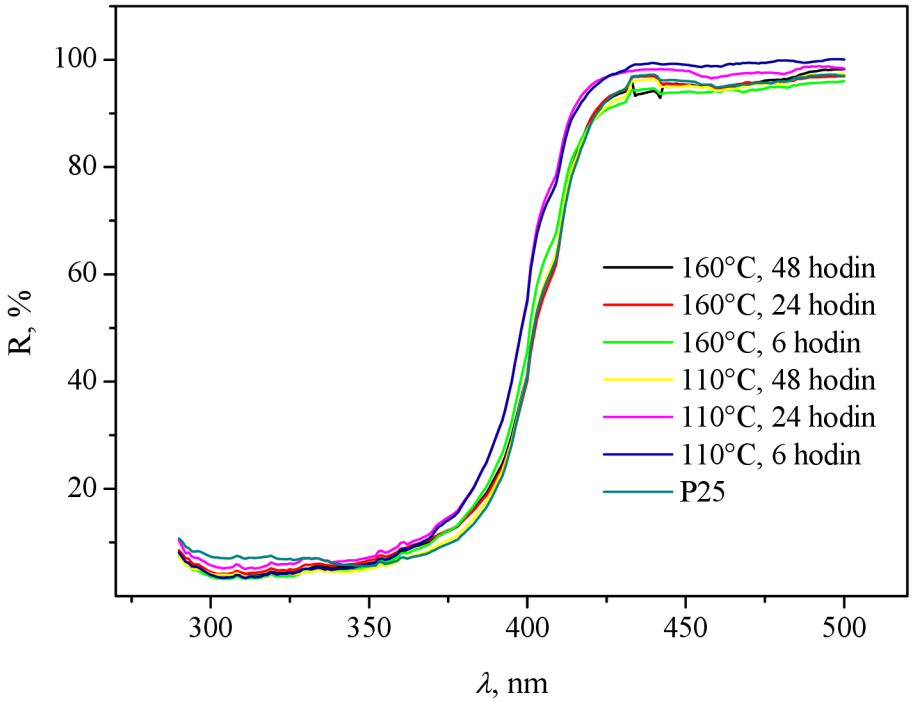
Velikost distribuce částic připravených suspenzí je možné pozorovat na Obr. 28. Je zde možné vidět, že suspenze není monodisperzní, obsahuje dvě distribuce částic. Lze předpokládat že dochází k agregaci částic. Vzorek s menší koncentrací tenzidu obsahuje částice o velikosti hydrodynamického poloměru 69,73 nm a 309,5 nm. Vzorek vyšší koncentrací obsahuje částice s hydrodynamickým poloměrem 107,2 nm a 400,4 nm.



Obr. 28 *Znázornění distribuce částic připravených suspenzí*

4.6 Zjištění velikosti šířky zakázaného pásu

Šířka zakázaného pásu byla vypočtena z reflektančních spekter všech práškových vzorků. Reflektanci jednotlivých vzorků můžeme vidět na Obr. 9. Z grafu je patrné, že reflektance práškových vzorků je přibližně stejná.



Obr. 29 *Reflektance jednotlivých práškových vzorků*

Velikost šířky zakázaného pásu jsme získali ze závislosti $(\alpha_{KM} \cdot h\nu)^2 = f(E)$ pro přímý přechod v polovodiči a $(\alpha_{KM} \cdot h\nu)^{1/2} = f(E)$ pro nepřímý přechod v polovodiči. Průsečík přímky

proložené lineární částí s osou x je roven šířce zakázaného pásu. Pro přesnější určení šířky zakázaného pásu byly závislosti proloženy Boltzmanovou funkcí (rovnice 27) v programu Origin, ze kterého byly získány parametry funkce A_1, A_2, x_0 a dx. Kde A_1 je minimální a A_2 je maximální hodnota křivky. Inflexní bod má souřadnice $[x_0, (A_1 + A_2)/2]$ a směrnice k je uvedená v rovnici 28. Z těchto parametrů je odvozen výpočet šířky zakázaného pásu dle rovnice 29.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)}} + A_2 \tag{27}$$

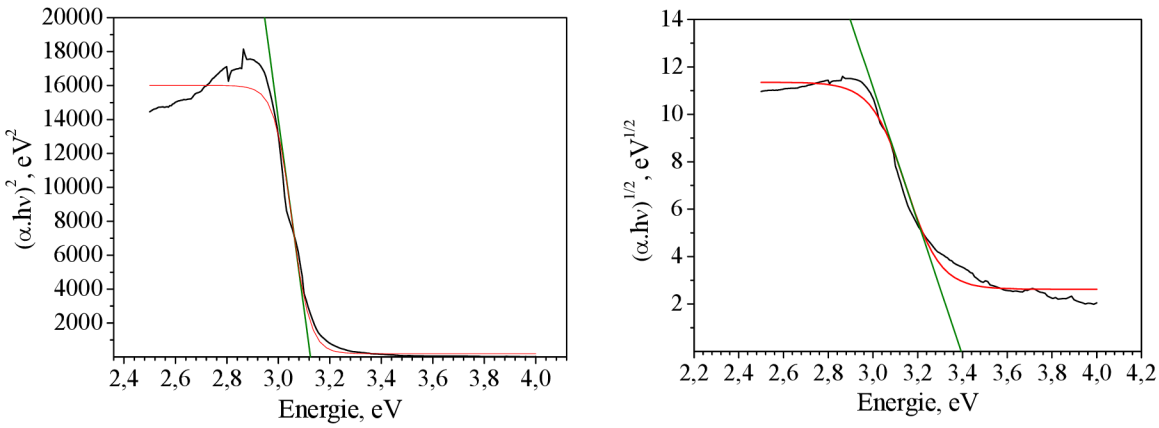
$$k = \frac{A_2 - A_1}{4dx} \tag{28}$$

$$E_g = \frac{2dx \cdot (A_2 + A_1)}{(A_2 - A_1)} - x_0 \tag{29}$$

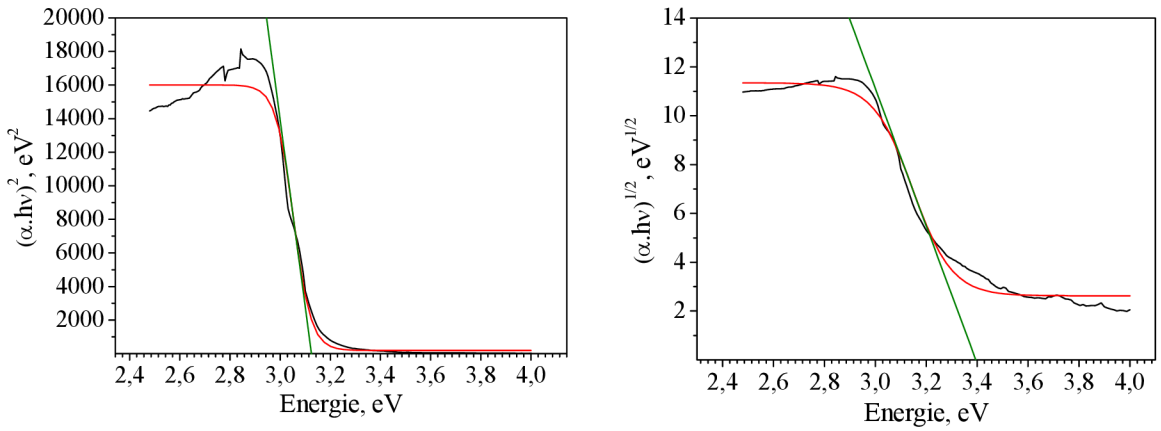
Vypočtené hodnoty šířky zakázaného pásu práškových vzorků jsou uvedeny v tabulce 3. Hodnoty zakázaného pásu byly vypočítány pro přímý a nepřímý přechody všech vzorků. Tabelovaná hodnota šířky zakázaného pásu pro TiO_2 je 3,2 eV. Grafické znázornění přímého a nepřímého přechodu všech vzorků jsou uvedeny na Obr. 30−36. Porovnáním hodnot v tabulce 3, vychází E_g pro nepřímý přechod vyšší než tabelovaná hodnota. Naopak hodnoty přímého přechodu jsou blíže k tabelované hodnotě E_g 3,2 eV. To znamená, že všechny připravené soly jsou polovodiči s přímým přechody.

Tabulka 2 *Vypočítané hodnoty E_g práškových vzorků*

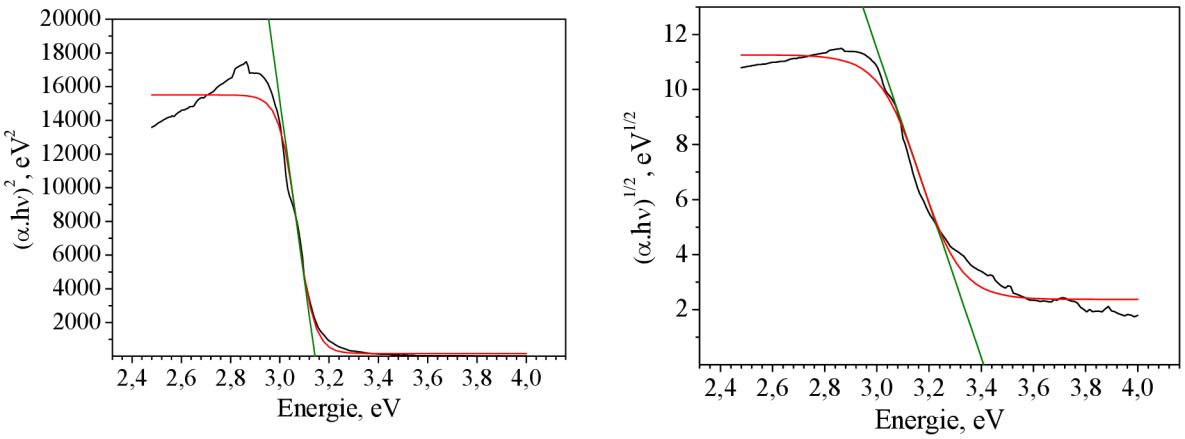
Hydrotermální podmínky		E_g (eV)	
Teplota	Čas	Přímý	Nepřímý
	48 hodin	3,125	3,394
160 °C	24 hodin	3,125	3,395
	6 hodin	3,142	3,409
	48 hodin	3,126	3,367
110 °C	24 hodin	3,157	3,407
	6 hodin	3,159	3,428
Degussa P25		3,123	3,325



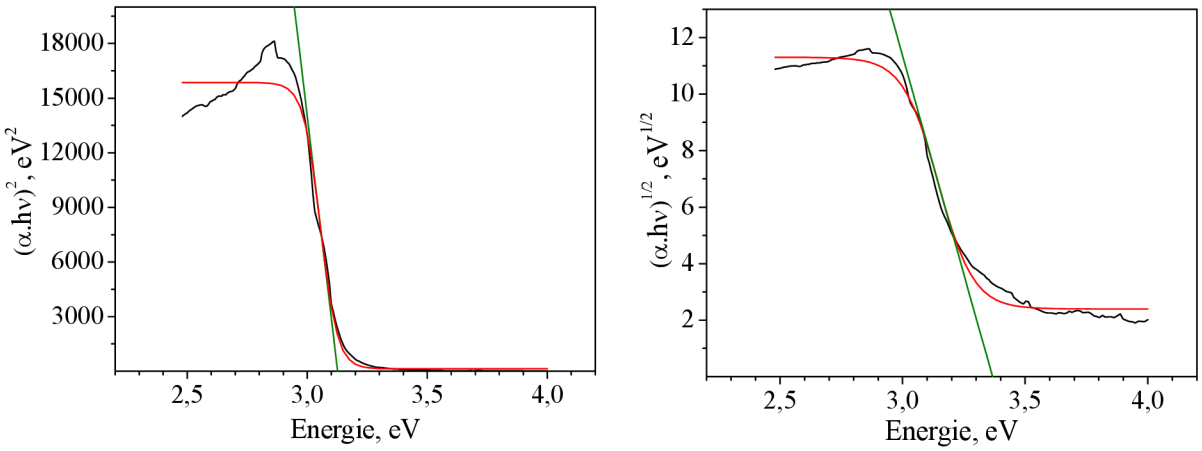
Obr. 30 *Vzorek opracovaný při 160 °C, 48 hodin. Vlevo přímý přechod, vpravo nepřímý přechod*



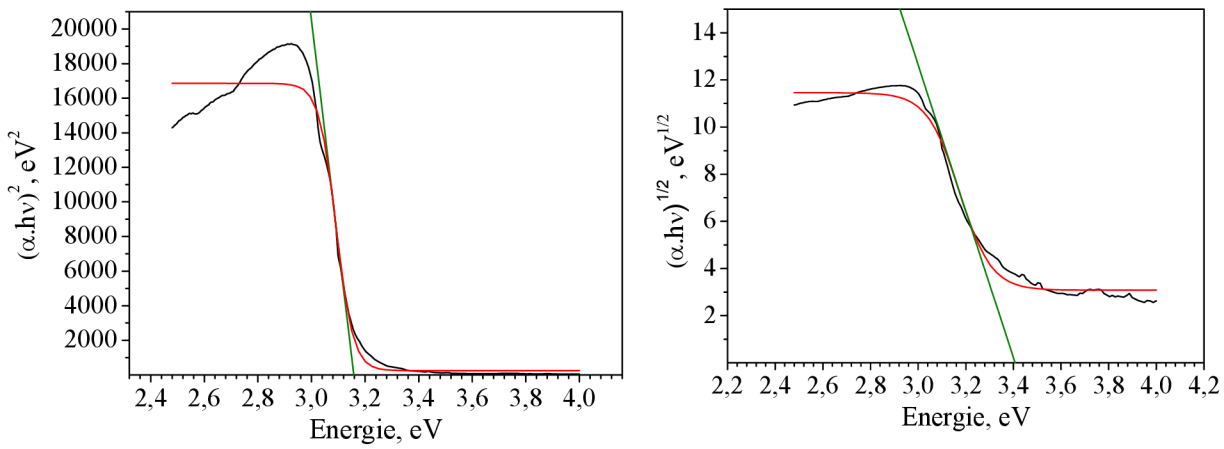
Obr. 31 *Vzorek opracovaný při 160 °C, 24 hodin. Vlevo přímý přechod, vpravo nepřímý přechod*



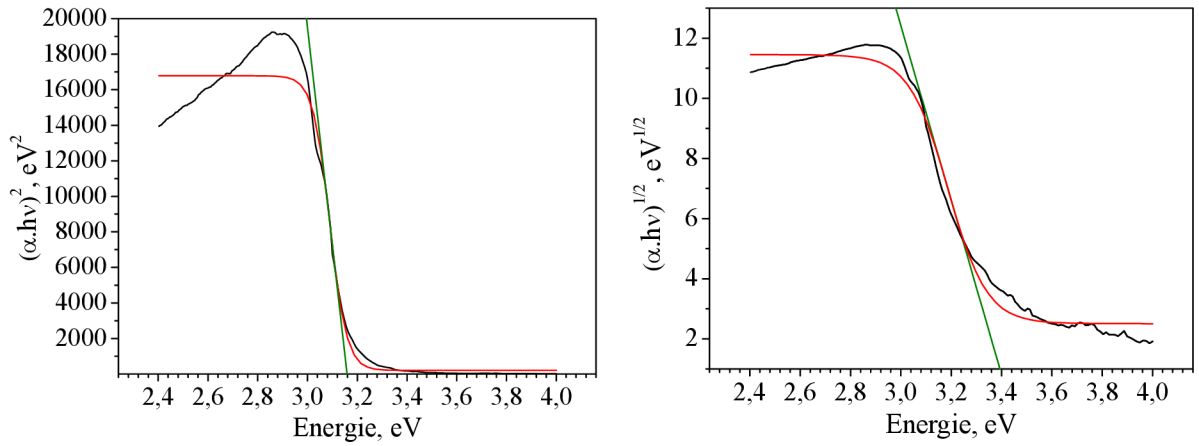
Obr. 32 *Vzorek opracovaný při 160 °C, 6 hodin. Vlevo přímý přechod, vpravo nepřímý přechod*



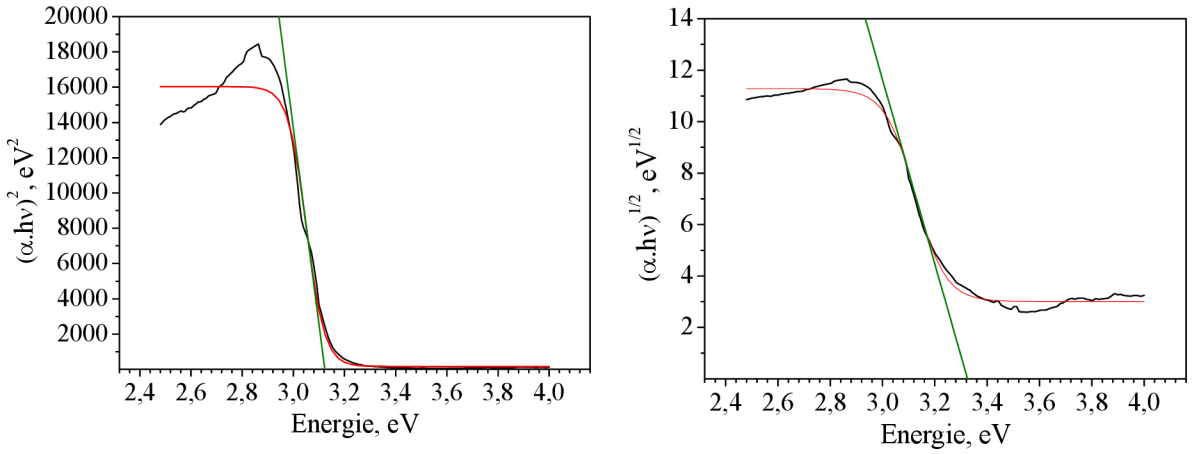
Obr. 33 *Vzorek opracovaný při 110 °C, 48 hodin. Vlevo přímý přechod, vpravo nepřímý přechod*



Obr. 34 *Vzorek opracovaný při 110 °C, 24 hodin. Vlevo přímý přechod, vpravo nepřímý přechod*



Obr. 35 *Vzorek opracovaný při 110 °C, 6 hodin. Vlevo přímý přechod, vpravo nepřímý přechod*

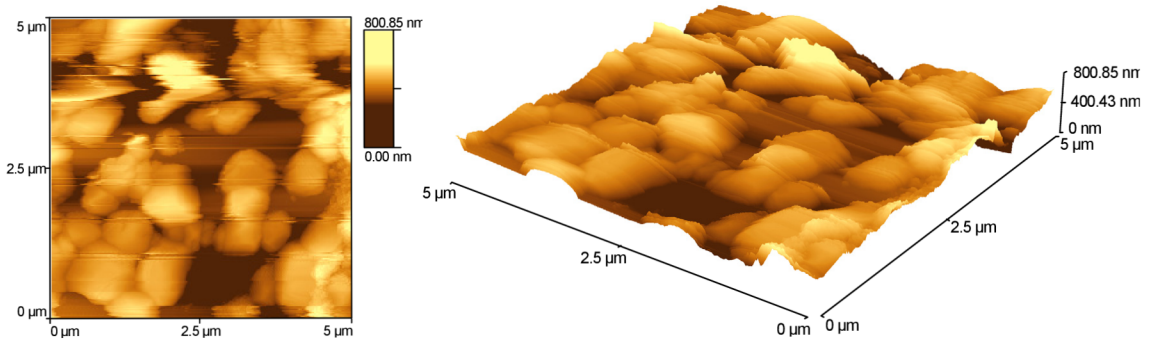


Obr. 36 *Standard Degussa P25. Vlevo přímý přechod, vpravo nepřímý přechod*

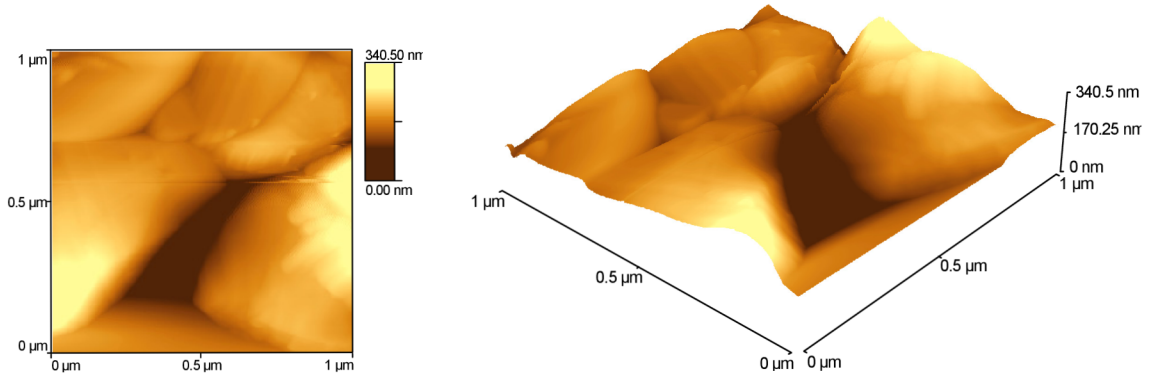
4.7 AFM

Pomocí mikroskopie atomárních sil byla zkoumána drsnost povrchu tištěných vrstev. Byla měřena vždy 1 vrstva od každého vzorku. Na Obr. 37 a 38 jsou zobrazeny snímky vzorku

s největší fotokatalytickou aktivitou (160 °C, 48 hodin). Na Obr. 37 jsou snímky se skenovanou plochou 5 µm a na Obr. 38 je jsou snímky skenované plochy 1 µm. Střední kvadratická drsnost (RMS) se pohybuje od 90 do 120 nm. Z mikrosnímků je také patrná tloušťka vrstvy, která dosahuje maximálně 800 nm.



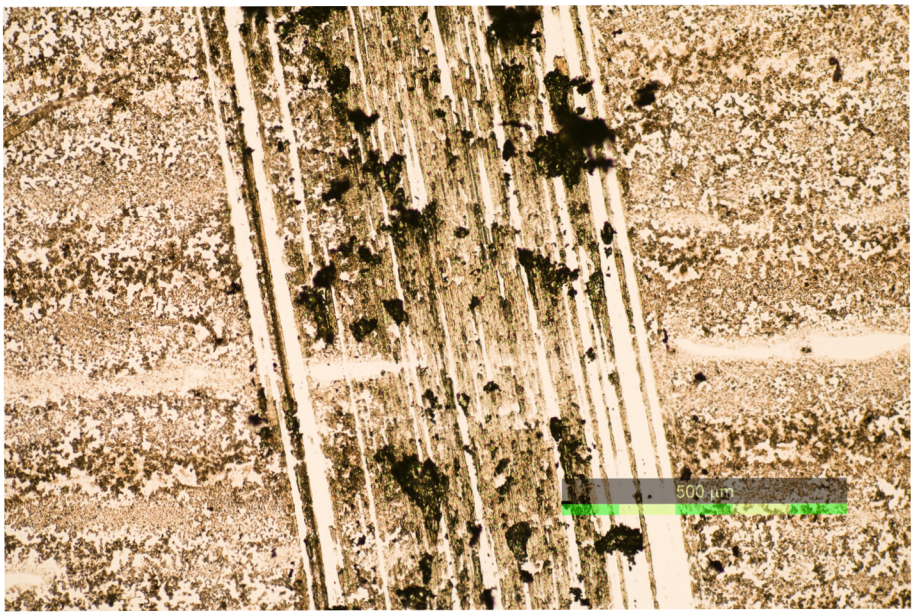
Obr. 37 *Sken 5 µm pro 1 vrstvu*



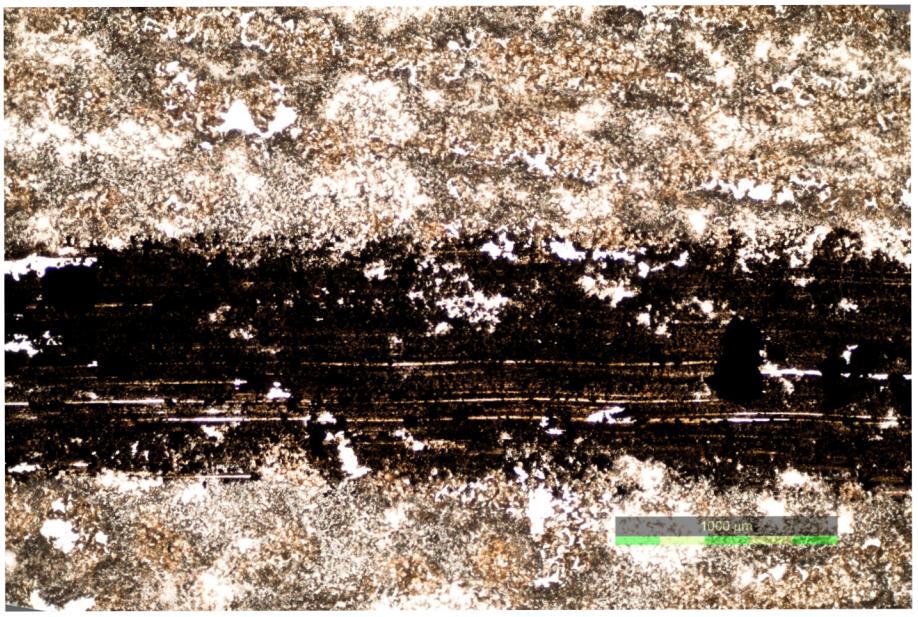
Obr. 38 *Sken 1 µm pro 1 vrstvu*

4.8 Tvrdost tištěných vrstev

Mechanická odolnost vrstev byla provedena pomocí tužkového testu dle normy (ISO 15184). Pro tento experiment byl vybrán vzorek s dvěmi vrstvy. Vrypy do vrstev byly provedeny pomocí mechanického zařízení. Na Obr. 39 můžeme vidět vryp tuhy s tvrdostí HB. Je vidět, že tuha udělala vryp do vrstev. Naopak na Obr. 40 není viditelné poškození vrstvy. Z těchto výsledků jsme určili, že tvrdost vrstev je rovna tvrdosti tuhy B.



Obr. 39 *Zjištění tvrdosti vrstvy použití tuhy s tvrdostí HB při zvětšení 10×*

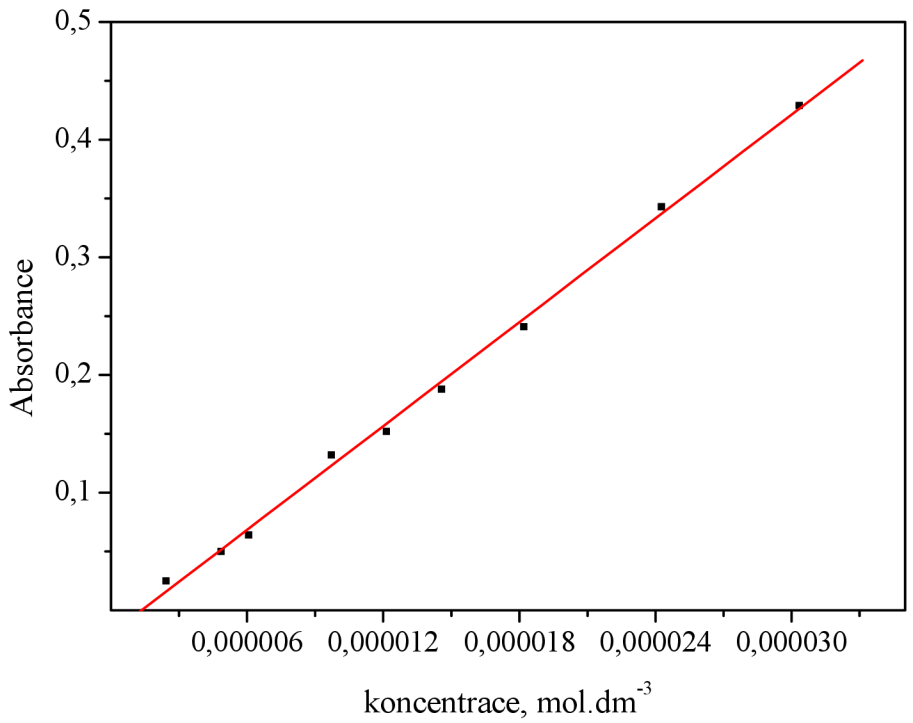


Obr. 40 *Zjištění tvrdosti vrstvy použitím tuhy s tvrdostí B při zvětšení 4×*

4.9 Fotokatalytická aktivita

4.9.1 Kalibrační křivka

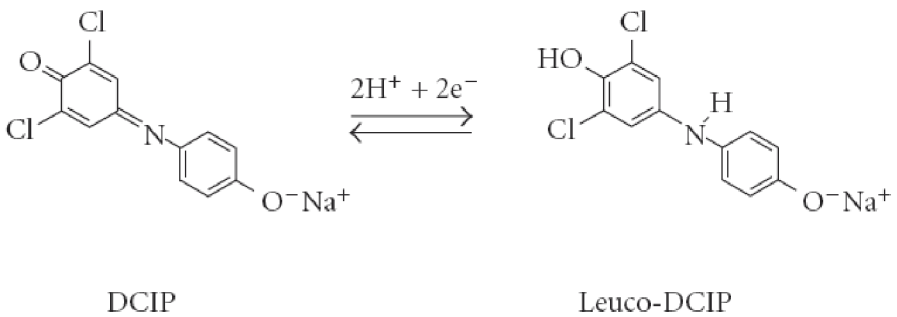
Byla zjištěna absorbance 9 vzorků o různé koncentraci roztoku 2,6-DCIP na kalibraci při vlnové délce 600 nm. Při této vlnové délce má 2,6-DCIP své maximum. Hodnoty absorbance při zvolené vlnové délce 600 nm, byly vyneseny do grafu v závislosti na koncentraci A = f (c). Jednotlivé body byly proloženy lineární regresí a zjištěna závislost $A = 13676 \cdot c$.



Obr. 41 *Kalibrační křivka 2,6-DCIP při vlnové délce 600 nm*

4.9.2 Měření fotokatalytické aktivity

UV-VIS spektrometrií byla měřena absorbance roztoku 2,6-DCIP při jeho maximální vlnové délce, k zjištění jeho koncentrace. Absorbance se měřila v průtočné kyvetě pomocí vláknového spektrofotometru. Výhodou tohoto spektrometru je kontinuální ukládání měřených hodnot absorbance při zvoleném časovém kroku a při dané vlnové délce a měření *in-situ*. Tím se předchází možným chybám jako například ke změně objemu nebo možnému znečištění.



Obr. 42 *Struktura sodné soli 2,6-DCIP (vlevo) a její redukované formy (vpravo)*[45]

Absorbance všech vzorků byla měřena každou minutu po dobu 40 minut při vlnové délce 600 nm. Pro určení přímé fotolýzy 2,6-DCIP byl proměřen i slepý vzorek, čisté nepotisknuté sklo 50×50 mm. Získané hodnoty absorbancí při 600 nm byly přepočteny na koncentraci metodou kalibrační křivky. Fotokatalytická aktivita byla hodnocena srovnáním formálních rychlostních konstant 1. řádu fotokatalytické degradace 2,6-DCIP.

Formální rychlostní konstanta 1. řádu byla počítána podle vztahu:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k \cdot t \tag{30}$$

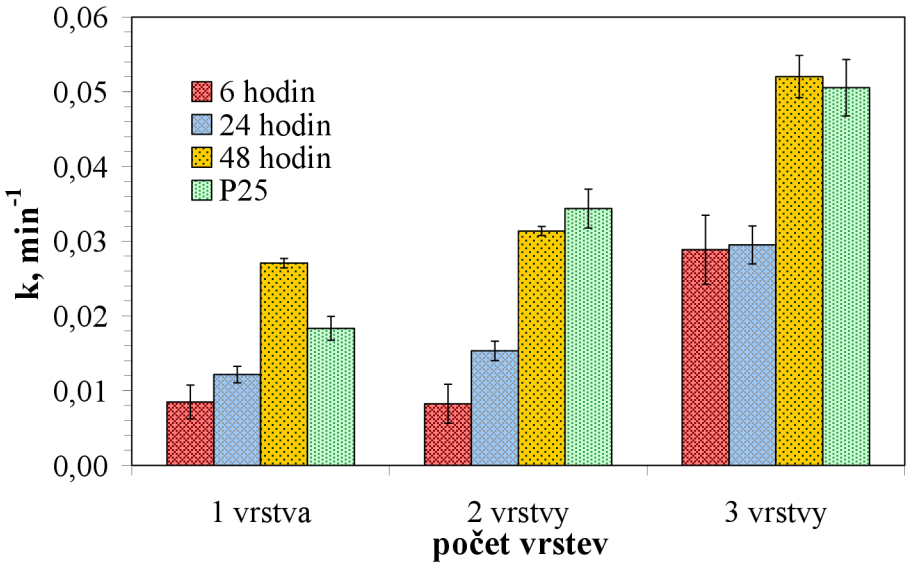
Každá reakce byla opakována 2×. Rychlostní konstanta slepého pokusu (přímé fotolýzy) byla odečtena od rychlostních konstant každého vzorku. Výsledná směrodatná odchylka s byla přepočítaná podle vztahů:

$$s = \sqrt{\frac{\left(a^2 + b^2\right)}{2}} \tag{31}$$

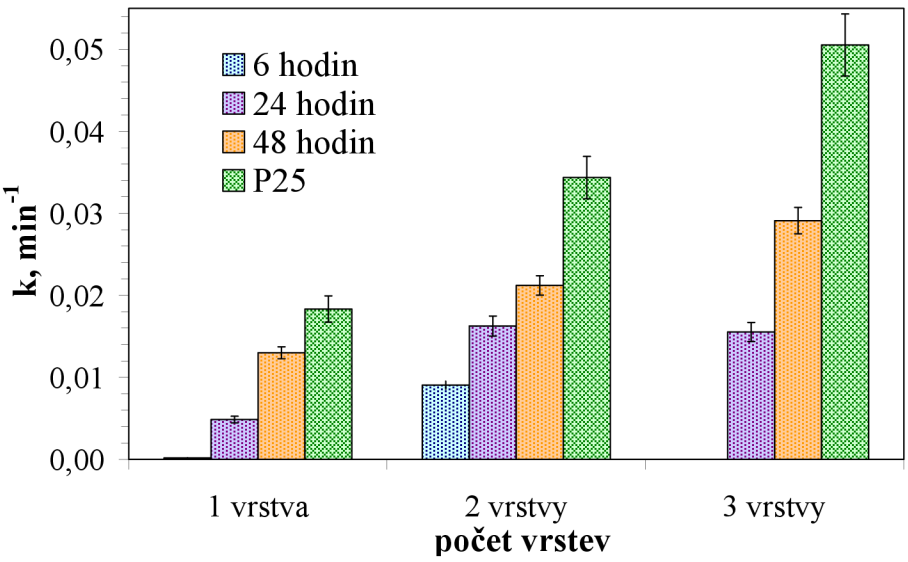
$$\Delta s = \left(\overline{k}_\mathrm{i} - \overline{k}_0\right)\sqrt{\left(\frac{s}{\overline{k}_\mathrm{i}}\right)^2 + \left(\frac{s_0}{\overline{k}_0}\right)^2}$$

Kde a a b jsou směrodatné odchylky rychlostních konstant paralelních reakcí, $\overline{k}_\mathrm{i}$ je průměrná rychlostní konstanta fotokatalytické reakce, $\overline{k}_0$ je průměrná rychlostní konstanta reakce slepého vzorku a s_0 je směrodatná odchylka slepého vzorku.

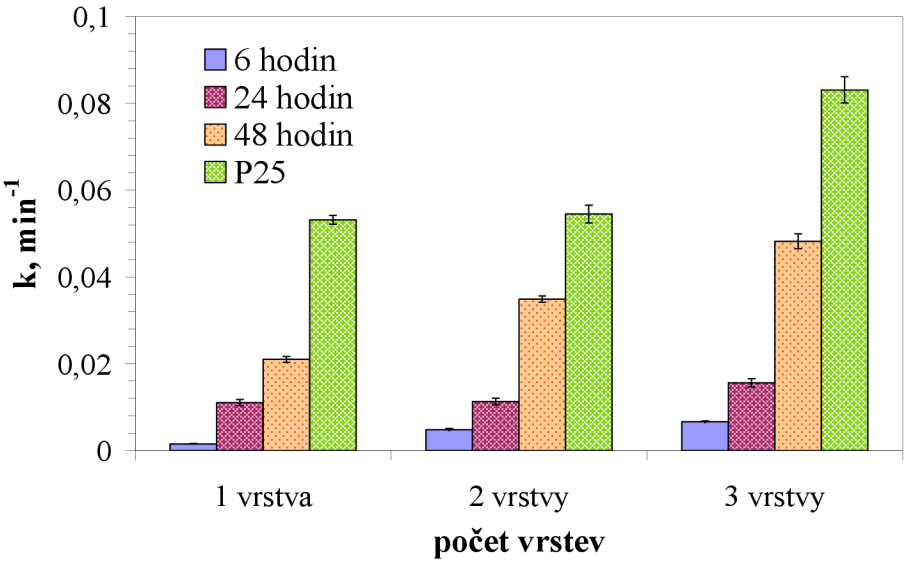
Ukázalo se, že při intenzitě ozáření 7,5 mW·cm^{-2} největší rychlostí probíhala fotokatalytická degradace 2,6-DCIP na vzorku připraveného při 160 °C po dobu 48 hodin.



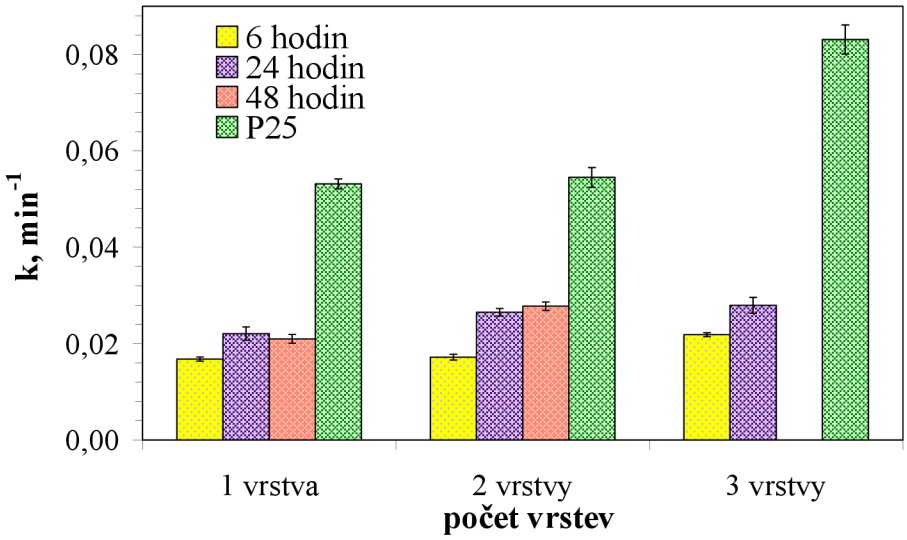
Obr. 43 *Fotokatalytická aktivita vzorků (7,5 mW/cm^2 a teplotě 160 °C)*



Obr. 44 *Fotokatalytická aktivita vzorků (7,5 mW/cm² a teplotě 110 °C)*



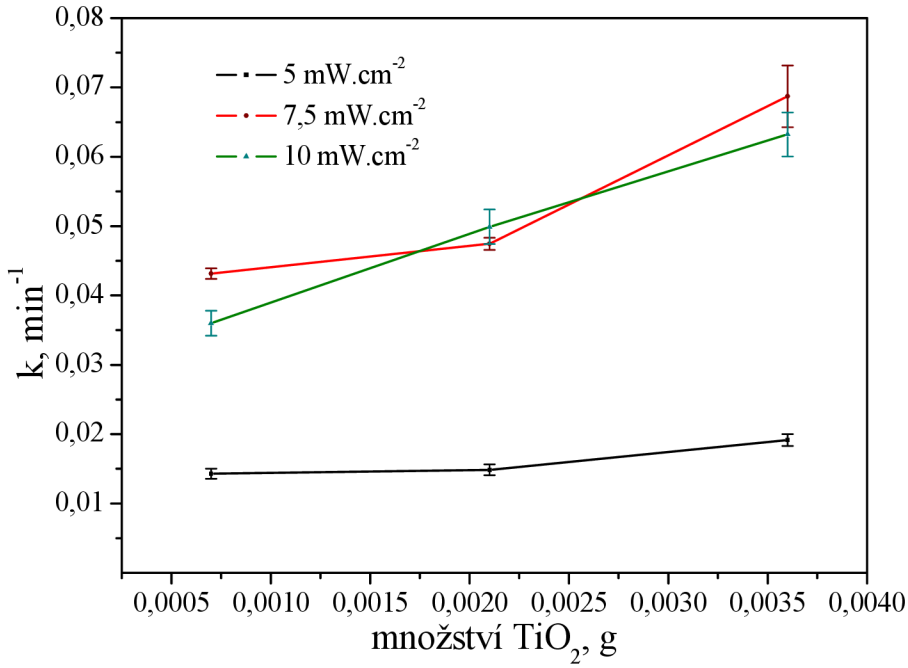
Obr. 45 *Fotokatalytická aktivita vzorků (110 mW/cm² a teplotě 160 °C)*



Obr. 46 *Fotokatalytická aktivita vzorků (10 mW/cm² a teplotě 110°C)*

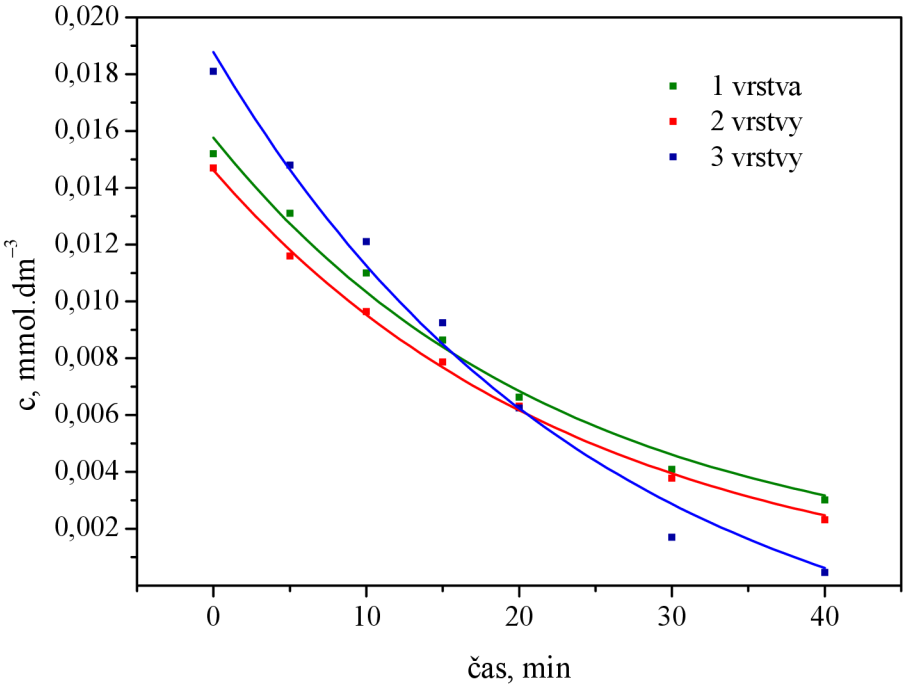
Ze závislostí je patrné, že se zvyšující se dobou hydrotermálního zpracování roste fotokatalytická aktivita. Dále fotokatalytická aktivita roste se zvyšujícím se počtem vrstev. Množství TiO_2 odpovídá počtu vrstev. Dále z těchto závislostí můžeme říci, že nejvíce fotoaktivní je vzorek zpracovaný při 160 °C po dobu 48 hodin (Obr. 43). Tento vzorek je porovnatelný se standardem Degussa P25.

Hodnoty rychlostních konstant při intenzitě ozáření 7,5 a 10 mW·cm^{-2} se moc neliší, jak je vidět na Obr. 34. Naopak při intenzitě záření 5 mW·cm^{-2} jsou rychlostní konstanty velmi malé a není zachován stejný trend jako při vyšších intenzitách. To mohlo být způsobeno tím, že se vzorky měřily nejprve při 7,5 mW·cm^{-2}, poté při 10 mW·cm^{-2} a nakonec při 5 mW·cm^{-2}. Při opakovaném měření totiž docházelo k vymývání vrstvy.



Obr. 47 *Formální rychlostní konstanta 1. řádu v závislosti na různém množství TiO_2 (vzorku s největší fotokatalytickou aktivitou – 160 °C, 48 hodin*

Závislost koncentrace na čase u vzorku s nejvyšší fotokatalytickou aktivitou zpracovaný při 160 °C po dobu 48 hodin pro jednotlivé vrstvy. Z této závislosti je vidět že reakce probíhá dle kinetiky 1. řádu.



Obr. 48 *Závislost koncentrace 2,6-DCIP na čase (vzorek 160 °C, 48 hodin)*

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit tenké vrstvy hydrotermálního oxidu titaničitého pomocí materiálového tisku a určit jejich fotokatalytickou aktivitu fotodegradací 2,6-dichlorindofenolu.

- Z výsledků rentgenové difrakce u práškových vzorků jednotlivých hydrosolů bylo zjištěno, že všechny vzorky obsahují oxid titaničitý v rutilové formě.
- Byla změřena reflektance práškových vzorků a vypočteny šířky zakázaného pásu. Z těchto výsledků bylo zjištěno, že se jedná o polovodiče s přímým přechodem.
- Z hydrotermálně připravených solů oxidu titaničitého byly připraveny tenké vrstvy tiskem na materiálové tiskárně Dimatix. Byly tištěny 1, 2 a 3 vrstvy, násobné vrstvy byly připraveny přetiskem. Vytištěné vrstvy byly sušeny a následně kalcinovány při 450 °C po dobu 1 hodiny.
- Připravené soly a vytištěné vrstvy oxidu titaničitého byly charakterizované technikami SEM, TEM, DLS, AFM, optickou mikroskopií a testem tvrdosti.
- Byla měřena fotokatalytická aktivita takto připravených vzorků. Fotokatalytická aktivita byla vyjádřena jako formální rychlostní konstanta 1. řádu fotokatalytické degradace 2,6-dichlorindofenolu.
- Největší fotokatalytickou aktivitu měl vzorek připravený při hydrotermálních podmínkách – teplotě 160 °C po dobu 48 hodin. Jeho fotokatalytická aktivita byla vysoká a srovnatelná s všeobecně uznávaným standardem Degussa P25.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1 LAPČÍK, L., LAPČÍK, L., PEKAŘ, M., VESELÝ, M., ČEPPAN, M. *Fyzikální chemie II Praktikum*, VUT v Brně, Fakulta chemická, 2000, ISBN 80-214-1550-9.

2 KAFIZAS, A., KELLICI, S., DARR, J.A., PARKIN, I.P. Titanium dioxide and composite metal/metal oxide titania thin films on glass: A comparative study of photocatalytic aktivity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, vol. 204, p. 183–190

3 HERMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various type sof aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 1999, vol. 52, p.115–129

4 HERMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *TOPIC in CATALYSIS*, 2005, vol. 34, p. 49–65

5 FUJISHIMA, A., HASHAMITO, K., WATANABE, T.: *TiO_2 PHOTOCATALYSIS, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., 1999, ISBN 4-969051-03-X.

6 KOUŘIL, J. *Studium fotoluminiscence tenkých vrstev*, Brno, 2010, 27 s, Bakalářská práce na Vysokém Učení Technickém v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí bakalářské práce Ing. Radek Kalousek, Ph.D.

7 Optoelectronic devices. *Principles of Semiconductor Devices* [online]. © 2011 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter4/ ch4_6.htm#fig4_6_2>

8 VALENCIA, S., MARÍN, J.M., RESTREPO, G. Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticules using the sol-gel method and a hydrothermal treatment, *The Open Materials Science Journal*, 2010, vol. 4, p. 9–14

9 MURPHY, A.B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, *Solar Energy Materials & Solar Cells* , 2007, vol. 91, p. 1326–1337

10 CANLE, M.L., SANTABALLA, J.A., VULLIET, E. On mechanism of TiO_2 – photocatalyzed degradation of aniline derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, vol. 175, p. 192–200

11 HOLIK, H. *Handbook of paper and board*. Weinheim: Wiley-VCH, c2006, 505 s. ISBN 978-352-7309-979.

12 Evonic Industries AG, [online], [cit. 2012-01-03]. Dostupné z: <http://corporate.evonik.de /en/Pages/default.aspx>

13 LITER, M. I. Hetrogenous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systéme, *Applied Catalysis B: Enviromental*, 1999, vol. 23, p. 89–114

14 KONTOS, A.I., KONTOS, A.G., TSOUKLERIS, D.S., VLACHOS, G.D., FALARAS, P. Superhydrophilicity and photocatalytic properte of nanocrystalline titania sol–gel films, *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, p. 7370–7375

[15] KUNDRÁT, L. *Studium rozkladu ilmenitu při sulfátové způsobu výroby titanové běloby*, Pardubice, 2003, 86 s, Diplomová práce na Univerzitě v Pardubicích, Katedra Anorganické technologie, Vedoucí diplomové práce Prof. Ing Miroslav Trojan, DrSc., Ing. Adolf Geobel, Ph. D.

[16] BYRAPPA, K., YOSHIMURA, M. *Handbook of hydrothermal technology*: *a technology for crystal growth and materials processing*. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, c2001. ISBN 9780-8155-1445-9.

[17] NIAN, J.N., TENG, H. Hydrothermal Synthesi of Single-Crystalline Anatase TiO_2 Nanorods with Nanotubes as Precurzor, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, p. 4193−4198

[18] TIWARI, A., MISHRA, A.K., KOBAYASHI, H., TURNER, A.P.F. Inteligent nanomaterials, Scrivener Publishing LLC, 2012, ISBN 978-0-470-93879-9, p. 61−63

[19] LEE, H. K., JOYCE, M. K., FLEMING, P. D. *Influence of Pigment Particle Size and Pigment ratio on Printability og Glosy Ink Jet Paper Coatings*, Western Michigan University, [online], [cit. 2010-05-15]. Dostupné z: <http://www.wmich.edu/pci/faculty /Publication/fleming/GlossyPC.pdf>

[20] DZIK, P. *Materiálová tiskárna Dimatix*, [online], 2012, [cit.2012-02-23]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/materialova-tiskarna-dimatix>

[21] *Polygrafia Academica 2010, Bratislava 9.-10. septembra 2010*: *seminár so zahraničnou účastou : zborník príspevkov*. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2010. ISBN 978-80-227-33400-3.

[22] KAPLANOVÁ, M., a kol. *Moderní Polygrafie*, Svaz polygrafických podnikatelů, 2009, ISBN 978-80-254-4230-2

[23] FUJIFILM Dimatix, Inc., [online], 2012, [cit.2012-01-03]. Dostupné z: <http://www.dimatix.com/index.asp>

[24] ISO 10678. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics): *Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue*, Geneva, 2010.

[25] ŠTANGAR, U.L., KETE, M., ČERNIGOJ, U., DUCMAN, V. Testing of photocatalytic activity of self-cleaning surfaces, *Advances in Science and Technology*, vol. 68, 2010, p. 126−134

[26] ČERNIGOJ, U., KETE, M., ŠTANGAR, U.L. Development of a fluorescence-based method for evaluation of self-cleaning properties of photocatalytic layers, *Catalysis Today*, vol. 151, 2010, p. 46−52

[27] HRUŠKA, E. Základní metody světelné mikroskopie, Nikon, [online], [cit. 2012-02-15]. Dostupné z: <http://www.are.cz/documents/ZAKLADNI_METODY_SVETELNE _MIKROSKOPIE.pdf>

[28] Nanoscience Instruments, Inc., Atomic Force Microscopy, [online], 2002−2011, [cit.2012-03-24]. Dostupné z: <http://www.nanoscience.com/education/afm.html>

[29] BACLAYON, M., WUITE, G.J.L., ROOS, W.H. *Imaging nad manipulation of single viruses by atomic force microscopy*, Soft Matter, 2010, vol. 6, p. 5273−5285

[30] KHURSHEED, A. *Scanning elektron microscope optics and spectorometer,* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011, ISBN-13 978-981-283-667-0

[31] PhotoMetrics, Inc., Scanning Electron Microscopy, [online], 2012, [cit.2012-01-24]. Dostupné z: <http://photometrics.net/analytical-techniques/scanning-electron-microscopy-sem>

[32] MONGILLO, J. Nanotechnology 110, 2007, ISBN−13: 978−0−313−33880−9

[33] GUOZHONG, C. Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications, Imperial College Press, 2004, ISBN 1-86094-415-9

[34] SIRDESHMUKH, D.B., SIRDESHMUNKH, L. SUBHADRA, K.G. Atomic properties of solids, Sprigers series in Material science, 2011, ISBN 978-3-642-19971-4, p. 115−140

[35] Material research labaratory at UCSB, Introduction to X-ray diffraction, [online], [cit. 2012-02-25]. Dostupné z: <http://www.mrl.ucsb.edu/mrl/centralfacilities/xray/xraybasics/index.html>

[36] Bruker AXS, Inc., An overview of XRF basics, Introduction to X-Ray fluorescence, [online], 2006, [cit. 2012-03-25]. Dostupné z: <http://www.brukeraxs.de/fileadmin/user_upload/xrfintro/sec1_8.html>

[37] GRYGAR, T.M., UV-VIS-IR spektroskopické metody, *Analýza pevných látek*, [online], 2010, [cit. 2012-02-15]. Dostupné z: <http://www.iic.cas.cz/~grygar/mapl-L5.pdf>

[38] Reflection of Light. *Molecular Expressions™. Science, Optics, and You*: *Light and Colour* [online], 1998–2012, [cit. 2012-04-19]. Dostupné z: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/reflection/specular/index.html>

[39] Reflection of Light. *Molecular Expressions™: Science, Optics, and You*: *Light and Colour* [online], 1998–2012, [cit. 2012-04-19]. Dostupné z: <http://micro.magnet.fsu.edu/optics/lightandcolor/reflection.html>

[40] Malvern Instruments Ltd: Dynamic Light Scatterig, [online], 2012, [cit. 2012-03-25]. Dostupné z: <http://www.malvern.com/labeng/technology/dynamic_light_scattering/dynamic_light_scattering.htm>

[41] ISO 15184: Paints and varnishes − *Determination of film hardness by pencil test,* 1998

[42] ČERNÁ, M., GULLIARD, C., PUZENAT, E., VESELÝ, M., DZIK, P. Hydrothermal synthesis of TiO_2: influence of process conditions on photocatalitic activity, *International Journal of Chemical and Enviromental Engineering*, 2011, **2**, p. 255−260

[43] Mikroskop Nikon Eclipse E200, [online], [cit.2012-04-15]. Dostupný z: <http://www.nikoninstruments.com>

[44] Fotoaparát Nikon D200, [online], [cit.2012-03-17]. Dostupné z: <http://www.europe-nikon.com>

[45] MILLS, A., McGRADY, M.,WANG, J., HEPBURN, J. A rapid Metod of assessing the photocatalytic activity of thin TiO2 films using an ink based on the redox dye 2,6-dichlorindophenol, *International Journal of Photoenergy*, 2008, p. 1−6

7 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

2,6-DCIP	2,6-dichlor indofenol
A	akceptor
AFM	mikroskopie atomárních sil
cb	vodivostní pás
CS	kontinuální tisk
D	difúzní koeficient
D	donor
$d(H)$	hydrodynamický poloměr
DLS	dynamický rozptyl světla
DOD	drop-on-demand
DR	difúzní reflektance
E	energie fotonu
E_g	šířka zakázaného pásu
F	ohnisko
f	vzdálenost od hlavní roviny
FA	fotokatalytická aktivita
GUI	grafické rozhraní „Grafical User Interface“
HPLC-FLD	vysokoúčinná kapalinová chromatografie s fluorescenčním detektorem
HTPA	kyselina hydroxytereftalová
I_0	zářivý tok
MB	methylenová modrá
n	index lomu
PCS	fotonová korelační spektroskopie
QELS	kvazielastický rozptyl světla
R_d	difúzní reflektance
S	disperzní faktor
SE	sekundární elektrony
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
T	teplota
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TPA	kyselina tereftalová
UV-VIS	ultrafialová a viditelná
vb	valenční pás
X-Ray	rentgenové záření
XRD	rentgenová difrakční analýza
η	viskozita