



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Vliv stárnutí na strukturu a vlastnosti kompozitních SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> vrstev

## Diplomová práce

*Studijní program:* N3942 – Nanotechnologie  
*Studijní obor:* 3942T002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **Bc. David Zeman**  
*Vedoucí práce:* Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# The effect of ageing on the structure and properties of composite SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> layers

## Master thesis

*Study programme:* N3942 – Nanotechnology  
*Study branch:* 3942T002 – Nanomaterials

*Author:* **Bc. David Zeman**  
*Supervisor:* Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **David Zeman**  
Osobní číslo: **M15000221**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Vliv stárnutí na strukturu a vlastnosti kompozitních SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> vrstev**  
Zadávající katedra: **Katedra materiálu**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

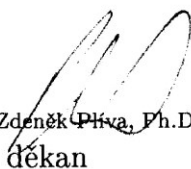
1. Připravit vzorky deponovat fotokalytické kompozitní vrstvy SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> metodou dip-coat na určené podklady.
2. Realizovat umělé stárnutí simulovat expozici vrstev venkovnímu prostředí (déšť, teplo, mráz).
3. Stavovit vliv expozice vrstev na její strukturu.
4. Stanovit vliv expozice na fotokatalytické vlastnosti.
5. Stanovit vliv expozice na antibakteriální vlastnosti vrstev.
6. S ohledem na výsledky testů zhodnotit vhodnost jednotlivých podkladů.

Rozsah grafických prací: dle potřeby  
Rozsah pracovní zprávy: 40 - 60 stran  
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:


- [1]FUJISHIMA, A., K. HASHIMOTO a T. WATANABE. *TiO<sub>2</sub> fotokatalýza, základy a aplikace*. Praha, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [2]*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic material*. Switzerland, 2009.
- [3]GROSSO, David. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2011, 21(43), 17033- [cit. 2016-09-12]. DOI: 10.1039/c1jm12837j. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1jm12837j>
- [4]KRINS, Natacha, Marco FAUSTINI, Benjamin LOUIS a David GROSSO. Thick and Crack-Free Nanocrystalline Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films Obtained by Capillary Coating from Aqueous Solutions. *Chemistry of Materials* [online]. 2010, 22(23), 6218-6220 [cit. 2016-09-12]. DOI: 10.1021/cm102524u. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm102524u>
- [5]SYNNOTT, Damian W., Michael K. SEERY, Steven J. HINDER, Georg MICHLITS a Suresh C. PILLAI. Anti-bacterial activity of indoor-light activated photocatalysts. *Applied catalysis*, 2013, (131), 106-11.
- [6]PELAEZ, Miguel, Nicholas T. NOLAN, Suresh PILLAI, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalyst for environmental applications. *Applied Catalysis*. 2012, (125), 331-349.
- [7]DUNLOP, P.S.M., C.P. SHEERAN, J.A. BYRNE a M.A.S. MCMAHON. Inactivation of clinically relevant pathogens by photocatalytic coatings. *Photochemistry and photobiology*. 2010, (216). DOI: 1010-6030.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.  
Konzultant diplomové práce: Ing. Michaela Jakubičková

Datum zadání diplomové práce: 12. října 2016  
Termín odevzdání diplomové práce: 15. května 2017

  
prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D.  
děkan

L.S.

  
prof. Ing. Petr Louda, CSc.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 12. října 2016

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

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

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

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 15.5.2017

Podpis: 

## Poděkování

Předně bych chtěl poděkovat vedoucímu své diplomové práce **Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D.** za jeho podporu a pomoc při obsluze mikroskopů. Dále panu **Ing. Lukáši Voleskému** za poskytnutí jeho pracoviště a spolupráci při aplikaci plazmy a měření úhlu smáčivosti. Moc děkuji i konzultantce této práce **Ing. Michaele Jakubičkové**, která mi ukázala, jak realizovat a vyhodnocovat antibakteriální testy. Nemohu opomenout ani pana **Ing. Mateusze Fijalkowského, Ph.D.**, u něhož v laboratoři jsem nanášel tenké vrstvy. V neposlední řadě děkuji i své rodině a přátelům za nezbytnou podporu po dobu mých studií.

## Abstrakt

V rámci této diplomové práce byly nanoseny kompozitní  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  vrstvy na různé typy skel s cílem vytvoření účinné fotokatalytické aktivity na jejich površích. Vrstvy byly podrobeny umělému stárnutí – byly opakovaně máčeny ve vodě a následně zamrazovány při teplotě  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ , což mělo simulovat expozici vrstev náročným vnějším podmínkám, kterým by byly podrobeny při aplikaci například na omítky budov. Vrstvy byly zkoumány před a po stárnutí pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Současně byla ověřena jejich fotokatalytická aktivita prostřednictvím antibakteriálních testů. Po expozici vrstev simulovaným podmínkám došlo k morfologickým změnám povrchu a k mírnému poklesu fotokatalytické aktivity.

Klíčová slova: tenké vrstvy, oxid titaničitý, oxid křemičitý, fotokatalytický jev

## **Abstract**

The aim of this diploma thesis was to prepare composite SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> layers on surface of various type of glasses for photocatalytic activity on their surfaces. Layers were undergone artificial growing – they were immersed water and then frozen in -18 °C cyclically, it simulated exposition of layers to external conditions that there are on the walls of buildings for example. The layers were explored before and after growing by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Simultaneously the photocatalytic activity was measured through antibacterial test. After exposition of layers to external conditions they changed their morphology of surfaces and their photocatalytic activity was decreased.

Keywords: thin layers, titanium dioxide, silicon dioxide, photocatalytic effect



# Obsah

1	Úvod .....	15
2	Teoretická část .....	17
2.1	Tenká vrstva .....	17
2.1.1	Metody depozice tenkých vrstev na bázi TiO <sub>2</sub> .....	17
2.1.1.1	Natírání .....	17
2.1.1.2	Dip-coating .....	18
2.1.1.3	Spin-coating .....	20
2.1.1.4	Spray-coating .....	21
2.2	Oxid titaničitý (TiO <sub>2</sub> ) .....	23
2.2.1	Obecné informace .....	23
2.2.2	Výskyt .....	24
2.3	Oxid křemičitý (SiO <sub>2</sub> ) .....	24
2.3.1	Obecné informace .....	24
2.3.2	Výskyt .....	25
2.3.3	Využití .....	26
2.4	Fotokatalytický jev .....	26
2.5	Metody hodnocení fotokatalytické aktivity .....	29
2.5.1	Rozklad organické hmoty .....	29
2.5.2	Test antibakteriálního efektu .....	30

2.5.3	Rozklad oxidů dusíku .....	31
2.6	Metody hodnocení tenkých vrstev .....	32
2.6.1	Smáčivost, kontaktní úhel.....	32
2.6.2	Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	35
2.6.3	Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) .....	37
3	Experimentální část .....	40
3.1	Depozice kompozitní SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> vrstvy .....	40
3.1.1	Příprava substrátu .....	40
3.1.2	Deponovaný materiál .....	40
3.1.3	Soustava pro depozici .....	41
3.1.4	Depozice vrstvy .....	41
3.2	Aplikace plasmu na povrch hladkého skla.....	42
3.3	Měření úhlu smáčivosti u čistého a modifikovaného substrátu .....	43
3.4	Bakteriální test fotokatalytické aktivity .....	43
3.5	SEM, EDX analýza .....	49
3.6	AFM analýza.....	49
3.7	Kalotest .....	49
3.8	Simulování expozice vzorků venkovním podmínkám.....	49
4	Výsledky.....	51

4.1	Hladké podložní sklo.....	51
4.1.1	Kontaktní úhel.....	51
4.1.2	SEM analýza .....	52
4.1.3	EDX analýza .....	53
4.1.4	Test fotokatalytické aktivity .....	54
4.2	Hladké podložní sklo modifikované plasmovým výbojem.....	57
4.2.1	Kontaktní úhel.....	57
4.2.2	SEM analýza .....	58
4.2.3	EDX analýza .....	59
4.2.4	Test fotokatalytické aktivity .....	60
4.3	Broušené matné sklo .....	64
4.3.1	SEM analýza .....	64
4.3.2	EDX analýza .....	66
4.3.3	Test fotokatalytické aktivity .....	67
5	Diskuze.....	72
5.1	Struktura.....	72
5.2	EDS analýza – úbytek Ti.....	74
5.3	Testy fotokatalytické aktivity.....	75
5.4	Typy a náměty pro další výzkum .....	76

6	Závěr.....	78
7	Bibliografie.....	80
8	Seznam obrázků.....	82
9	Seznam tabulek.....	84
10	Seznam grafů .....	85

## Seznam zkratk

A	vzorek pod UV s fotoaktivní vrstvou
AO7	oranž VII
AFM	mikroskopie atomárních sil
BSE	zpětně odražené elektrony
CVD	chemická depozice z plynné fáze
EDX	energieově disperzní spektrometrie
F	testovací kritérium
n	stupeň volnosti
$H_0$	nulová hypotéza
KA	vzorek pod UV bez fotoaktivní vrstvy s funkcí kontroly
KT	vzorek ve tmě bez fotoaktivní vrstvy s funkcí kontroly
PO	vzorek bez fotoaktivní vrstvy, tzv. přímý oplach
RTG	rentgenové záření
$R_L$	fotokatalytická antibakteriální aktivita
$\Delta R$	fotokatalytická antibakteriální aktivita pod UV zářením
s	součet čtverců odchylek
SE	sekundární elektrony
SEM	rastrovací elektronový mikroskop

TA vzorek ve tmě s fotoaktivní vrstvou

# 1 Úvod

Lidstvo přichází do styku s prachem a množstvím nežádoucích částic odpradávná. V posledních desetiletích se však rozvoj průmyslu a dopravy mnohonásobně zvýšil a s tím i výskyt řady zdravotních problémů u obyvatel, kteří se v prostředí těchto částic pohybují. Tyto nežádoucí částice mohou být i tak drobné, že se dostanou do našeho organismu nejen přes dýchací soustavu, ale dokonce i přes samotnou kůži.

Potenciálním opatřením, kterým by bylo možné eliminovat množství těchto nežádoucích částic, je nanést na budovy a další objekty tenkou transparentní vrstvou, která může mít funkci například rozkládající, samočisticí, antibakteriální nebo samosterilizující.

Takovým samočisticím efektem se v přírodě může pochlubit rostlina lotos. Lotos, který se vyskytuje v bahnitém prostředí, byl v asijských náboženstvích odpradávná považován za symbol čistoty, protože navzdory prostředí, v němž se vyskytuje, je stále suchý a čistý. V nedávné době bylo objeveno, že povrch jeho listů pokrývají tenké „nanohrbolky“, které znemožňují jakékoliv usazování vody či nečistot. Tohoto efektu se snaží docílit vědci i v průmyslu. Snaha spočívá vytvořit povrchy tak podobné povrchu listu lotosového květu, aby byl výsledný produkt jednak nesmáčivý, a jednak samočisticí.

Dalším možným jevem, kterého lze k samočisticím účelům využít, je fotokatalytický efekt. Ten má značný potenciál pro využití například ve zdravotnictví, kde je možné nanést všechny exponované povrchy na operačních sálech fotokatalytickou vrstvou, a tím uspořit nemalé finanční prostředky na odstranění nebezpečných částic, příp. bakterií a virů. Nebude jistě dlouho trvat, kdy po určitou dobu vystavíme znečištěné povrchy opatřené fotokatalytickou vrstvou UV záření a vše bude dokonale čisté jak z fyzikálního, tak z chemického hlediska.

Náklady na čištění je možné uspořit i v oblasti stavebnictví, kde se můžeme už i dnes setkat s nátěry omítek s obsahem látek, které se po vystavení světlu samy dokáží vyčistit.

V současné době se okna v budovách rozmisťují tak, aby byla dostupná pro čištění aspoň ruční technikou. Nicméně po nanesení fotokatalytické vrstvy na skleněnou plochu tato nutnost odpadá. Stačí, aby byla skleněná plocha dostupná pro sluneční světlo.

Význačnou vlastností fotokatalytického jevu je i to, že dokáže prostřednictvím světla rozkládat nepříjemné pachy organického původu při chemických nehodách nebo rozkládat nebezpečné zplodiny při ropných haváriích.

V roce 2016 byl patentován fotoaktivní nátěrový systém Balclean, na jehož vývoji se podílela i Technická univerzita. Balclean má výrazný potenciál pro využití jakožto venkovní nátěr budov, který je ochrání před zarůstáním řasami a plísněmi. (1) U tohoto materiálu doposud chybí studie zabývající se vlivem expozice venkovnímu prostředí na životnost a účinnost tohoto nátěru, což je předmětem této práce.

Cílem této diplomové práce je ověřit vliv expozice okolnímu prostředí na stabilitu, strukturu a fotokatalytickou aktivitu kompozitní vrstvy  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  nanesené na zvolených substrátech.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Tenká vrstva

Charakteristickým rysem tenké vrstvy je tloušťka, která se pohybuje v rozmezí od zlomků nanometrů po několik mikrometrů. Tenké vrstvy deponujeme za účelem modifikace vlastností výsledného produktu. Velmi zajímavou vlastností některých tenkých vrstev je jejich fotokatalytická aktivita. Mezi tyto vrstvy patří například vrstvy na bázi  $\text{TiO}_2$ .

#### 2.1.1 Metody depozice tenkých vrstev na bázi $\text{TiO}_2$

Nanášení vrstev oxidu titaničitého můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin. První z nich je metoda nanášení z roztoku a druhá je metoda přípravy z plynné fáze. Metoda přípravy z plynné fáze zahrnuje chemickou depozici z plynné fáze, tj. CVD, naprašování, laserem indukovaný CVD, pulzní laserovou depozici a další. Tyto metody jsou ale velmi technicky a energeticky náročné.

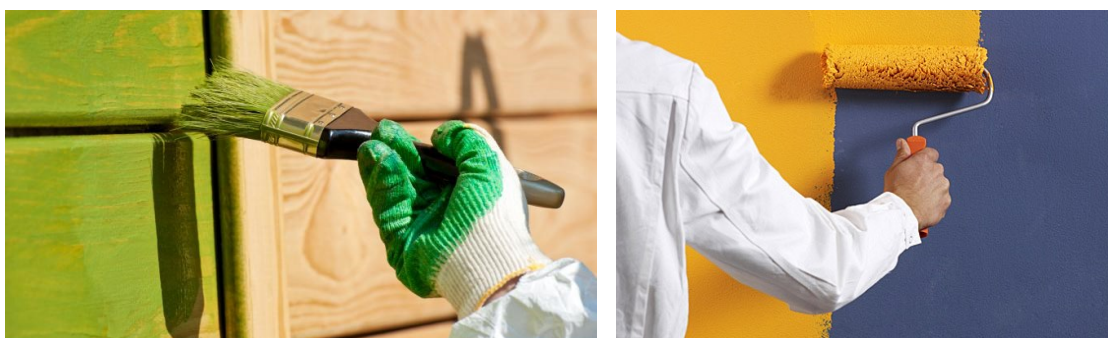
Depozice vrstev z roztoku, což se označuje jako metoda nanášení mokrou cestou je velmi využívaná a mezi výhody patří, že je energeticky a ekonomicky nenáročná, nevyžaduje použití vakua, lze snadno kontrolovat stechiometrii a vytvořit tak homogenní materiál. Mezi metody přípravy z roztoku patří metoda sol-gel, srážecí a třeba solvotermální.

Pro depozici tenkých vrstev oxidu titaničitého z roztoku se v současnosti využívá mnoho metod, mezi nejpoužívanější však patří natírání, dip-coating, spin-coating nebo spray-coating.[2]

##### 2.1.1.1 Natírání

Nejprostší metodou umožňující nanášení vrstev je roztírání jejich roztoků pomocí štětce, tzv. natírání. Tato metoda je z uvedených metod nejprimitivnější, proto není v odborné literatuře popisována. Na druhou stranu je velice významná pro deponování vrstev na venkovní plochy s porézním povrchem kupř.: omítky, dlaždice, okna apod. Princip této metody spočívá ve skutečnosti, že štětec namočený zpravidla v roztoku nanášené látky zanechává při pohybu po substrátu stopu tvořenou nanášenou látkou. Periodickým

opakováním posuvného pohybu štětce po povrchu substrátu dochází k tzv. roztírání. Cílem roztírání je deponovat rovnoměrnou tenkou vrstvu nátěru na substrát. Finální fáze natírání spočívá v postupném odpaření vody či jiného rozpouštědla z deponovaného materiálu, čímž vzniká tzv. nátěr. (viz Obr. 1) Tloušťka a homogenita nátěru je do značné míry ovlivněna celou řadou faktorů, mezi něž patří především tuhost a délka vláken štětce, hustota, viskozita a povrchové napětí deponovaného roztoku materiálu, intenzita roztírání, míra přitlaku aj. Jako jistou inovaci této metody lze vnímat tzv. válečkování, kde byl štětec substituován válečkem tvořeným vlákny či savou porézní hmotou (viz Obr. 2).



**Obr. 1: Princip metody prostého nanášení štětcem**

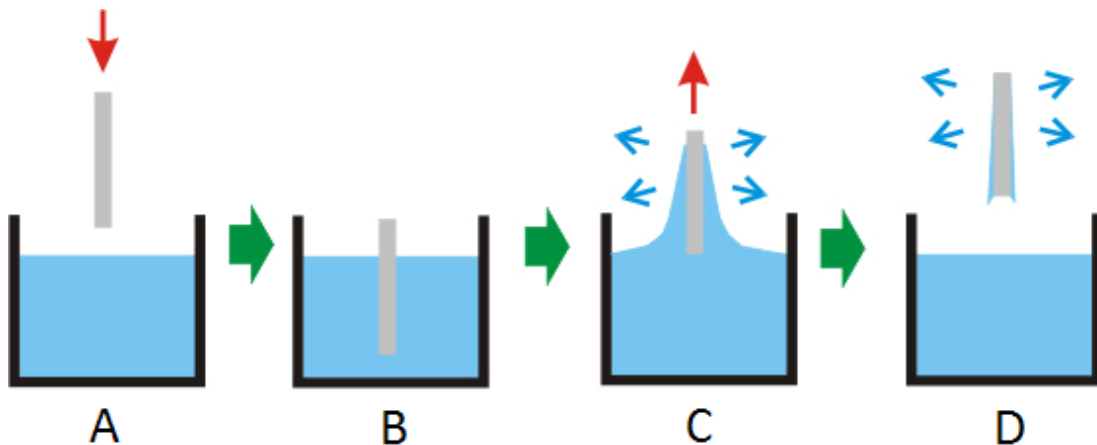
**Obr. 2: Princip metody válečkování**

### **2.1.1.2 Dip-coating**

Fotokompozitní vrstvy nejčastěji nanášíme na substrát pomocí metody dip-coating. Metoda se řadí mezi tzv. namáčecí techniky. Dip-coating proces (viz Obr. 3) můžeme rozdělit do několika fází. Prvním krokem je ponoření substrátu do roztoku (A). Tato část procesu nevyžaduje přesně definovanou rychlost. V druhém kroku se v důsledku ponoření do roztoku deponuje na substrát vrstva. Substrát se nechává po určitou dobu v roztoku ponořen. Dále se proces již řídí přesně definovanými podmínkami. To znamená, že vynořování (C) probíhá danou rychlostí a pod daným úhlem, který je zpravidla kolmý k povrchu nanášeného roztoku. V posledním kroku (D), kdy se substrát

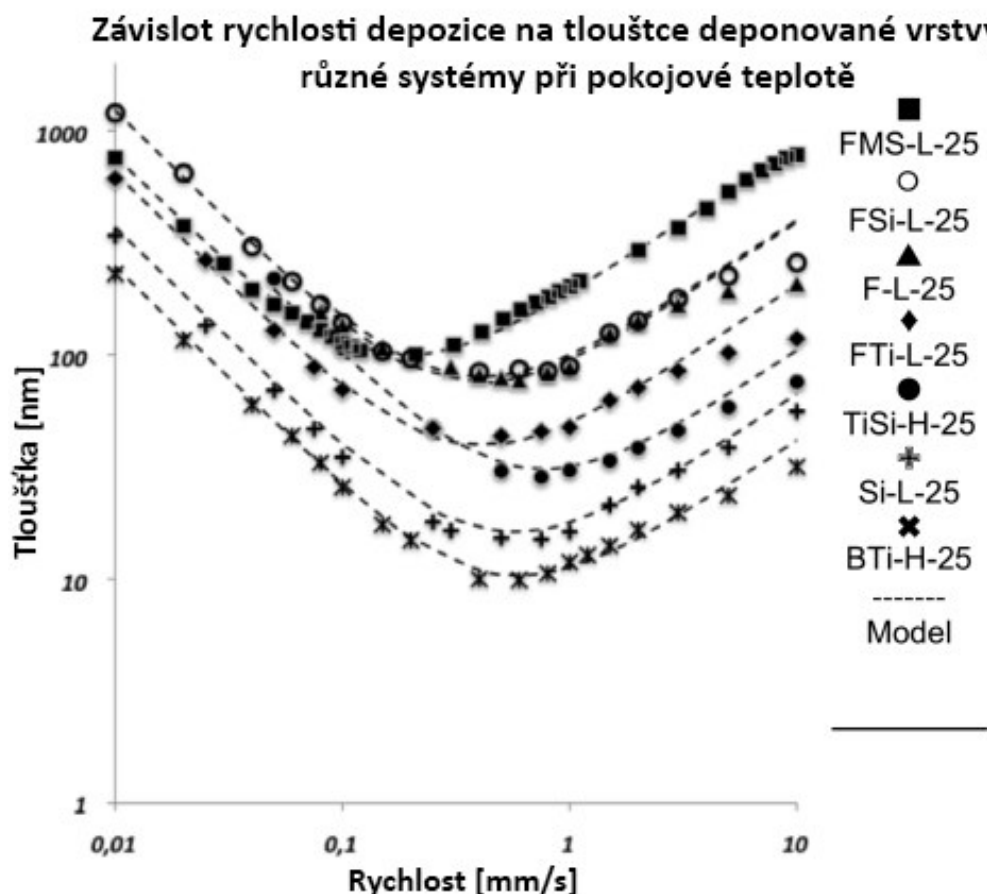
s deponovanou vrstvou nechá na vzduchu zaschnout, nově vytvořená tenká vrstva zgelovatí, odpaří se rozpouštědlo a tím se docílí finální podoby nanesené vrstvy. [2]

Tloušťka vrstvy je přibližně 20 nm až 50  $\mu\text{m}$  a je především ovlivněna rychlostí, úhlem vytahování, viskozitou roztoku a smáčivostí substrátu.



**Obr. 3 Princip depozice vrstvy metodou dip-coating [3]**

Pomocí procesu dip-coating je možné připravit různé tloušťky vrstev v závislosti na rychlosti vytahování substrátu. Je-li substrát vytahován rychlostí v rozmezí od 0,01 do 0,5  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , jedná se o tzv. **kapilární proces vytahování**. Při tomto procesu dochází k zasychání kapky přímo na substrátu v důsledku velmi nízké rychlosti vytahování. Pohybuje-li se rychlost vytahování v rozmezí od 0,5 do 10  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , řídí se proces podle tzv. **Landau-Levichova modelu vytahování**, kdy roztok nestihne zaschnout na povrchu substrátu, ale zasychá až po své aplikaci na substrát.[4, 5]



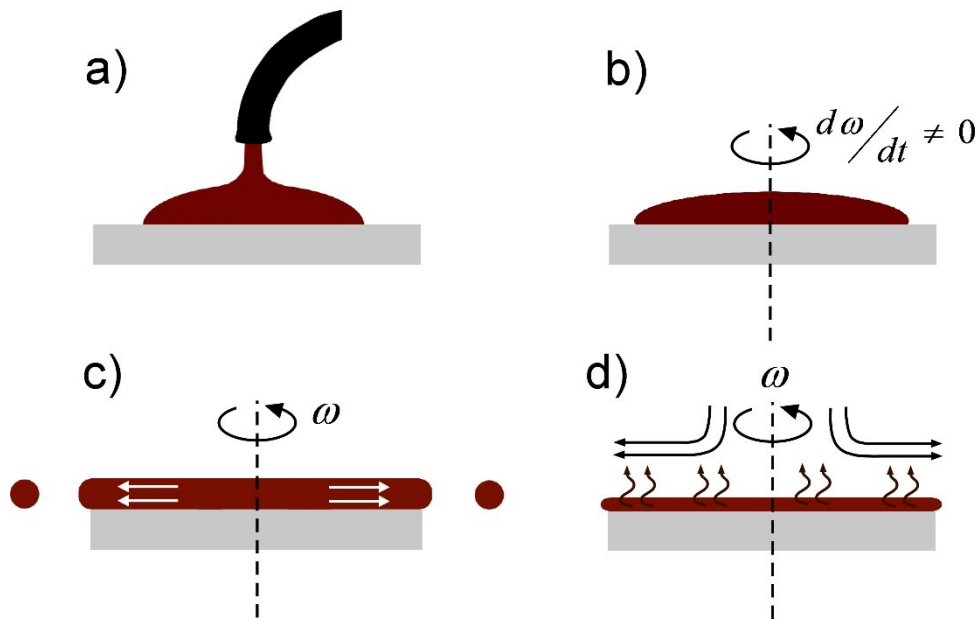
**Grf. 1: Závislost tloušťky vrstvy na rychlosti vytahování substrátu z roztoku [6]**

Z Grf. 1 je patrné, že různé vrstvy mají různou optimální rychlost vytahování, výsledná tloušťka nejprve klesá až do určitého minima, poté s rostoucí rychlostí vytahování tloušťka opět roste. Při určité rychlosti dochází k homogennímu nanášení vrstvy a zároveň dochází k optimálnímu vypařování vody, resp. rozpouštědla z roztoku deponovaného prekurzoru.

### 2.1.1.3 Spin-coating

Metoda spin-coating nazývána též metoda rotačního lití, je založena na jednoduchém principu (viz Obr. 4). Na střed substrátu se nalij dané množství roztoku (A), kterým chceme substrát deponovat. Po zapnutí rotačního systému určitou úhlovou rychlostí (B) se vlivem odstředivých sil roztok rozprostře po celé ploše substrátu (C). Současně dochází

k odpařování rozpouštěla (D) z deponované vrstvy, čímž dojde ke konečnému zgelovatění nanesené vrstvy. [7]

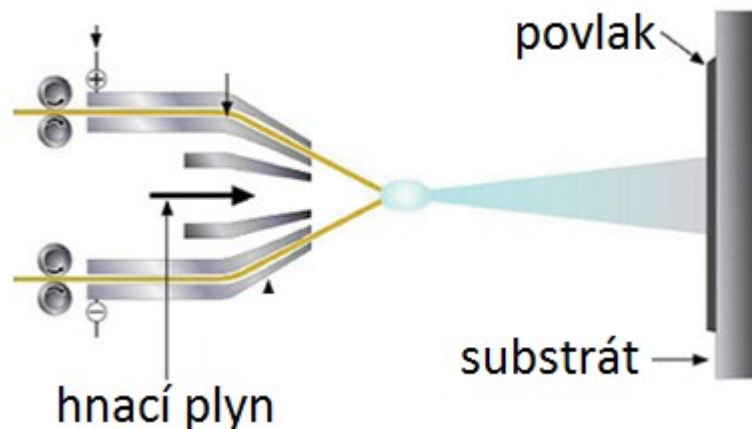


**Obr. 4: Princip metody spin-coating [8]**

Tloušťka vrstvy nanesené touto metodou se pohybuje v rozmezí od stovek nanometrů až do 10 mikrometrů. Kvalita takovéto vrstvy však závisí na reologických vlastnostech deponovaného roztoku. [4]

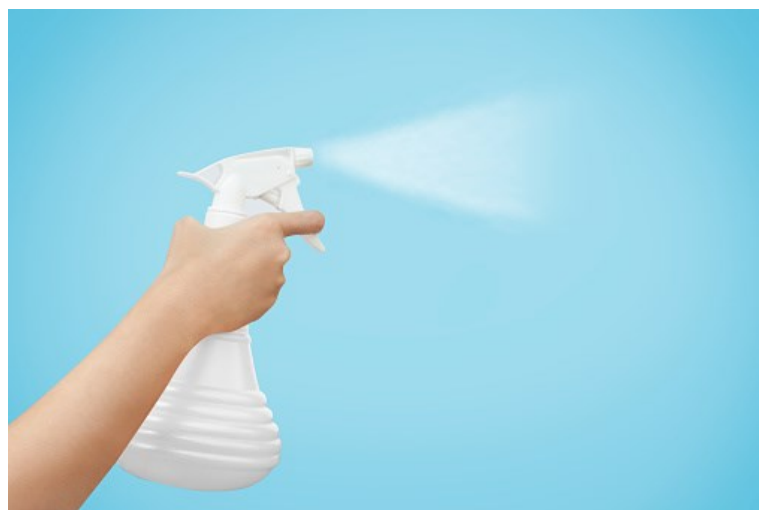
#### 2.1.1.4 Spray-coating

Postřiková technika je široce uplatňovaná v místech, kde je povrch nepravidelný a vysoce porézní. Příprava vrstev nástřikem nabízí několik výhod ve srovnání s máčecími metodami, protože doposud realizované rychlosti zpracování 1 m/min jsou již 10krát vyšší, odpad nanášených roztoků je mnohem menší, což umožňuje nanášet i roztoky s poměrně nízkou dobou stálosti.



**Obr. 5: Princip depozice vrstvy metodou spray-coating [9]**

Realizace takové metody spočívá v nástřiku substrátu předem připraveným roztokem z určité vzdálenosti. Při nanášení vrstvy na substrát vzniká aerosol, který vede k vytvoření homogenní a velice tenké vrstvy v řádech několika mikronů. [4]



**Obr. 6: Metoda prostého rozprašování [10]**

Uplatnění této metody je především ve stavebnictví, protože depozice vrstvy na porézní materiály, tj. omítky, dlaždice aj., nevyžadují vysoké nároky na rovnoměrnost a tloušťku.

Tloušťka i homogenita nanesené vrstvy závisí na mnoha parametrech – vzdálenosti mezi rozprašovací hubicí a substrátem, viskozitě deponovaného roztoku, úhlu, který svírá rozprašovací hubice s deponovaným povrchem, tlaku, resp. intenzitě rozprašování apod.

## 2.2 Oxid titaničitý ( $TiO_2$ )

### 2.2.1 Obecné informace

Existuje mnoho různých fotokatalyzátorů. Mezi však nejrozšířenější patří oxid titaničitý, který je nejvíce používaný právě proto, že disponuje mimořádnými vlastnostmi. Jedná se o netoxicitu, chemickou i biologickou inertnost a fotostabilitu. Dále se vyznačuje tím, že je cenově dostupný a vykazuje vysokou fotokatalytickou aktivitu a superhydrofilitu. O tom, jak je vysoká jeho katalytická aktivita, rozhoduje zejména jeho velikost částic, schopnost absorbovat látky, měrný povrch a v neposlední řadě krystalická mřížka. [11, 12] Přehled základních vlastností oxidu titaničitého je v Tab. 1: Základní charakteristika oxidu titaničitého Tab. 1: Základní charakteristika oxidu titaničitého

**Tab. 1: Základní charakteristika oxidu titaničitého [13]**

<b>Vlastnost</b>	<b>Hodnota</b>
<i>Skupenství</i>	pevná látka
<i>Barva</i>	bezbarvá
<i>Rozpustnost ve vodě</i>	nerozpustný
<i>Teplota varu</i>	2 900 °C (rutil)
<i>Teplota tání</i>	1 560 °C (anatas) 1 825 °C (brookit) 1 855 °C (rutil)
<i>Hustota</i>	3,84-4,26 g/cm <sup>3</sup>
<i>Tvrдость</i>	5,5-6,5

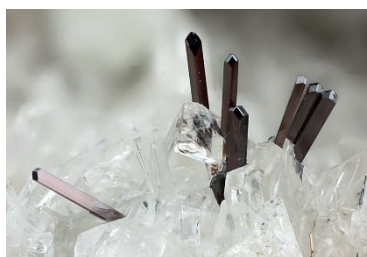
## 2.2.2 Výskyt

Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje ve třech krystalografických soustavách, tudíž se jedná o polymorfní materiál.

- **Anatas** – čtverečná krystalická struktura, nízkoteplotní modifikace, nejvhodnější pro užití při fotokatalytických reakcích
- **Rutil** – čtverečná krystalická struktura, vysokoteplotní modifikace, použitelná pro přípravu barviv, vyskytující se v magmatických horninách
- **Brookit** – kosočtverečná krystalická struktura, přítomna jen v minerálech, nejméně běžná forma, použití jako drahokam



Modifikace anatas



Modifikace rutil



Modifikace brookit

Obr. 7: Přírodní podoby oxidu titaničitého

## 2.3 Oxid křemičitý ( $SiO_2$ )

### 2.3.1 Obecné informace

Oxid křemičitý je chemická sloučenina kyslíku a křemíku, která je známá již od dávných dob. Jedná se o nejběžněji se vyskytující nerost v přírodě, který je označován jako křemen. Je možné ho tedy nalézt v přírodní formě, nicméně ho lze vyrobit i chemickou syntézou v laboratorních podmínkách. Samotná sloučenina má široké spektrum uplatnění. Přehled základních vlastností oxidu křemičitého je v



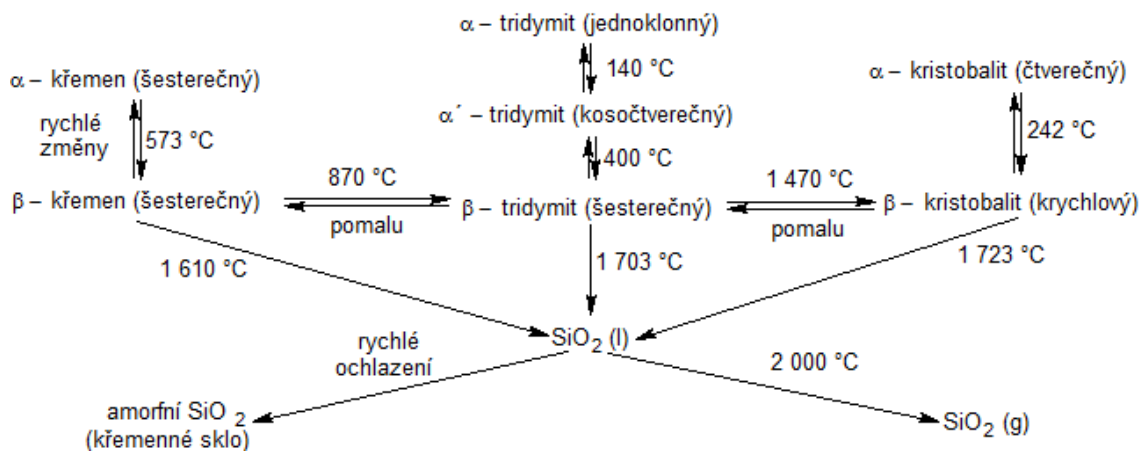
Tab. 2: Základní charakteristika oxidu křemičitého .

**Tab. 2: Základní charakteristika oxidu křemičitého [13]**

<b>Vlastnost</b>	<b>Hodnota</b>
<i>Skupenství</i>	pevná látka
<i>Barva</i>	bezbarvá
<i>Rozpustnost ve vodě</i>	0,016 g/100 ml
<i>Teplota skelného přechodu</i>	1 150 °C
<i>Hustota</i>	2,2-2,7 g/cm <sup>3</sup>
<i>Tvrдость</i>	6,5-7

### 2.3.2 Výskyt

V přírodě se oxid křemičitý vyskytuje v mnoha krystalických formách, ale nejčastěji se s ním setkáme ve formě  $\alpha$ -křemene, který je součástí např. žuly a pískovce. Modifikace oxidu křemičitého se převážně skládají z tetraedrů  $\text{SiO}_4$ , které jsou propojeny přes vrchol. V termodynamicky nejstabilnější formě (za laboratorní teploty) –  $\alpha$ -křemenu – tvoří tyto tetraedry vzájemně spojené šroubovice. [14] Výčet vše možných modifikací oxidu křemičitého je na Obr. 8: Diagram zobrazující různé alotropní modifikace oxidu křemičitého



**Obr. 8: Diagram zobrazující různé alotropní modifikace oxidu křemičitého [15]**

### 2.3.3 Využití

V průmyslu se používá převážně  $\alpha$ -křemen, křemenné sklo, silikagel, kouřový křemen a diatomit.

Díky dobrým piezoelektrickým vlastnostem se křemene používá v krystalových oscilátorech a filtrech v převodnicích a snímačích.

Oxid křemičitý dále nachází uplatnění v čisté podobě v jádru optických kabelů.

Křemenné sklo je výjimečně odolné vůči teplotním rozdílům a má velmi malou hodnotu koeficientu tepelné roztažnosti. Ale na rozdíl od běžného skla má vysokou teplotu měknutí, což se jeví jako problém při jeho zpracování. Používá se jako kvalitní laboratorní sklo (např. pro kyvety pro UV a VIS spektrometrii).

Silikagel se díky vysokému povrchu používá jako sušidlo, sorbent, nosič katalyzátorů apod.

V potravinovém průmyslu ho najdeme pod označením E 551.

## 2.4 Fotokatalytický jev

Bouřlivý rozvoj fotokatalýzy je úzce spojen se jménem japonského profesora Fujishimy [11], jenž ho objasnil již v roce 1967. Tento efekt, označený jako „Honda – Fujishimův

jev“ byl zprvu přijat se značnou dávkou skepse, kterou podporovala i malá účinnost energetické přeměny (0,3 %). Využitím uvedeného jevu se po celém světě zabývá mnoho vědeckých pracovišť. Pojem fotokatalytický jev vychází ze spojení slov „foto“ (světlo) a „katalýza“ (urychlení chemické reakce pomocí katalyzátoru), příp. „katalyzátor“ (látka, která urychluje nebo umožňuje chemickou reakci, ale sama se reakcí nemění). Pak fotokatalýza může být definována jako urychlení fotoreakce v přítomnosti katalyzátoru. V závislosti na konkrétní fotoreakci může katalyzátor ovlivňovat její rychlost prostřednictvím interakce jak se substrátem (v základním nebo excitovaném stavu), tak s primárním meziproduktem reakce. Po absorpci záření katalyzátorem může dojít ke dvěma dějům.

V prvním případě dochází k transportu energie. Světelné kvantum energie je primárně absorbováno katalyzátorem (viz rovnice 2.1), který ji předá substrátu a uvede ho tak do excitovaného stavu (viz rovnice 2.2), v němž je substrát snáze oxidovatelný [16].

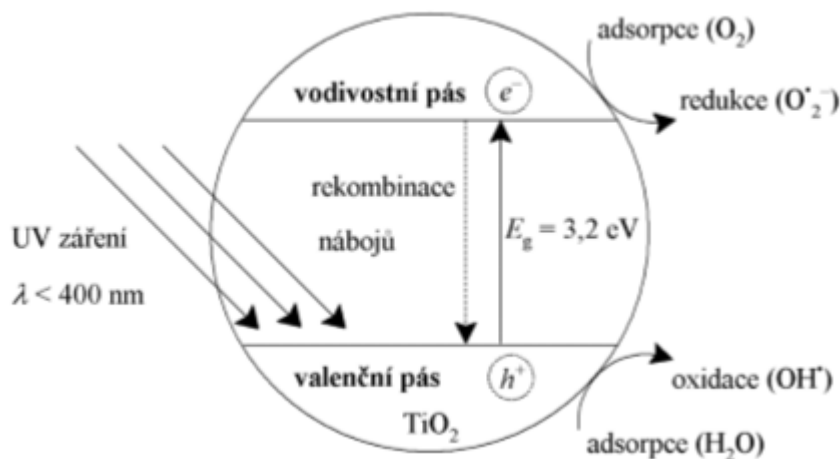


V druhém případě dochází k transportu elektronu katalyzátorem za vzniku iontu substrátu (viz rovnice 2.3, resp. 2.4). Katalyzátor může sloužit jako akceptor, ale i jako donor.



Při ozáření fotokatalytického materiálu světlem o příslušné vlnové délce, jehož kvanta mají energii vyšší, než je šířka zakázaného pásu energií (rozdíl valenční a vodivostní vrstvy polovodiče) dojde k uvolnění elektronu ( $e^-$ ) z valenční vrstvy do vodivostní vrstvy a vzniku „díry“ ( $h^+$ ) ve valenční vrstvě polovodiče – vzniká pár díra – elektron. Tento pár ( $e^- ; h^+$ ) je zodpovědný za oxidačně – redukční vlastnosti ozářeného materiálu. Pokud nedojde během velmi krátké doby k reakci s naadsorbovanou látkou, tento reaktivní pár rekombinací zaniká (tento děj je u  $TiO_2$  relativně pomalý v porovnání s rekombinační

rychlostí u kovů). Na povrchu polovodiče může tedy docházet ke dvěma druhům reakcí, jichž se mohou adsorbované látky účastnit.



**Obr. 9: Diagram znázorňující princip heterogenního fotokatalytického procesu [16]**

V případě oxidační reakce s organickými molekulami je redoxní potenciál potřebný k oxidaci organických sloučenin dán pozicí valenční vrstvy a redoxním potenciálem organické látky vzhledem ke standardní elektrodě. Pokud má organická látka vyšší redoxní potenciál než fotogenerovaná h<sup>+</sup>, může dojít k redukci h<sup>+</sup> a vzniku kation-radikálu organické látky, S<sup>•+</sup>. Následná reakce S<sup>•+</sup> vede ke vzniku fotokatalytického produktu. V případě, že h<sup>+</sup> je redukována vodou nebo adsorbovanými OH<sup>-</sup> ionty, dochází ke vzniku hydroxylových, případně peroxidových radikálů, které jsou dále schopny oxidovat další organické látky. Konkrétně při použití TiO<sub>2</sub> jako fotokatalytického materiálu lze celý děj vyjádřit rovnicemi [16]:



Fotolyticky indukovaná h<sup>+</sup> může oxidovat donorovou molekulu (D) adsorbovanou na povrchu s obsahem TiO<sub>2</sub>. (valenční vrstva – oxidace)



Uvolněný elektron naopak může redukovat akceptorovou molekulu (A). (vodivostní vrstva – redukce)



Poměrně silná oxidační schopnost  $h^+$  dovoluje oxidaci vody na hydroxylový radikál procesem „one-electron oxidation step“.



Kyslík může hrát roli elektronového akceptoru a redukovat se na superoxidový ion  $O_2 \cdot^-$



Superoxidový ion je jako vysoce reaktivní částice schopen oxidovat organické materiály.

## **2.5 Metody hodnocení fotokatalytické aktivity**

### **2.5.1 Rozklad organické hmoty**

Jako modelovou organickou sloučeninu lze použít například Oranž VII o koncentraci 0,035 mmol/l. Skleněný substrát s tenkou vrstvou kompozitu  $SiO_2/TiO_2$  se umístí do 25 ml Oranže VII a ozáří UV-A zářením. UV lampa je umístěna 100 mm nad povrchem testovaného vzorku. Celé měření probíhá za teploty 32 °C. Kinetika fotokatalytického odbourávání je počítána ze změny koncentrace Oranže VII jako funkce doby ozáření UV-A. Koncentrace Oranž VII se měří absorbcí při vlnové délce 485 nm za použití spektrofotometru UV/Vis. Reakční kinetiku děje lze vyjádřit jako reakci 1. řádu, což znamená, že chemická aktivita tenké vrstvy je popsána jako reakční konstanta  $K_R$ , která je

určená z rozpadu koncentrace Oranž VII ( $c_0$  – počáteční koncentrace AO7 [mol/dm<sup>3</sup>],  $c$  – konečná koncentrace AO7 [mol/dm<sup>3</sup>],  $t$  – čas ozařování [h]) podle rovnice 2.10. [17]

$$K_R = \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \frac{1}{t} \quad (2.10)$$

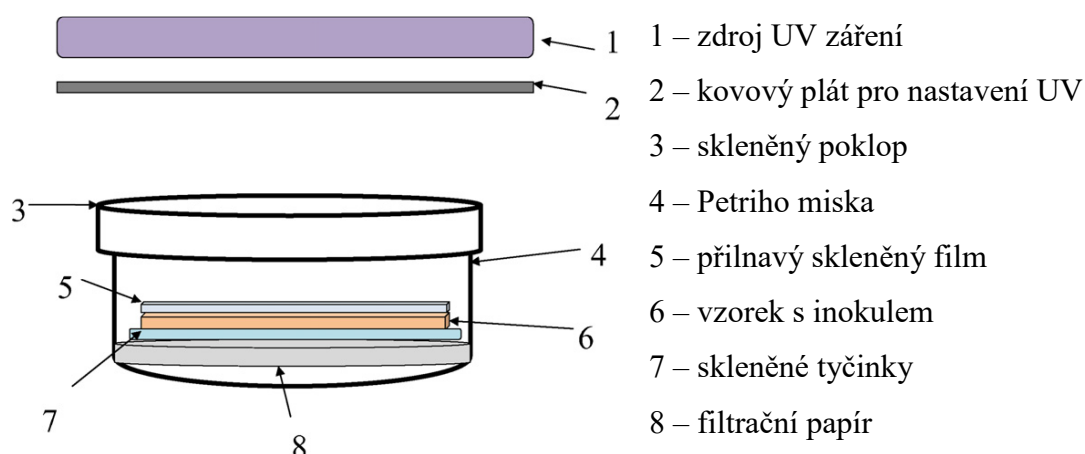
Fotokatalytická účinnost konkrétního vzorku je vyjádřena rychlostí rozkladu  $r$  [mol/h.W], která je vypočtena z reakční konstanty  $K_R$  (viz rovnice 2.10), objemu roztoku AO7  $V$  [dm<sup>3</sup>], obsahu vzorku  $S$  [m<sup>2</sup>] a intenzity ozařování  $P$  [W] podle rovnice 2.11.

$$r = K_R \frac{V}{SP} \quad (2.11)$$

## 2.5.2 Test antibakteriálního efektu

Pro měření antibakteriální aktivity fotokatalytických povrchů používáme standardní ISO metodu 27447:2009. V normě je popsáno měření filmovou adhezní metodou, která je určena pro rovné, pevné materiály s fotokatalytickým povrchem. Jako testovací organismus se používá gramnegativní bakterie *Escherichia coli* (nemají vnější membránu) a grampozitivní bakterie *Staphylococcus aerus* (mají vnější membránu). U filmové adhezní metody je mateřský kmen buněk naočkován na šikmý agar, kde bakterie inkubují při teplotě 37 °C po dobu 24 hodin. Poté jsou bakterie přeneseny na nový šikmý agar, kde opět inkubují po dobu 24 hodin. Malé množství bakterií se pak převede platinovým očkem na zředěnou formu, kterou je suspenze. Množství bakterií je určováno pomocí optického mikroskopu nebo absorpční metodou, která se běžně využívá pro určení koncentrace bakterií v disperzi. U této standardizace se testovaný povrch neozářuje před provedením samotného testu, jako tomu bylo u ostatních standardizací, ale testovaný vzorek je ihned po naočkování bakteriální suspenze umístěn do fotoreaktoru (viz Obr. 10) Poklop tohoto fotoreaktoru musí propouštět 85 % a více UV-A záření o vlnové délce v

rozmezí 340 až 380 nm. Připravený vzorek je umístěn na skleněnou tyčinku, která leží na vlhkém filtračním papíru (k suchému filtračnímu papíru je přikápnuto 5 ml destilované vody). Vzorek je přikryt skleněným poklopem pro zajištění vysoké hodnoty relativní vlhkosti v komoře a je ozáren BLB fluorescenční lampou, která má emisní maximum při vlnové délce 351 nm. Toto je jediná ISO norma, u které je stanoven pouze jeden druh zdroje UV záření. [18]

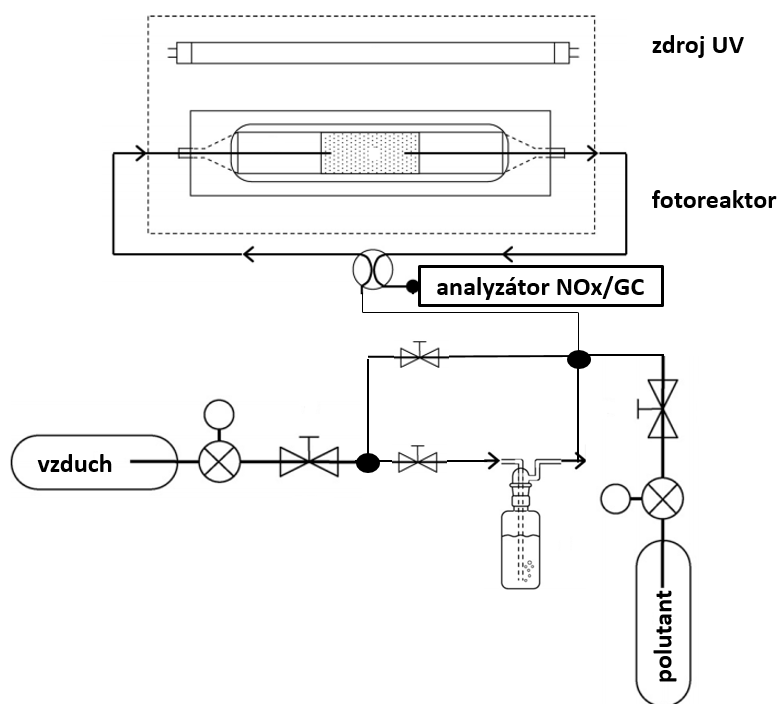


**Obr. 10: Schéma ozařovací komory pro antibakteriální ISO standard [18]**

### 2.5.3 Rozklad oxidů dusíku

Testy stanovení fotokatalytické aktivity v plynné fázi dle metodiky **ISO 22197-1/2007** jsou vhodné pro otestování fotokatalytických materiálů z hlediska jejich schopnosti odbourávání polutantů ze vzduchu. Metoda je založena na stanovení látkového množství fotokatalyticky odbouraného polutantu (NO<sub>x</sub>) v průtočném fotoreaktoru během expozice testovaného materiálu UV zářením. Vrchní část fotoreaktoru je tvořena skleněnou deskou propouštějící UV záření. Oxid dusnatý o koncentraci 1 ppm spolu se vzduchem, který má relativní vlhkost 50 %, je laminárně veden nad povrchem zkoumaného vzorku průtokovou rychlostí 3 l/min. Výška volného prostoru nad vzorkem je 5 mm. Intenzita UV záření s vlnovými délkami v rozsahu 300 až 460 nm a maximem u 365 nm je nastavena na 10 W/m<sup>2</sup>. Zkoumaný vzorek je výměry 50 cm<sup>2</sup>. Koncentrace oxidů dusíku

se měří na výstupu z fotoreaktoru chemiluminiscenčním detektorem APNA-370. [19]  
 Popsaný fotoreaktor, ve kterém jsou vzorky měřeny, je možné vidět na Obr. 11.



Obr. 11: Schéma pro měření odbourávání NOx [19]

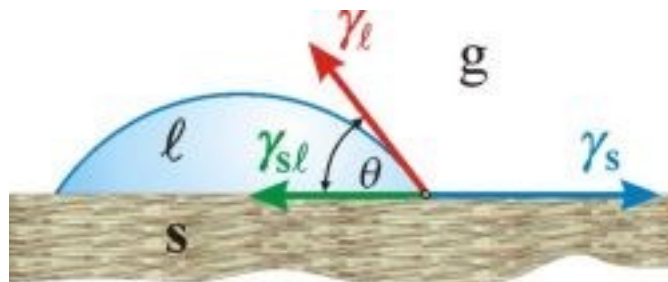
## 2.6 Metody hodnocení tenkých vrstev

Pro hodnocení tenkých vrstev existuje celá řada metod, které se využívají pro měření nejrůznějších specifických vlastností, pro něž jsou tenké vrstvy určeny (tvrdost, tribotesty, testy adheze, korozní odolnosti apod.), zde však budou zmíněny pouze metody související s danou tématikou, tj. fotokatalytické vrstvy.

### 2.6.1 Smáčivost, kontaktní úhel

Vlastnost kapaliny přilnout k povrchu pevné látky se nazývá smáčivost. Tuto vlastnost lze přímo měřit pomocí tzv. kontaktního úhlu. Kontaktní úhel neboli úhel smáčivosti je úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním (viz Obr. 12) - hlavní charakteristika tvaru kapky kapaliny umístěné na povrchu nerozpustné tuhé látky. [20, 21]





**Obr. 12: Chování kapaliny na pevném povrchu [20]**

Vztah mezi kontaktním úhlem  $\theta$  a jednotlivými mezifázovými energiemi je dán Youngovou rovnicí:

$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2.10)$$

kde  $\gamma_l$  a  $\gamma_s$  jsou povrchové energie kapaliny, popř. tuhé látky,  $\gamma_{sl}$  - mezifázová energie tuhá látka-kapalina.

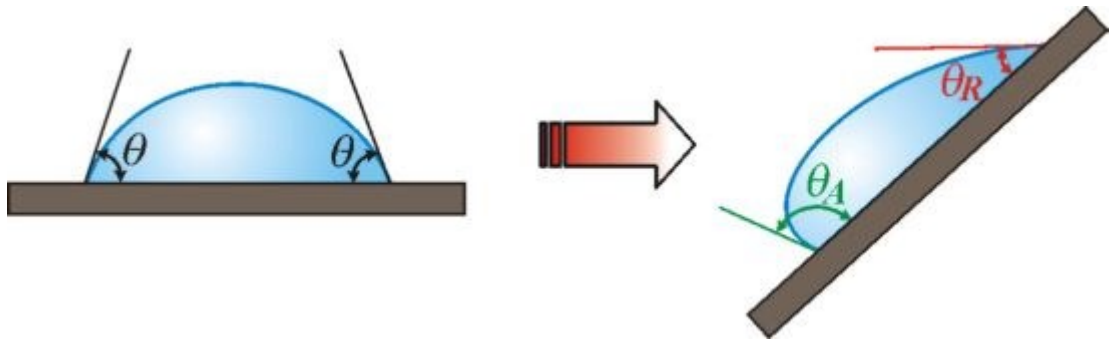
Hodnoty úhlu smáčení závisí na:

- **adsorpci** látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé látky (viz Obr. 12: Chování kapaliny na pevném povrchu), která vede ke snížení povrchové energie tuhé látky z hodnoty  $\gamma_s^0$  (povrchová energie čisté tuhé látky) na hodnotu  $\gamma_{sg}$  (povrchová energie tuhé látky v rovnováze s parou kapaliny tvořící kapku, popř. dalších látek přítomných v plynné fázi, např. vody); rozdíl  $\gamma_{s0} - \gamma_{sg} = \pi$  je povrchový tlak. Youngova rovnice má pak tvar:

$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_{s0} - \pi - \gamma_{sl} \quad (2.11)$$

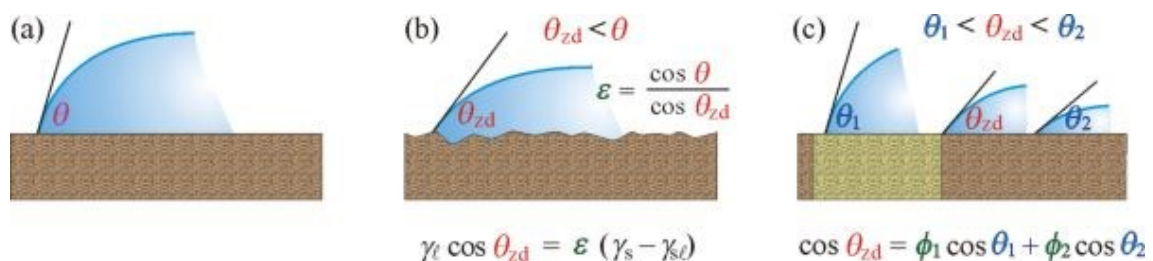
Z rovnice 2.11 je patrné, že hodnota  $\theta$  se bude měnit v závislosti na hodnotách  $\pi$ . Tento vliv se významně uplatňuje u tuhých látek o vysoké povrchové energii (např. sklo, křemen, kovy, kovové oxidy, anorganické soli), která se adsorpcí snižuje.

- **Různými ději**, k nimž může docházet mezi tuhou látkou a kapalinou, tj. chemická reakce, rozpouštění tuhé látky kapalinou nebo bobtnání tuhé látky. Při těchto dějích se mění  $\gamma_s$  i  $\gamma_{sl}$  a tedy i pozorovaný úhel smáčení s časem.
- **Hysterezi úhlu smáčení** (rozdílnost úhlů smáčení kapaliny při jejím postupu a ústupu na pevném povrchu), která je důsledkem nečistot, přítomností naadsorbovaných plynů i nerovností tuhého povrchu.



Obr. 13: Změna úhlů smáčení při naklonění povrchu [22]

- **Drsností a nehomogenitou povrchu**, která se může vyskytovat i u dobře připravených reálných povrchů. Každá rýha na povrchu může působit jako kapilára, v které kapalina stoupá, je-li  $\theta$  ostrý, nebo klesá, je-li  $\theta$  tupý; drsný povrch je tedy obvykle lépe smáčen dobře smáčeujícími kapalinami než povrch hladký, zatímco u špatně smáčeujících kapalin je tomu naopak. Oba popsání vlivy se projevují ve velikosti úhlu smáčení. V Youngově rovnici jsou uvažovány formou experimentálně zjištěných koeficientů ( $\epsilon$  – koeficient drsnosti a zlomků  $\phi_i$  – koeficient zlomů). [20]

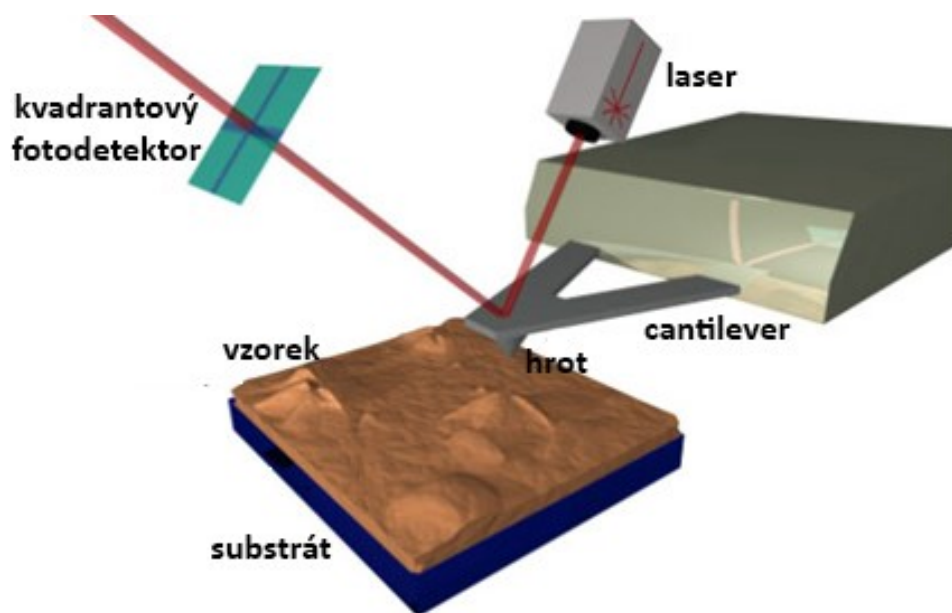


Obr. 14: Kontaktní úhel na různých površích

Kontaktní úhel dobře smáčejší kapaliny (a) na čistém hladkém povrchu, (b) na drsném povrchu, (c) na chemicky heterogenním povrchu ( $\varphi_1$ , popř.  $\varphi_2$  jsou podíly částí povrchu, které se liší chemickým složením, na nichž má uvažovaná kapalina úhel smáčení  $\theta_1$ , popř.  $\theta_2$ )

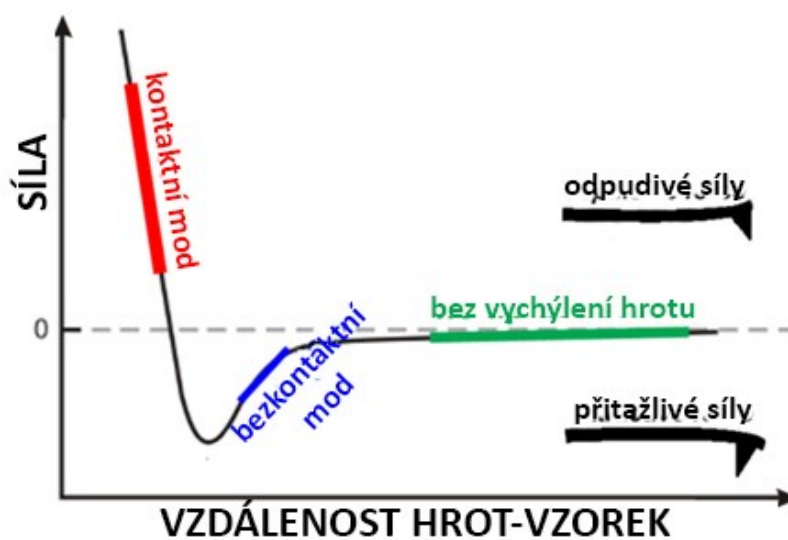
### 2.6.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil je určena pro detailní zkoumání lokální morfologie povrchu vzorku. Hrot je umístěn na pružném raménku (tzv. cantilever) a je sledována jeho interakce s povrchem. Hrot je k povrchu přitahován nebo je od něj odpuzován pouze van der Waalsovými silami. Touto metodou lze měřit v módu kontaktním, kdy pohyb hrotu přesně kopíruje profil vzorku (ve vzdálenosti cca 1 nm), bezkontaktním, kdy se hrot pohybuje v jedné rovině nad vzorkem, nebo poklepovém, kdy se hrot v krátkých intervalech dotýká vzorku. Ohyb cantileveru s hrotem je snímán pomocí laserového paprsku a fotodetektoru. Hrot pro AFM bývá vyroben z křemíku. Na rozdíl od vzorků pro elektronovou mikroskopii, nevyžadují vzorky pro AFM speciální přípravu (limitem je pouze rozměr a maximální reliéf vzorku). Pohyb po vzorku je zprostředkován pomocí piezokeramiky, která dovoluje realizovat posuv v nanometrech. Jednoduchou modifikací hrotu lze zkoumat magnetické a vodivostní domény na vzorku nebo měřit nanotvrdost. [23, 24]



Obr. 15: Princip metody AFM [23]

Síly působí na cantilever různě podle vzdálenosti od povrchu vzorku. Při velkých vzdálenostech nepůsobí síly žádné. Při přiblížení pod určitou vzdálenost začnou působit síly přitažlivé. Po dosažení minima slábne působení přitažlivých sil, až se začnou projevovat síly odpuzivé, které při zmenšující se vzdálenosti rychle rostou, což je patrné z grafu uvedeného níže.

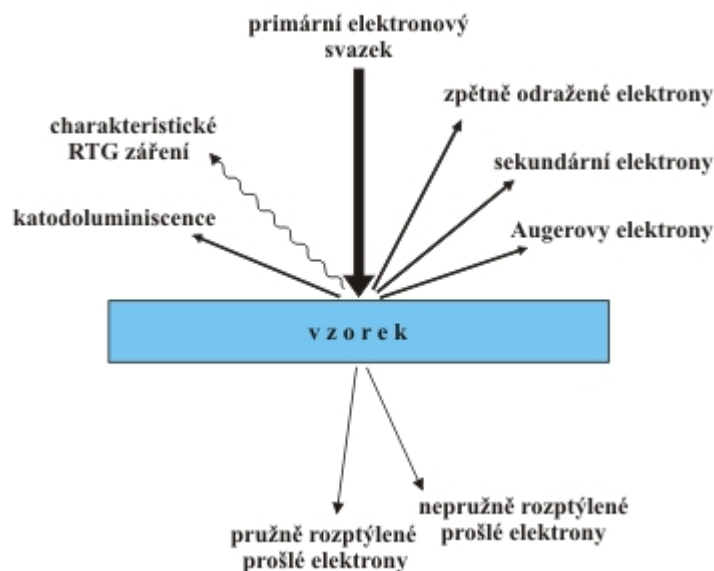


Grf. 2: Interakce hrotu se vzorkem [23]

### 2.6.3 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

Na rozdíl od mikroskopie optické, která využívá fotonů s výrazně větší vlnovou délkou, rastrovací elektronová mikroskopie používá pro zobrazování elektrony. Obraz u SEM však není načten najednou, ale je vytvořen rastrováním usměrněným proudem elektronů po povrchu vzorku. Interakcí elektronů s atomy vzorku jsou emitovány signály, které umožňují určit topografii vzorku a jeho složení.

Při dopadu svazku primárních elektronů jsou ze vzorku z různé hloubky a z různých objemů materiálu emitovány různé signály, např. sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, spojité a charakteristické rentgenové spektrum a Augerovy elektrony. SEM nejčastěji využívá pro zobrazení kontrastu elektronů sekundárních a zpětně odražených.



**Obr. 16: Interakce elektronového svazku se vzorkem [25]**

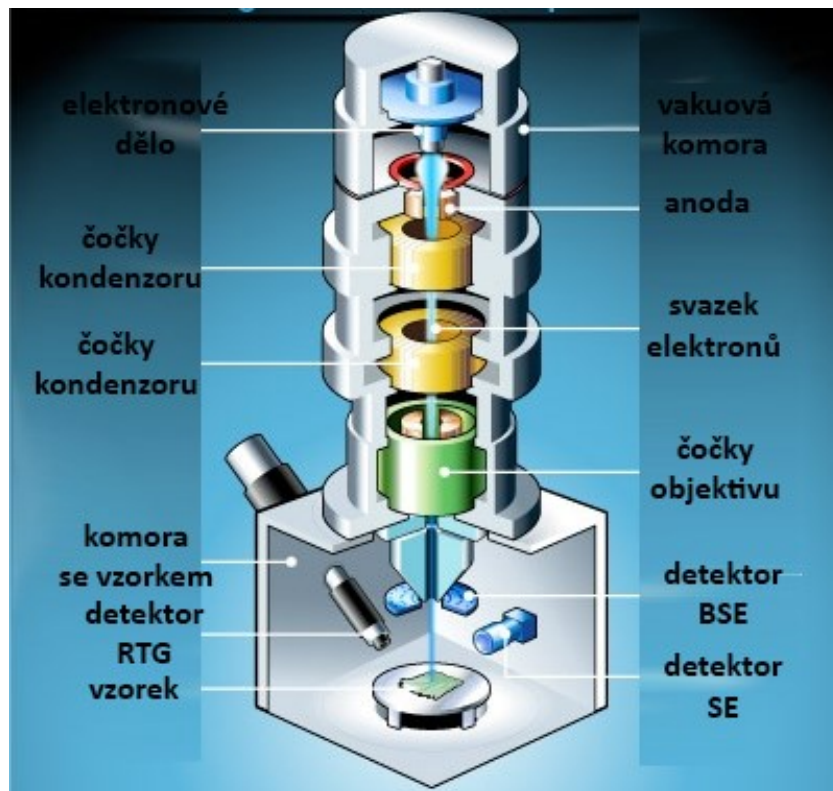
Kontrasty u SEM jsou využívány dvojího druhu. Topografický kontrast souvisí s morfologií povrchu vzorku a je zprostředkován sekundárními elektrony. Emise sekundárních elektronů závisí na úhlu dopadu primárního svazku na vzorek. Geometrie nejbližšího okolí dopadu svazku určuje, jaké množství elektronů se z daného místa uvolní. Je-li místo dopadu svazku blízko hraně, uvolní elektronů více, je-li v „údolí“, uvolní se elektronů méně.

Sekundární elektrony (SE) vznikají neelastickými (nepružnými) srážkami elektronů ve valenčních vrstvách elektronových obalů. Po dalším rozptylu na okolních atomech se některé z těchto elektronů z povrchu vzorku uvolní. Jako sekundární jsou nazývány takto uvolněné elektrony s energií nižší než 50 eV. 90 % sekundárních elektronů má energii nižší než 10 eV. Emise sekundárních elektronů je relativně nezávislá na atomovém čísle atomů ve vzorku.

Druhý typ kontrastu pozorovatelný SEM je kontrast chemický a zprostředkován je zpětně rozptýlenými (odraženými) elektrony (BSE). Ty vznikají elastickými (pružnými) interakcemi elektronů s jádry atomů, při kterých dohází pouze k minimální ztrátě energie, ale výrazně se mění trajektorie. Množství zpětně rozptýlených elektronů se výrazně mění v závislosti na atomovém čísle a lze tedy od sebe při pozorování jednotlivé prvky snadno odlišit.

Výsledný obraz ze SEM pak může být formován pouze sekundárními nebo zpětně odraženými elektrony nebo jejich kombinací v různém poměru.

Zdrojem elektronů je katoda. Emitované elektrony pak prochází sérií cívek (elektromagnetických čoček), které proud elektronů usměrní do paprsku o průměru pouze několik nanometrů. Rastrování proudu elektronů po povrchu vzorku je prováděno vychylovacími cívkami.



**Obr. 17: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [26]**

V komoře mikroskopu mohou být umístěny kromě detektoru sekundárních a zpětně rozptýlených elektronů i další přístroje. Typicky se jedná o elektronovou mikroanalýzu, která umožňuje určení zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku. [25, 26, 27]

## 3 Experimentální část

### 3.1 Depozice kompozitní $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ vrstvy

#### 3.1.1 Příprava substrátu

Pro depozici tenké vrstvy byly zvoleny dva typy skel. Prvním typem bylo standardní sodnovápenaté mikroskopické podložní sklo o rozměrech 76 x 26 x 1 mm a druhým typem broušené matné (porézni) sklo o rozměrech 26 x 26 x 4 mm. Tyto substráty byly zvoleny jednak kvůli jednodušší manipulaci a jednak kvůli reprodukovatelnosti pokusů (v rámci jedné šarže lze očekávat obdobné vlastnosti jako drsnost, smáčivost apod.).

Před samotným nanášecím procesem byla všechna skla v první řadě důkladně vyčištěna. Skla byla namočena do destilované vody se saponátem o teplotě 20 °C po dobu tří minut. Poté byla vyjmuta a opláchnuta v čisté destilované vodě. Následně na ně byl nalit ethanol pomocí stříčky. Skla opět prošla důkladným opláchnutím v destilované vodě a nakonec se z jejich povrchů, resp. pórů odstranily zbytky kapalin pomocí vzduchové pistole.

#### 3.1.2 Deponovaný materiál

Kompozitní materiál  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  s fotokatalytickou funkcí se skládá z fotokatalyzátoru a pojiva, kde fotokatalyzátorem jsou neaglomerované nanočástice  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  nanočástice jsou nedopované nebo dopované a suspendované ve vodě nebo ve směsi vody s organickými rozpouštědly, popřípadě ve formě práškového materiálu. Pojivem jsou nanočástice  $\text{SiO}_2$  ve formě stabilizované vodné suspenze. Syntéza této kompozitní soustavy je založena na rozdílu bodu nulového elektrického náboje nanočástic  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ , kde přidávkem pufru do rozpouštědla se nastaví takové hodnoty pH, že nanočástice  $\text{TiO}_2$  jsou nabitý kladně, zatímco nanočástice  $\text{SiO}_2$  záporně. Volbou poměru koncentrací nanočástic obou druhů se po smíchání jejich suspenzí, případně vmícháním práškové formy nanočástic  $\text{TiO}_2$  do stabilizované vodné suspenze nanočástic  $\text{SiO}_2$ , se působením rozdílných elektrických nábojů nanočástic  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ , nanočástice  $\text{TiO}_2$  obklopí stěnou nanočástic  $\text{SiO}_2$ , které po vzájemném kontaktu aglomerují do mechanicky stabilní



obalové slupky výsledných kompozitních prostorových útvarů. Tato popsaná kompozitní soustava je patentována pod názvem Balclean. [28]

### 3.1.3 Soustava pro depozici

Pro deponování vrstvy bylo využito zařízení Dip Coater ACEdip 2.0 (viz Obr. 18: Dip Coater ACEdip 2.0 na Technické univerzitě v Liberci) na Technické univerzitě v Liberci.



Obr. 18: Dip Coater ACEdip 2.0 na Technické univerzitě v Liberci

### 3.1.4 Depozice vrstvy

#### *Dip-coating*

Metoda dip-coating byla použita u hladkých podložních skel a hladkých podložních skel s aplikací plasmu. Skla broušená matná byla natřena štětcem (viz oddíl „*Natírání*“). Do podlouhlé nádoby se nalil připravený roztok pro depozici, který se vložil do těla přístroje. Nad nádobu se pomocí upevňovacího šroubu ukotvil čistý substrát, který byl předem připravený podle postupu viz kapitola 3.1.1. Pomocí počítače propojeného se zařízením dip-coatingu se substrát opatrně spustil do nádoby s roztokem, v němž se ponechal po dobu 1 minuty. Následně se přes software v počítači nastavila rychlost vytahování, která

byla v našem případě 1 mm/s. Po úspěšném nanesení vrstvy se zhotovený vzorek opatrně vyjmul ze zařízení a nechal zaschnout.

### ***Natírání***

Touto metodou depozice se vrstva nanášela na skla broušená matná, neboť jednak jejich rozměry nedovolovaly použít metodu dip-coating pomocí Dip Coater ACEdip 2.0 (omezení v tloušťce skla) a jednak jsme chtěli simulovat nanášecí proces v praxi použitelnější, což je např. prosté nanášení fotoaktivní vrstvy na omítky budov štětkou.

Na předem důkladně očištěné broušené sklo (viz kapitola 3.1.1) se pomocí štětce o šířce stejné jako broušené sklo nanasla fotokatalytická vrstva. Nanášení probíhalo za teploty 25 °C a tlaku 995 hPa. Deponovaná vrstva se pak nechala zaschnout za téže teploty a tlaku po dobu 1 hodiny.

### ***3.2 Aplikace plasmu na povrch hladkého skla***

Na předem připravené hladké sklo dle postupu popsaného v oddíle „Příprava substrátu“ se pomocí pistole – RPS40-25 (Obr. 19) - aplikoval plazmový výboj. Každé sklo prošlo aplikací nejméně třikrát, aby byl povrch skla co nejdůkladněji homogenně rozrušen plazmovým výbojem. Na modifikovaný povrch skla byla následně nanesená fotoaktivní vrstva metodou dip-coating, jak je popsáno v kapitole 3.1.4.



**Obr. 19: Plazmová pistole RPS40-25 [29]**

### 3.3 Měření úhlu smáčivosti u čistého a modifikovaného substrátu

SeeSystem (Surface Energy Evaluation System) je zkratka pro přístroj a software, který byl vyvinut na Přírodovědecké fakultě MU. Tento přístroj slouží k měření kontaktního úhlu kapky na zkoumaném vzorku. Zařízení se skládá ze CCD kamery umístěné na stolku s posuvem (viz Obr. 20) připojené pomocí USB portu k počítači. Před čočku kamery se umístí vzorek. Pomocí mikropipety se na vzorek umístí kapka destilované vody a prostřednictvím SeeSystemu dojde k okamžitému slícování profilu kapky a výpočtu kontaktního úhlu na základě jednoduché interpolace výšky a šířky oblouku opisujícího tvar dané kapky.



Obr. 20: Stolek s CCD kamerou a posuvem



Obr. 21: Software pro obsluhu

### 3.4 Bakteriální test fotokatalytické aktivity

Pro každý test fotokatalytické aktivity bylo připraveno inokulum E. Coli o koncentraci  $10^7$ , které se aplikovalo v množství 2 x 75  $\mu$ l na vrstvu skel.

#### *Příprava živných půd*

Do lahve byl nasypán odvážený agar nutrient o hmotnosti 8,125 g, který byl důkladně promíchán s 250 ml destilované vody (viz Obr. 23). Připravený roztok byl následně

sterilizován autoklávováním (tj. ohřev na 135 °C při zvýšeném tlaku vodních par po dobu 25 minut) v zařízení Enbio Microjet (viz Obr. 22).



**Obr. 22: Zařízení pro sterilizaci Enbio Microjet**



**Obr. 23: Příprava agaru (žlutá kapalina) a fyziologického roztoku (čirá kapalina)**

### ***Příprava roztoku pro ředění***

Vzorky pro mikrobiologická stanovení není možné očkovat do tekutých či na ztužená živná média přímo, ale je zapotřebí je ředit, aby bylo možno výsledky vyhodnotit. To znamená, aby na Petriho miskách narostlo počítatelné množství kolonií. K tomuto účelu slouží tzv. fyziologický roztok.

Fyziologický roztok byl připraven rozpuštěním chloridu sodného o naváženém množství 2,115 g ve 250 ml destilované vody. Následně byl sterilizován stejným způsobem jako živná půda (viz *Příprava živných půd*).

### ***Postup samotného testu***

Na test bylo připraveno celkem 50 + 5 Petriho misek. Po deseti kusech pro jeden vzorek, neboť byl proveden test duplikátů - aktivních (A), tj. vzorek skla s fotoaktivní vrstvou, 10 kusů pro vzorek aktivní ve tmě (TA), tj. vzorek skla s fotoaktivní vrstvou během testování uzavřený ve tmě, 10 kusů pro vzorek přímý oplach (PO), tj. vzorek bez fotoaktivní vrstvy, 20 kusů pro vzorek kontrol tmy (KT), resp. kontrol aktivní (KA), tj. vzorek bez fotoaktivní vrstvy během testování uzavřený ve tmě s funkcí kontroly, resp. tj. vzorek bez fotoaktivní vrstvy s funkcí kontroly. Ostatních 5 Petriho misek sloužilo jako reaktor pro testování.

Do 5 Petriho misek byl vložen suchý filtrační papír, na který bylo přikápnuto 4-6 ml destilované vody. Na zvlhčený filtrační papír se umístily skleněné tyčinky, na které se položily vzorky skel o rozměrech 26 x 26 mm. Poté bylo na každý vzorek aplikováno pomocí pipety 2x 75 ml připraveného inokula a důkladně rozetřeno po celém povrchu vzorku. Nakonec se Petriho miska uzavřela průhledným poklopem.

Další kroky záleží na tom, o který konkrétní vzorek se jedná. Vzorky s označením A, resp. KA byly vloženy do fotoreaktoru (popsáno již v kapitole 2.5.2). Současně vzorky s označením TA, resp. KT byly vloženy do papírové neprůhledné a zároveň neprůsvitné krabice, která simulovala absolutní tmu. Vzorky PO byly ihned podrobeny mikrobiologickému ředění. Ostatní vzorky byly ponechány v popsanych podmínkách po dobu 4 hodin.

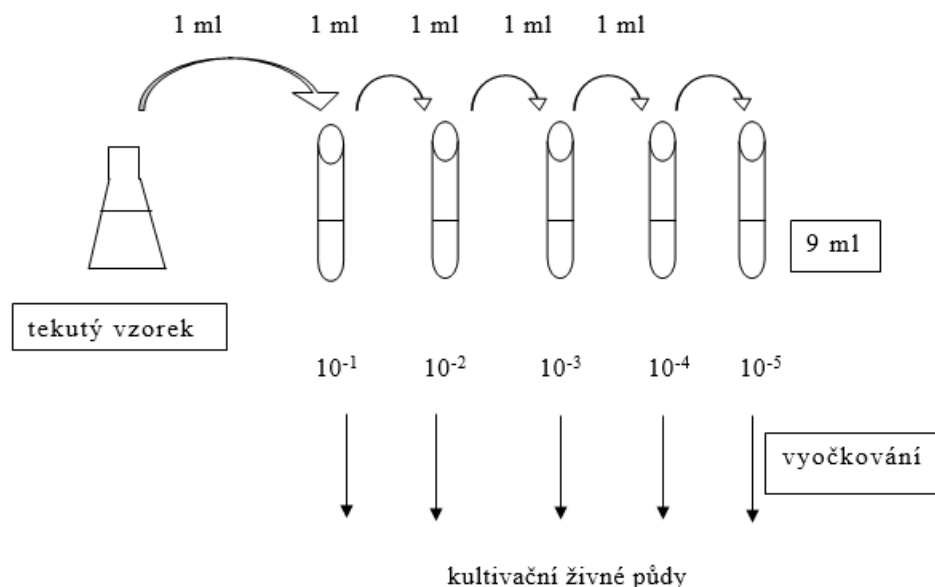
Po uplynutí 4 hodin byly vzorky vyjmuty a připraveny na mikrobiologické ředění.

### ***Mikrobiologické ředění vzorků***

Vlastní ředění se provádí desetinnou řadou, tzn. že původní vzorek se ředí postupně o řády - tj. 10x, 100x, 1000x atd. K desetinnému ředění je zapotřebí především řada zkumavek s přesnými objemy sterilního ředícího roztoku, sterilní pipety, sterilní špičky a připravené Petriho misky s označením, o který konkrétní vzorek se jedná, pro zředěnou desetinnou řadu.

Do všech 50 sterilizovaných zkumavek, což je počet odpovídající počtu Petriho misek, a do všech 10 lahvíček (počet odpovídá počtu vzorků jednoho testu), v nichž se vymývá vzorek, bylo nalito po 9 ml fyziologického roztoku.

1 ml vzorku se asepticky přenesl do zkumavky s 9-ti násobným objemem sterilního fyziologického roztoku a použitá pipeta se odložila do desinfekčního roztoku. Obsah ve zkumavce se opatrně, ale důkladně promíchal pomocí třepačky Vortex, vzala se nová sterilní pipeta a jí se obsah zkumavky ještě opatrně probublal. Poté se odebral přesně 1 ml, který se přenesl do opět s 9-ti násobným objemem sterilního fyziologického roztoku. Tento postup se opakuje 5krát (viz Obr. 24). Z vhodných zkumavek se potom vyočkovává 1 ml do předem připravených Petriho misek s označením -1 až -5 (čísla symbolizují, kolikrát byl roztok ve zkumavce již zředěn).



**Obr. 24: Postup ředění**

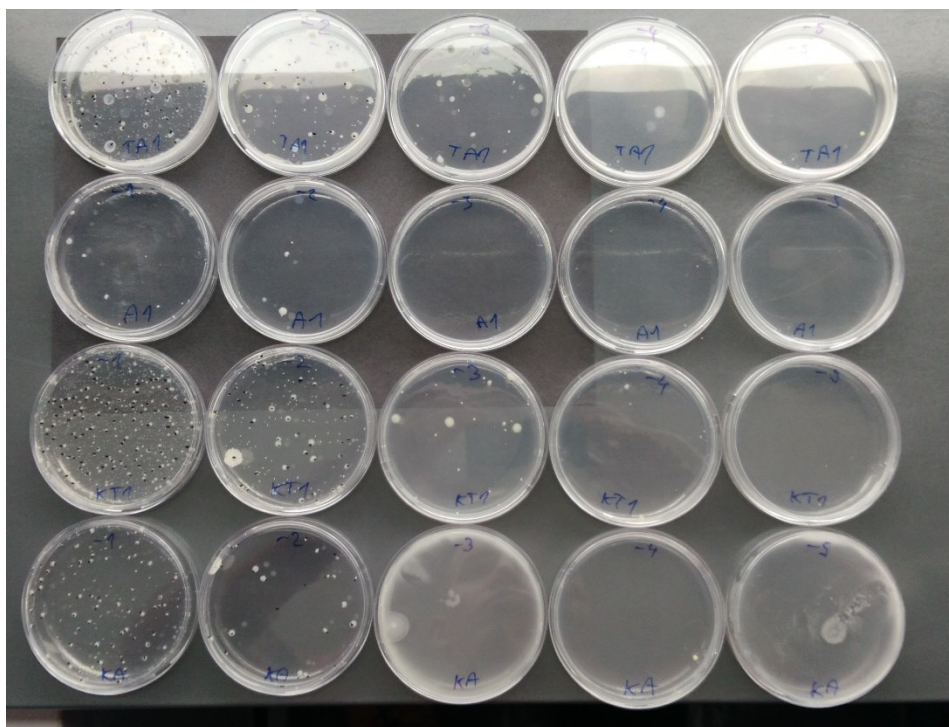
Zkumavky s naředěným roztokem byly následně pipetované o objemu 1 ml do předem označených sterilních Petriho misek. Potom byly všechny zality rozeřátou cca 37 °C živnou půdou, tj. roztokem nutrient agar (viz *Příprava živných půd*). Nakonec byly přeneseny do temperovaných komor na teplotu 37 °C, kde probíhala kultivace organismů po dobu 48 hodin.

### ***Vyhodnocování počtů bakterií***

Po inkubaci vyrůstají mikroorganismy na pevných živných médiích ve formě kolonií, což jsou útvary vzniklé pomnožením jedné buňky nebo shluku dvou či více od sebe neoddělitelných buněk. Narostlé kolonie obsahují  $10^7$  -  $10^9$  buněk a mohou být poměrně rozmanitých tvarů i velikostí.

K vyhodnocování výsledků se vždy vybraly jen Petriho misky z těch ředění, kde bylo množství kolonií dobře počítatelné – kde nebyly kolonie vzájemně přerostlé, slité či jinak nepřehledné. Za nejvhodnější misky k počítání se považovaly obvykle takové, kde byl počet kolonií mezi 10 a 300. Zjištěný počet kolonií se po odečtu zprůměroval u

paralelních misek a výsledek se přepočítal na 1 ml nebo 1 gram původního vzorku tím, že se zohlednilo použité ředění.



**Obr. 25: Vyhodnocování fotokatalytické aktivity**

Z naměřených hodnot u nefotokatalytických ( $B$ ) a fotokatalytických vzorků ( $C$ ), které byly vystaveny UV záření, byla vypočítaná hodnota fotokatalytické antibakteriální aktivity, tj.  $R_L$ , dle vzorce 3.1.

$$R_L = \log \frac{B}{C} \quad (3.1)$$

Dále byla určena hodnota fotokatalytické antibakteriální aktivity pod UV, tj.  $\Delta R$ , podle vzorce 3.2, kde hodnoty  $B$ ,  $C$  odpovídají témuž, co bylo uvedeno ve vzorci 3.1. Hodnota  $D$  odpovídá nefotokatalytickým vzorkům, které byly během testování uloženy ve tmě a hodnota  $E$  odpovídá vzorkům s fotokatalytickou vrstvou uložených během testování rovněž ve tmě.



$$\Delta R = \log \frac{B}{C} - \log \frac{D}{E} \quad (3.2)$$

### **3.5 SEM, EDX analýza**

Při pozorování zhotovených substrátů s fotokatalytickou vrstvou byl využit skenovací elektronový mikroskop Carl Zeiss SEM Ultra Plus na pracovišti CxI Technické univerzity v Liberci. Pro zjištění kvality nanesené vrstvy bylo dosahováno až 50 000x zvětšení. Pracovní vzdálenost pro snímkování byla volena 5-7 mm, urychlovací napětí 2 kV. Pro zobrazení struktury povrchu byl využit InLens detektor SE. EDX analýza byla realizována při urychlovacím napětí 7 kV a při pracovní vzdálenosti 8 mm. Povrch vzorku nebyl nijak zmodifikován za účelem zvodivění. Při EDX analýze bylo nabíjení kompenzováno lokální injektací dusíku (charge compesator).

### **3.6 AFM analýza**

Pro analýzu topografie nanesené vrstvy bylo využito mikroskopu atomárních sil JPK Nanowizard II.

Bohužel při analyzování deponované fotokatalytické vrstvy se cantilever pokaždé na tolik rozvibroval, že se nakonec obdržely snímky, jejichž kvalita nebyla dostatečná pro získání odpovídajících výsledků ohledně členitosti a morfologie nanesené vrstvy.

### **3.7 Kalotest**

Do vzorku se vybrousil kulový vrchlík pomocí otáčející se ocelové kuličky o průměru 30 mm, která byla potřena brusnou diamantovou pastou o tloušťce 0,25  $\mu\text{m}$ .

Tloušťka deponované vrstvy byla touto metodou neměřitelná, protože vrstva byla příliš tenká (tj. neměřitelný rozdíl průměrů).

### **3.8 Simulování expozice vzorků venkovním podmínkám**

Na úvod je nutno podotknout, že žádná ze zavedených norem neřeší odolnost skelného materiálu deponovaného fotokatalytickou vrstvou vůči simulovaným venkovním

podmínkám. Z toho důvodu se vycházelo z již zavedené normy platné pro stavební materiály (různé druhy betonu).

Zkouška mrazuvzdornosti skelného materiálu patří mezi základní metody ověřování jeho trvanlivosti, vyjadřuje odolnost skelného materiálu vůči výraznému střídání teplot a působení atmosférických vlivů s ohledem na jeho funkčnost a použitelnost v dlouhodobém časovém horizontu.

Stanovení mrazuvzdornosti betonu (pro náš případ skla s tenkou vrstvou) dle ČSN 73 1322 je zkouška střídavého zmrazování a rozmrazování vodou počtem cyklů, který podle požadavku na stupeň mrazuvzdornosti betonu (skla s tenkou vrstvou) je dán příslušnými normami, předpisy nebo projektem.

Zmrazování a rozmrazování zkušebních vzorků se konalo ve zmrazovacích cyklech, při kterých byla teplota mrazicího prostředí v rozmezí  $-15\text{ °C}$  až  $-18\text{ °C}$ . Jeden zmrazovací cyklus se skládal ze čtyř hodin zmrazování a dvou hodin rozmrazování ve vodě. Při zmrazování se zkušební vzorky ukládaly do mrazicího boxu, při rozmrazování se zkušební vzorky ukládaly do vody o teplotě  $20\text{ °C}$ . Po ukončení každé zmrazovací etapy – 1, 5 a 20 cyklů - se vždy každá sada – hladké sklo, hladké sklo modifikované plasmou a broušené sklo podrobilo analýze (SEM, AFM, fotokatalytická aktivita a EDX).

Poznámka: **1 cyklus** = zmrazování po dobu 4 hodin při teplotě  $-18\text{ °C}$  (simulace mrazivého období), následné rozmrazování po dobu 2 hodin ve vodě o teplotě  $20\text{ °C}$  (simulace deště, mlhy a změn teplot)

## 4 Výsledky

### 4.1 Hladké podložní sklo

#### 4.1.1 Kontaktní úhel

Pro věrohodnost výsledků se měření úhlu smáčivosti provedlo u deseti vzorků, které byly stejným způsobem očištěny a připraveny.

Tab. 3: Výsledky měření úhlu smáčivosti u nemodifikovaných hladkých skel

Velikost kontaktního úhlu [°]										Průměr
40,8	40	35,3	35,1	39,7	39,6	42,4	42,9	37,4	38,5	39,2



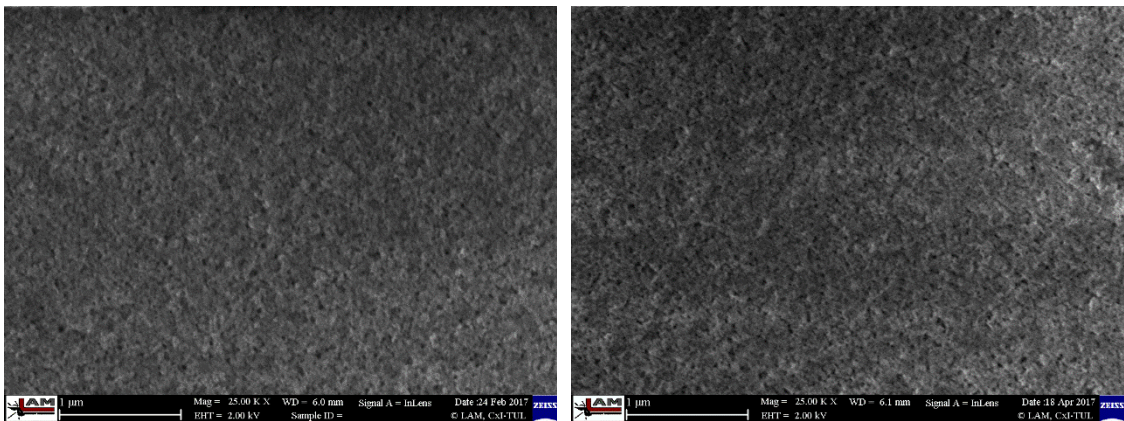
(a)

(b)

Obr. 26: Kapka na povrchu hladkého skla před (a) a po (b) měření kontaktního úhlu

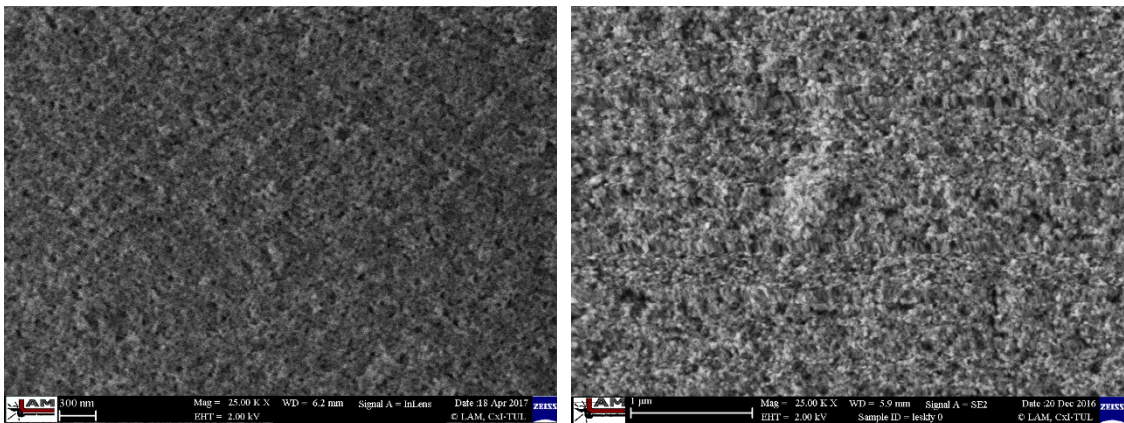
Vzhledem k tomu, že velikost kontaktního úhlu v průměru vychází na hodnotu  $39,2^\circ$  (viz Tab. 3), je možné říci, že povrch nemodifikovaného hladkého skla je dobře smáčivý.

#### 4.1.2 SEM analýza



(a)

(b)



(c)

(d)

**Obr. 27: Struktura povrchu hladkého skla s kompozitní tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  ve výchozím stavu (a), po jednom cyklu (b), po pěti cyklech (c) a po dvaceti cyklech (d)**

Obr. 27 (a) zobrazuje povrch hladkého skla, na které byla nanášena kompozitní vrstva  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  ve výchozím stavu, tj. po nanášení. Z tohoto snímku je dobře vidět, že tenká vrstva je homogenní, bez významných pórů nebo prasklin. Po jednom cyklu není na snímku (b) možné pozorovat téměř žádné významné změny ve struktuře povrchu. Mírné strukturální změny začínají být patrné již po pěti cyklech (c), kde jsou lépe viditelné

nanočástice tvořící vrstvu. Po dvaceti cyklech (**d**) jsou strukturální změny ještě výraznější, můžeme pozorovat mírné prohlubování pórů a ostřejší obrys nanočástic.

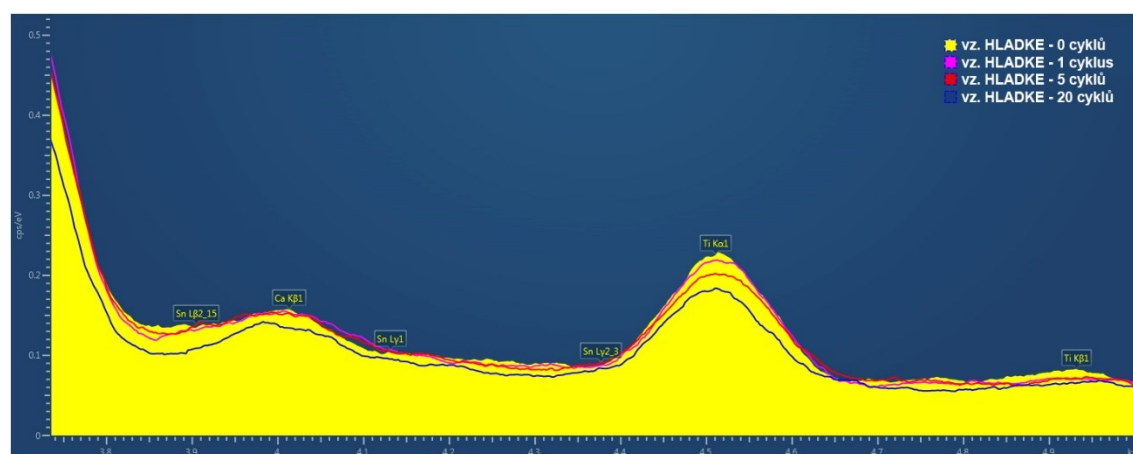
### 4.1.3 EDX analýza

Jelikož primární elektrony penetrují do určité hloubky, která závisí na materiálu vzorku a použitém urychlovacím napětí, získaný signál se skládá ze substrátu (tj. podložní hladké sklo) a deponované tenké vrstvy. S klesající tloušťkou vrstvy je tedy jasné, že poroste podíl signálu pocházející ze substrátu, pročež můžeme využít podíl Ti jakožto míru tloušťky deponované vrstvy.

Z Tab. 4 a Obr. 28 je dobře viditelné, že s rostoucím počtem cyklů klesá podíl Ti, z čehož lze soudit, že dochází k postupné redukci tloušťky vrstvy s rostoucím počtem cyklů.

**Tab. 4: Kvantitativní výsledky chemického složení (v at. %) povrchu hladkých skel získané pomocí EDX analýzy**

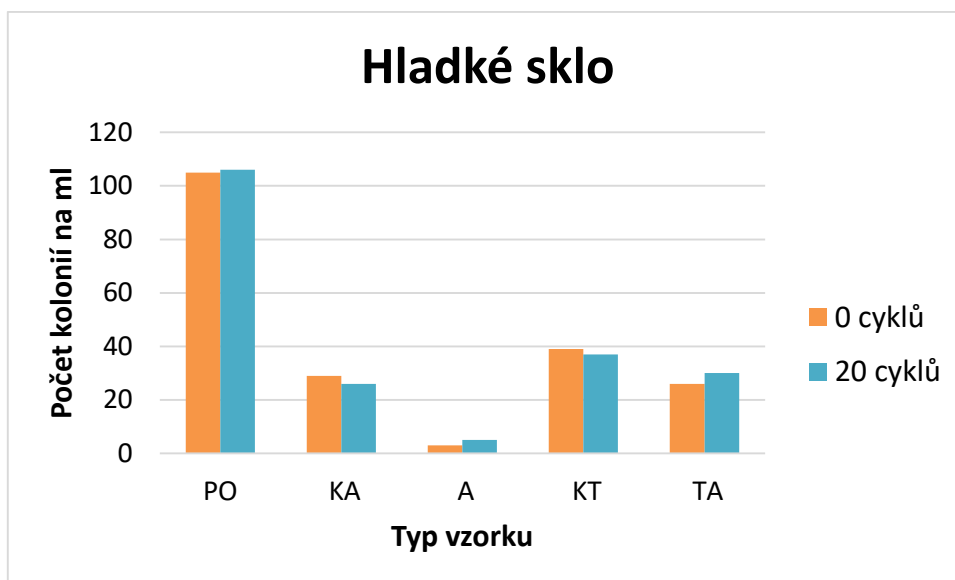
Počet cyklů	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Sn
0	61,2	7,2	1,8	0,3	23,9	2,5	2,6	0,6
1	61,1	7,0	1,9	0,3	24,0	2,8	2,5	0,6
5	61,0	7,2	1,9	0,2	24,5	2,5	2,1	0,6
20	62,0	6,8	1,9	0,3	24,9	2,2	1,9	0,5



**Obr. 28: Porovnání EDX spekter pro různé počty cyklů u hladkého skla**

#### 4.1.4 Test fotokatalytické aktivity

Test fotokatalytické aktivity probíhal za laboratorní teploty 22 °C a tlaku 982 hPa. Intenzita UV záření v místě uložení vzorků byla 0,4 mW.cm<sup>-2</sup>. Koncentrace počátečního inokula E. Coli byla 10<sup>7</sup> kol./ml. Doba ozařování pod UV byla 4 hodiny. Testovaná plocha vzorku byla 25 mm x 25 mm.



**Grf. 3: Test antibakteriální aktivity na hladkém skle s depozicí kompozitu SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> [koncentrace kolonií 10<sup>4</sup>] (stav 0 a 20 cyklů)**

V Grf. 3: Test antibakteriální aktivity na hladkém skle s depozicí kompozitu SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> [koncentrace kolonií 10<sup>4</sup>] (stav 0 a 20 cyklů) jsou vyneseny hodnoty počtu bakteriálních kolonií po dvojitým ředění. Vzorek přímý oplach (PO) ukazuje výchozí stav (bez fotokatalytické vrstvy a bez depozice UV). Hodnota vzorku kontrola aktivní (KA) ukazuje počet bakterií po dvojitým ředění, který neobsahoval fotokatalytickou vrstvu a byl vystaven UV záření. Je zřejmé, že v důsledku UV ozáření došlo k redukci počtu kolonií bakterií o přibližně 70 %. U vzorku s deponovanou fotokatalytickou vrstvou byl zaznamenán pokles počtu kolonií bakterií o přibližně 97 %. U vzorků umístěných ve tmě, tj. kontrola tma (KT) bez vrstvy a tma aktivní (TA) je výsledný počet kolonií bakterií téměř shodný.

Tab. 5: Výsledky fotokatalytické účinnosti u hladkého skla (stav 0)

	-1	-2	-3	-4	-5
PO1	301	111	33	6	2
PO2	301	98	29	4	1
KA1	42	34	0	1	0
KA2	69	24	1	0	0
A1	6	3	0	0	0
A2	4	3	0	2	1
KT1	89	42	6	2	0
KT2	71	36	16	2	0
TA1	75	23	9	3	1
TA2	82	28	6	2	1

Průměr	-1	-2	-3	-4	-5
PO	301	105	31	5	2
KA	56	29	1	1	0
A	5	3	0	1	1
KT	80	39	11	2	0
TA	79	26	8	3	1

$R_L$	1
$\Delta R$	1,1

Tab. 5 ukazuje počty kolonií bakterií zjištěné u jednotlivých vzorků. Bakteriální kolonie byly počítány vždy u dvou vzorků a v dalších výpočtech bylo kalkulováno pouze s průměrnou hodnotou.

### Statistika – dvojné třídění bez interakcí

Pomocí metody matematické statistiky ANOVA (analýza rozptylu) bylo počítáno, jestli existuje souvislost mezi počtem ředění a typem prostředí, v němž byl zkoumaný vzorek po dobu měření uložen.

### Vstupní data

$H_0$	Počet ředění je ovlivněno typem prostředí.			
	faktor ředění (B)			
faktor prostředí (A)	1	2	3	$\Sigma \varphi_i$
PO	10500	310	5	10815

KT	3900	110	2	4012
KA	2900	10	1	2911
$\Sigma\varphi_j$	17300	430	8	17738

*Součty čtverců odchylek*

$$S_A = \frac{1}{JP} \sum \varphi_i^2 - \frac{1}{n} \varphi^2 = 5,31787E + 21$$

$$S_B = \frac{1}{IP} \sum \varphi_j^2 - \frac{1}{n} \varphi^2 = 1,18056E + 15$$

$$S_T = \sum_i \sum_j \sum_p \varphi_{ijp}^2 - \frac{1}{n} \varphi^2 = 414789533,7$$

$$S_E = S_T - S_A - S_B = -5,3179E + 21$$

*Charakteristika popisující variabilitu*

Souhrnná tabulka uvedená níže byla vypočítána na základě vstupních dat, která jsou uvedena v oddíle „Vstupní data“. Ve sloupci „S“ jsou vypočteny součty čtverců odchylek sledovaných faktorů, které se provedly pomocí vzorců uvedených výše. Sloupec „n“ zastupuje počet stupňů volnosti pro jednotlivé faktory. Pod sloupcem „F“ je výsledná hodnota pro tzv. F-test, která zamítá, resp. potvrzuje položenou hypotézu  $H_0$ .

	S	n	S/n	F
<b>faktor prostředí (A)</b>	5,31787E+21	2	2,65894E+21	-2
<b>faktor ředění (B)</b>	1,18056E+15	2	5,9028E+14	0
<b>reziduální</b>	-5,3179E+21	4	-1,3295E+21	
<b>celkový</b>	414789533,7	8	51848691,71	
<b>Výsledek</b>	<b><math>F_{2,4} (0,05) = 6,94</math></b>		<b><math>F_A &lt; F_{2,4} (0,05)</math></b>	
	<b><math>F_{3,6} (0,05) = 4,76</math></b>		<b><math>F_B &lt; F_{3,6} (0,05)</math></b>	

Vliv vloženého vzorku do různých typů prostředí nebyl prokázán. Zamítáme hypotézu  $H_0$  na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ , že počet ředění není ovlivněn typem vzorku.



**Tab. 6: Výsledky fotokatalytické účinnosti hladkého skla (stav 20 cyklů)**

	-1	-2	-3	-4	-5
<b>PO1</b>	301	112	30	7	2
<b>PO2</b>	301	99	24	5	3
<b>KA1</b>	49	24	3	1	0
<b>KA2</b>	58	28	1	0	0
<b>A1</b>	9	6	2	1	1
<b>A2</b>	11	4	2	2	1
<b>KT1</b>	93	40	9	3	1
<b>KT2</b>	75	33	11	2	0
<b>TA1</b>	72	30	10	2	1
<b>TA2</b>	78	29	8	3	1

<i>Průměr</i>	-1	-2	-3	-4	-5
<b>PO</b>	301	106	27	6	3
<b>KA</b>	54	26	2	1	0
<b>A</b>	10	5	2	2	1
<b>KT</b>	84	37	10	3	1
<b>TA</b>	75	30	9	3	1

<b>R<sub>L</sub></b>	0,7
<b>ΔR</b>	0,8

V

Tab. 6 jsou počty kolonií bakterií zjištěné u jednotlivých vzorků hladkého skla, které prošly dvaceti cykly. Bakteriální kolonie byly počítány pokaždé u dvou vzorků a dále bylo kalkulováno pouze s průměrnou hodnotou.

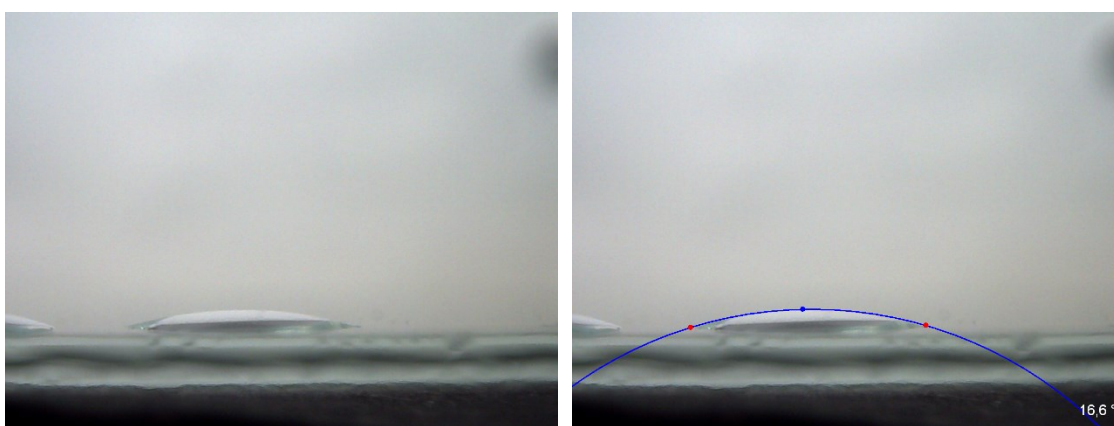
## 4.2 Hladké podložní sklo modifikované plasmovým výbojem

### 4.2.1 Kontaktní úhel

Pro věrohodnost výsledků se měření úhlu smáčivosti provedlo u deseti vzorků, které byly stejným způsobem očištěny a připraveny dle postupu popsaného v kapitole „Aplikace plasmu na povrch hladkého skla“.

**Tab. 7:** Výsledky měření úhlu smáčivosti u plasmou modifikovaných hladkých skel

Velikost kontaktního úhlu [°]										Průměr
16,5	23	14	14,5	16,6	19,5	15	6,5	10	16,2	<b>15,2</b>



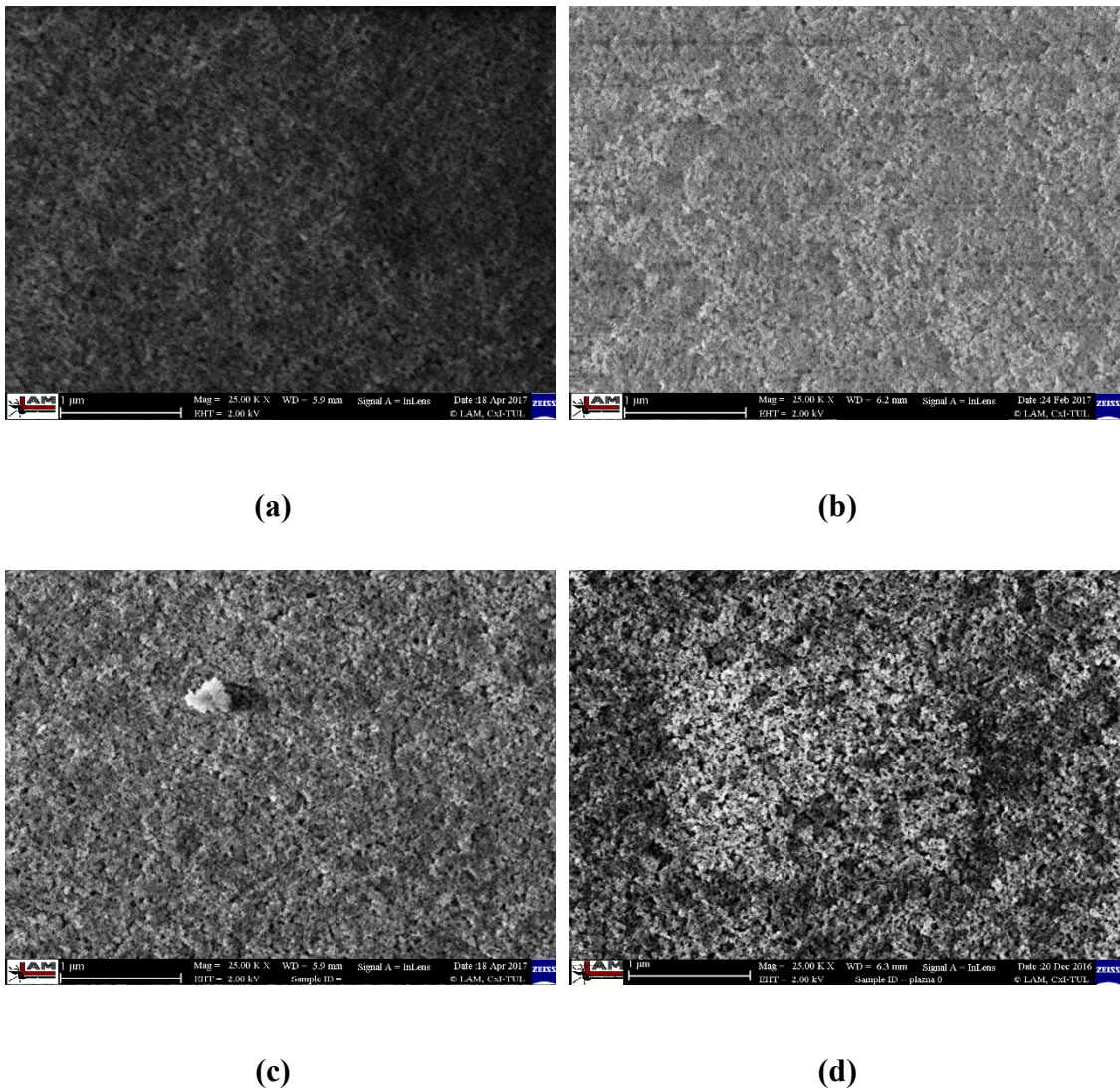
(a)

(b)

**Obr. 29:** Kapka na povrchu plasmou modifikovaného hladkého skla před (a) a po (b) měření kontaktního úhlu

Z Tab. 3 a Tab. 7 je patrné, že velikost kontaktního úhlu se vlivem aplikace plasmu snížila (z 39 ° na 15 °), a tudíž se i zvýšila smáčivost připraveného povrchu. Rozdíl výsledných průměrných hodnot je 24 °, což činí z plasmou modifikovaného hladkého skla již poměrně výborně hydrofilní povrch.

## 4.2.2 SEM analýza



**Obr. 30: Struktura povrchu hladkého skla s aplikací plasmou a s kompozitní tenkou vrstvou  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  ve výchozím stavu (a), po jednom cyklu (b), po pěti cyklech (c) a po dvaceti cyklech (d)**

Obr. 30 (a) zobrazuje povrch hladkého skla modifikovaného plasmou, na který byla nanášena kompozitní vrstva  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  ve výchozím stavu, tj. po nanášení. Porovnáme-li nanášenou vrstvu na čistě hladkém skle a hladkém skle s modifikovaným povrchem plasmou, docházíme opět k závěru, že zhotovená tenká vrstva je opět velmi homogenní, bez známek hlubších pórů, příp. prasklin. Po prvním cyklu (b) se vrstva rozrušuje a začíná hrubnout vlivem vymývání částic deponované vrstvy. Větší pórovitost lze zaznamenat

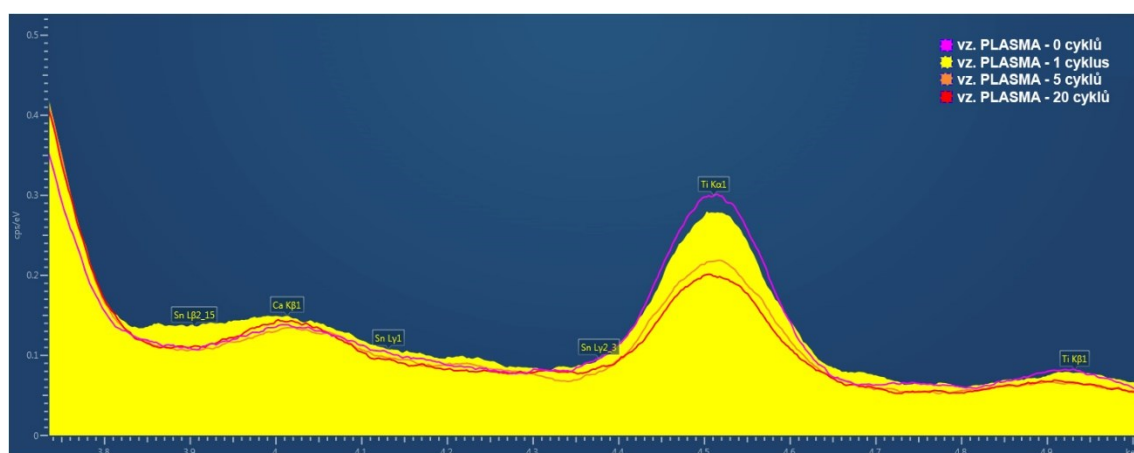
až po pěti cyklech (c), kde se opět objevují ostřejší obrysy nanočástic. Nejvýraznější strukturální změny jsou velice dobře vidět u vzorku, který prošel 20 cykly (d). Zde jsou velmi dobře vidět jednotlivé nanočástice a drobné póry ve vrstvě.

### 4.2.3 EDX analýza

**Tab. 8: Kvantitativní výsledky chemického složení (v at. %) povrchu hladkých skel modifikované plasmou získané pomocí EDX analýzy**

Počet cyklů	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Sn
0	62,1	6,0	1,7	0,3	24,0	2,0	3,8	0,5
1	61,4	6,8	1,7	0,2	23,7	2,2	3,3	0,6
5	61,6	6,8	1,9	0,3	24,7	2,3	2,4	0,6
20	61,6	7,0	1,9	0,2	24,8	2,3	2,1	0,5

Podobně jako u hladkých skel, z Tab. 8 a Obr. 31 je znovu dobře vidět, že s rostoucím počtem cyklů klesá podíl Ti. Obsah Ti v analyzované vrstvě je v porovnání s podložním hladkým sklem o téměř 1 atomární procento vyšší, což lze přisoudit zlepšení smáčivosti v důsledku modifikace substrátu plasmou. Úbytek Ti v celkovém zastoupení je ve srovnání s neplasmovaným vzorkem výraznější.

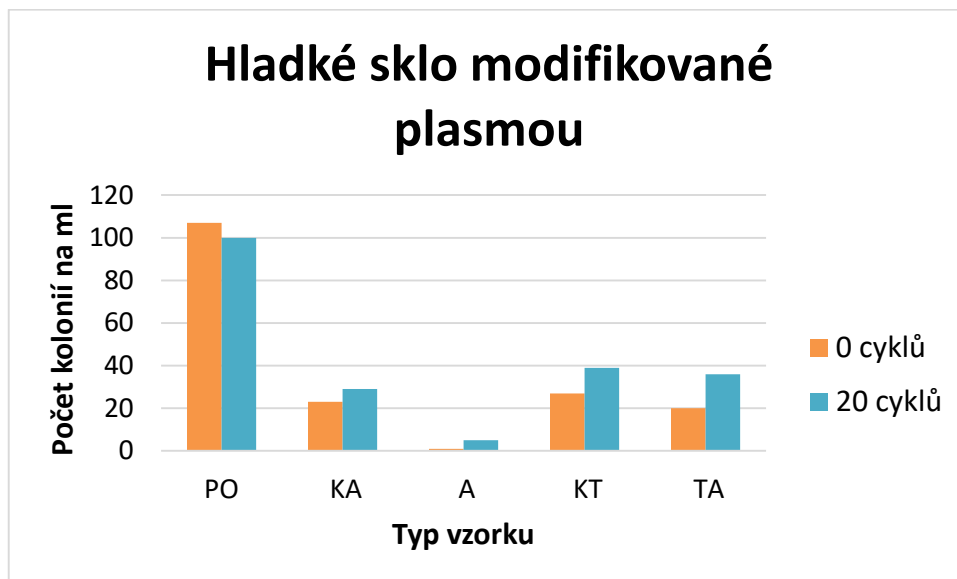


**Obr. 31: Porovnání EDX spekter pro různé počty cyklů u hladkého skla modifikovaného plasmovým výbojem**

### 4.2.4 Test fotokatalytické aktivity

Test fotokatalytické aktivity probíhal za laboratorní teploty 21 °C a tlaku 986 hPa. Intenzita UV záření v místě uložení vzorků byla 0,4 mW.cm<sup>-2</sup>. Koncentrace počátečního

inokula E. Coli byla  $10^7$  kol./ml. Doba ozařování pod UV byla 4 hodiny. Testovaná plocha vzorku byla 25 mm x 25 mm.



**Grf. 4: Test antibakteriální aktivity na hladkém skle modifikovaného plasmovým výbojem s depozicí kompozitu  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  [koncentrace kolonií  $10^4$ ] (stav 0 a 20 cyklů)**

V Grf. 4 jsou vyneseny hodnoty počtu bakteriálních kolonií po dvojím ředění. Vzorek přímý oplach (PO) ukazuje výchozí stav (bez fotokatalytické vrstvy a bez depozice UV). Hodnota vzorku kontrola aktivní (KA) ukazuje počet bakterií po dvojím ředění, který neobsahoval fotokatalytickou vrstvu a byl vystaven UV záření. Je zde opět vidět, že v důsledku UV ozáření došlo k redukci počtu kolonií bakterií o přibližně 65 %. U vzorku s deponovanou fotokatalytickou vrstvou byl zaznamenán pokles počtu kolonií bakterií o téměř 100 %. Kontroly tma (KT) bez vrstvy vyšly v průměru odlišně o 20 % a to platí i pro vzorky tma aktivní (TA).

**Tab. 9: Výsledky fotokatalytické účinnosti u modifikovaného hladkého skla plasmovým výbojem (stav 0 cyklů)**

	-1	-2	-3	-4	-5
PO1	301	113	32	6	3
PO2	301	100	29	5	4
KA1	40	19	4	2	0

Průměr	-1	-2	-3	-4	-5
PO	301	107	31	6	4
KA	48	23	4	2	0

<b>KA2</b>	55	26	3	1	0					
<b>A1</b>	3	1	0	0	0					
<b>A2</b>	2	1	0	0	0					
<b>KT1</b>	75	25	10	2	1					
<b>KT2</b>	80	29	8	3	1					
<b>TA1</b>	72	19	12	3	1					
<b>TA2</b>	68	20	15	5	1					

<b>A</b>	3	1	0	0	0					
<b>KT</b>	78	27	9	3	1					
<b>TA</b>	70	20	14	4	1					

<b>R<sub>L</sub></b>	1,2
<b>ΔR</b>	1,3

V Tab. 9 jsou počty kolonií bakterií zjištěné u jednotlivých vzorků, které nepodstoupily nasimulovaným venkovním povětrnostním podmínkám. Bakteriální kolonie byly počítány vždy u dvou vzorků a dále bylo kalkulováno pouze s průměrnou hodnotou.

### *Statistika – dvojné třídění bez interakcí*

Pomocí metody matematické statistiky ANOVA (analýza rozptylu) bylo počítáno, jestli existuje souvislost mezi počtem ředění a typem prostředí, v němž byl zkoumaný vzorek po dobu měření uložen.

### *Vstupní data*

<b>H<sub>0</sub></b>	Počet ředění je ovlivněno typem prostředí.			
	<b>faktor ředění (B)</b>			
<b>faktor prostředí (A)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>Σφ<sub>i</sub></b>
<b>PO</b>	10700	310	6	11016
<b>KT</b>	2700	90	3	2793
<b>KA</b>	2300	40	2	2342
<b>Σφ<sub>j</sub></b>	15700	440	11	16151

### *Součty čtverců odchylek*

$$S_A = \frac{1}{JP} \sum \varphi_i^2 - \frac{1}{n} \varphi^2 = 1,73078E + 21$$

$$S_B = \frac{1}{IP} \sum \varphi_j^2 - \frac{1}{n} \varphi^2 = 1,92473E + 15$$

$$S_T = \sum_i \sum_j \sum_p \varphi_{ijp}^2 - \frac{1}{n} \varphi^2 = 359583889,9$$

$$S_E = S_T - S_A - S_B = -1,7308E + 21$$

### Charakteristika popisující variabilitu

Souhrnná tabulka uvedená níže byla vypočítána na základě vstupních dat, která jsou uvedena v oddíle „Vstupní data“. Ve sloupci „S“ jsou vypočteny součty čtverců odchylek zvolených faktorů, které se provedly pomocí vzorců uvedených výše. Sloupec „n“ zastupuje počet stupňů volnosti pro jednotlivé faktory. Pod sloupcem „F“ je výsledná hodnota pro tzv. F-test, která zamítá, resp. potvrzuje položenou hypotézu  $H_0$ .

	S	n	S/n	F
<b>faktor prostředí (A)</b>	1,73078E+21	2	8,65391E+20	-2
<b>faktor ředění (B)</b>	1,92473E+15	2	9,62363E+14	0
<b>reziduální</b>	-1,7308E+21	4	-4,327E+20	
<b>celkový</b>	359583889,9	8	44947986,24	
<b>Výsledek</b>	<b><math>F_{2,4}(0,05) = 6,94</math></b>		<b><math>F_A &lt; F_{2,4}(0,05)</math></b>	
	<b><math>F_{3,6}(0,05) = 4,76</math></b>		<b><math>F_B &lt; F_{3,6}(0,05)</math></b>	

Vliv vloženého vzorku do různých typů prostředí nebyl prokázán. Zamítáme hypotézu  $H_0$  na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ , že počet ředění není ovlivněno typem vzorku.

**Tab. 10: Výsledky fotokatalytické účinnosti u modifikovaného hladkého skla plasmovým výbojem (stav 20 cyklů)**

	-1	-2	-3	-4	-5
<b>PO1</b>	301	106	30	9	3
<b>PO2</b>	301	93	26	6	2
<b>KA1</b>	42	34	0	1	0
<b>KA2</b>	69	24	1	0	0

<b>Průměr</b>	-1	-2	-3	-4	-5
<b>PO</b>	301	100	28	8	3
<b>KA</b>	56	29	1	1	0



A1	8	5	1	0	0
A2	6	4	2	0	0
KT1	89	42	6	2	0
KT2	71	36	16	2	0
TA1	102	38	30	6	1
TA2	114	33	22	5	1

A	7	5	2	0	0
KT	80	39	11	2	0
TA	108	36	26	6	1

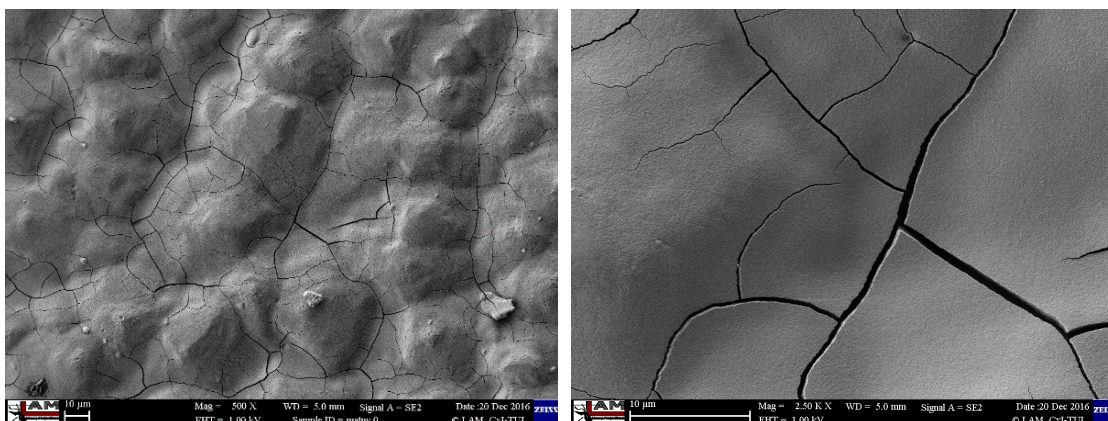
R <sub>L</sub>	0,9
ΔR	0,8

V Tab. 10 jsou počty kolonií bakterií zjištěné u jednotlivých vzorků, které prošly dvaceti cykly. Bakteriální kolonie byly počítány pokaždé u dvou vzorků a dále bylo kalkulováno pouze s průměrnou hodnotou.

### 4.3 Broušené matné sklo

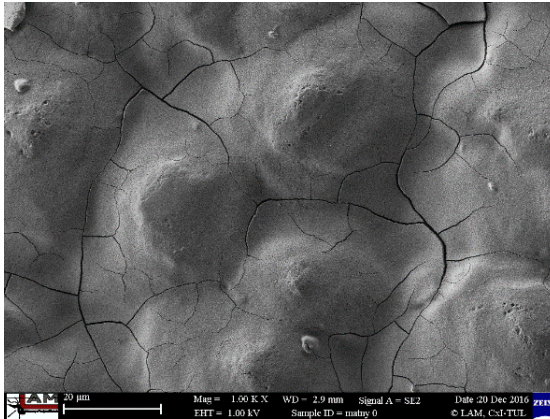
Hladké sklo neodpovídá svým povrchem reálným stavebním materiálům, na které se tato vrstva aplikuje v praxi, a proto bylo voleno i sklo broušené, které má reliéf podobný těmto materiálům (např. omítka). Zatímco hladké sklo bylo povlakováno laboratorní metodou dip-coating, zde byla vrstva nanášena roztíráním štětcem, což opět blíže odpovídá praxi. Jelikož není tato metoda exaktně řízena přístrojem, lze očekávat nehomogenní tloušťku nanesené vrstvy.

#### 4.3.1 SEM analýza

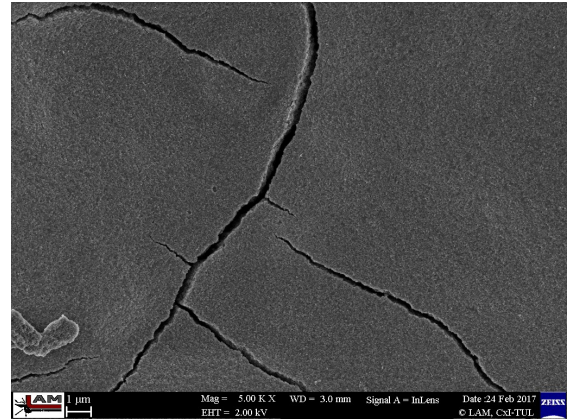




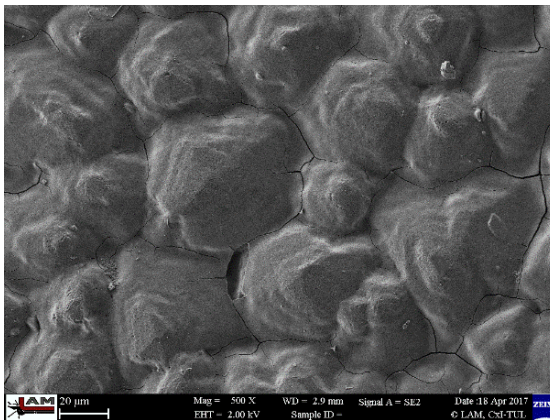
**(a) výchozí stav**



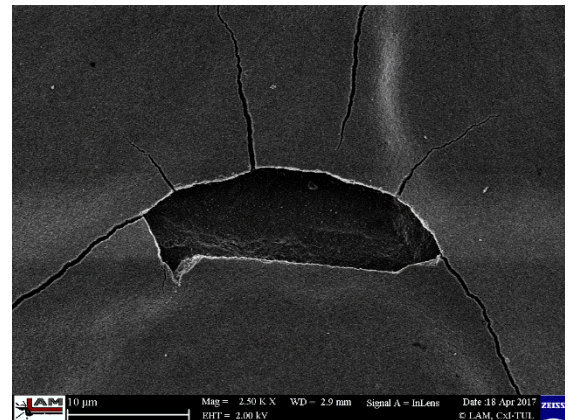
**(b) výchozí stav, detail**



**(c) stav po jednom cyklu**



**(d) stav po jednom cyklu, detail**

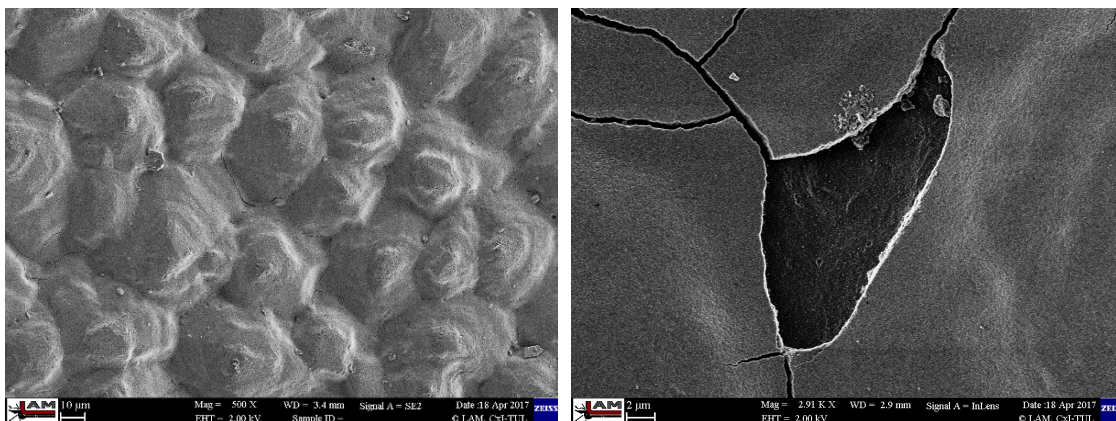


**(e) stav po pěti cyklech**



**(f) stav po pěti cyklech, detail**





**(g) stav po dvaceti cyklech**

**(h) stav po dvaceti cyklech, detail**

**Obr. 32: Struktura povrchu broušeného matného skla s kompozitní tenkou vrstvou SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ve výchozím stavu (a, b), po jednom cyklu (c, d), po pěti cyklech (e, f) a po dvaceti cyklech (g, h)**

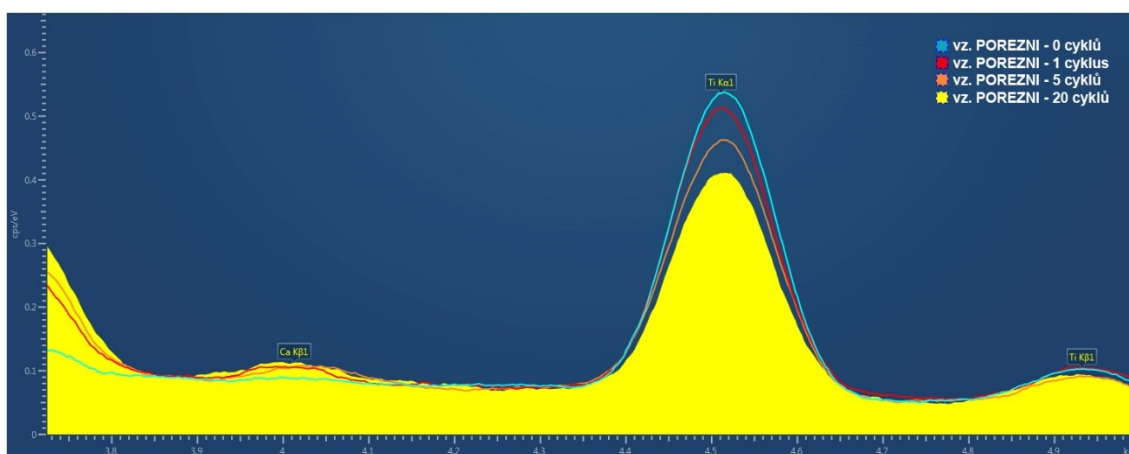
Na Obr. 32 je sada snímků mapující změnu mikrostruktury deponované kompozitní vrstvy SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> na podkladovém broušeném skle v důsledku proběhlých cyklů simulující venkovní podmínky. Na snímku (a) je vidět, že po zasychání vrstvy dochází k jejímu výraznému popraskání, což je podrobněji vidět na mikroprasklině v „údolí“ členité struktury na snímku (b). Po jednom cyklu (c) se povrch nanesené vrstvy intenzivně vymývá. Praskliny (d) se sice ztrácí, ale jsou stále k nalezení při větším zvětšení v poměrně hojném počtu. Po pěti (e), resp. 20 (g) cyklech se nám reliéf povrchu začíná „ostřit“, což je opět důkazem úbytku/vymývání deponované vrstvy. Odlupování tenké vrstvy na snímcích (f) a (h) je jasným důkazem, že tato směs kompozitního SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> materiálu nemůže být na tolik odolnou, aby v praktickém použití nanesená na omítky vydržela po delší časový úsek, což je v rozporu s prohlášením v článku vydaným na novinky.cz, kde se tvrdí: „*Mikroskopická analýza odebraných hloubkových sond neukázala po téměř třech letech od aplikace žádnou změnu tloušťky či morfologie povrchové fotoaktivní vrstvy*“. [1]

### 4.3.2 EDX analýza

**Tab. 11: Kvantitativní výsledky chemického složení (v at. %) povrchu broušených matných skel získané pomocí EDX analýzy**

Počet cyklů	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti
0	66,9	1,1	0,2	0,1	20,7	0,4	10,7
1	66,0	1,9	0,5	0,1	21,0	1,2	9,3
5	64,8	2,3	0,7	0,2	21,7	1,7	8,8
20	64,2	3,5	1,0	0,2	22,1	1,8	7,1

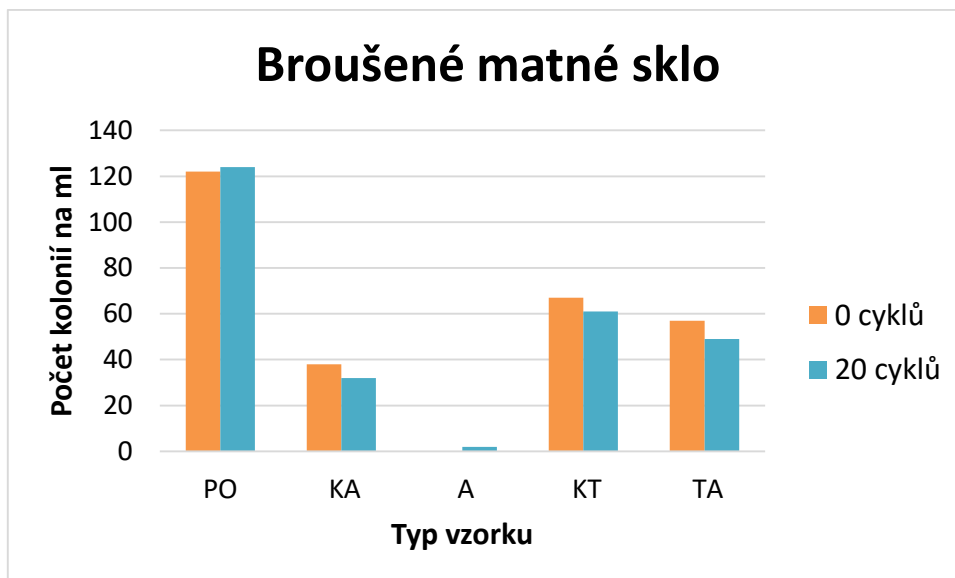
Z Tab. 11 a Obr. 33: Porovnání EDX spekter pro různé počty cyklů u broušeného matného skla je opět zřejmé, že podobně jako u hladkých skel, resp. skel s modifikovaným povrchem plasmou, s rostoucím počtem cyklů klesá podíl Ti. Množství Ti v analyzované vrstvě je v porovnání s ostatními typy skel nejvyšší, což se dalo předpokládat. Broušená skla se připravovala štětcem, který má různě široké štětiny, a tím pádem výsledná nanosená vrstva nemůže být tak dokonale hladká jako v případě plnoautomatizované, avšak zcela ve stavebním průmyslu nepoužitelné, metody dip-coating. Obsah Ti je u broušených skel přímo po nanesení 10,7 atomárních procent v průměru.



**Obr. 33: Porovnání EDX spekter pro různé počty cyklů u broušeného matného skla**

### 4.3.3 Test fotokatalytické aktivity

Test fotokatalytické aktivity probíhal za laboratorní teploty 21 °C a tlaku 991 hPa. Intenzita UV záření v místě uložení vzorků byla 0,4 mW.cm<sup>-2</sup>. Koncentrace počátečního inokula E. Coli byla 10<sup>7</sup> kol./ml. Doba ozařování pod UV byla 4 hodiny. Testovaná plocha vzorku byla 25 mm x 25 mm.



**Grf. 5: Test antibakteriální aktivity na broušeném matném skle s depozicí kompozitu SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> [koncentrace kolonií 10<sup>4</sup>] (stav 0 a 20 cyklů)**

V Grf. 5 jsou vyneseny hodnoty počtu bakteriálních kolonií po dvojím ředění. Vzorek přímý oplach (PO) ukazuje výchozí stav (bez fotokatalytické vrstvy a bez depozice UV). Hodnota vzorku kontrola aktivní (KA) ukazuje počet bakterií po dvojím ředění, který neobsahoval fotokatalytickou vrstvu a byl vystaven UV záření. Můžeme zde zpozorovat, že v důsledku UV ozáření došlo k redukci počtu kolonií bakterií o přibližně 70 %. U vzorku s deponovanou fotokatalytickou vrstvou byl zaznamenán pokles počtu kolonií bakterií o téměř 100 %. Kontroly tma (KT) bez vrstvy vyšly v průměru shodně, a to platí i pro vzorky tma aktivní (TA).

**Tab. 12: Výsledky fotokatalytické účinnosti u broušeného matného skla (stav 0 cyklů)**

	-1	-2	-3	-4	-5
PO1	301	132	45	18	7
PO2	301	111	41	14	4
KA1	102	36	11	3	1
KA2	93	40	10	3	1
A1	3	0	1	0	0
A2	1	0	1	1	0
KT1	130	63	40	12	4
KT2	142	70	42	8	1
TA1	125	60	27	4	1
TA2	130	54	25	2	0

Průměr	-1	-2	-3	-4	-5
PO	301	122	43	16	6
KA	98	38	11	3	1
A	2	0	1	1	0
KT	136	67	41	10	3
TA	128	57	26	3	1

R <sub>L</sub>	1,7
ΔR	1,7

V Tab. 12 jsou počty kolonií bakterií zjištěné u jednotlivých vzorků, které prošly dvaceti cykly. Bakteriální kolonie byly počítány pokaždé u dvou vzorků a dále bylo kalkulováno pouze s průměrnou hodnotou.

### *Statistika – dvojné třídění bez interakcí*

Pomocí metody matematické statistiky ANOVA (analýza rozptylu) bylo počítáno, jestli existuje souvislost mezi počtem ředění a typem prostředí, v němž byl zkoumaný vzorek po dobu měření uložen.

### *Vstupní data*

H <sub>0</sub>	Počet ředění je ovlivněno typem prostředí.			
	faktor ředění (B)			
faktor prostředí (A)	1	2	3	Σφ <sub>i</sub>
PO	12200	430	16	12646
KT	6700	410	10	7120
KA	3800	110	3	3913
Σφ <sub>j</sub>	22700	950	29	23679

### *Součty čtverců odchylek*

$$S_A = \frac{1}{JP} \sum \varphi_i^2 - \frac{1}{n} \varphi^2 = 4,13776E + 22$$

$$S_B = \frac{1}{IP} \sum \varphi_j^2 - \frac{1}{n} \varphi^2 = 1,30369E + 17$$

$$S_T = \sum_i \sum_j \sum_p \varphi_{ijp}^2 - \frac{1}{n} \varphi^2 = 695396039,3$$

$$S_E = S_T - S_A - S_B = -4,1378E + 22$$

### Charakteristika popisující variabilitu

Souhrnná tabulka uvedená níže byla vypočítána na základě vstupních dat, která jsou uvedena v oddíle „Vstupní data“. Ve sloupci „S“ jsou vypočteny součty čtverců odchylek zvolených faktorů, které se provedly pomocí vzorců uvedených výše. Sloupec „n“ zastupuje počet stupňů volnosti pro jednotlivé faktory. Pod sloupcem „F“ je výsledná hodnota pro tzv. F-test, která zamítá, resp. potvrzuje položenou hypotézu  $H_0$ .

	S	n	S/n	F
<b>faktor prostředí (A)</b>	4,13776E+22	2	2,06888E+22	-2
<b>faktor ředění (B)</b>	1,30369E+17	2	6,51844E+16	0
<b>reziduální</b>	-4,1378E+22	4	-1,0344E+22	
<b>celkový</b>	695396039,3	8	86924504,91	
<b>Výsledek</b>	<b><math>F_{2,4}(0,05) = 6,94</math></b>		<b><math>F_A &lt; F_{2,4}(0,05)</math></b>	
	<b><math>F_{3,6}(0,05) = 4,76</math></b>		<b><math>F_B &lt; F_{3,6}(0,05)</math></b>	

Vliv vloženého vzorku do různých typů prostředí nebyl prokázán. Zamítáme hypotézu  $H_0$  na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ , že počet ředění není ovlivněno typem vzorku.

**Tab. 13: Výsledky fotokatalytické účinnosti u broušeného matného skla (stav 20 cyklů)**

	-1	-2	-3	-4	-5
<b>PO1</b>	301	128	51	19	4
<b>PO2</b>	301	120	40	12	2
<b>KA1</b>	96	33	9	2	1
<b>KA2</b>	91	30	10	4	2

<b>Průměr</b>	-1	-2	-3	-4	-5
<b>PO</b>	301	124	46	16	3
<b>KA</b>	94	32	10	3	2

<b>A1</b>	5	2	1	0	0
<b>A2</b>	3	2	1	1	0
<b>KT1</b>	125	60	38	15	3
<b>KT2</b>	132	62	35	9	2
<b>TA1</b>	150	51	29	6	2
<b>TA2</b>	131	47	29	4	1

<b>A</b>	4	2	1	1	0
<b>KT</b>	129	61	37	12	3
<b>TA</b>	141	49	29	5	2

<b>R<sub>L</sub></b>	1,4
<b>ΔR</b>	1,3

V Tab. 13 jsou počty kolonií bakterií zjištěné u jednotlivých vzorků, které prošly dvaceti cykly. Bakteriální kolonie byly počítány vždy u dvou vzorků a dále bylo kalkulováno pouze s průměrnou hodnotou.

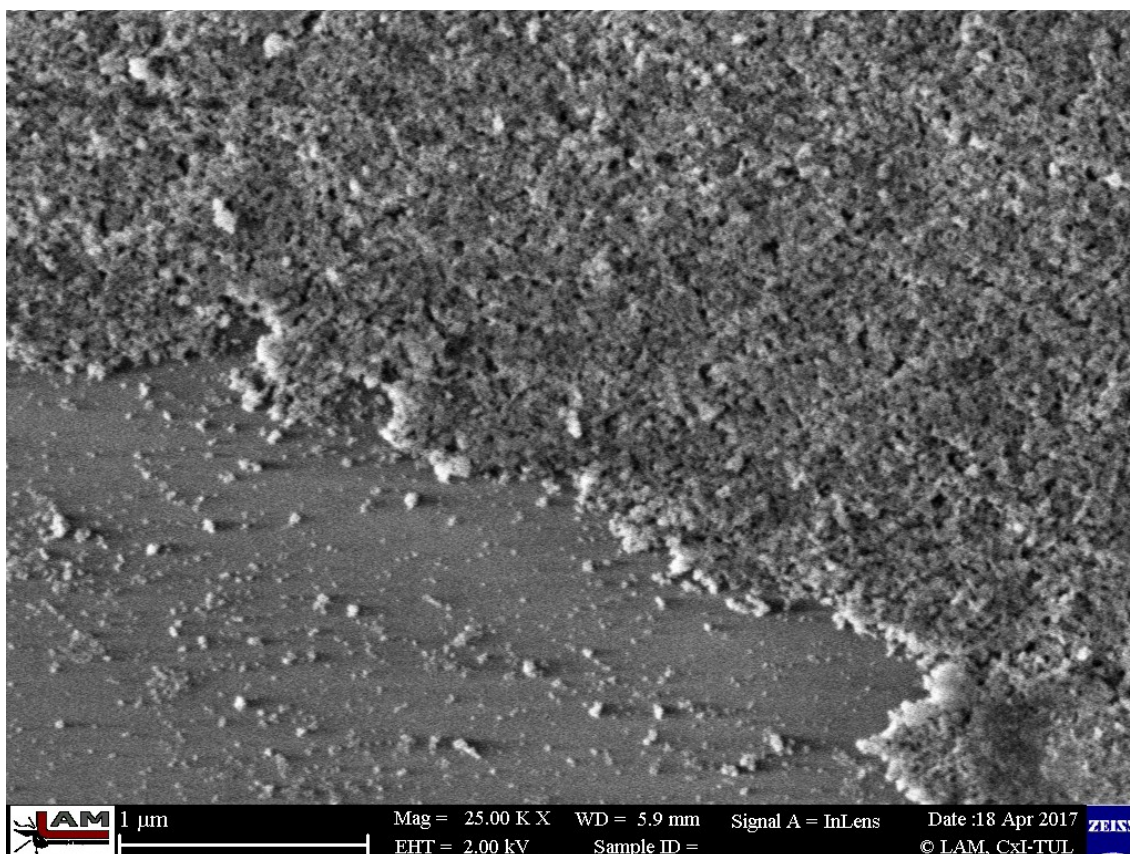
## 5 Diskuze

### 5.1 Struktura

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla studována struktura vzorku ve výchozím stavu a po expozici cyklům simulujícím vliv nepříznivých klimatických podmínek.

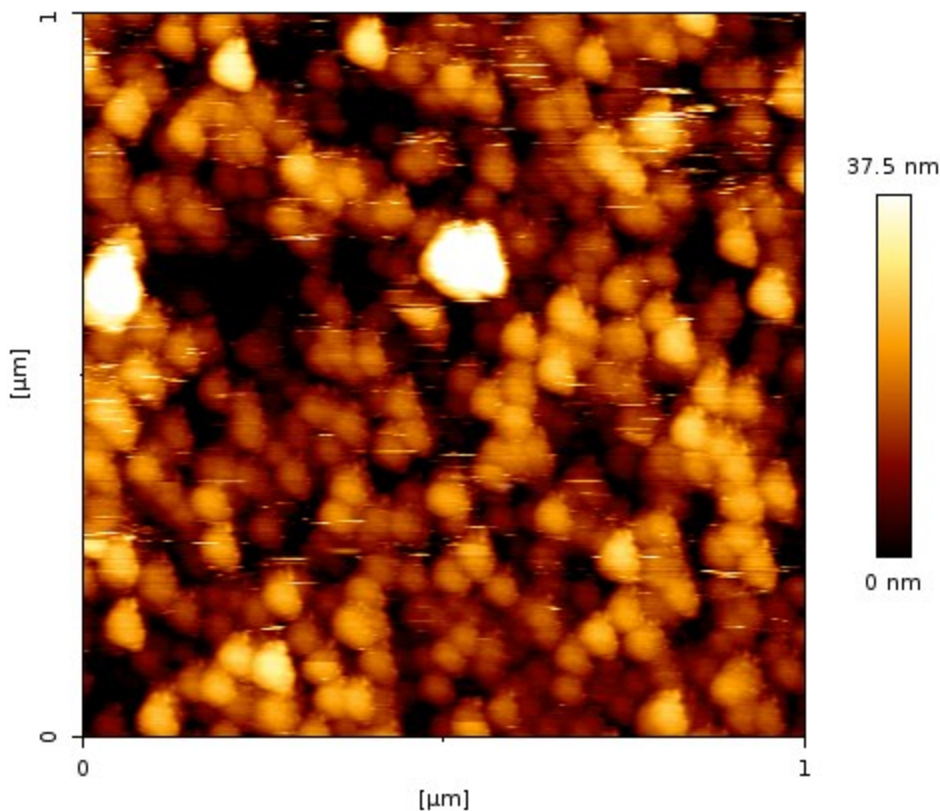
Vrstvy nanesené metodou dip-coating na hladká skla jsou homogenní, hladké a velmi tenké. Morfologie povrchu vrstev na hladkém a plasmou modifikovaném skle je obdobná. Dostupnými metodami (kalotest, lom sklíčka, metalografický výbrus) jsme nebyli schopni určit/kvantifikovat jejich tloušťku. Na Obr. 34 je uveden SEM snímek vrstvy na hladkém skle v místě, kde došlo k mechanickému ořezu vrstvy. Z toho lze soudit, že tloušťka vrstvy se pohybuje v řádu desítek nm. Jak je vidět z Obr. 27 (a)-(d) a Obr. 30 (a)-(d), s rostoucím počtem cyklu lze pozorovat drobné morfologické změny povrchu vrstvy – začínají být lépe zřetelné jednotlivé částice a objevují se drobné póry. Toto může být pravděpodobně zapříčiněno vymýváním složek kompozitu do vodného prostředí.





**Obr. 34: Mechanicky (otěrem) porušená vrstva na hladkém skle**

Na Obr. 35 je snímek struktury vrstvy na hladkém skle pořízený pomocí mikroskopu atomárních sil. Charakter vzorku se bohužel ukázal jako nevhodný pro tento typ analýzy, jelikož pravděpodobně v důsledku velmi reliéfního povrchu tvořeného slabě vázanými nanočásticemi a množstvím pórů docházelo k rozkmitání cantileveru, což vedlo ke vzniku artefaktů (vodorovné čáry, posuvy obrazu...). Eliminace tohoto jevu vyžadovala nastavení nepřijatelně vysokých akvizičních časů, proto bylo od AFM analýz upuštěno.



**Obr. 35: AFM snímek vrstvy na hladkém skle, skenovaná oblast 1 x 1 μm**

Na broušené matné sklo, jehož povrch lépe odpovídá reálným stavebním materiálům, byla kompozitní  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  vrstva nanášena nátěrem štětcem. Z Obr. 32 (a) je zřejmé, že vrstva má tendenci zarovnávat reliéf substrátu, její tloušťka se mění. V místech, kde je tloušťka vrstvy větší (tam, kde došlo k zalití prohlubní), můžeme dobře vidět praskliny (Obr. 32 (b)). Tloušťka těchto prasklin se pohybuje v řádu desítek až stovek nm. Z Obr. 32 (c), (e) a (g) je zřejmé, že s rostoucím počtem cyklů dochází k postupnému vymývání vrstvy z reliéfu substrátu. U vzorků, které prošly 5 a 20 cykly si též můžeme povšimnout odlupování vrstvy. Toto je pravděpodobně zapříčiněno objemovou změnou mrznoucí vody kapilárně vztlínající do trhlin.

## 5.2 EDS analýza - úbytek Ti

**Tab. 14: Koncentrace Ti dle EDS v závislosti na substrátu a počtu cyklu**

Typ vzorku / počet cyklů	0 x	1 x	5 x	20 x
--------------------------	-----	-----	-----	------

<b>hladké</b>	2.6	2.5	2.1	1.9
<b>hladké / plasma</b>	3.8	3.3	2.4	2.1
<b>broušené matné</b>	10.7	9.3	8.8	7.1

Jak bylo vysvětleno v kapitole 4.1.3, koncentraci Ti určenou EDS analýzou lze vnímat jako určitou míru tloušťky deponované kompozitní vrstvy SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Aplikace plasmu zvýšila smáčivost podkladového materiálu, což se projevilo téměř o 50 % větší koncentrací Ti (tedy i větší tloušťkou) ve vrstvě deponované metodou dip-coating na plasmou modifikovaný povrch. Největší tloušťku měla vrstva deponovaná nátěrem na broušené matné sklo. Je zřejmé, že s rostoucím počtem cyklu klesá koncentrace Ti, což svědčí o degradaci/ubývání vrstvy v důsledku expozice mrazu a vodě (viz popis cyklu). Bylo by vhodné vzorky exponovat většímu počtu cyklu, aby bylo možné přesněji odhadnout kritický počet cyklů. Také by bylo vhodné testovat na větším množství vzorku za účelem zpřesnění kvantitativních výsledku pomocí statistických metod.

### 5.3 Testy fotokatalytické aktivity

Tab. 15: Souhrnná tabulka ukazující počty kolonii po dvojím ředění

Typ / počet cyklů	PO	KA	A	KT	TA
<b>hladké / 0</b>	105	29	3	39	26
<b>hladké / 20</b>	106	26	5	37	30
<b>hladké / plasma / 0</b>	107	23	1	27	20
<b>hladké / plasma / 20</b>	100	29	5	39	36
<b>broušené matné / 0</b>	122	38	0	67	57
<b>broušené matné / 20</b>	124	32	2	61	49

Z Tab. 15 je vidět, že u kontrolního vzorku bez fotokatalytické vrstvy po expozici UV přežívá 20-30 % kolonií. Je zřejmé, že více bakterií přežije u vzorků s členitým povrchem (v tomto případě broušené matné sklo). Je-li na vzorku deponovaná vrstva, po čtyřhodinové expozici UV přežívá max. 5 % kolonií (u substrátu hladkých po 20 cyklech). Větší antibakteriální účinnost můžeme pozorovat u vzorků se silnější vrstvou, s redukcí tloušťky vrstvy přežívá více bakterií. Vzorky po cyklech simulujících expozici vnějšmu prostředí vykazují mírný nárůst počtu přeživších bakterií (o 2–4 %). Ve tmě u vzorků bez vrstvy přežívá 25–55 % kolonií (větší životnost mají kolonie nacházející se na porézním povrchu). Lze si povšimnout, že u vzorků s vrstvou ponechaných ve tmě přežívá méně bakteriálních kolonií.

U všech vzorků je vidět mírný nárůst počtu kolonií u testu opakovaných po 20 cyklech. Jelikož se pracuje při fotokatalytických testech s živými organismy, není možné očekávat pokaždé přesné výsledky.

Modifikace plasmou vedla k depozici silnější fotokatalytické vrstvy, avšak po 20 cyklech má tato vrstva obdobné parametry, jako vrstva deponovaná na hladké nemodifikované sklo.

Metoda nanášení štětcem na reliéfní povrch vede k depozici nehomogenní silnější vrstvy. Tato vrstva má tendenci po vysušení praskat. Výsledky ukázaly, že tyto praskliny mohou vést k rychlejší degradaci vrstvy vlivem nepříznivých povětrnostních podmínek v důsledku odlupování zapříčiněném mrznoucí vodou sorbovanou v kapilárních trhlinách.

#### **5.4 Typy a náměty pro další výzkum**

- Využití více typů metod depozice a provést hlubší analýzu specifických vlastností použitelných v praktické činnosti.
- Pro dosažení statisticky relevantních výsledků provést více opakování.
- Určení kritického počtu cyklů, po nichž je deponovaná vrstva již zcela neúčinná.

- Hodnocení fotokatalytické účinnosti jinými metodami umožňujícími reprodukovatelnou kvantifikaci – např. měření rozkladu NO<sub>x</sub> nebo rozkladu organické hmoty.
- Studium fotokatalytické kompozitní vrstvy SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> při přidání různých nanoaditiv za účelem navýšení fotokatalytické aktivity (ZnO, Pt nebo Au), s čímž souvisí posun fotoaktivity do viditelného spektra záření a zpomalení rekombinačních procesů.

## 6 Závěr

V rámci této diplomové práce byly stěžejní cíle splněny. Na základě pozorování a dosažených výsledků provedených experimentů lze dojít k následujícím závěrům:

- Byly vybrány vhodné substráty a na ně byly deponovány fotokatalytické kompozitní vrstvy  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  metodou dip-coating, resp. natíráním štětcem.
- Prostřednictvím mrazicího boxu a vody byly připravené vzorky vystaveny simulovaným venkovním podmínkám (mráz, déšť, mlha, změna teplot), které byly odvozeny od stavební normy ČSN pro zrychlenou mrazuvzdornost.
- Plasmová modifikace povrchu hladkého skla zvýšila smáčivost povrchu, což vedlo k depozici silnější vrstvy při stejných parametrech depozice.
- Struktura povrchů připravených vzorků byla zkoumána pomocí SEM. AFM se ukázala být pro tento typ vrstev nevhodná
- Strukturní studie prokázaly postupnou degradaci vrstev v důsledku cyklické expozice simulující nepříznivé venkovní povětrnostní podmínky (voda, mráz).
- Pro důkaz a kvantitativní analýzu oxidu titaničitého nacházejícího se v deponované tenké vrstvě byla využita metoda EDX. EDX analýza prokázala úbytek Ti s rostoucím počtem cyklů, což lze interpretovat poklesem tloušťky deponované vrstvy.
- Samotná fotokatalytická aktivita byla hodnocena podle postupů uvedených v ISO normách pro antimikrobiální testování. Bylo prokázáno, že antibakteriální vlastnosti vzorků, které prošly 20 cykly jsou mírně horší. Více bakterií přežilo na reliéfním povrchu (matné broušené sklo) a u vzorků, kde byla nižší koncentrace Ti (tenčí vrstva).
- Na základě výsledků lze konstatovat, že materiál Balclean může být aplikován na vnější omítky s cílem získání fotokatalytické vrstvy. Je však nutno podotknout, že

životnost takovýchto nátěrů je omezená a závisí na vnějších klimatických podmínkách.

## 7 Bibliografie

1. Ginter, Jindřich. Novinky.cz. *Patent českých vědců požívá plísně z fasád domů.* [Online] 21. 4 2017. <https://m.novinky.cz/articleDetails?aId=435679&sId&mId>.
2. PEIRÓ, Ana M. a José PERAL. Low-Temperature Deposition of TiO<sub>2</sub> Thin Films with Photocatalytic Activity from Colloidal Anatase Aqueous Solutions. *Chemical Materials*. 2001, 13.
3. Nanedetech Innovations. *Nanedetech Innovations: Technologies – Dip coating.* [Online] 4. 3 2017. <http://www.nadetech.com/index.php/en/technologies>.
4. Schmidt, H. a M. Mennig. The sol-gel gateway. *Wet Coating Technologies for Glass.* [Online] <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>.
5. Sekerová, K. *Porézní vrstvy oxidu titaničitého.* Brno : VUT, 2011.
6. Faustini, M., et al. Preparation of sol- gel films by dip-coating in extreme conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010.
7. Birnie, D. P. *The basical processes that kontrol spin coating.* Arizona : University of Arizona, 1998.
8. Hellstrom, S. L. Basic Models of Spin Coating. [Online] 2007. <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>.
9. Advanced coating. *Advanced coating: Techniques – Arc spray proces.* [Online] 4. 4 2017. <http://www.advanced-coating.com/english/spraying-arc.htm>.
10. Spray bottle. [Online] [http://www.istockphoto.com/photos/spray-bottle?excludenudity=true&sort=best&mediatype=photography&phrase=spray\\_bottle](http://www.istockphoto.com/photos/spray-bottle?excludenudity=true&sort=best&mediatype=photography&phrase=spray_bottle).
11. Fujishima, A. and Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 238, 1972, Sv. 5358.
12. Herrmann, J-M. Titania-based true heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012, Sv. 19, 3.
13. Vohlídal, J., Štulík, K. a Julák, A. *Chemické a analytické tabulky.* Praha : Grada Publishing, 1999. ISBN 80-7169-855-5.
14. Greenwood, N. a Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements.* Oxford : Pergamon Press, 1984. ISBN 0-08-022057-6.
15. Wikipedia, otevřená encyklopedie. *Wikipedia. Oxid křemičitý.* [Online] 3. 8 2017. [https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid\\_k%C5%99emi%C4%8Dit%C3%BD](https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_k%C5%99emi%C4%8Dit%C3%BD).
16. Yoshihiko, O., Van Gemert, D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP. *Springer Science & Business Media*. 2011.



17. Hajková, P., Spatenka, P., Horský J. Photocatalytic Effect of TiO<sub>2</sub> Films on Viruses and Bacteria. *Plasma Processes and Polymers*. 2007.
18. Mills, A, Hill C., Robertson, K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Photochemistry and Photobiology*. 2012, 237.
19. Technopark Kralupy: Fotokatalytické materiály a technologie. [Online] <http://www.technopark-kralupy.cz/fotokatalyza>.
20. *Kontaktní úhel*. [Online] 5. 5 2017. [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-001/hesla/uhel\\_smaceni.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html).
21. Novák, J. P., a kolektiv. *Fyzikální chemie II*. Praha : VŠCHT, 2001. ISBN 80-7080-436-X.
22. Hystereze úhlu smáčení. [Online] 5. 4 2017. [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-001/hesla/hystereze\\_uhlu\\_smaceni.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/hystereze_uhlu_smaceni.html).
23. Basics of atomic force microscopy . [Online] College of Engineering, University of Utah. [http://www.eng.utah.edu/~lzang/images/Lecture\\_10\\_AFM.pdf](http://www.eng.utah.edu/~lzang/images/Lecture_10_AFM.pdf).
24. Mai, W. Fundametal theory of atomic force microscopy. [Online] <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html>.
25. ČR, Fyzikální ústav AV. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. [Online] 5. 4 2017. <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>.
26. How Stuff works?: The Key Components of a Scanning Electron Microscope. [Online] <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm>.
27. CCVJ: Microscopy. [Online] <http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>.
28. Ing. František Peterka, Ing. Jakub Noll, Ing. Jaroslav Prudil. *Nátěrová hmota s fotokatalytickou funkcí*. 30342 Česká republika, 27. 12 2016. nátěrová hmota.
29. Roplass. *RPS40 – Roplass plasma system 40 W*. [Online] <http://www.roplass.cz/products/product/rps40-roplass-plasma-system-40-w/>.
30. Pekař, M., Klučáková, M., Veselý, M., Čeppan, M. *Praktikum Fyzikální chemie II (Fotochemické procesy)*. Brno : VUT, 2000.
31. *Mineralienatlas - Fossilienatlas*. [Online] 3. 3 2017. [Citace: 3. 3 2017.] <https://www.mineralienatlas.de/>.
32. Fujishima, A., Hashimoto K., Watanabe T. *TiO<sub>2</sub> fotokatalýza – základy a aplikace*. Praha : Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
33. Bezděková, K., Veselý M. Vliv adsorpce polutantů na rychlost jejich fotokatalytické degradace. *Chemické listy*. 2002.

## 8 Seznam obrázků

Obr. 1: Princip metody prostého nanášení štětcem.....	18
Obr. 2: Princip metody válečkování .....	18
Obr. 3 Princip depozice vrstvy metodou dip-coating [3].....	19
Obr. 4: Princip metody spin-coating [8] .....	21
Obr. 5: Princip depozice vrstvy metodou spray-coating [9].....	22
Obr. 6: Metoda prostého rozprašování [10].....	22
Obr. 7: Přírodní podoby oxidu titaničitého .....	24
Obr. 8: Diagram zobrazující různé alotropní modifikace oxidu křemičitého [15] .....	26
Obr. 9: Diagram znázorňující princip heterogenního fotokatalytického procesu [16] ...	28
Obr. 10: Schéma ozařovací komory pro antibakteriální ISO standard [18] .....	31
Obr. 11: Schéma pro měření odbourávání NO <sub>x</sub> [19].....	32
Obr. 12: Chování kapaliny na pevném povrchu [20].....	33
Obr. 13: Změna úhlů smáčení při naklonění povrchu [22].....	34
Obr. 14: Kontaktní úhel na různých površích.....	34
Obr. 15: Princip metody AFM [23] .....	36
Obr. 16: Interakce elektronového svazku se vzorkem [25] .....	37
Obr. 17: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [26].....	39
Obr. 18: Dip Coater ACEdip 2.0 na Technické univerzitě v Liberci .....	41

Obr. 19: Plasmová pistole RPS40-25 [29].....	42
Obr. 20: Stolek s CCD kamerou a posuvem.....	43
Obr. 21: Software pro obsluhu.....	43
Obr. 22: Zařízení pro sterilizaci Enbio Microjet.....	44
Obr. 23: Příprava agaru (žlutá kapalina) a fyziologického roztoku (čirá kapalina) .....	44
Obr. 24: Postup ředění .....	47
Obr. 25: Vyhodnocování fotokatalytické aktivity .....	48
Obr. 26: Kapka na povrchu hladkého skla před (a) a po (b) měření kontaktního úhlu ..	51
Obr. 27: Struktura povrchu hladkého skla s kompozitní tenkou vrstvou SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ve výchozím stavu (a), po jednom cyklu (b), po pěti cyklech (c) a po dvaceti cyklech (d)	52
Obr. 28: Porovnání EDX spekter pro různé počty cyklů u hladkého skla.....	53
Obr. 29: Kapka na povrchu plasmou modifikovaného hladkého skla před (a) a po (b) měření kontaktního úhlu .....	58
Obr. 30: Struktura povrchu hladkého skla s aplikací plasmou a s kompozitní tenkou vrstvou SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ve výchozím stavu (a), po jednom cyklu (b), po pěti cyklech (c) a po dvaceti cyklech (d).....	59
Obr. 31: Porovnání EDX spekter pro různé počty cyklů u hladkého skla modifikovaného plasmovým výbojem.....	60
Obr. 32: Struktura povrchu broušeného matného skla s kompozitní tenkou vrstvou SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ve výchozím stavu (a, b), po jednom cyklu (c, d), po pěti cyklech (e, f) a po dvaceti cyklech (g, h).....	66
Obr. 33: Porovnání EDX spekter pro různé počty cyklů u broušeného matného skla ...	67

Obr. 34: Mechanicky (otěrem) porušená vrstva na hladkém skle .....	73
Obr. 35: AFM snímek vrstvy na hladkém skle, skenovaná oblast 1 x 1 $\mu\text{m}$ .....	74

## 9 Seznam tabulek

Tab. 1: Základní charakteristika oxidu titaničitého [13].....	23
Tab. 2: Základní charakteristika oxidu křemičitého [13] .....	25
Tab. 3: Výsledky měření úhlu smáčivosti u nemodifikovaných hladkých skel .....	51
Tab. 4: Kvantitativní výsledky chemického složení (v at. %) povrchu hladkých skel získané pomocí EDX analýzy .....	53
Tab. 5: Výsledky fotokatalytické účinnosti u hladkého skla (stav 0).....	55
Tab. 6: Výsledky fotokatalytické účinnosti hladkého skla (stav 20 cyklů) .....	57
Tab. 7: Výsledky měření úhlu smáčivosti u plasmou modifikovaných hladkých skel...	57
Tab. 8: Kvantitativní výsledky chemického složení (v at. %) povrchu hladkých skel modifikované plasmou získané pomocí EDX analýzy .....	59
Tab. 9: Výsledky fotokatalytické účinnosti u modifikovaného hladkého skla plasmovým výbojem (stav 0 cyklů) .....	61
Tab. 10: Výsledky fotokatalytické účinnosti u modifikovaného hladkého skla plasmovým výbojem (stav 20 cyklů) .....	63
Tab. 11: Kvantitativní výsledky chemického složení (v at. %) povrchu broušených matných skel získané pomocí EDX analýzy.....	66
Tab. 12: Výsledky fotokatalytické účinnosti u broušeného matného skla (stav 0 cyklů) .....	68

Tab. 13: Výsledky fotokatalytické účinnosti u broušeného matného skla (stav 20 cyklů) .....	70
Tab. 14: Koncentrace Ti dle EDS v závislosti na substrátu a počtu cyklu .....	74
Tab. 15: Souhrnná tabulka ukazující počty kolonií po dvojím ředění.....	75

## 10 Seznam grafů

Grf. 1: Závislost tloušťky vrstvy na rychlosti vytahování substrátu z roztoku [6].....	20
Grf. 2: Interakce hrotu se vzorkem [23] .....	36
Grf. 3: Test antibakteriální aktivity na hladkém skle s depozicí kompozitu SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> [koncentrace kolonií 10 <sup>4</sup> ] (stav 0 a 20 cyklů) .....	54
Grf. 4: Test antibakteriální aktivity na hladkém skle modifikovaného plasmovým výbojem s depozicí kompozitu SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> [koncentrace kolonií 10 <sup>4</sup> ] (stav 0 a 20 cyklů) .....	61
Grf. 5: Test antibakteriální aktivity na broušeném matném skle s depozicí kompozitu SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> [koncentrace kolonií 10 <sup>4</sup> ] (stav 0 a 20 cyklů).....	68