

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA VÍCEVRSTVÝCH TIŠTĚNÝCH
STRUKTUR TIO₂

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

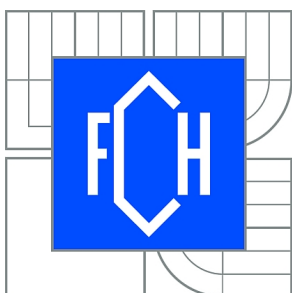
Bc. LUCIE POTOČKOVÁ

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA VÍCEVRSTVÝCH TIŠTĚNÝCH STRUKTUR TiO_2

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TITANIA MULTILAYER PRINTED STRUCTURES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LUCIE POTOČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2011



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0570/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Lucie Potočková	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Dzik, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Fotokatalytická aktivita vícevrstevných tištěných struktur TiO₂

Zadání diplomové práce:

1. Vypracujte literární rešerši o tenkých vrstvách TiO₂ s důrazem na vliv tloušťky vrstvy na její vlastnosti
2. Pomocí sol-gelového procesu a materiálového tisku připravte sérii vzorků s různou tloušťkou vrstvy TiO₂
3. Prostudujte vlastnosti připravených vrstev.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

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

Bc. Lucie Potočková
Student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.5.2010

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá přípravou vrstev oxidu titaničitého sol-gel procesem. Vrstvy byly nanášeny metodou materiálového tisku na sodnovápenaté sklo. Tloušťka vrstvy byla řízena opakovaným nanášením. Takto byly připraveny vícevrstvé povlaky TiO₂. Povrch vrstev byl zkoumán optickou mikroskopií a skenovací elektronovou mikroskopií. Fotokatalytická aktivita připravených vzorků byla studována na modelové sloučenině 2,6-dichlorindofenolu. Byl sledován vliv počtu vrstev TiO₂ a intenzity UV záření na velikost rychlostní konstanty degradace 2,6-dichlorindofenolu. Dále byly studovány foto-indukované hydrofilní vlastnosti těchto vrstev.

ABSTRACT

This thesis deals with the preparation of titanium dioxide films by the sol-gel process. Films were deposited by material printing on soda-lime glass plates. The thickness of layers was directed by repeated printing. Thus were prepared multi-layered TiO₂ coatings. The surface topology of films was investigated by optical microscopy and scanning electron microscopy. The photocatalytic activity of these coatings was studied on a model compound 2,6-dichlorineindophenol. The influence of the number of TiO₂ layers and the intensity of UV irradiation on the size of 2,6-dichlorineindophenol degradation rate constant was monitored. The photo-induced hydrophilic properties of prepared coatings were studied as well.

KLÍČOVÁ SLOVA

TiO₂, materiálový tisk, fotokatalýza, 2,6-dichlorindofenol, foto-indukovaná hydrofilita

KEY WORDS

TiO₂, material printing, photocatalysis, 2,6-dichlorineindophenol, foto-induced hydrophilicity

POTOČKOVÁ, L. *Fotokatalytická aktivita vícevrstevných tištěných struktur TiO₂*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Tímto bych ráda poděkovala Ing. Petru Dzikovi, Ph.D., doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. a celému týmu fotochemické laboratoře za vstřícnost a cenné rady. Děkuji také pracovníkům laboratoře LabSensNano na FEKT VUT v Brně. Dále děkuji svojí rodině, že mi umožnila studium.

„QUIDQUID DISCIS, TIBI DISCIS“
Petronius
(Čemukoliv se učíš, učíš se pro sebe)

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	9
2.1	Oxid titaničitý	9
2.2	Fotokatalýza.....	10
2.2.1	Fotokatalytické procesy na povrchu polovodičů.....	10
2.2.2	Fotokatalytické procesy na TiO ₂	11
2.3	Kinetika fotokatalytických reakcí	12
2.3.1	Kinetika 0. řádu.....	12
2.3.2	Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus.....	13
2.4	Imobilizovaný TiO ₂	13
2.4.1	Příprava vrstev sol-gel procesem	13
2.4.1.1	<i>Vliv přídavku polyethylenglykolu (PEG)</i>	14
2.4.2	Substráty.....	14
2.4.2.1	<i>Úprava sodnovápenatého skla před nanášením vrstev</i>	14
2.4.3	Metody nanášení vrstev.....	15
2.4.3.1	<i>Dip-coating</i>	15
2.4.3.2	<i>Spin-coating</i>	15
2.4.3.3	<i>Materiálový tisk</i>	16
2.5	Charakterizace vrstev	18
2.5.1	Fotokatalytická aktivita vrstev TiO ₂	18
2.5.1.1	<i>Fotokatalytická oxidace sodné soli 2,6-dichlorindofenolu (DCIP)</i>	19
2.5.1.2	<i>Vliv tloušťky vrstvy na fotokatalytickou aktivitu</i>	19
2.5.2	Foto-indukovaná hydrofilita.....	20
2.5.2.1	<i>Mechanismus foto-indukované hydrofilní konverze</i>	20
2.5.2.2	<i>Vliv tloušťky vrstvy a substrátu na foto-indukovanou hydrofilitu</i> ..	21
2.5.3	Šířka zakázaného pásu	21
2.6	Využití TiO ₂	22
2.6.1	Čištění vzduchu	22
2.6.2	Čištění vody	23
2.6.3	Samočisticí povrchy	23
2.6.4	Biocidní účinky	24
2.7	Metody charakterizace vrstev	24
2.7.1	Ultrafialová a viditelná spektrometrie (UV-VIS)	24
2.7.2	Optická mikroskopie	27
2.7.3	Skenovací elektronová mikroskopie	28
2.7.4	Kontaktní úhel.....	29
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1	Chemikálie a použítá zařízení.....	31
3.1.1	Chemikálie	31
3.1.2	Přístroje a vybavení.....	31
3.1.3	Software	31
3.2	Příprava vrstev oxidu titaničitého	32
3.2.1	Příprava solu.....	32
3.2.2	Úprava substrátu.....	32

3.2.3	Nanášení vrstev	32
3.3	Optická mikroskopie	33
3.4	Skenovací elektronová mikroskopie	33
3.5	Fotokatalytická aktivita vrstev TiO ₂ – degradace DCIP	33
3.6	Foto-indukovaná hydrofilita připravených vrstev oxidu titaničitého	35
3.7	Degradace kyseliny stearové	37
3.7.1	Nanášení vrstvy kyseliny stearové	37
3.7.2	Měření velikosti kontaktního úhlu	37
3.8	Určení šířky zakázaného pásu	37
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	38
4.1	Optická mikroskopie	38
4.2	Skenovací elektronová mikroskopie	39
4.3	Fotokatalytická aktivita vrstev TiO ₂ – degradace DCIP	40
4.3.1	Kalibrační křivka	40
4.3.2	Kinetika degradace DCIP	41
4.4	Foto-indukovaná hydrofilita vrstev TiO ₂	45
4.5	Degradace kyseliny stearové	47
4.6	Šířka zakázaného pásu	49
5	ZÁVĚR	52
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	56

1 ÚVOD

Oxid titaničitý je jedním z nejzákladnějších materiálů v našem každodenním životě. Je široce využíván v různých nátěrech, kosmetice a potravinách. Spotřeba oxidu titaničitého ve světě dnes převyšuje 3 miliony tun ročně. Oxid titaničitý je polovodič a je chemicky aktivován energií světla. Po dlouhou dobu byla jeho fotoaktivita považována za problém, který je nutno regulovat. Například, když byl oxid titaničitý používán jako bílý pigment nebo absorbent ultrafialového záření, docházelo k rozkladu organických materiálů, které s ním přišly do kontaktu. Fotokatalytická technologie je stále více atraktivní pro průmysl, protože znečištění životního prostředí je dnes považováno za vážný problém.¹

Byly prezentovány různé aplikace TiO_2 jako fotokatalyzátoru pro čištění vody a vzduchu. Zejména vysoce fotoaktivní TiO_2 vrstvy jsou používány na antimikrobiálních kachličkách a samočisticích svítidlech. Tyto aplikace jsou založeny na oxidativní síle způsobené fotoindukovaným aktivním kyslíkem generovaným na povrchu TiO_2 . Kromě těchto tradičních fotokatalytických vlastností, získala v poslední době mnoho pozornosti foto-indukovaná konverze smáčivosti povrchu TiO_2 . Využitím vysoce hydrofilního povrchu ozářeného TiO_2 můžeme získat nemlžící se nebo samočisticí skla a zrcadla.²

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

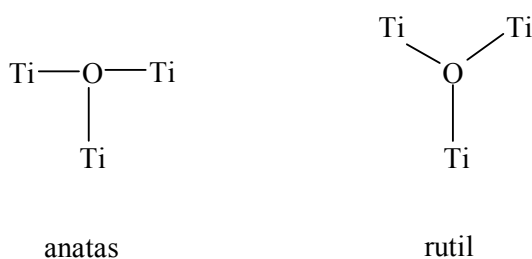
2.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je bílá krystalická látka. Jde o jeden z nejužívanějších polovodičů pro heterogenní fotokatalýzu. A to hlavně díky jeho aktivitě, fotostabilitě, netoxicitě a komerční dostupnosti. Nachází se v přírodě a existuje ve 3 krystalických modifikacích: rutil, anatas a brookit.³

Rutil má sklon být stabilní při vyšších teplotách a tak je někdy nacházen ve vyvřelých horninách. Anatas má sklon být stabilní při nižších teplotách a brookit se nachází pouze v nerostech. Anatas a rutil mají tetragonální (čtverečnou) krystalovou soustavu, brookit patří do ortorombické (kosočtverečné) krystalové soustavy.¹

Fázové složení oxidu titaničitého je závislé na teplotě: při teplotě kalcinace nad 900 K je anatasová modifikace transformována na rutilovou. TiO_2 je nerozpustný ve vodě a ve zředěných kyselinách, pomalu se rozpouští v horké kyselině sírové. Má vysokou povrchovou aktivitu a korozní stabilitu. Fotokatalytická aktivita oxidu titaničitého je silně ovlivněna krystalinitou a velikostí částic. Většina pokusů je prováděna užitím TiO_2 Evonik P-25 (dříve Degussa). Tento materiál se skládá z 80 % z anatasu a z 20 % z rutilu a má BET specifický povrch $55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Poloměr jeho částic je mezi 25 a 35 nm.³

Oxid titaničitý je používán jako fotokatalyzátor ve 2 krystalografických strukturách: rutil a anatas. V obou strukturách je každý titanový iont v centru kyslíkového oktaedru. Ale ve struktuře rutilu jsou 3 Ti – O – Ti úhly téměř rovny 120° . V anatasové struktuře je na druhou stranu jeden úhel kolem 180° zatímco dva další jsou blízké 90° .⁴



Obr. 1 Struktura rutilové a anatasové fáze oxidu titaničitého⁴

Anatasová forma oxidu titaničitého obecně vykazuje vyšší fotoaktivitu než ostatní typy oxidu titaničitého. Jedním z důvodů, že je anatasová fáze více fotoaktivní než rutil, může být rozdílná struktura energetických pásů. Vzdálenost energetických pásů polovodičů je minimální energie světla vyžadovaná pro vytvoření elektricky vodivého materiálu nebo pro získání excitovaných elektronů. Pro anatasový typ TiO_2 je tato energie 3,2 eV, což odpovídá UV světlu (388 nm), zatímco šířka zakázaného pásu rutilu je 3,0 eV, odpovídající fialovému světlu (413 nm).¹

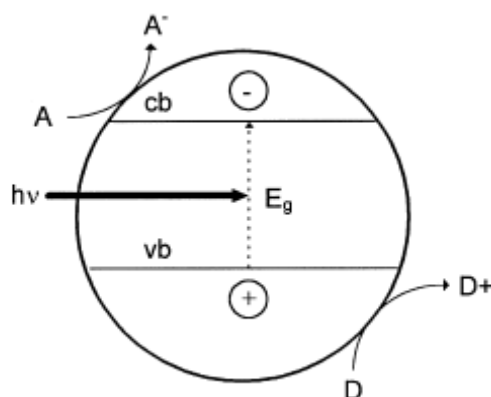
2.2 Fotokatalýza

2.2.1 Fotokatalytické procesy na povrchu polovodičů

Fotochemické procesy probíhající na povrchu polovodičů se nazývají fotokatalytické reakce. Název fotokatalýza vznikl kombinací slov fotochemie a katalýza a zahrnuje světlo a katalyzátor, které jsou nezbytné pro průběh nebo zrychlení chemické transformace.

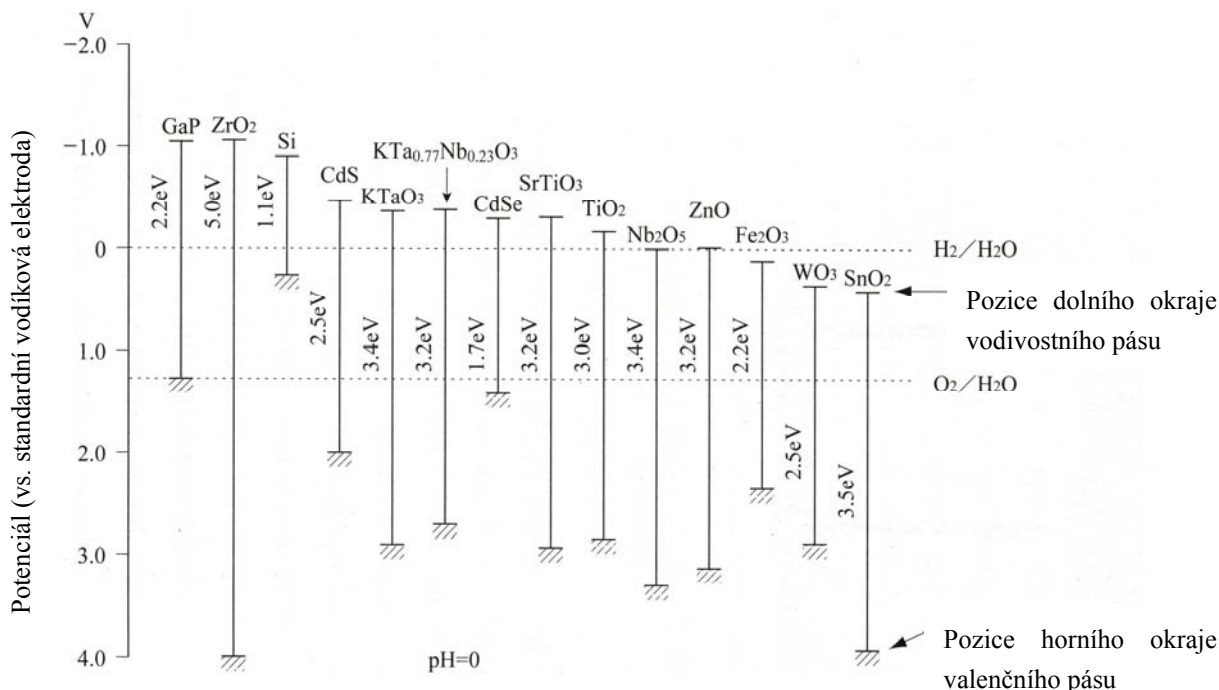
V tuhé látce (polovodiči) jsou energetické hladiny elektronů seskupené do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný energetický pás se nazývá valenční a nejnižší prázdný je vodivostní. Energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu udává nejdůležitější parametr polovodičů – šířku zakázaného pásu (E_{bg}). Jestliže má látka zakázaný pás menší než 3 eV, jedná se o polovodič. Polovodiče mohou účinkovat jako senzibilizátory pro světlem indukované redoxní procesy díky jejich elektronové struktuře sestávající ze zaplněného valenčního pásu a prázdného vodivostního pásu. Absorpce fotonu s energií větší než zakázaný pás vede k tvorbě páru elektron-díra.⁵

Když je foton s energií vyšší nebo stejnou jako je energie zakázaného pásu absorbován částicí polovodiče, dochází k přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu za současného vytvoření díry (h^+) ve valenčním pásu. Vzniklý e^-_{cb} a h^+_{vb} se mohou rekombinovat na povrchu částice během několika nanosekund (a energie se uvolní jako teplo) nebo mohou být zachyceny na povrchu, kde mohou reagovat s donorem (D) nebo akceptorem (A) absorbovaným nebo vyskytujícím se blízko u povrchu částice. Tímto mohou být zahájeny anodické a katodické redoxní reakce.⁶



Obr. 2 Zjednodušený diagram heterogenního fotokatalytického procesu probíhajícího na ozářeném polovodiči⁶

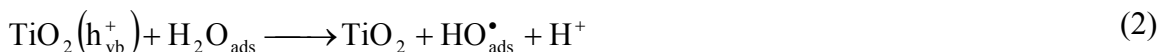
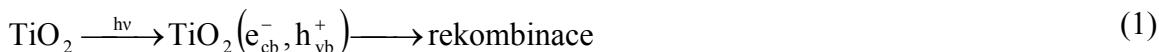
Poloha dolního okraje vodivostního pásu určuje redukční potenciál fotoelektronů a energetická úroveň horního okraje valenčního pásu určuje oxidační schopnost fotogenerovaných děr. Aby nedocházelo ke zbytečné rekombinaci, rychlost redukce a oxidace by měla být srovnatelná.⁶ Na Obr. 3 jsou pozice zakázaných pásů pro některé materiály. Znalost pozice zakázaných pásů polovodičů proti potenciálu standardní vodíkové elektrody je pro fotokatalytické procesy velmi důležitá.⁵



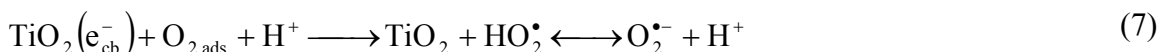
Obr. 3 Poloha zakázaných pásů pro některé polovodiče¹

2.2.2 Fotokatalytické procesy na TiO₂

Proces heterogenní fotokatalýzy je sled reakcí, který může být vyjádřený následující sadou zjednodušených rovnic:



V současnosti probíhá diskuze týkající se oxidační cesty, která je prezentována jako přímý atak díry nebo mediátu OH[•] v jejich volné nebo adsorbované formě. Oxidační cesta vede v mnoha případech až k úplné mineralizaci organického substrátu na CO₂ a vodu. Obecně akceptor elektronů A představuje rozpuštěný O₂, který je transformován na superoxidový anion radikál O₂^{•-}, jenž může způsobovat další tvorbu radikálu HO[•]:





Akceptor elektronů (A) může představovat také kovový iont s vhodným redoxním potenciálem pro transformaci do jiného oxidačního stavu:⁶



2.3 Kinetika fotokatalytických reakcí

Heterogenní fotokatalytické reakce probíhají na mezifázovém rozhraní dvou fází, kterými mohou být:

- povrch oxidu titaničitého,
- kapalné reakční prostředí.

Během fotokatalytické reakce dochází k interakci nosičů náboje fotogenerovaných na povrchu TiO_2 nejméně s jedním naadsorbovaným reaktantem nebo k interakci nově vzniklé povrchové skupiny s reaktantem, která vyvolává chemické změny. Sled událostí, které vedou od reaktantů přes fotokatalyzátor k produktům, v sobě zahrnuje proces adsorpce a desorpce.

Průběh heterogenní fotokatalýzy lze charakterizovat několika kroky:

- transport reaktantů k povrchu fotokatalyzátoru,
- difúze reaktantu k vnitřnímu povrchu fotokatalyzátoru,
- adsorpce reaktantu na aktivních centrech povrchu polovodiče,
- chemická reakce na povrchu fotokatalyzátoru,
- desorpce produktů a jejich transport do kapalné fáze.

Každý z těchto kroků může značně ovlivnit výslednou rychlost celého procesu. Transport výchozích látek k povrchu fotokatalyzátoru je způsobován konvekcí a difúzí, které se řídí Fickovými zákony. Rychlost transportu mezi kapalnou fází a vnějším povrchem závisí obecně na hydrodynamických a difúzních vlastnostech systému (rychlostní proudění plynu, velikost částice, difúzní koeficienty atd.). Rychlost difúze výchozích a konečných látek porézní strukturou tuhé látky je dána rozměry a strukturou pórů, velikostí částic, difúzními koeficienty a koncentračními gradienty složek.⁷

2.3.1 Kinetika 0. řádu

Reakce tzv. nultého řádu jsou speciálním případem reakčně kinetických dějů, které ovšem obvykle probíhají složitým systémem simultánních reakcí. Často může dojít k situaci, kdy na pravé straně kinetické rovnice se v kinetickém součinu nevyskytují koncentrace reakčních složek (resp. vyskytují se na nultou mocninu). Za této situace se kinetický součin redukuje na samotnou rychlostní konstantu a reakce je tzv. nultého řádu.⁸

Kinetická rovnice má tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^0 = k \quad (14)$$

Rychlost je po celou dobu reakce konstantní. Kinetickou rovnici můžeme integrovat s výsledkem

$$c_A = c_A^0 - k\tau \quad (15)$$

Poločas reakce je⁹

$$\tau_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2k}. \quad (16)$$

2.3.2 Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus

V Langmuir-Hinshelwoodově mechanismu katalyzovaných reakcí probíhajících na povrchu se reakce uskutečňuje srážkami mezi molekulárními fragmenty a atomy adsorbovanými na povrchu. Předpokládá se, že jde o reakci 2. řádu vyjádřenou pomocí pokrytí povrchu



$$v = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (18)$$

Dosazením vhodných izoterm pro A a B lze získat reakční rychlost vyjádřenou pomocí parciálních tlaků reaktantů. Jestliže A a B vyjádříme pomocí Langmuirovy izotermy (19) a adsorpce probíhá bez disociace, pak lze reakční rychlost vyjádřit pomocí rovnice (20).

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (19)$$

$$v = \frac{k K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (20)$$

Parametry K_A a K_B v izotermách a rychlostní konstanta k jsou všechny závislé na teplotě.¹⁰

2.4 Imobilizovaný TiO_2

V předchozích studiích o využití oxidu titaničitého byl používán systém, v němž byl jemný prášek fotokatalyzátoru dispergován v kapalné suspenzi. Tento systém ale bylo obtížné zařadit do skutečného provozu. Potom, co je prášek oxidu titaničitého přidán do vody, aby byla upravována, může být voda čištěna ozařováním světlem. Nicméně prášek oxidu titaničitého zůstává dispergován ve vodě i poté, co dokončil svoji práci. Je tedy třeba použít filtraci nebo jiné prostředky pro jeho odstranění, což je jak obtížné, tak i nákladné. K vyřešení tohoto problému bylo vyzkoušeno několik nápadů pro uchycení práškového fotokatalyzátoru na jiných materiálech.¹

Výhodou reaktorů s imobilizovaným katalyzátorem je, že umožňují kontinuální používání. Systémy se suspenzí fotokatalyzátoru však vykazují větší fotokatalytickou aktivitu ve srovnání s reaktory s imobilizovaným fotokatalyzátorem¹¹ a to hlavně díky většímu specifickému povrchu a lepšímu přenosu hmoty.

2.4.1 Příprava vrstev sol-gel procesem

Pro získávání imobilizovaných tenkých vrstev oxidu titaničitého je používáno několik fyzikálních a chemických technik jako je rozprašování, vakuové napařování, sol-gel proces a jiné metody. Mezi nimi je nejvíce používaná relativně jednoduchá sol-gel metoda.¹²

První chemický krok sol-gel procesu, který je uskutečňován v kapalném médiu při pokojové teplotě, transformuje prekurzory do dispergovaného koloidního stavu; buď polymerního roztoku, nebo solu. V druhém kroku je dispergovaný koloidní stav transformován do síťovaného koloidního stavu známého jako gel. Ve třetím kroku je třeba gel

vysušit. Nakonec může být gel transformován na celistvou keramiku tepelným ošetřením při vyšších teplotách. Jednou z výhod materiálů připravených sol-gel metodou je velký specifický objem pórů a měrný povrch. Díky těmto vlastnostem jsou materiály vhodné pro aplikace v heterogenní katalýze. Další výhodou je vysoká čistota takto připravených materiálů.¹³

V sol-gel reakcích je prekurzor, kterým je alkoxid kovu (Ti(OR)_4), při kontrolovaných podmínkách hydrolyzován do formy třídimenziální sítě.¹² Při přípravě solu je nejprve prekurzor smíchán se stabilizačním komplexotvorným činidlem, které kontroluje hydrolyzu a kondenzační reakci. Následně je přidána směs rozpouštědla a vody, která spustí hydrolyzu a kondenzační reakce.¹⁴ Nejpoužívanější prekurzory jsou isopropoxid titaničitý a orthobutoxid titaničitý, rozpouštědla ethanol nebo n-butanol, stabilizační činidla acetyl aceton, diethanolamin, ethanolamin, triethanolamin a kyselina octová.¹⁵

2.4.1.1 Vliv přídavku polyethylenglykolu (PEG)

Templátování je jedna z mnoha metod používaných pro získávání porézní struktury. Dobře uspořádané porézní anorganické materiály, které mohou být připraveny sol-gel technikou při využití různých činidel jako templátů, jsou jedny z mnoha reprezentativních příkladů. Bylo zjištěno, že PEG a rozpouštědlo mají funkci dvojitého templátu ve vytváření TiO_2 porézní struktury.¹⁵

Guo a kolektiv úspěšně připravili nanoporézní tenké filmy TiO_2 inkorporováním PEG do sol-gel hydrolyzy tetraisopropoxidu titaničitého. Bylo zjištěno, že PEG inhibuje vznik prasklin ve vrstvách během kalcinace při vyšších teplotách a podporuje vznik pórů bez agregace TiO_2 během termální dekompozice PEG. Výsledná velikost pórů byla funkcí obsahu PEG. Přítomnost PEG taky zvyšuje termální stability vrstev a podporuje fotokatalytickou aktivitu tenkých vrstev TiO_2 .¹²

Vlivem přídavku PEG se ve své práci zabývali také Bu a kolektiv, kteří připravili vrstvy oxidu titaničitého sol-gel metodou z tetrabutylorthotitanátu. Vznik porézní struktury vrstev silně závisí na typu a množství použitého PEG. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že při použití solu bez přídavku PEG nevznikly žádné póry. Velikost a hustota pórů rostla s rostoucím množstvím PEG. Dále bylo zjištěno, že je porézní struktura tenkých filmů oxidu titaničitého také závislá na molekulové hmotnosti PEG. Póry vzorku s PEG 2000 byly větší než u vzorku s PEG 1000, hustota pórů byla nižší.¹⁶

2.4.2 Substráty

Součástí vývoje výrobků s fotokatalytickými vlastnostmi je vývoj postupů pro uchycení prášků nebo solu k povrchu nosiče. Tyto postupy se mohou značně měnit v závislosti na nosiči, kterým může být např. sklo, keramika nebo organické polymery. Protože vysokoteplotní techniky pro vytváření vrstev oxidu titaničitého jsou omezeny na tepelně odolné substráty, byly rovněž vyvinuty nízkoteplotní způsoby přípravy vrstev. Jsou to způsoby, jež lze aplikovat na běžně používané umělé hmoty při teplotách sušení pohybujících se od 60 °C do 120 °C. Jedním z nejpoužívanějších nosičů pro vrstvy oxidu titaničitého je sodnovápenaté sklo.¹

2.4.2.1 Úprava sodnovápenatého skla před nanášením vrstev

Ačkoliv je tento druh skla nejběžněji používaným materiálem v průmyslu a stavitelství, způsobuje vypalování tenkých vrstev TiO_2 na sodnovápenatém skle při zvýšené teplotě difúzi

sodných iontů do vrstvy za vzniku sloučenin, které způsobují zhoršení její fotoaktivity. Bylo zjištěno, že SiO_2 vrstva zabraňuje difúzi sodných iontů do TiO_2 vrstvy. Skla s vysoce aktivní vrstvou TiO_2 tedy mohou být získána nanesením nejprve vrstvy SiO_2 . Heller a kolektiv také dále zjistili, že rychlé vypálení zabraňuje difúzi sodných iontů.²

Hlavním cílem práce Zity a kolektivu bylo porovnání bariérního efektu vrstev TiO_2 a SiO_2 umístěných mezi sklem a konečnou vrstvou TiO_2 . Bylo zjištěno, že samostatná vrstva TiO_2 nanesená na sklo vykazuje velmi malou fotoaktivitu. TiO_2 vrstvy s bariérou SiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{sklo}$) mají mnohem větší fotokatalytickou aktivitu. Bylo tedy prokázáno, že SiO_2 vrstva je mnohem lepší bariérou proti difúzi Na^+ iontů než vrstva TiO_2 .¹⁷

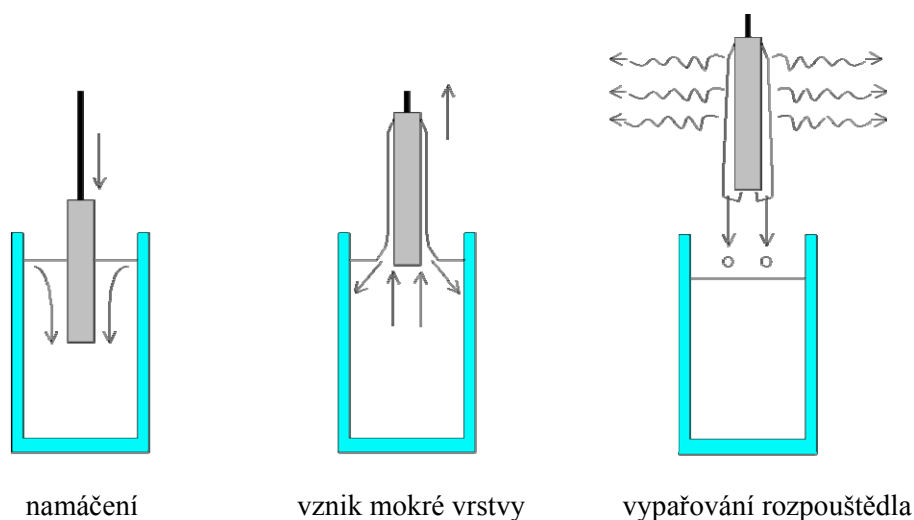
Další možností jak zabránit migraci sodíkových iontů do vrstvy je leptáním v kyselině. Obsah sodíku v TiO_2 filmu byl významně snížen, když bylo sklo před nanesením titaničité vrstvy nejprve vyvařeno v 9M kyselině sírové po dobu 30 minut.¹⁸

2.4.3 Metody nanášení vrstev

Mezi nejpoužívanější metody nanášení tenkých vrstev solu patří dip-coating, spin-coating a materiálový tisk.

2.4.3.1 Dip-coating

Dip-coating technika může být popsána jako proces, ve kterém je ovrstvovaný substrát ponořen do kapaliny, a pak vytažen s definovanou rychlostí vytahování při kontrolované teplotě a atmosférických podmínkách. Tloušťka vrstvy je dána rychlostí vytahování a viskozitou kapaliny. Schéma dip-coating procesu je ukázáno na Obr. 4. Stupně dip-coating procesu jsou namočení substrátu do ovrstvovacího roztoku, tvorba mokré vrstvy vytahováním substrátu a gelace vrstvy vypařováním rozpouštědla.¹⁹

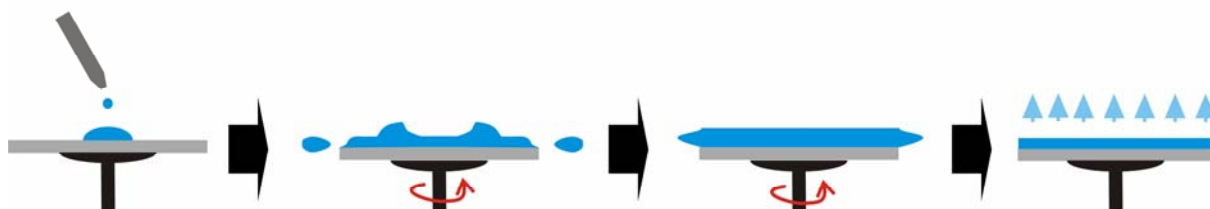


Obr. 4 Schéma dip-coating metody¹⁹

2.4.3.2 Spin-coating

Spin-coating proces zahrnuje nanesení malého množství kapaliny do středu ovrstvovaného substrátu a poté otáčení substrátu při vysoké rychlosti. Odstředivé zrychlení způsobí

rozprostření kapaliny po celém povrchu substrátu, i mimo něj. Výsledná tloušťka vzniklé vrstvy závisí na vlastnostech nanášené kapaliny (zejména její viskozitě) a parametrech procesu otáčení (rychlosti otáčení, zrychlení).²⁰ Schéma spin-coating procesu je ukázáno na Obr. 5. Stupně spin-coating procesu jsou nanesení solu, roztočení substrátu a gelace vypařováním rozpouštědla.¹⁹



Obr. 5 Schéma spin-coating metody²¹

2.4.3.3 Materiálový tisk

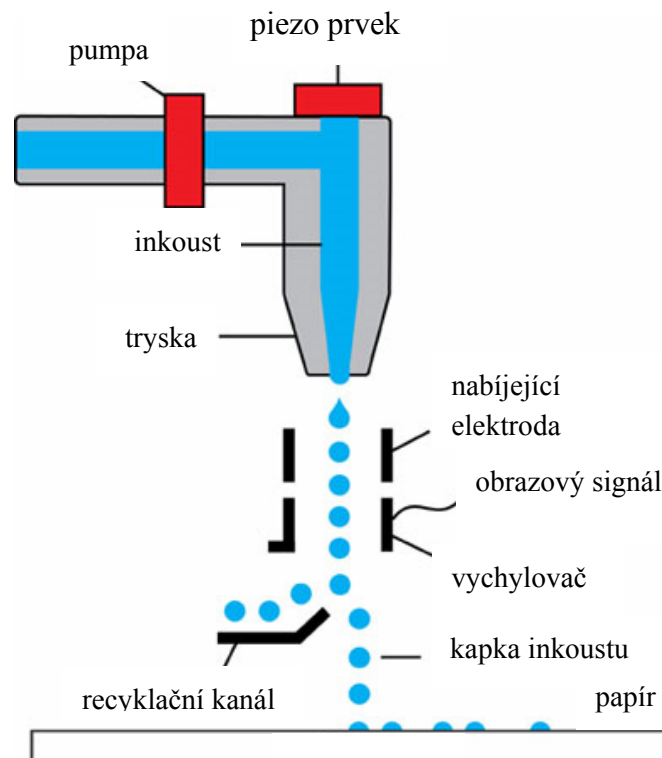
Metody dip-coating a spin-coating mají mnohé problémy a omezení. Z tohoto důvodu byla hledána mnohem robustnější metoda pro aplikaci kapalného prekurzoru. Velmi dobrým kandidátem pro tento úkol je inkoustový tisk. Pokud jsme schopni nahradit inkoust prekurzorem TiO₂ a papír vhodným substrátem, získáme robustní zařízení pro přípravu TiO₂ vrstev. Srovnání uvedených depozičních technik je uvedeno v Tabulka 1.²²

Tabulka 1 Srovnání depozičních technik

	spin-coating	dip-coating	inkoustový tisk
efektivnost využití prekurzoru	~95% odpad	~95% odpad	~5% odpad
velikost ovrstvované plochy	~cm	~dm	~m
citlivost k povrchovým defektům	vysoká	vysoká	nízká, defekty jsou přetištěny
možnost přímého „vzorování“ (bez masky)	není	není	vynikající

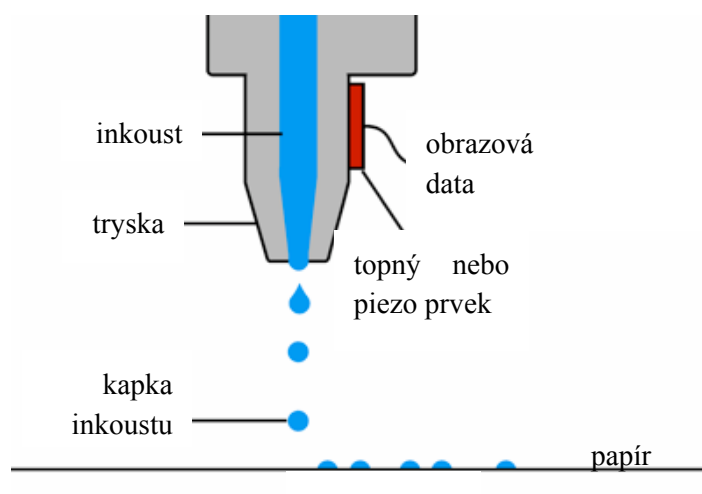
Materiálový tisk je tedy metoda nanášení vrstev vycházející z inkoustového tisku. Princip inkoustového tisku spočívá v kontrolovaném umístění mikrokapek barvy, vystřikovaných z tiskové hlavy na potiskovaný materiál. Kontroluje se poloha umístění, počet kapek umístěných na jedno místo a případně i velikost kapek. Velikost kapky, resp. její stopy na potiskovaném materiálu určuje rozlišovací schopnost. Počet kapek, umístěných za časovou jednotku, spolu s jejich velikostí určuje rychlost tisku. Princip inkoustového tisku se realizuje v podstatě dvěma způsoby:²³

- *Kontinuální inkoustové tiskárny* (Obr. 6) vysílají konstantní tok nabitých kapek inkoustu. Tok nabitých kapek může být elektronicky vychýlen do recyklačního systému nebo může projít a dopadnout na papír.²⁴



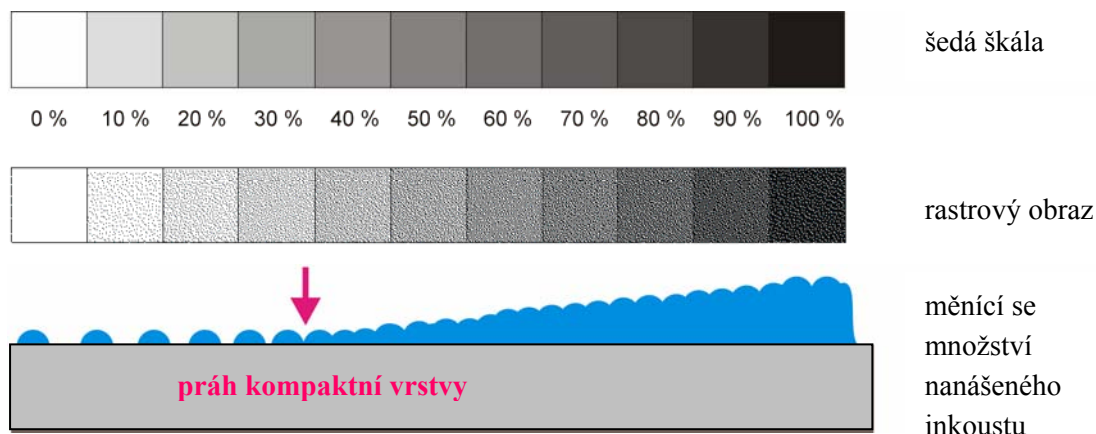
Obr. 6 Schéma kontinuálního inkoustového tisku²⁴

- *Drop-on-demand* (Obr. 7) tiskárny vysílají kapky inkoustu pouze jak je potřeba. Není potřeba vychylování kapek nebo recyklační systém. Jsou zde 2 různé cesty, kterými je inkoust vypuzen z trysky. První, nazývaný termální inkoustový tisk (také známý jako bubble jet), využívá topný prvek uvnitř tiskové hlavy pro dočasné vypaření části inkoustu a vytvoření bubliny. Vznik bubliny vytlačí kapku inkoustu z trysky. U piezo tisku dochází k vypuzení kapky inkoustu z trysky ohnutím keramické piezoelektrické destičky do zásobníku s inkoustem. U obou systémů je inkoust vypuzen z trysky pouze na požádání elektrickým signálem.²⁴



Obr. 7 Schéma Drop-on-demand inkoustového tisku²⁴

Množství solu nanášeného na substrát je řízeno intenzitou černé barvy tiskového obrazu a intenzita černé barvy je měněna různými stupni šedé. Nicméně, tisk na neporézní a neabsorbující substráty vede k nárůstu velikosti tiskového bodu (natištěná kapka se rozestře na povrchu substrátu a její průměr je mnohem větší než průměr vypuzené kapky, který odpovídá průměru trysky). Proto dochází ke kompletnímu pokrytí povrchu již při nižších stupních plošného krytí (práh kompaktní vrstvy), viz. Obr. 8. Před tímto bodem je povrch substrátu pokryt jednotlivými kapičkami. Za tímto bodem je substrát pokryt různým množstvím inkoustu, což vede ke vzniku kompaktní vrstvy různé tloušťky. Tlustší vrstvy mohou být získány opakovaným přetiskem.



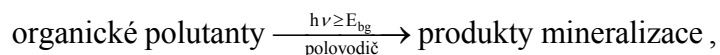
Obr. 8 Růst vrstvy pro různé množství nanášeného solu²²

Metoda materiálového tisku je využívána například pro nanášení vodivého polymeru poly(3,4-ethylendioxythiofen), známého pod zkratkou PEDOT. Hlavní pozornost výzkumu je věnována jeho využití v organických elektronických součástkách. Jde o preferovaný materiál pro injektování děr v OLED (zvyšuje maximální jas OLED zařízení až o tři řády, zvyšuje životnost a působí jako fyzikální bariéra proti mnohým defektním místům, které se vyskytují v ITO skle). Dalším využitím této metody pro elektronický průmysl je využití inkoustů založených na stabilních disperzích kovových nanočásticích. S takovými inkousty mohou být snadno procesem tisku vytvořeny vodivé cesty. Další aplikací inkoustového tisku kovových nanočástic je depozice vrstev katalyzátoru. Tímto způsobem jsou velmi snadno deponovány vrstvy ušlechtilých kovů (platina, paladium), které jsou používány v senzorech, palivových a solárních člancích. Materiálový tisk lze také použít pro depozici vrstev solu oxidu titaničitého.²²

2.5 Charakterizace vrstev

2.5.1 Fotokatalytická aktivita vrstev TiO₂

Fotokatalýza polovodiči nabízí vhodné cesty pro čištění vzduchu a vody. Je založená na vlastnosti, že některé polovodiče, především oxid titaničitý, jsou schopny fotokatalyzovat kompletní mineralizaci mnoha organických látek, zahrnujících aromáty, halogenované uhlovodíky, insekticidy, pesticidy, barviva, hormony a tenzidy. Celý proces lze shrnout následovně:

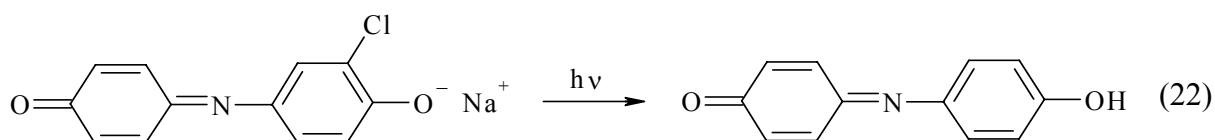
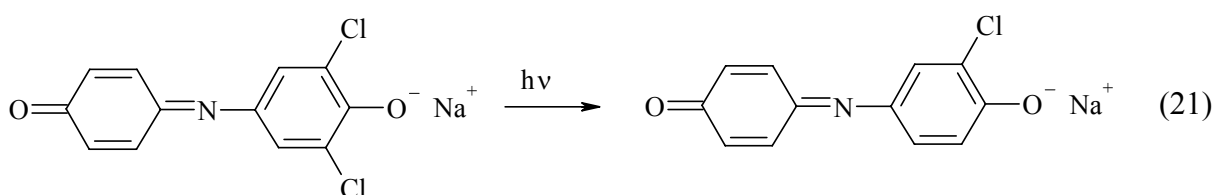


kde E_{bg} je zakázaný pás polovodiče.²⁵

Z toho důvodu se mnoho prací zabývá studiem fotokatalytické aktivity vrstev oxidu titaničitého na modelových sloučeninách. Těmi jsou často barviva (2,6-dichlorindofenol, metylová oranž), plyny (NO, plynný acetaldehyd) nebo jiné organické látky (kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina stearová).

2.5.1.1 Fotokatalytická oxidace sodné soli 2,6-dichlorindofenolu (DCIP)

V. Brezová a kolektiv ve své práci navrhli použití fotokatalytické reakce sodné soli 2,6-dichlorindofenolu (DCIP) na povrchu TiO_2 jako testovacího procesu pro aktivitu fotokatalyzátoru. Postupná fotochemická dechlorace DCIP probíhá podle rovnic (21) a (22). Barva roztoku DCIP se v průběhu ozařování měnila z modré na růžovou.²⁶



Použití barviva jako modelové sloučeniny pro studium fotokatalytické aktivity má své výhody i nevýhody. Velkou výhodou je přímá detekce barviva pomocí UV-VIS spektrometrie. Nevýhodou je, že má barvivo složitou molekulu. To má za následek složitý vícestupňový mechanismus degradace barviva. Může také docházet ke konkurenčním syntézám. Další nevýhodou je absorpce záření roztokem barviva nad sledovaným vzorkem. Takže pokud je v průběhu experimentu z reaktoru odebírán roztok barviva, není záření dopadající na sledovaný vzorek konstantní. Z hlediska jednoduchosti mechanismu degradace je tedy vhodnější použít jednodušší molekuly, jako je například kyselina mravenčí. Zde však může nastat problém s detekcí.

2.5.1.2 Vliv tloušťky vrstvy na fotokatalytickou aktivitu

V předchozích pracích byl prezentován vliv mnoha faktorů, jako morfologie a krystalické struktury na fotokatalytickou aktivitu vrstev oxidu titaničitého. Kromě těchto byl studován i vliv tloušťky vrstvy na fotokatalytickou aktivitu, která je vyhodnocována sledováním závislosti změny koncentrace modelové sloučeniny na době UV ozařování.

Yu a kolektiv ve své práci připravili vrstvy oxidu titaničitého sol-gel procesem. Při přípravě solu byl jako prekurzor použit tetrabutylorthotitanát, rozpouštědlem byl ethanol, stabilizačním činidlem diethanolamin a temlátovacím činidlem PEG. Tloušťka vrstvy byla upravována opakováním nanášení a vypalování. Pro studium fotokatalytické aktivity byla použita metylenová oranž (MO). Fotokatalytická dekolorizace MO je reakce pseudo-prvního řádu. Bylo zjištěno, že získané rychlostní konstanty rostou s rostoucí tloušťkou vrstvy, ale pro

počet nanášecích cyklů 5 a více je tento růst pomalejší. Nárůst aktivity s tloušťkou vrstvy je připisován většímu množství oxidu titaničitého zapojovaného do fotokatalytické reakce.²⁷

Oxid dusnatý, jako modelovou sloučeninu emitovanou automobily ve své práci použili Negishi a kolektiv. Vrstvy byly připraveny dip-coatingem roztoku tetrapropylorthotitanátu, ethanolu, PEG a 2-(2-ethoxyethoxy)ethanolu. Tloušťka vrstvy byla řízena opakováním nanášení a vypalování. Ze závislosti koncentrace oxidu dusnatého na době ozařování pro různé tloušťky vrstvy (1; 0,5 a 0,25 μm) bylo zjištěno, že fotokatalytická schopnost tenkých vrstev se značně mění s tloušťkou vrstvy. Dále bylo zjištěno, že aktivita vrstvy o tloušťce 1 μm je větší než aktivita stejného množství práškového oxidu titaničitého Degussa P-25.²⁸

Studiem vlivu tloušťky na fotokatalytickou aktivitu vrstev TiO_2 se ve své práci zabývali také Watanabe a kolektiv. Vrstvy byly připraveny pyrolýzou tetraisopropoxidu titaničitého v acetonu a dip-coating metodou solu s tetraisopropoxidem titaničítým na sodnovápenaté sklo (SLG) a na sodnovápenaté sklo s vrstvou SiO_2 (SiO_2/SLG). Tloušťka vrstvy byla řízena dobou pyrolýzy a počtem cyklů nanášení a kalcinace. Jako modelová sloučenina pro studium fotokatalytické aktivity byl použit plynný acetaldehyd. Pro vrstvy TiO_2 na SiO_2/SLG byla zjištěna rostoucí lineární závislost reakční rychlosti na tloušťce vrstvy pro tloušťku do 1,5 μm . Naproti tomu vrstvy TiO_2 na SLG vykazovaly jinou závislost. Reakční rychlost byla téměř nulová pro vrstvy s tloušťkou menší než 0,5 μm , ale významně narostla pro tlustší vrstvy. Rychlosti dekompozice acetaldehydu pro tlusté vrstvy TiO_2 na SiO_2/SLG a na SLG byly srovnatelné.²

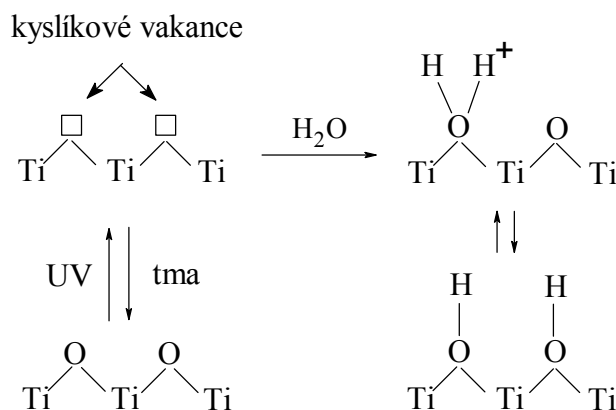
2.5.2 Foto-indukovaná hydrofilita

Kromě tradičních fotokatalytických oxidačních vlastností získává v poslední době pozornost foto-indukovaná změna smáčivosti povrchu TiO_2 . Využitím vysoce hydrofilního ozářeného povrchu TiO_2 můžeme získat nemlžící se nebo samočistící se skla a zrcadla. Při studiu foto-indukované hydrofility se sleduje velikost kontaktního úhlu (úhlu smáčení) jako funkce doby UV ozařování.

2.5.2.1 Mechanismus foto-indukované hydrofilní konverze

Předchozí studie odhalily, že mechanismus foto-indukované hydrofilní konverze na TiO_2 je odlišný od fotokatalytické oxidační reakce. Změna smáčivosti je způsobena strukturální změnou povrchu oxidu titaničitého. Foto-generované páry elektron-díra mohou vést k redukci TiO_2 , což má za následek konverzi Ti^{4+} míst na Ti^{3+} a vznik kyslíkových vakancí na povrchu. Vytvořené kyslíkové vakance jsou pravděpodobně příhodné pro adsorpci vody. Obvykle jsou molekuly vody disociativně adsorbovány na defektních místech za vzniku samostatně koordinovaných nebo dvojitě koordinovaných hydroxylů, a v důsledku toho vzniká vysoce hydrofilní povrch.² Proces vzniku defektních míst (Obr. 9) na povrchu TiO_2 může být vyjádřen následujícími rovnicemi²⁹





Obr. 9 Mechanismus foto-indukované hydrofility¹

2.5.2.2 Vliv tloušťky vrstvy a substrátu na foto-indukovanou hydrofilitu

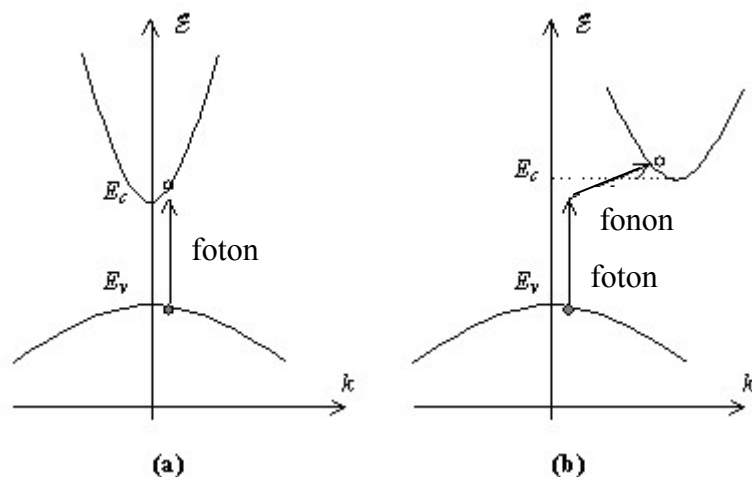
Watanabe a kolektiv se kromě vlivu substrátu a tloušťky vrstvy na fotokatalytickou aktivitu zabývali také jejich vlivem na foto-indukovanou hydrofilitu. Proto byla sledována závislost velikosti kontaktního úhlu vody pro vrstvy oxidu titaničitého na době UV ozařování. Byly použity vrstvy TiO_2 s tloušťkami 0,08; 0,32 a 1,2 μm nanesené na SiO_2/SLG a SLG. Všechny vrstvy byly přeměněny po UV ozařování na hydrofilní (kontaktní úhel $\sim 10^\circ$). Bylo zjištěno, že foto-indukovaná hydrofilita nezávisí na použitém substrátu. Je totiž na rozdíl od fotokatalytických oxidačních procesů připisována strukturním změnám na povrchu.

Pro vysvětlení kombinovaného efektu fotooxidace a foto-indukované hydrofility byl proveden další experiment, a to sledování změny kontaktního úhlu po nanesení kyseliny olejové na vrstvy oxidu titaničitého. Po nanesení této kyseliny se povrch změnil na hydrofóbní. Při ozařování probíhaly paralelně dvě reakce. Olejová kyselina adsorbovaná na povrchu byla rozkládána fotokatalytickou oxidací a také TiO_2 sám se souběžně stával hydrofilním. Kontaktní úhel vrstev na SiO_2/SLG poklesl na 10° během 1 hodiny UV ozařování. Rychlost hydrofilizace těchto vrstev rostla jen velmi slabě s tloušťkou vrstvy. Vrstvy oxidu titaničitého na SLG vykazovaly obecně nižší hydrofilizační rychlost, která ale značně závisela na tloušťce vrstvy.²

2.5.3 Šířka zakázaného pásu

V tuhé látce (polovodiči) jsou energetické hladiny elektronů seskupené do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný energetický pás se nazývá valenční a nejnižší prázdný je vodivostní. Energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu udává nejdůležitější parametr polovodičů – šířku zakázaného pásu (E_{bg}).⁵

Absorpce světla a emise v polovodičích silně závisí na struktuře pásu polovodiče. Přímé polovodiče, tj. polovodiče, u nichž se minimum vodivostního pásu vyskytuje při stejném vlnovém vektoru (k) jako maximum valenčního pásu, se vyznačují silnější absorpcí světla charakterizovanou větším absorpčním koeficientem. Nepřímé polovodiče, tj. polovodiče, u kterých se minimum vodivostního pásu nenachází při stejném vlnovém vektoru jako maximum valenčního pásu, jsou známy menším absorpčním koeficientem. Tento rozdíl je ilustrován na Obr. 10.³⁰



Obr. 10 *E-k diagram zobrazující a) absorpci fotonu v přímém polovodiči b) absorpci fotonu v nepřímém polovodiči.³⁰*

Reyes-Coronado a kolektiv se ve své práci zabývali určením velikosti zakázaného pásu nanočástic oxidu titaničitého. Pomocí vláknového spektrofotometru změřili reflektanční spektra. Ta byla analyzována užitím Kubelka-Munkova formalizmu pro přepočet reflektance na ekvivalentní absorpční koeficient α_{KM} , podle rovnice 19, kde R_∞ je reflektance nekonečně tlustého vzorku vzhledem k referenci pro každou vlnovou délku.

$$\alpha_{KM} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (26)$$

Kubelka-Munkův absorpční koeficient α_{KM} byl použit pro analýzu zakázaného pásu pro nepřímý přechod ze závislosti $(\alpha_{KM} \cdot h\nu)^{1/2} = f(E)$ a pro přímý přechod ze závislosti $(\alpha_{KM} \cdot h\nu)^2 = f(E)$. Extrapolací závislosti absorpčního koeficientu na vlnové délce (energii) byla získána velikost zakázaného pásu pro nepřímý přechod 3,0 eV pro rutilovou fázi, 3,13 eV pro brookitovou fázi a 3,21 eV pro anatasovou fázi.³¹

2.6 Využití TiO₂

2.6.1 Čištění vzduchu

Znečištění vzduchu se v poslední době stává vážným problémem. Znečišťující látky ve vzduchu ve vnitřních prostorách, jako jsou těkavé organické sloučeniny (VOC), oxidy dusíku a oxid siřičitý, mohou mít nepříznivý dopad na zdraví obyvatel. VOC jsou hlavní složkou znečištění vzduchu uvnitř budov a jsou uvolňovány z vnitřního vybavení, tabákového kouře, emisí dopravních prostředků a při užívání zkapalněného ropného plynu. Konvenčně jsou VOC odstraňovány čistíči vzduchu, které využívají filtry pro odstranění částic nebo sorpční materiály (např. granulované aktivní uhlí) pro adsorpci škodlivin. Nicméně tyto techniky spíše umožňují přeměnu znečišťujících látek do jiného stavu, než jejich odstranění a dodatečnou likvidaci. Slibnou alternativou technologie pro odbourávání VOC se ukazuje být fotokatalytický proces, ve kterém je polovodič použit jako katalyzátor rozkladu VOC aktivovaný UV zářením. Mezi různými fotokatalytickými studiemi získalo zvláštní pozornost použití tenkých vrstev oxidu titaničitého.

Studiem fotokatalytické degradace formaldehydu, jako jednoho z hlavních VOC, na vrstvách TiO_2 se ve své práci zabýval Yu a kolektiv. Byl studován vliv intenzity záření na degradaci formaldehydu. S rostoucí intenzitou do $200 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ rostlo i množství degradovaného formaldehydu. Při intenzitě nad $200 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ už množství degradovaného formaldehydu významně nerostlo. Dále byl sledován vliv tloušťky katalyzátoru na degradaci. S rostoucí tloušťkou vrstvy rostlo i množství degradovaného formaldehydu, při tloušťce vrstvy nad $1 \mu\text{m}$ pak byla zjištěna klesající tendence.³²

2.6.2 Čištění vody

15 % z celkové světové produkce barviv je ztraceno během procesu barvení a je uvolňováno jako součást odpadních vod. Uvolňování těchto odpadních vod do ekosystému způsobuje estetické znečištění, eutrofizaci a narušení vodního života. Proto byly v nedávné době jako reakce na zpřísnění mezinárodních standardů životního prostředí vyvinuty technologické systémy pro odstranění znečišťujících látek. Mezi ně patří fyzikální metody (adsorpce), biologické metody (biodegradace) a chemické metody (chlorace, ozonizace). Nicméně každá z těchto metod má své nevýhody. Zatímco fyzikální metody koncentrují nebo přenášejí znečišťující látky, chemické metody mohou produkovat sekundární polutanty. Nevýhodou biologické degradace je obecně její nízká rychlost a neefektivita. Heterogenní fotokatalýza, která využívá solární energii, je nová destruktivní technologie vedoucí k celkové mineralizaci většiny organických polutantů. Studiem degradace methylenové modře jako modelové barevné sloučeniny na oxidu titaničitým a vlivu anorganických aditiv na inhibici degradace se ve své práci zabýval Guillard a kolektiv.³³

Naftalen je běžný polycyklický aromatický uhlovodík, který lze nalézt ve spalovacích plynech, použitém oleji nebo odpadní vodě. Naftalen je potenciálním karcinogenem pro člověka a má akutní i chronické účinky na zdraví lidí a zvířat. Odstranění naftalenu z vody je možné mnoha technikami, jako jsou biofiltrace, bioreaktory, ozonolýza a fotokatalýza. Ta je rychlejší než bioreaktory a levnější než ozonolýza. Naftalen může být touto metodou kompletně mineralizován na vodu a CO_2 . Studiem fotokatalytické degradace naftalenu na práškovém oxidu titaničitým se zabýval Lair a kolektiv.³⁴

2.6.3 Samočisticí povrchy

Foto-indukovaná hydrofilita byla jako běžné aplikace TiO_2 fotokatalyzátoru objevena v roce 1995. Při UV ozáření povrchu TiO_2 vzniká vysoce hydrofilní povrch. Tento povrch pak vykazuje nemlžící se a samočisticí vlastnosti. Kromě studia tohoto jevu byly aplikovány vrstvy TiO_2 na různé průmyslové produkty, jako jsou boční automobilová zrcátka, okna, vnější obklady a panely podél dálnic. Studiem rychlosti hydrofilizace povrchu TiO_2 sledované měřením velikosti kontaktního úhlu se ve své práci zabýval Katsumata a kolektiv.³⁵

Samočisticí účinky jsou jedny z nejzajímavějších vlastností TiO_2 . Tyto vlastnosti jsou založeny na dvou druzích foto-indukovaných mechanismů, a to fotokatalytické oxidativní dekompozici a foto-indukované hydrofilitě, přičemž obě jsou založeny na fotogeneraci párů elektron-díra. Samočisticí vlastnosti jsou atraktivní taky v oblasti nerez ocelí, které jsou široce používané v architektuře, potravinářství a farmaceutickém průmyslu. Depozicí oxidu titaničitého na nerez ocel se ve své práci zabýval Permpoon a kolektiv. U těchto vrstev byla studována i foto-indukovaná hydrofilita.³⁶

2.6.4 Biocidní účinky

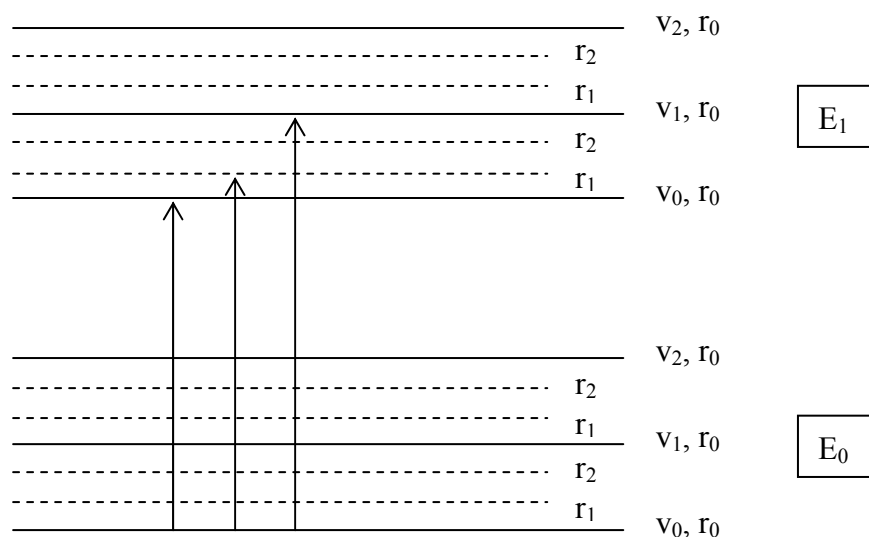
Mikrobiocidní efekt fotokatalytických reakcí oxidu titaničitého poprvé prezentoval Matsunaga a kolektiv v roce 1985. Od té doby byly výzkumné práce fotokatalytické dekompozice intenzivně prováděny na širokém spektru organismů, zahrnujících viry, bakterie, plísně, řasy a rakovinné buňky. Aplikacím mikrobiocidních vlastností TiO_2 je ve světě věnována stále větší pozornost. Oxidem titaničitým zprostředkované fotooxidace pro odstraňování mikroorganismů jsou slibné pro mnoho aplikací, např. samočisticí a samo-sterilizační materiály. Biocidní účinky oxidu titaničitého na modelovém organismu *Escherichia coli* a mechanismus degradace buňky ve své práci studoval Huang a kolektiv.³⁷

Mnoho studií baktericidního efektu oxidu titaničitého používá komerční práškové fotokatalyzátory, obvykle Evonik P-25 (dříve Degussa). Tyto prášky je však obtížné po desinfekci oddělit. Vytvoření baktericidního povrchu imobilizací TiO_2 na inertním substrátu je praktickým řešením tohoto problému. Baktericidní aktivitu vrstev oxidu titaničitého, které byly připraveny sol-gel metodou a metodou reverzních micel ve své práci zkoumal Yu a kolektiv. Jako modelový organismus byla použita *Escherichia coli*.³⁸

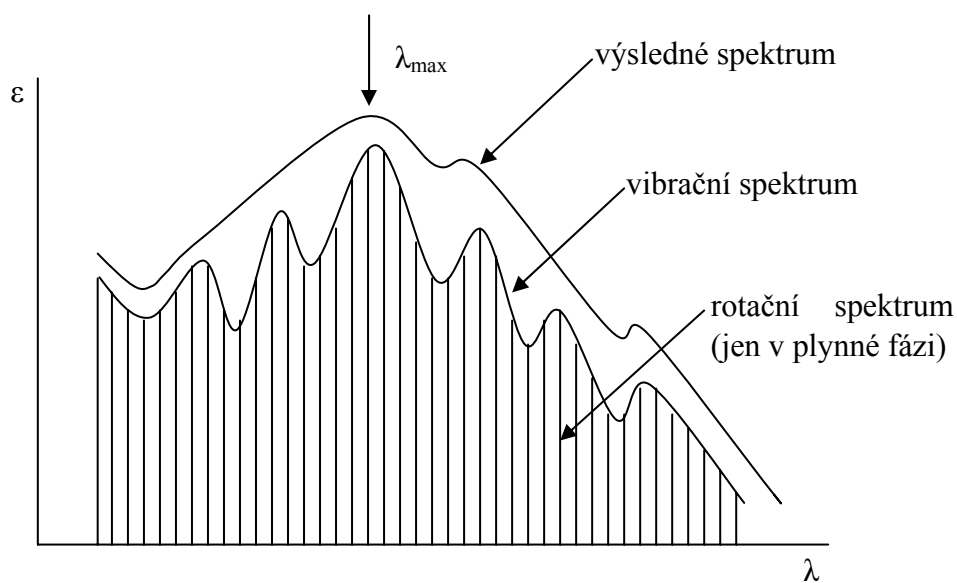
2.7 Metody charakterizace vrstev

2.7.1 Ultrafialová a viditelná spektrometrie (UV-VIS)

Při absorpci elektromagnetického záření nastává interakce elektrické složky světla s elektrickým polem molekuly, které je vytvářeno pohybujícími se elektrony kolem jednotlivých jader atomů. Elektrony se pohybují v orbitalech, jejichž energie jsou kvantovány. Jestliže elektrony zaujmají nejnižší energetické stavy, říkáme, že jsou v základním stavu. Podmínkou absorpce světelného záření je existence dalších energetických kvantových stavů molekuly, kterým říkáme excitované stavy. Jinými slovy řečeno, absorbuje-li molekula světelné záření, zaujmou elektrony vyšší energetické hladiny (orbitaly) a dostanou se do excitovaného stavu a molekula tak změní svůj elektronový stav. Celková energie molekuly zahrnuje elektronovou, vibrační a rotační složku. Energetické rozdíly mezi jednotlivými elektronovými hladinami jsou mnohem větší než rozdíly mezi vibračními a rotačními stavy. Na Obr. 11 jsou schematicky znázorněny základní (E_0) a první excitovaný elektronový stav (E_1) spolu s odpovídajícími vibračními (v_i) a rotačními stavy (r_i). Zároveň jsou ukázány možné energetické změny kvantových stavů po absorpci světelného záření v ultrafialové až viditelné oblasti. Vzhledem k množství možných energetických přechodů bude mít absorpční spektrum tvar širokého absorpčního pásu (viz Obr. 12), přičemž vlnová délka maxima absorbance bude odpovídat nejpravděpodobnějšímu energetickému přechodu.



Obr. 11 Znáznornění elektronových, vibračních a rotačních energetických stavů molekul³⁹



Obr. 12 Schématické znázornění tvorby elektronového absorpčního pásu³⁹

Absorpční spektrum jedné látky se obvykle skládá z více než jednoho pásu. Jednotlivé pásy odpovídají určitým částem struktury molekuly a mohou být odděleny nebo se mohou překrývat. Absorpční pásy patří k jednou ze šesti typů elektronových přechodů:

1. $\sigma - \sigma^*$ - sigma elektrony vytvářejí jednoduché vazby. Energetický rozdíl mezi vazebnými (základní stav) a antivazebnými (excitovaný stav) elektrony je značný, takže absorpční pás lze očekávat v oblasti vzdálené UV ($\lambda < 180$ nm).
2. $n - \sigma^*$ - možnost těchto přechodů poskytují substituenty obsahující ne vazebné elektrony. Týká se to hlavně nasycených sloučenin obsahujících S, N, Br a I, které

absorbují v oblasti 200 nm, dále sloučeniny obsahujících O a Cl, které absorbují v oblasti pod 200 nm.

3. $\pi - \pi^*$ a $n - \pi^*$ - tyto přechody je obvyklé uvažovat společně, neboť mnoho chemických skupin obsahuje jak π , tak n elektrony, takže oba typy přechodů přispívají k tvorbě absorpčních pásů. Příkladem čistého $\pi - \pi^*$ přechodu jsou konjugované systémy dvojných vazeb.
4. *přenosu náboje* (CT) - tyto přechody se uskutečňují jak v organických tak anorganických molekulách či iontech. Uskutečňuje se zde přenos elektronu z jedné části molekuly či iontu na druhou část.
5. *přenosy v ligandovém poli* - vedle CT přechodů se u sloučenin iontů přechodových kovů vyskytují i přenosy v ligandovém poli, které se projevují málo intenzivními absorpčními pásy ve viditelné oblasti a částečně v blízké infračervené oblasti.³⁹

Podstatou ultrafialové a viditelné spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření (200 až 800 nm) zředěnými roztoky molekul. Měření zářivého toku neboli fotometrie je podstatou přístrojů pro tuto metodu. Na kyvetu obsahující roztok vzorku dopadá zářivý tok Φ_0 . Prošlý zářivý tok je ochuzen o odražené, rozptýlené a absorbované záření. Předpokládejme, že rozhodující část úbytku záření připadá na jeho absorpci. Odraz a rozptyl zanedbejme. Transmittance T je relativní část prošlého záření. Často se uvádí v procentech.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

Φ prošlý zářivý tok

Φ_0 dopadající zářivý tok

Absorbance je záporný dekadický logaritmus transmittance. Je-li absorpce záření nulová, je nulová i absorbance.

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

Lambert-Beerův zákon – absorpce je přímo úměrná koncentraci absorbující látky a tloušťce absorbující vrstvy.

$$A = \varepsilon_{\lambda} c l$$

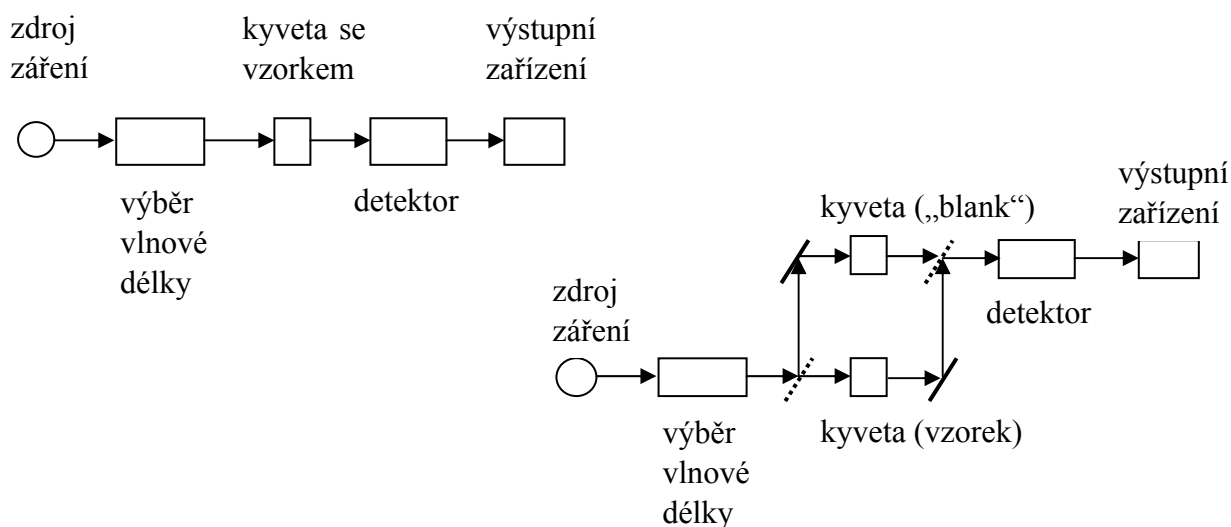
ε_{λ} molární absorpční koeficient [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c látková koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

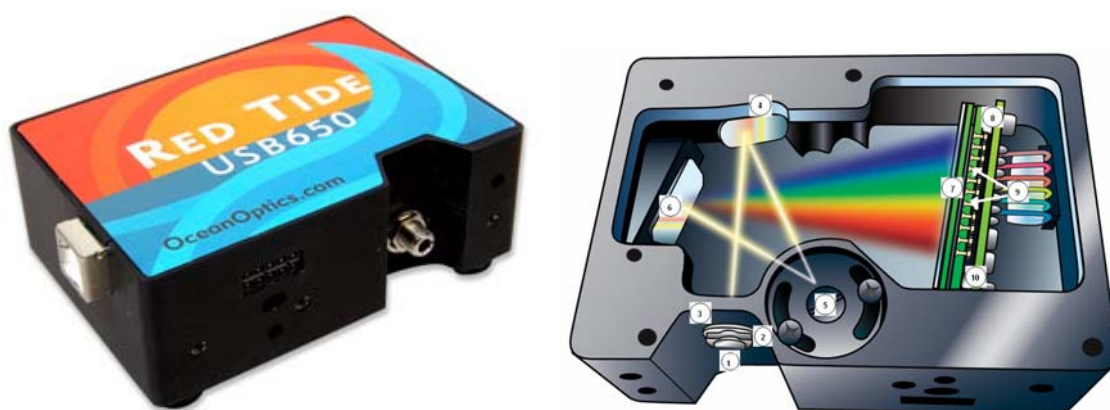
l tloušťka absorbující vrstvy [cm]

Ultrafialová a viditelná spektra se doplňkově využívají k identifikaci neznámé organické látky. Měření absorbance se hojně využívá k určení koncentrace sloučenin s chromofory. Pracuje se obvykle metodou kalibrační křivky. Měření je prováděno buď při vhodné vlnové délce, nebo jsou snímána celá spektra v krátkých časových intervalech.

Optické přístroje, jimiž objektivně měříme emisní nebo absorpční spektra látek, nazýváme spektrometry. Základní konstrukcí mohou být spektrometry jednopaprskové nebo dvoupaprskové (Obr. 13).⁴⁰ Novějším typem jsou vláknové spektrometry, v nichž jsou optická vlákna používaná k dopravě světla ze vzorku do spektrometru. Snadné spojování vláken umožňuje sestavení systému, který se skládá ze zdroje záření, příslušenství pro měření vzorku a optického vláknového spektrometru. Výhodou vláknové optické spektroskopie je modularita, flexibilita systému a rychlost měření, která umožňuje in-line analýzu.⁴¹ Příklad vláknového spektrofotometru je na Obr. 14.



Obr. 13 Schéma jednopaprskového (vlevo) a dvoupraskového (vpravo) spektrometru⁴⁰



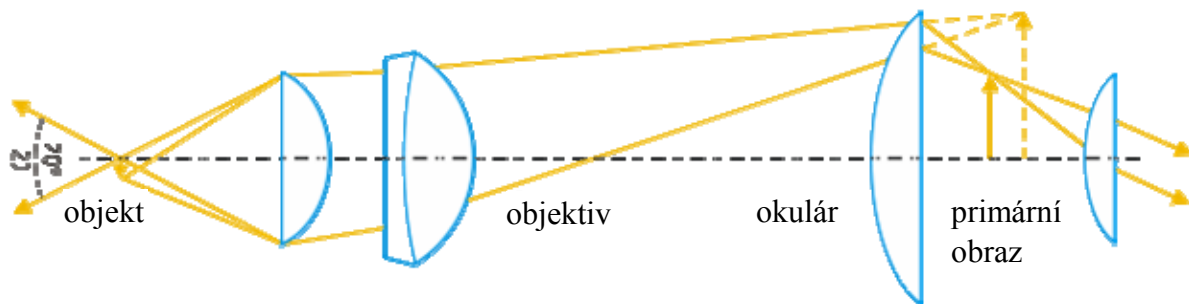
Obr. 14 Vlákenný spektrometr Red Tide USB650, Ocean Optics

2.7.2 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie (světelná mikroskopie) je metoda, ve které je vzorek zkoumán při větších zvětšeních pomocí přístroje zvaného optický mikroskop. Mikroskop je v zásadě jednoduchý systém čoček (Obr. 15) používaný pro zvětšování malých objektů. Při použití mikroskopu je vzorek umístěn kolmo k ose objektivu. Po dopadu světla na vzorek je část odražena zpět do objektivu. Obraz pozorovatelný v mikroskopu závisí nejen na tom, jak je vzorek osvětlen a umístěn, ale taky na vlastnostech vzorku.^{42, 43}

Základní optický mikroskop má následující části:

- lampu pro osvětlení vzorku
- držák s objektivy pro různá zvětšení
- clonu pro nastavení rozlišení a kontrastu
- polní clonu pro úpravu zorného pole
- okulár
- konstrukce pro manipulaci se vzorkem



Obr. 15 Schéma optického mikroskopu⁴⁴

Existují 3 základní režimy optické mikroskopie:

- mikroskopie ve světlém poli - jde o normální režim prohlížení vzorku v optickém mikroskopu. Tento režim poskytuje nejrovnoměrnější osvětlení vzorku, plný kužel světla je zaměřen na vzorek. Na obraze je možné pozorovat různé úrovně odrazivosti světla vzniklé kompozičními a topografickými rozdíly na povrchu vzorku.
- mikroskopie v temném poli - při tomto režimu je vnitřní oblast kužele světla blokována, takže je vzorek osvětlen světlem, které dopadá na jeho povrch pod určitým úhlem. Toto rozptýlené odražené světlo obvykle pochází z okrajů, částic a dalších nerovností povrchu vzorku. Proto se tento režim používá pro odhalování povrchových prasklin a nečistot.
- interferenční mikroskopie - tento režim využívá polarizované světlo, které je rozděleno hranolem do dvou kolmých světelných svazků. Tyto mírně posunuté paprsky světla dopadají na vzorek na dvou různých místech a vrací se různými cestami k hranolu. Rozdíly v trasách odražených svazků světla vytváří interferenční kontrasty v obraze, které vznikají rekombinací svazků světla po průchodu hranolem při jejich návratu. Takto lze pozorovat vady a trhliny povrchu vzorku, které je obtížné pozorovat v režimu světelného pole.⁴³

2.7.3 Skenovací elektronová mikroskopie

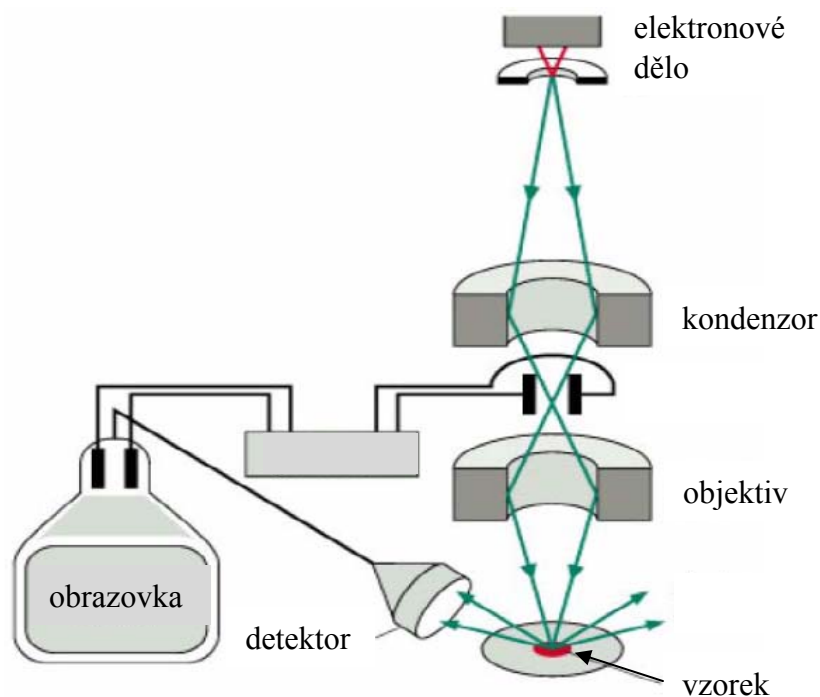
Skenovací elektronová mikroskopie používá zaměřený paprsek elektronů o vysoké energii pro generaci řady signálů na povrchu pevných vzorků. Signály vzniklé interakcí elektronu a vzorku poskytují informace o morfologii (textuře), chemickém složení, krystalické struktuře a orientaci materiálů, které tvoří vzorek. Ve většině aplikací jsou údaje sbírány nad vybranou oblastí povrchu vzorku a vzniká dvourozměrný obraz, který zobrazuje prostorové změny těchto vlastností.⁴⁵

Skenovací elektronový mikroskop (Obr. 16) se skládá z:

- zdroje (elektronové dělo) elektronového paprsku, který je urychlován směrem dolů mikroskopem
- série čoček (kondenzor a objektiv), které kontrolují průměr paprsku a zaměření paprsku na vzorek
- řady otvorů (otvory mikronových rozměrů v kovovém filmu), kterými paprsek prochází a které ovlivňují vlastnosti tohoto paprsku
- ovládacích prvků pro pozici vzorku a orientaci

- plochy interakce paprsku se vzorkem, který generuje různé typy signálů, které mohou být detekovány a zpracovány do obrazu nebo spektra
- všechny výše uvedené prvky jsou umístěny ve vakuu.⁴⁶

Paprsek elektronů vzniká v horní části mikroskopu ohřevem kovového vlákna. Elektronový paprsek dále pokračuje vertikálním směrem mikroskopem skrz elektromagnetické čočky, které zaměřují a přímí paprsek směrem ke vzorku. Po dopadu elektronového paprsku na vzorek dochází k uvolnění elektronů (zpětně odražených nebo sekundárních) ze vzorku. Tyto elektrony jsou zachyceny detektorem a konvertovány na signál, který je poslán k prohlížení na obrazovce.⁴⁷



Obr. 16 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu⁴⁸

2.7.4 Kontaktní úhel

Jestliže systém sestává z několika navzájem nemísitelných fází, uspořádá se vždy tak, aby byl součet energií všech fázových rozhraní v rovnováze minimální. Při styku kapaliny s povrchem nerozpustné tuhé látky se uplatňují tři mezifázové energie: povrchová energie tuhé látky (γ_{sg}), mezifázová energie tuhá látka kapalina (γ_{sl}) a povrchová energie kapaliny (γ_{lg}), na jejichž relativních hodnotách závisí uspořádání systému.

Umístíme-li kapku na povrch tuhé látky, mohou nastat dva případy:

1. Je-li $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, zaujme kapka kapaliny na povrchu tuhé látky určitý tvar, charakterizovaný úhlem smáčení θ (Obr. 17a,b). V rovnováze je součet vektorů mezifázového napětí nulový a mezi úhlem smáčení a fázovými energiemi platí vztah nazývaný Youngova rovnice

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (27)$$

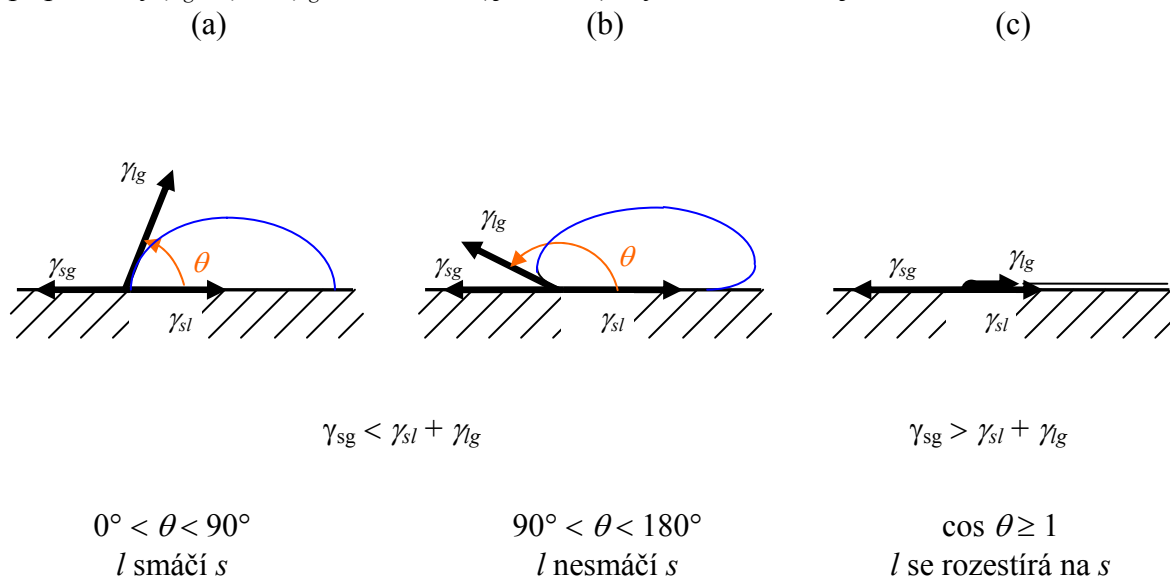
Pro úhel smáčení odtud plyne

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (28)$$

Podle velikosti smáčecího úhlu říkáme, že

- kapalina smáčí tuhou látku, má-li úhel smáčení hodnotu mezi nulou a 90° (Obr. 17a); tuhé povrchy smáčené kapalinami se nazývají lyofilní, v případě vody hydrofilní.
- kapalina nesmáčí tuhou látku, je-li $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (Obr. 17b); povrchy nesmáčené kapalinami se nazývají lyofobní, v případě vody hydrofobní.

2. Jestliže platí $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, dochází k rozestírání kapaliny na povrchu tuhé látky (Obr. 17c), při němž rozhraní tuhá látka-vzduch je nahrazeno dvěma rozhraními: kapalina-vzduch a kapalina-tuhá látka; součet jejich energií je menší než energie původního rozhraní. Mezní případ, kdy $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ a $\cos \theta = 1$ (tj. $\theta = 0^\circ$), bývá označován jako dokonalé smáčení.⁴⁹



Obr. 17 Kapka kapaliny na povrchu tuhé látky⁴⁹

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a použítá zařízení

3.1.1 Chemikálie

- acetylaceton p.a., Lachema
- ethylalkohol absolutní, Penta Chrudim
- isobutylalkohol, Penta Chrudim
- kyselina sírová 96% p.a., Penta Chrudim
- kyselina stearová, Sigma Aldrich
- polyethylenglykol 1500, Merck
- tetraisopropoxid titaničitý, Fluka
- toluen p. a., Lachema
- 2,6-dichlorindofenol, Sigma Aldrich

3.1.2 Přístroje a vybavení

- tiskárna Epson R220
- materiálová tiskárna Dimatix DMP-2800
- pec ELSKLO
- UV-VIS spektrofotometr Spektronik Hélios α
- vláknový spektrofotometr Red Tide USB650, Ocean Optics
- solární lampa Phillips HPA_400
- lampa Osram HQL 125 W
- radiometer X 97 with Radiometric Detector Head, Gigahertz-Optic
- Contact Angle System OCA, Dataphysics
- certifikovaný reflektanční standard Labsphere
- optický mikroskop Nikon Eclipse E200
- fotoaparát Nikon D5000
- elektronový mikroskop MIRA II LMU, Tescan
- elektromagnetické míchadlo, Merci s.r.o.
- čerpadlo PCD 81, Merci s.r.o.
- reaktor s rotačním držákem skla
- vařič
- digitální váhy
- laboratorní sklo

3.1.3 Software

- Adobe Photoshop Lightroom, verze 2.6
- Adobe Photoshop CS2
- Nikon Camera Control Pro
- Microsoft Word 2007
- Microsoft Excel 2007
- Origin, verze 7.5

- SCA20, verze 3.5
- SpectraSuite, Ocean Optics
- Vision Scan, verze 3.5

3.2 Příprava vrstev oxidu titaničitého

3.2.1 Příprava solu

Pro imobilizaci oxidu titaničitého byla zvolena sol-gel metoda. Při přípravě solu bylo nejprve smícháno 40 ml absolutního ethanolu a 3,8 ml acetylacetonu. Tato směs byla za stálého míchání pomalu přikapávána k 10,3 ml tetraisopropoxidu titaničitého. Ke vzniklé směsi byl poté za stálého míchání přikapáván roztok 45 ml absolutního ethanolu a 0,69 ml vody. Ve vzniklém solu bylo rozpuštěno takové množství polyethylenglykolu s molekulovou hmotností $1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, aby byla jeho výsledná koncentrace $16 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Připravený sol byl uchováván v uzavřené tmavé skleněné lahvi v lednici.

3.2.2 Úprava substrátu

Vrstvy byly nanášeny na sodnovápenaté sklo o rozměru 5x5 cm. Aby nedocházelo ke snižování fotokatalytické aktivity vlivem difúze sodných iontů do vrstvy oxidu titaničitého, bylo každé sklo před nanášením solu vyvařováno po dobu 2 hodin v 50% kyselině sírové při teplotě 130-180 °C. Následně byla skla umyta v saponátu, destilované vodě a usušena v sušárně.

3.2.3 Nanášení vrstev

Vrstvy byly nanášeny metodou materiálového tisku tiskárnou Epson R220 (Obr. 18) v režimu slow s 80% krytím²². Při nastavení režimu slow dochází k tisku pouze v jednom směru průchodu tiskové hlavy nad potiskovaným materiálem. Po nanesení vrstvy probíhala v sušárně gelace při 110 °C po dobu 30 minut. Násobné vrstvy byly připraveny opakovaním procesu nanášení a sušení. Následně byly vrstvy kalcinovány v peci při 450 °C po dobu 4 hodin s rychlostí ohřevu 3 °C za minutu.



Obr. 18 Tiskárna Epson R220

3.3 Optická mikroskopie

Pro získání mikrofotografií povrchu připravených vrstev oxidu titaničitého byl použit optický mikroskop Nikon Eclipse E200 a fotoaparát Nikon D5000. Snímány byly 1–4 vrstvy TiO_2 při zvětšení 4x, 10x a 20x v režimu odraženého světla.

3.4 Skenovací elektronová mikroskopie

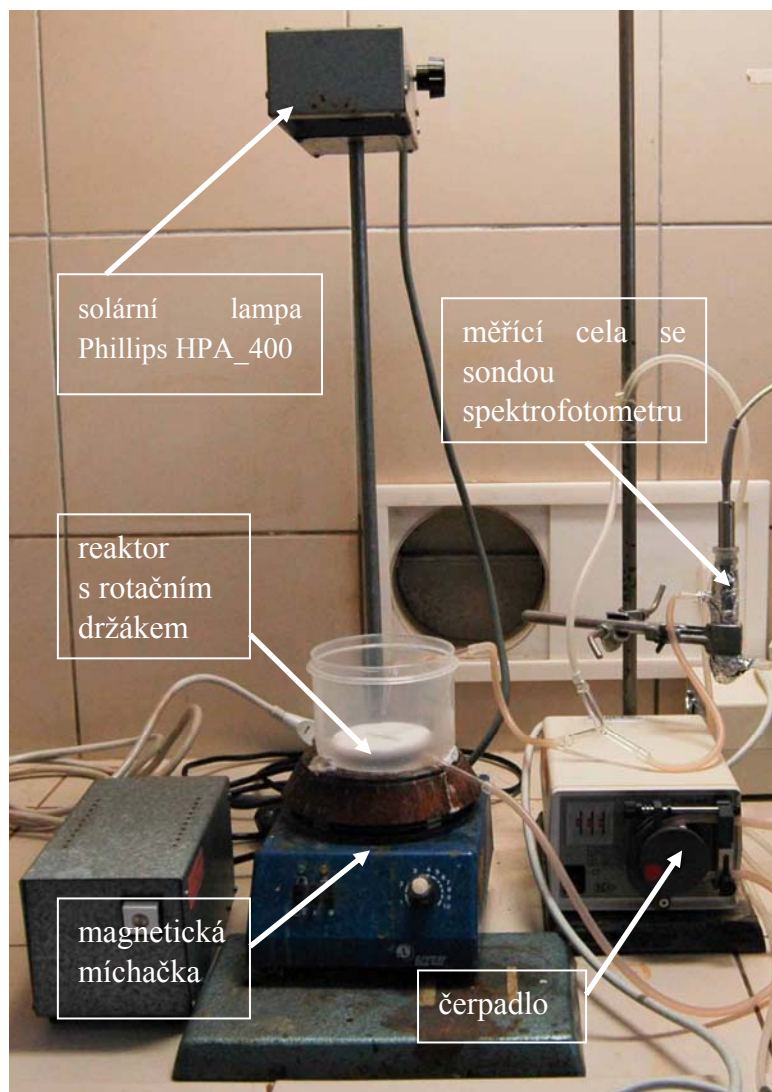
Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl studován povrch vzorků s 1, 2, 3 a 4 vrstvami TiO_2 . Studium povrchu vzorků proběhlo v laboratoři LabSensNano Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií Vysokého učení technického v Brně na elektronovém mikroskopu MIRA II LMU.

3.5 Fotokatalytická aktivita vrstev TiO_2 – degradace DCIP

Pro studium fotokatalytické aktivity byla jako modelová sloučenina použita sodná sůl 2,6–dichlorindofenolu (DCIP). V průběhu experimentu byla sledována její koncentrace jako funkce doby UV ozařování pro různé tloušťky vrstvy a různé intenzity záření. Experiment probíhal 1 hodinu v průtočném reaktoru (Obr. 19), který byl zakryt potravinářskou fólií. Celkové uspořádání experimentu je uvedeno na Obr. 20.



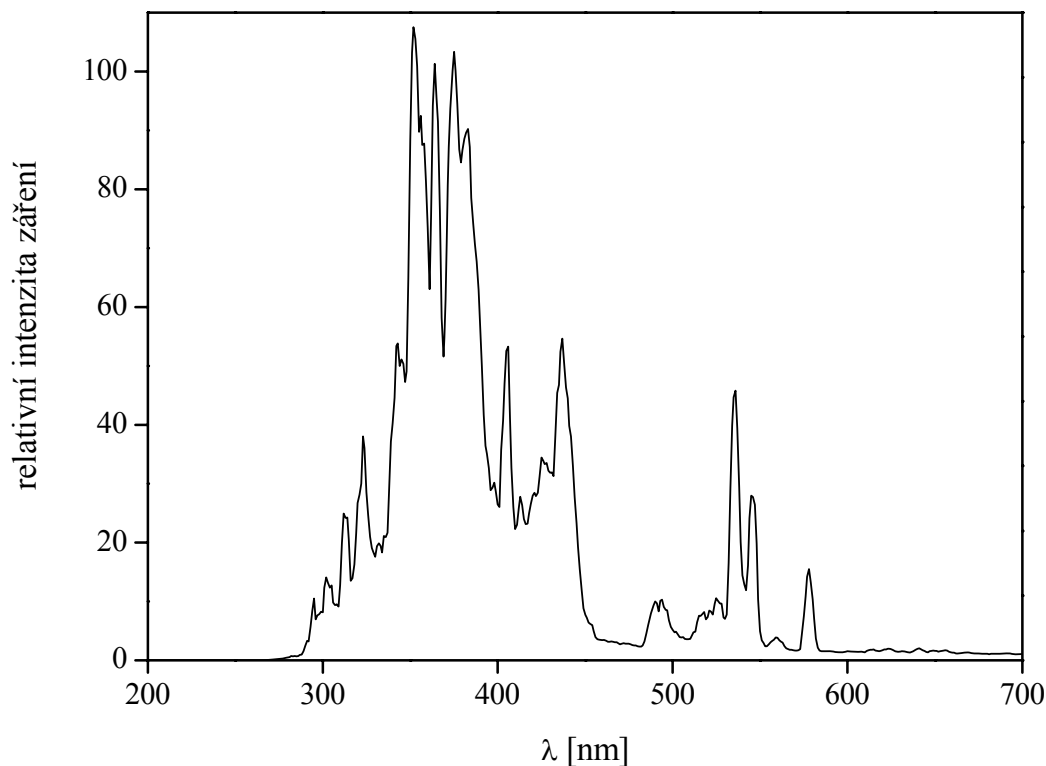
Obr. 19 Průtočný reaktor s rotačním držákem skla



Obr. 20 Uspořádání experimentu měření fotokatalytické aktivity vrstev TiO_2

Byl připraven zásobní roztok DCIP o koncentraci $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ rozpuštěním 0,0058 g DCIP v 1 l vody. Ze zásobního roztoku bylo odebráno 75 ml, které byly nality do reaktoru na magnetickém míchadle. Do reaktoru byl umístěn rotující držák s měřeným vzorkem a reaktor byl zakryt potravinářskou fólií uchycenou pomocí gumičky. Jako zdroj UV záření byla použita solární lampa Philips HPA_400, jejíž emisní spektrum je na Obr. 21. Intenzita záření byla řízena vzdáleností lampy od vzorku a byla měřena radiometrem X97 s UV sondou. Experiment probíhal nejdříve 30 minut po zapnutí lampy.

V průběhu experimentu byla pomocí vláknového spektrofotometru (Obr. 14) každou minutu automaticky ukládána hodnota absorbance roztoku DCIP pro vlnovou délku 600 nm, což je vlnová délka maxima absorbance roztoku DCIP. Byly proměřeny 1–4 vrstvy oxidu titaničitého při čtyřech různých intenzitách záření (1,8; 3,8; 7,5 a $11,1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) v rovině vzorku. Měření pro jednu intenzitu a tloušťku vrstvy bylo opakováno 5x. Pro porovnání byl také stejným způsobem změřen slepý vzorek (sklo bez vrstvy TiO_2).

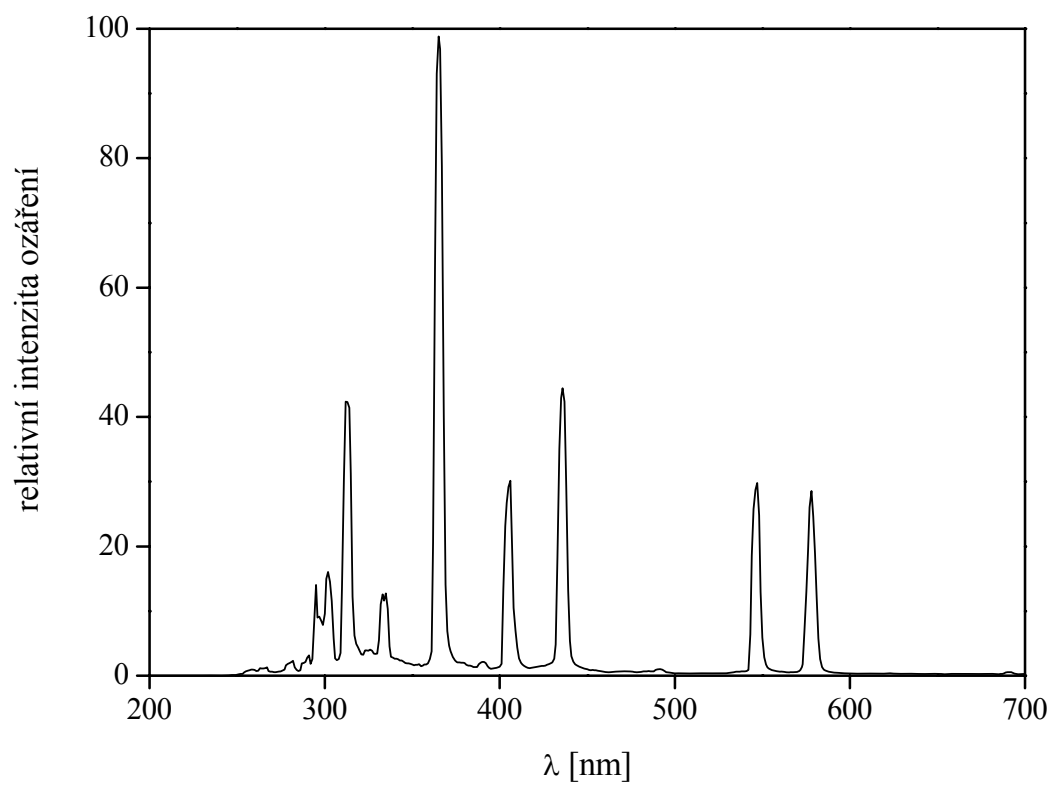


Obr. 21 Emisní spektrum solární lampy Phillips HPA_400

3.6 Foto-indukovaná hydrofilita připravených vrstev oxidu titaničitého

Foto-indukovaná hydrofilita připravených vrstev oxidu titaničitého byla studována měřením kontaktního úhlu vody jako funkce doby UV ozařování. Jako zdroj byla použita lampa Osram HQL 125 W s intenzitou záření v rovině vzorku $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, jejíž emisní spektrum je na Obr. 22.

Pro měření kontaktního úhlu byl použit přístroj Contact Angle System OCA (Obr. 23), který se skládá z kamery, pohyblivého stolku pro umístění substrátu, dávkovacího zařízení kapaliny a zdroje osvětlení. Proměřena byla skla s 1, 2, 3 a 4 vrstvami TiO_2 . Po nanesení kapky vody o objemu $10 \mu\text{l}$ byla po 5 s pořízena fotografie, ze které byla pomocí programu SCA20 získána velikost kontaktního úhlu. Měření všech vzorků probíhalo před ozáření a následně v časech ozáření 1, 2, 5, 10 a 20 minut. Každý vzorek byl proměřen na pěti různých místech a výsledná hodnota kontaktního úhlu byla vypočítána jako průměr z těchto pěti měření.



Obr. 22 Emisní spektrum lampy Osram HQL 125 W



Obr. 23 Přístroj pro měření kontaktního úhlu Contact Angle System OCA

3.7 Degradace kyseliny stearové

3.7.1 Nanášení vrstvy kyseliny stearové

Vrstva kyseliny stearové byla na již dříve připravené vrstvy oxidu titaničitého nanášena metodou materiálového tisku pomocí tiskárny Dimatix (Obr. 24). Byl připraven $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ zásobní roztok kyseliny stearové v toluenu. Z něj byl následně připraven tiskový roztok a to tak, že byl smíchán 1 díl zásobního roztoku s 9 díly isobutylalkoholu. Vrstva kyseliny stearové byla nanášena na substrát (sklo s TiO_2) o teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$, takže docházelo k okamžitému odpařování rozpouštědla. Rozteč trysek byla $20 \text{ }\mu\text{m}$, velikost kapky 10 pl .



Obr. 24 Materiálová tiskárna Dimatix DMP-2800

3.7.2 Měření velikosti kontaktního úhlu

Při studiu degradace kyseliny stearové byla sledována závislost velikosti kontaktního úhlu kapky vody jako funkce času ozařování. Kontaktní úhel byl měřen pomocí přístroje Contact Angle System OCA (Obr. 23) a jako zdroj UV záření byla použita lampa Osram HQL 125 W s intenzitou záření $2,4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Proměřena byla skla s 1, 2, 3 a 4 vrstvami TiO_2 . Po nanesení kapky vody o objemu $10 \text{ }\mu\text{l}$ byla po 5 s pořízena fotografie, ze které byla pomocí programu SCA20 získána velikost kontaktního úhlu. Měření všech vzorků probíhalo před ozářením a následně v časech ozáření 20, 40, 60, 90 a 120 minut. Každý vzorek byl proměřen na pěti různých místech. Pro porovnání byl také stejným způsobem proměřen slepý vzorek (vrstva kyseliny stearové nanesená na skle bez vrstvy TiO_2).

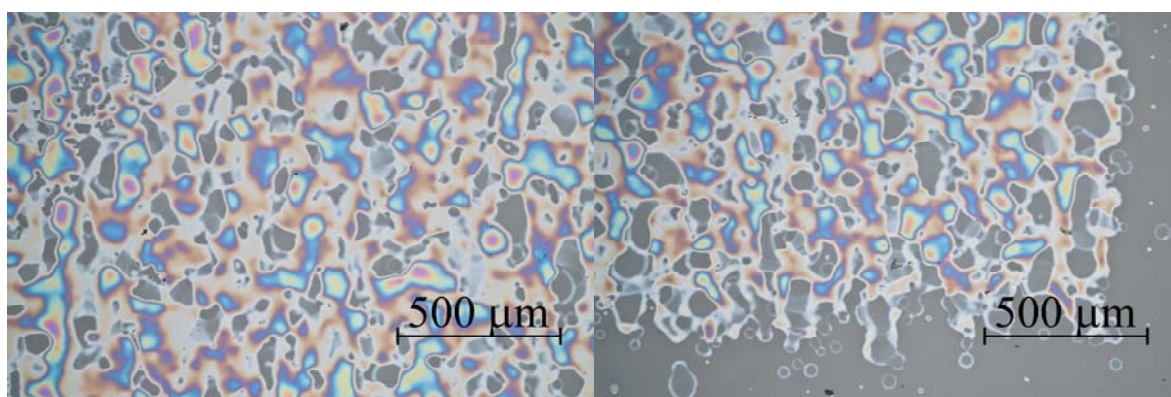
3.8 Určení šířky zakázaného pásu

Pro zjištění šířky zakázaného pásu byla naměřena reflektanční spektra vzorků s 1, 2, 3 a 4 vrstvami oxidu titaničitého. Pro měření byl použit vláknový spektrofotometr (Obr. 14) s reflektanční sondou a UV zdrojem. Kalibrace probíhala na certifikovaném reflektančním standardu Labsphere. Reflektanční sonda svírala s měřeným vzorkem úhel $45 \text{ }^\circ\text{C}$ a měření probíhalo ve tmě.

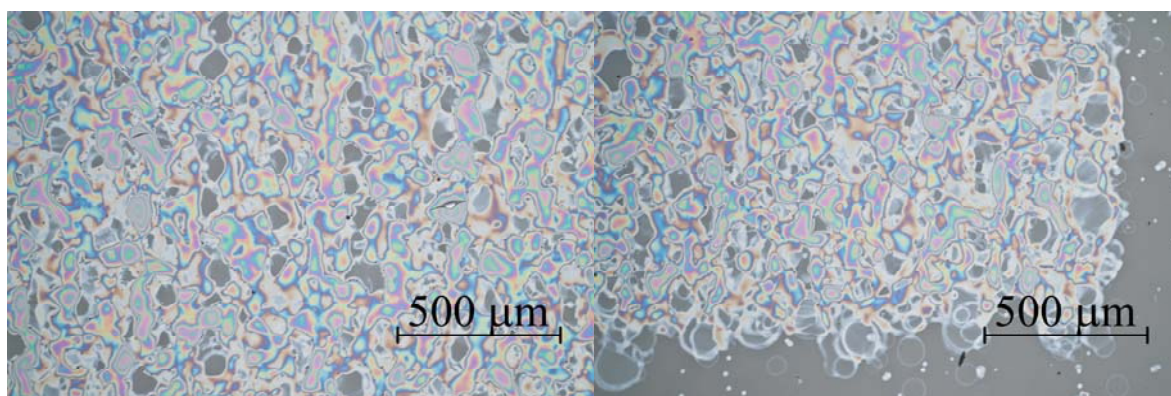
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Optická mikroskopie

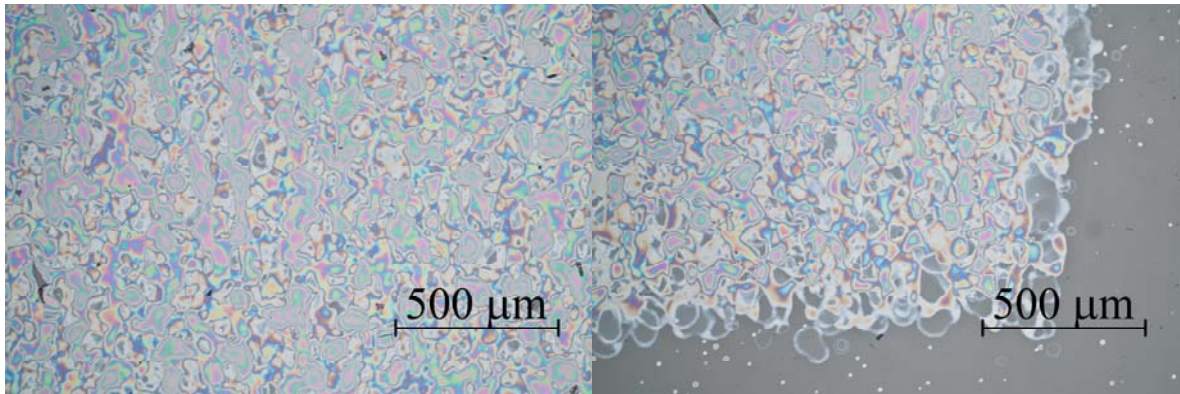
Pomocí optické mikroskopie byl studován povrch připravených vrstev oxidu titaničitého. Vzhledem k tomu, že byly vrstvy tištěny v režimu slow (tisk pouze v jednom směru průchodu tiskové hlavy nad potiskovaným materiálem), nedocházelo k rozlévání kapek solu do jednolité hladké vrstvy, ale ke vzniku hrbolaté struktury. Vrstvy byly tištěny s 80% krytím, což je dobře pozorovatelné na 1 a 2 vrstvách (Obr. 25 a Obr. 26), kde místy prosvítá sklo. Na 3 a 4 vrstvách (Obr. 27 a Obr. 28) můžeme pozorovat již kompaktní vrstvu, na které se ale objevují praskliny vzniklé odloupením vrstvy.



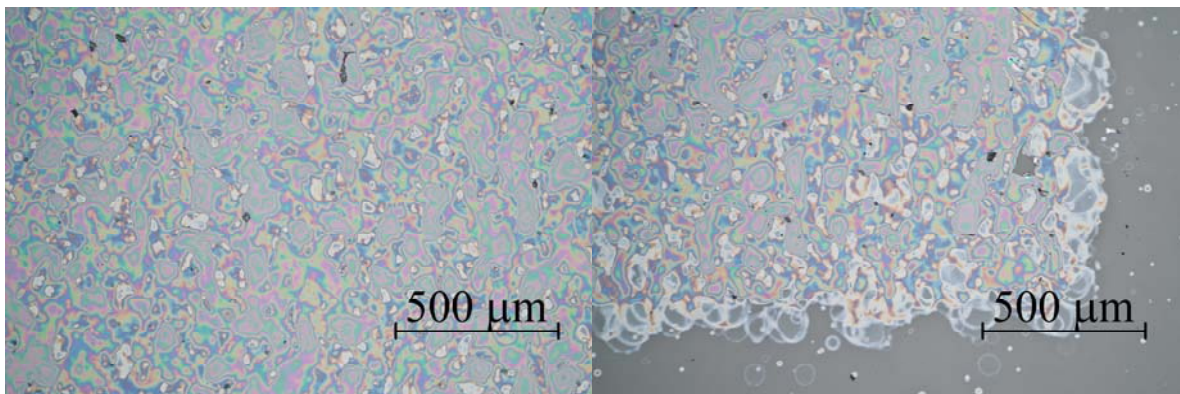
Obr. 25 Fotografie pořízené optickým mikroskopem středu (vlevo) a kraje (vpravo) 1 vrstvy TiO_2



Obr. 26 Fotografie pořízené optickým mikroskopem středu (vlevo) a kraje (vpravo) 2 vrstev TiO_2



Obr. 27 Fotografie pořízené optickým mikroskopem středu (vlevo) a kraje (vpravo) 3 vrstev TiO_2

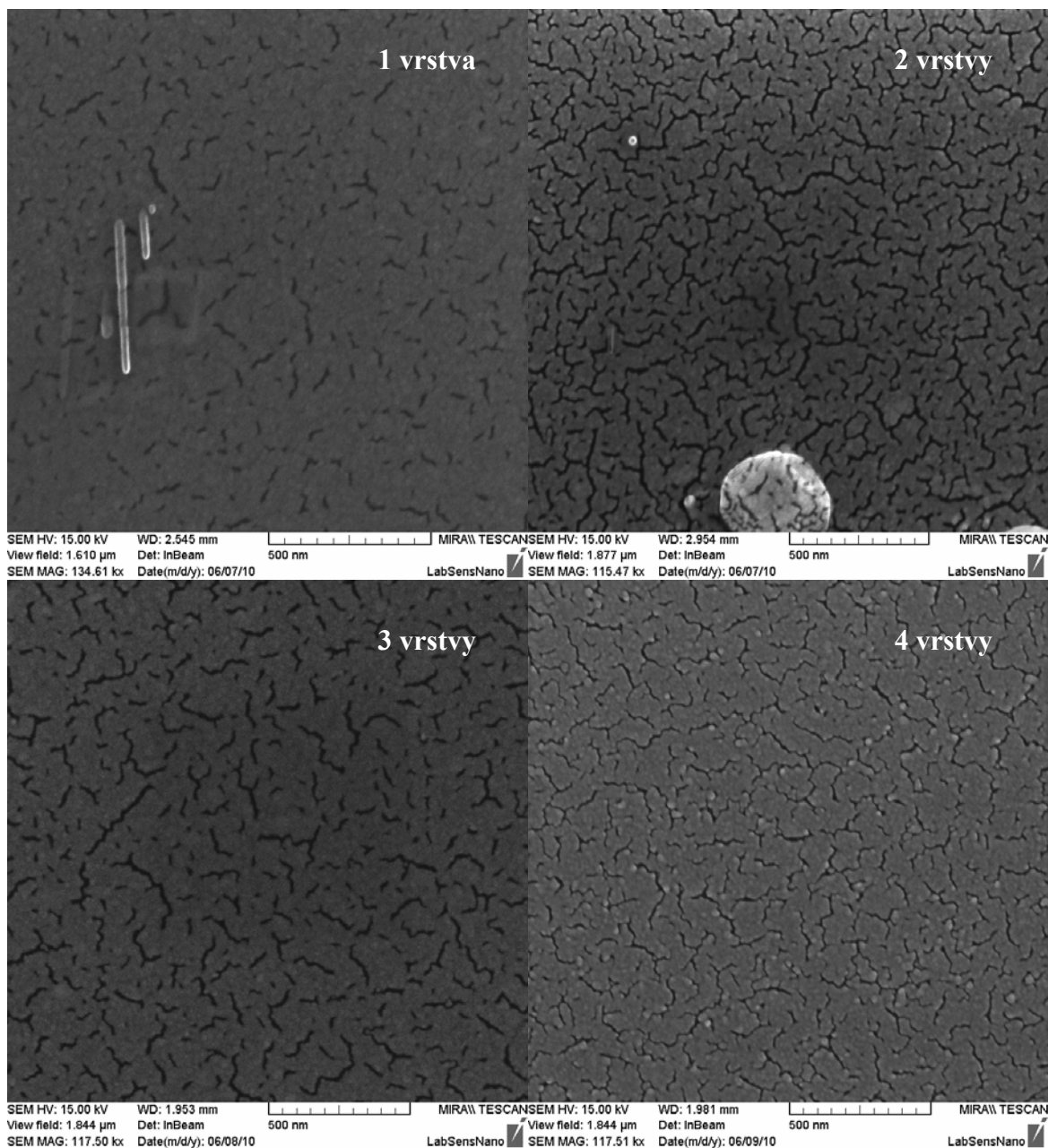


Obr. 28 Fotografie pořízené optickým mikroskopem středu (vlevo) a kraje (vpravo) 4 vrstev TiO_2

4.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byl studován povrch připravených vrstev oxidu titaničitého. Fotografie pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu jsou vyobrazeny na Obr. 29.

U všech vrstev byl pozorován hladký, plochý povrch. Vrstvy byly homogenní bez mikroprasklin. Na fotografiích je možné pozorovat nanopraskliny, které vznikaly při termálním pnutí vrstev.

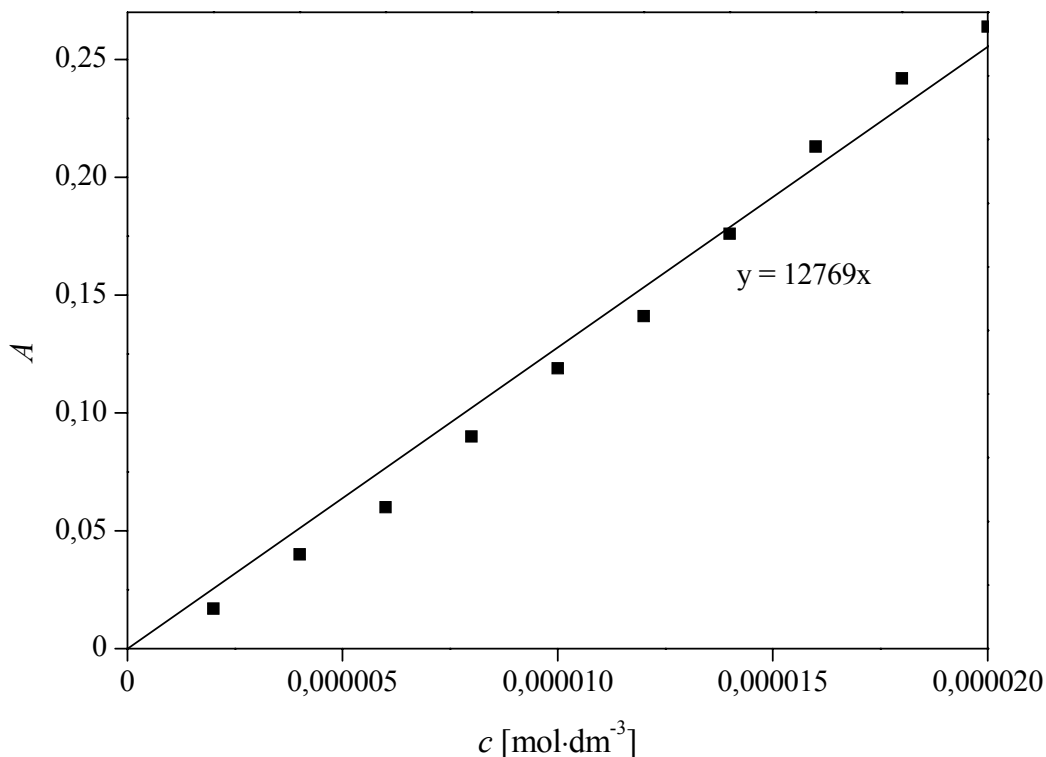


Obr. 29 Fotografie pořízené skenovací elektronovou mikroskopií pro 1, 2, 3 a 4 vrstvy TiO₂

4.3 Fotokatalytická aktivita vrstev TiO₂ – degradace DCIP

4.3.1 Kalibrační křivka

Na UV-VIS spektrofotometru byla naměřena absorpční spektra 10 roztoků DCIP pro kalibraci. Z naměřených spekter byla zjištěna maximální absorbance při 600 nm. Pro tuto vlnovou délku byly odečteny hodnoty absorbancí pro jednotlivé roztoky, ze kterých byl vytvořen graf (Obr. 30) funkce $A = f(c)$. Body byly proloženy lineární regresí, ze které byla získána rovnice pro výpočet koncentrace DCIP: $c = A / 12769$.



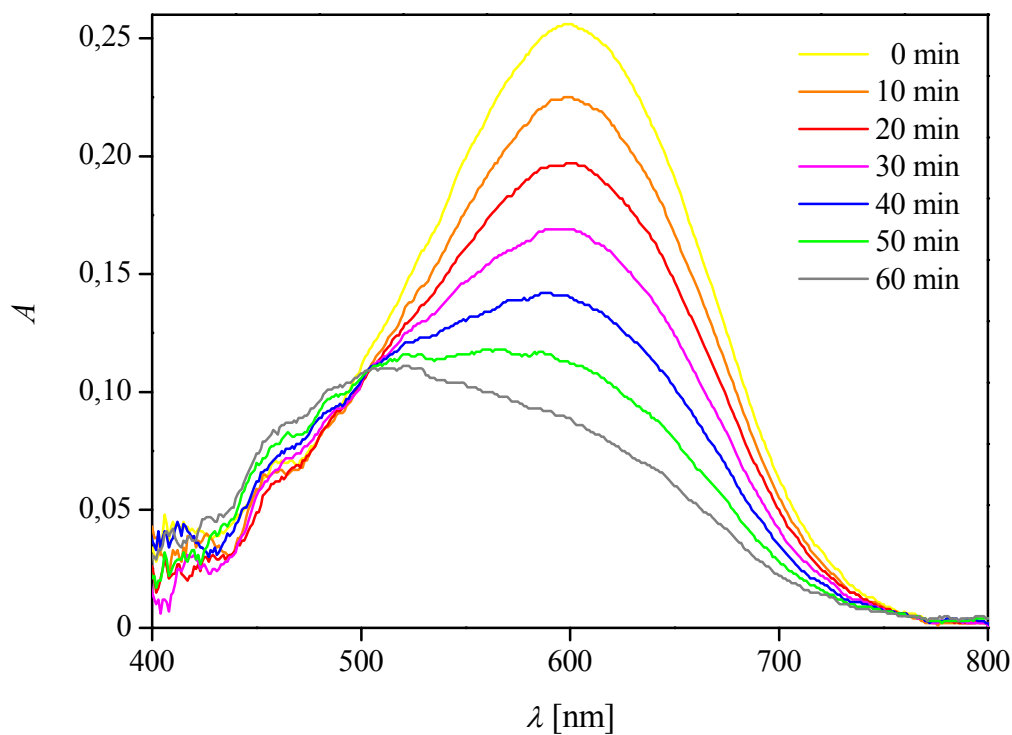
Obr. 30 Graf kalibrační křivky DCIP

4.3.2 Kinetika degradace DCIP

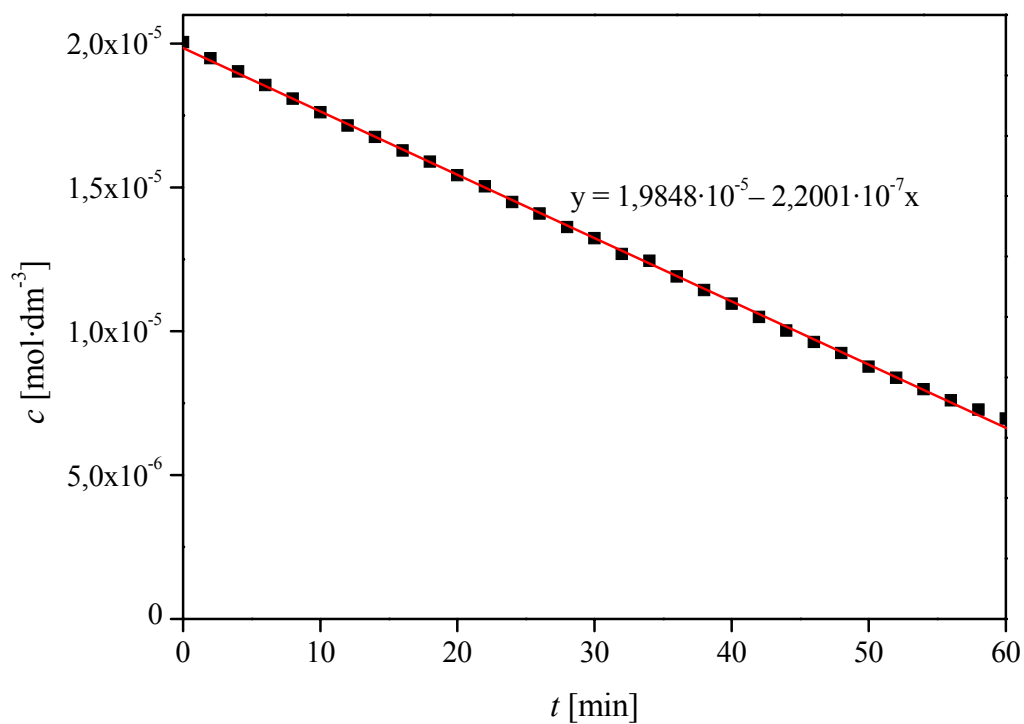
Pro zjišťování koncentrace roztoku DCIP při studiu fotokatalytické aktivity vrstev TiO₂ byla použita UV-VIS spektrometrie. Měření probíhalo na vláknovém spektrofotometru, který každou minutu ukládal hodnoty absorbance při vlnové délce 600 nm. Měření tedy probíhalo automaticky a v kontinuálním režimu, nedocházelo ke změnám objemu roztoku DCIP v průběhu experimentu. Tím byly minimalizovány možné chyby.

Byl sledován vliv tloušťky vrstvy a intenzity záření na velikost rychlostní konstanty degradace DCIP. Během experimentu byly proměřeny vzorky s 1, 2, 3 a 4 vrstvami oxidu titaničitého při intenzitách záření v rovině vzorku 1,8; 3,8; 7,5 a 11,1 mW·cm⁻². Pro určení vlivu přímé fotolýzy DCIP byl proměřen i slepý vzorek (sklo bez TiO₂). Měření pro jeden vzorek a jednu intenzitu bylo opakováno 5x. Příklad naměřených spekter DCIP pro různou dobu UV ozáření pro 2 vrstvy TiO₂ a intenzitu záření 3,8 mW·cm⁻² je uveden v grafu na Obr. 31.

Získané hodnoty absorbancí při 600 nm byly přepočteny na koncentraci pomocí rovnice získané metodou kalibrační křivky $c = A / 12769$. Následně byly vytvořeny grafy závislosti $c = f(t)$, ze kterých bylo odvozeno, že se jedná o reakce nultého řádu. Příklad této závislosti je pro 2 vrstvy TiO₂ a intenzitu záření 3,8 mW·cm⁻² uveden na Obr. 32.



Obr. 31 Absorpční spektra DCIP pro různé doby UV ozařování 2 vrstev TiO_2 při intenzitě záření $3,8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$



Obr. 32 Graf závislosti $c = f(t)$ pro 2 vrstvy TiO_2 a intenzitu záření $3,8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Pro výpočet rychlostní konstanty bylo využito grafické řešení. Pro reakci nultého řádu platí rovnice $c = c_0 - kt$. Hodnoty rychlostních konstant byly získány z grafu závislosti $c = f(t)$, kde je rychlostní konstanta rovna směrnici přímky. Výsledná hodnota rychlostní konstanty ($k_i - k_0$) pro daný počet vrstev a intenzitu byla získána jako průměrná hodnota pěti měření, od které byla odečtena průměrná hodnota pěti měření rychlostní konstanty přímé fotolýzy k_0 (vzorek bez vrstvy TiO_2). Výsledné hodnoty rychlostních konstant degradace DCIP pro různé intenzity a různé počty vrstev oxidu titaničitého jsou uvedeny v Tabulka 6. Graf těchto závislostí je na Obr. 33. Výsledná chyba rychlostní konstanty (Δc) byla vypočtena podle rovnice (29), kde c je výsledná hodnota rychlostní konstanty po odečtení přímé fotolýzy, a je průměrná hodnota rychlostní konstanty pro vzorky s vrstvami TiO_2 a Δa její směrodatná odchylka, b je průměrná hodnota rychlostní konstanty pro vzorek bez vrstvy TiO_2 a Δb její směrodatná odchylka.

$$\Delta c = c \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2} \quad (29)$$

Tabulka 2 Vypočtené hodnoty rychlostních konstant degradace DCIP pro intenzitu záření $1,8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

číslo měření	rychlostní konstanta pro daný počet vrstev TiO_2 [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$]				
	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4
1	$4,97\cdot 10^{-8}$	$1,25\cdot 10^{-7}$	$1,24\cdot 10^{-7}$	$1,07\cdot 10^{-7}$	$1,80\cdot 10^{-7}$
2	$3,29\cdot 10^{-8}$	$1,55\cdot 10^{-7}$	$8,31\cdot 10^{-8}$	$1,24\cdot 10^{-7}$	$1,87\cdot 10^{-7}$
3	$2,97\cdot 10^{-8}$	$1,45\cdot 10^{-7}$	$9,95\cdot 10^{-8}$	$1,28\cdot 10^{-7}$	$1,88\cdot 10^{-7}$
4	$4,10\cdot 10^{-8}$	$1,38\cdot 10^{-7}$	$1,02\cdot 10^{-7}$	$1,22\cdot 10^{-7}$	$1,82\cdot 10^{-7}$
5	$2,58\cdot 10^{-8}$	$1,21\cdot 10^{-7}$	$8,00\cdot 10^{-8}$	$1,32\cdot 10^{-7}$	$2,03\cdot 10^{-7}$
průměrná hodnota	$3,58\cdot 10^{-8}$	$1,37\cdot 10^{-7}$	$9,78\cdot 10^{-8}$	$1,22\cdot 10^{-7}$	$1,88\cdot 10^{-7}$
směrodatná odchylka	$8,55\cdot 10^{-9}$	$1,27\cdot 10^{-8}$	$1,59\cdot 10^{-8}$	$8,53\cdot 10^{-9}$	$7,92\cdot 10^{-9}$
$k_i - k_0$ (c)		$1,01\cdot 10^{-7}$	$6,20\cdot 10^{-8}$	$8,65\cdot 10^{-8}$	$1,52\cdot 10^{-7}$
chyba (Δc)		$2,58\cdot 10^{-8}$	$1,79\cdot 10^{-8}$	$2,15\cdot 10^{-8}$	$3,69\cdot 10^{-8}$

Tabulka 3 Vypočtené hodnoty rychlostních konstant degradace DCIP pro intenzitu záření $3,8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

číslo měření	rychlostní konstanta pro daný počet vrstev TiO_2 [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$]				
	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4
1	$9,65\cdot 10^{-8}$	$1,47\cdot 10^{-7}$	$2,29\cdot 10^{-7}$	$2,36\cdot 10^{-7}$	$2,46\cdot 10^{-7}$
2	$8,16\cdot 10^{-8}$	$1,56\cdot 10^{-7}$	$2,31\cdot 10^{-7}$	$2,16\cdot 10^{-7}$	$2,31\cdot 10^{-7}$
3	$8,24\cdot 10^{-8}$	$1,55\cdot 10^{-7}$	$2,20\cdot 10^{-7}$	$2,44\cdot 10^{-7}$	$2,53\cdot 10^{-7}$
4	$5,33\cdot 10^{-8}$	$1,53\cdot 10^{-7}$	$2,18\cdot 10^{-7}$	$2,63\cdot 10^{-7}$	$2,68\cdot 10^{-7}$
5	$4,60\cdot 10^{-8}$	$1,38\cdot 10^{-7}$	$1,83\cdot 10^{-7}$	$2,14\cdot 10^{-7}$	$2,71\cdot 10^{-7}$
průměrná hodnota	$7,20\cdot 10^{-8}$	$1,50\cdot 10^{-7}$	$2,16\cdot 10^{-7}$	$2,35\cdot 10^{-7}$	$2,54\cdot 10^{-7}$
směrodatná odchylka	$1,91\cdot 10^{-8}$	$6,67\cdot 10^{-9}$	$1,74\cdot 10^{-8}$	$1,81\cdot 10^{-8}$	$1,46\cdot 10^{-8}$
$k_i - k_0$ (c)		$7,79\cdot 10^{-8}$	$1,44\cdot 10^{-7}$	$1,63\cdot 10^{-7}$	$1,82\cdot 10^{-7}$
chyba (Δc)		$2,10\cdot 10^{-8}$	$4,00\cdot 10^{-8}$	$4,50\cdot 10^{-8}$	$4,94\cdot 10^{-8}$

Tabulka 4 Vypočtené hodnoty rychlostních konstant degradace DCIP pro intenzitu záření $7,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

číslo měření	rychlostní konstanta pro daný počet vrstev TiO_2 [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$]				
	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4
1	$7,13\cdot 10^{-8}$	$1,66\cdot 10^{-7}$	$2,52\cdot 10^{-7}$	$2,08\cdot 10^{-7}$	$2,50\cdot 10^{-7}$
2	$6,08\cdot 10^{-8}$	$1,30\cdot 10^{-7}$	$2,54\cdot 10^{-7}$	$2,68\cdot 10^{-7}$	$2,73\cdot 10^{-7}$
3	$5,45\cdot 10^{-8}$	$1,91\cdot 10^{-7}$	$2,30\cdot 10^{-7}$	$2,80\cdot 10^{-7}$	$2,73\cdot 10^{-7}$
4	$5,54\cdot 10^{-8}$	$2,05\cdot 10^{-7}$	$2,23\cdot 10^{-7}$	$2,80\cdot 10^{-7}$	$2,65\cdot 10^{-7}$
5	$6,57\cdot 10^{-8}$	$1,56\cdot 10^{-7}$	$2,54\cdot 10^{-7}$	$2,83\cdot 10^{-7}$	$2,74\cdot 10^{-7}$
průměrná hodnota	$6,15\cdot 10^{-8}$	$1,70\cdot 10^{-7}$	$2,43\cdot 10^{-7}$	$2,64\cdot 10^{-7}$	$2,67\cdot 10^{-7}$
směrodatná odchylka	$6,34\cdot 10^{-9}$	$2,63\cdot 10^{-8}$	$1,32\cdot 10^{-8}$	$2,83\cdot 10^{-8}$	$8,86\cdot 10^{-9}$
$k_i - k_0$ (c)		$1,08\cdot 10^{-7}$	$1,81\cdot 10^{-7}$	$2,02\cdot 10^{-7}$	$2,05\cdot 10^{-7}$
chyba (Δc)		$2,01\cdot 10^{-8}$	$2,11\cdot 10^{-8}$	$3,01\cdot 10^{-8}$	$2,22\cdot 10^{-8}$

Tabulka 5 Vypočtené hodnoty rychlostních konstant degradace DCIP pro intenzitu záření $11,1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

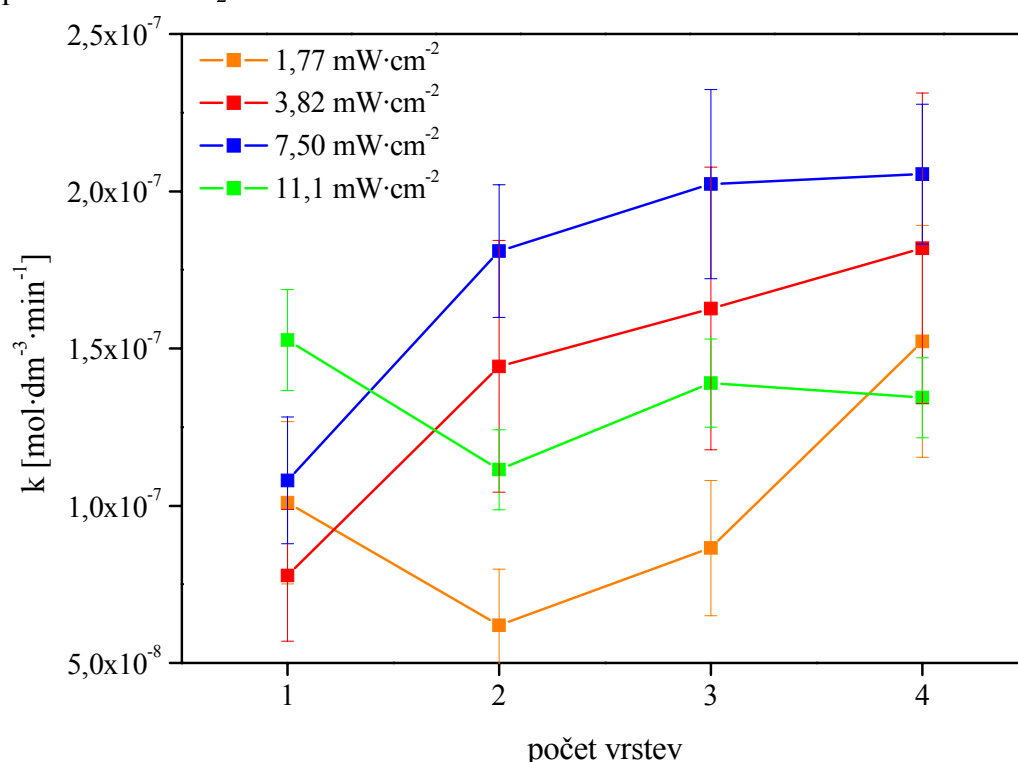
číslo měření	rychlostní konstanta pro daný počet vrstev TiO_2 [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$]				
	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4
1	$1,13\cdot 10^{-7}$	$2,97\cdot 10^{-7}$	$2,04\cdot 10^{-7}$	$2,74\cdot 10^{-7}$	$2,64\cdot 10^{-7}$
2	$1,08\cdot 10^{-7}$	$2,91\cdot 10^{-7}$	$2,49\cdot 10^{-7}$	$2,61\cdot 10^{-7}$	$2,66\cdot 10^{-7}$
3	$1,36\cdot 10^{-7}$	$2,66\cdot 10^{-7}$	$2,43\cdot 10^{-7}$	$2,54\cdot 10^{-7}$	$2,61\cdot 10^{-7}$
4	$1,28\cdot 10^{-7}$	$2,63\cdot 10^{-7}$	$2,37\cdot 10^{-7}$	$2,77\cdot 10^{-7}$	$2,53\cdot 10^{-7}$
5	$1,33\cdot 10^{-7}$	$2,65\cdot 10^{-7}$	$2,43\cdot 10^{-7}$	$2,47\cdot 10^{-7}$	$2,48\cdot 10^{-7}$
průměrná hodnota	$1,24\cdot 10^{-7}$	$2,76\cdot 10^{-7}$	$2,35\cdot 10^{-7}$	$2,63\cdot 10^{-7}$	$2,58\cdot 10^{-7}$
směrodatná odchylka	$1,13\cdot 10^{-8}$	$1,45\cdot 10^{-8}$	$1,62\cdot 10^{-8}$	$1,14\cdot 10^{-8}$	$6,89\cdot 10^{-9}$
$k_i - k_0$ (c)		$1,53\cdot 10^{-7}$	$1,11\cdot 10^{-7}$	$1,39\cdot 10^{-7}$	$1,34\cdot 10^{-7}$
chyba (Δc)		$1,60\cdot 10^{-8}$	$1,27\cdot 10^{-8}$	$1,40\cdot 10^{-8}$	$1,27\cdot 10^{-8}$

Tabulka 6 Přehled závislosti velikosti rychlostních konstant k [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$] degradace DCIP na počtu vrstev TiO_2 a intenzitě UV záření

I [$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$]	počet vrstev TiO_2			
	1	2	3	4
1,8	$1,01\cdot 10^{-7}$	$6,20\cdot 10^{-8}$	$8,65\cdot 10^{-8}$	$1,52\cdot 10^{-7}$
3,8	$7,79\cdot 10^{-8}$	$1,44\cdot 10^{-7}$	$1,63\cdot 10^{-7}$	$1,82\cdot 10^{-7}$
7,5	$1,08\cdot 10^{-7}$	$1,81\cdot 10^{-7}$	$2,02\cdot 10^{-7}$	$2,05\cdot 10^{-7}$
11,1	$1,53\cdot 10^{-7}$	$1,11\cdot 10^{-7}$	$1,39\cdot 10^{-7}$	$1,34\cdot 10^{-7}$

Tímto experimentem byla potvrzena fotokatalytická aktivita vrstev oxidu titaničitého. Při měření slepého vzorku byl zjištěn vliv přímé fotolýzy DCIP. Proto byla od hodnot rychlostních konstant degradace DCIP odečtena hodnota rychlostní konstanty přímé fotolýzy DCIP. Bylo zjištěno, že rychlostní konstanta degradace DCIP závisí na počtu vrstev oxidu titaničitého i na intenzitě záření.

Z grafu na Obr. 33 je zřejmé, že velikost rychlostní konstanty roste s rostoucím počtem vrstev pro intenzity záření 1,8; 3,8 a 7,5 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, což je způsobeno rostoucím množstvím oxidu titaničitého zapojeného do fotokatalytických reakcí. Při studiu vlivu intenzity záření bylo zjištěno, že pro 2–4 vrstvy roste rychlostní konstanta s rostoucí intenzitou záření. Avšak pro intenzitu 11,1 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ byl zjištěn významný pokles velikosti rychlostní konstanty. Tento jev může být vysvětlen tak, že při vysoké intenzitě záření dochází ke generaci velkého počtu párů elektron-díra, čímž se zvětšuje pravděpodobnost rekombinačních reakcí. Během měření při intenzitě 11,1 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ mohly být také ovlivněny reakční podmínky malou vzdáleností lampy od vzorku. Pro 1 vrstvu oxidu titaničitého byly zjištěny pro intenzity záření 1,8; 3,8 a 7,5 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ velmi podobné hodnoty rychlostních konstant. Větší nárůst velikosti rychlostní konstanty pro 1 vrstvu TiO_2 byl zaznamenán pro intenzitu záření 11,1 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, což byla největší zjištěná hodnota rychlostní konstanty při této intenzitě. Vliv rekombinačních reakcí byl tedy pro 1 vrstvu TiO_2 minimální.



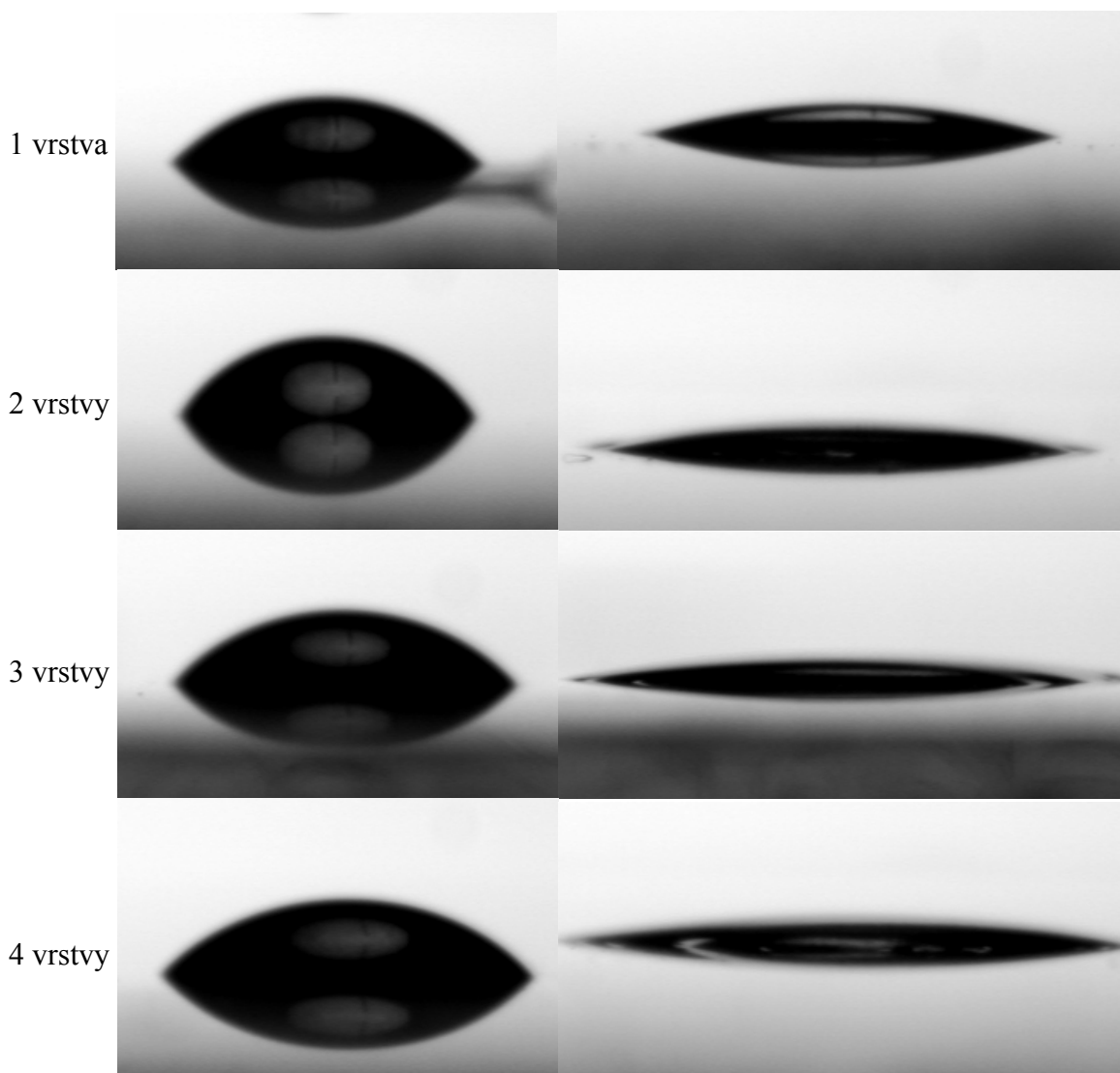
Obr. 33 Graf závislosti velikosti rychlostní konstanty degradace DCIP na počtu vrstev oxidu titaničitého a intenzitě UV záření

4.4 Foto-indukovaná hydrofilita vrstev TiO_2

Při studiu foto-indukované hydrofility vrstev TiO_2 byla sledována velikost kontaktního úhlu kapky vody jako funkce doby záření. Intenzita záření v rovině vzorku byla 10 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Výsledná hodnota velikosti kontaktního úhlu byla získána jako průměrná hodnota z pěti měření na pěti různých místech vzorku. Chybou výsledné hodnoty kontaktního úhlu byla směrodatná odchylka průměru. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v Tabulka 7 a přehled velikosti kapek před a po 10 minutách ozáření je na Obr. 34.

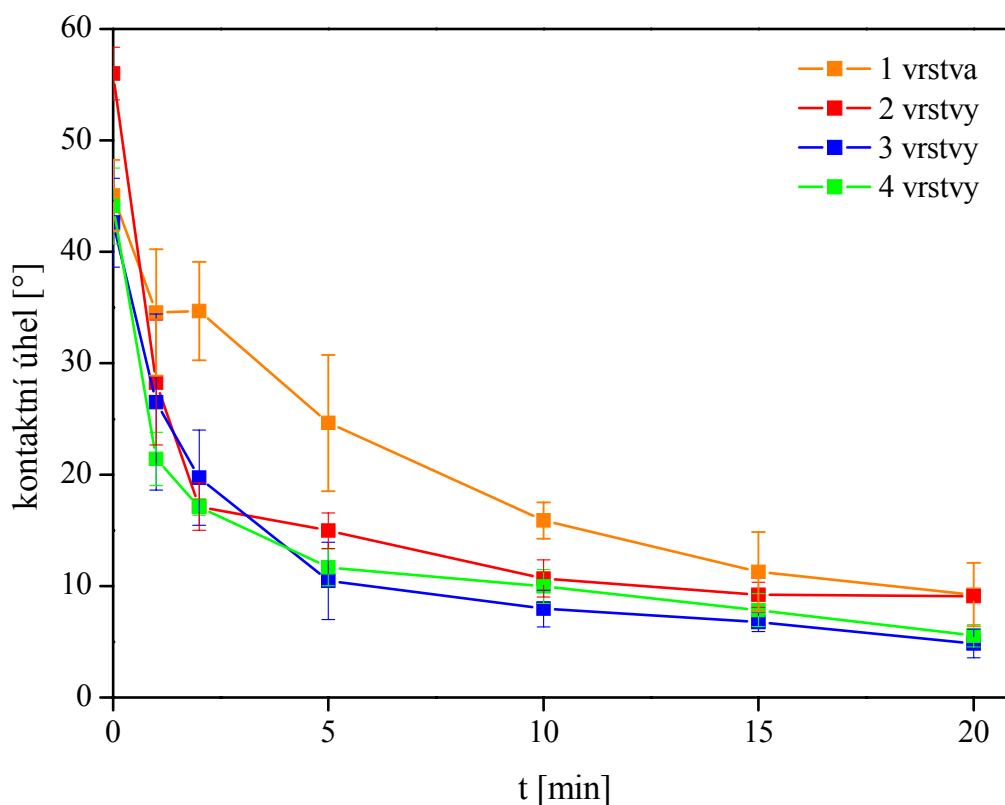
Tabulka 7 Průměrné hodnoty velikosti kontaktního úhlu 1–4 vrstvy TiO₂

t [min]	1 vrstva		2 vrstvy		3 vrstvy		4 vrstvy	
	kontaktní úhel [°]	směrodat. odchylka	kontaktní úhel [°]	směrodat. odchylka	kontaktní úhel [°]	směrodat. odchylka	kontaktní úhel [°]	směrodat. odchylka
0	45,06	3,18	55,98	2,36	42,62	4,00	44,11	3,41
1	34,56	5,66	28,26	5,60	26,51	7,91	21,41	2,40
2	34,69	4,41	17,14	2,14	19,74	4,27	17,10	0,74
5	24,63	6,11	14,98	1,60	10,48	3,46	11,68	1,65
10	15,88	1,63	10,68	1,66	7,98	1,64	9,96	1,52
15	11,28	3,58	9,22	1,13	6,78	0,85	7,84	1,48
20	9,24	2,85	9,10	1,11	4,84	1,28	5,54	0,99



Obr. 34 Fotografie kapek vody před (vlevo) a po 10 minutách ozáření (vpravo) pro 1, 2, 3 a 4 vrstvy TiO₂

Ze závislosti velikosti kontaktního úhlu vody na době ozařování pro 1–4 vrstvy oxidu titaničitého (Obr. 35) je zřejmé, že vliv počtu vrstev na rychlost přeměny povrchu na hydrofilní je minimální. Pro 2–4 vrstvy TiO₂ byl zjištěn přibližně stejný průběh foto-indukované přeměny povrchu vrstev na hydrofilní. U vzorku s 1 vrstvou TiO₂ byl tento průběh pomalejší. Po 20 minutách ozařování byl u všech studovaných vrstev zjištěn kontaktní úhel menší než 10°.



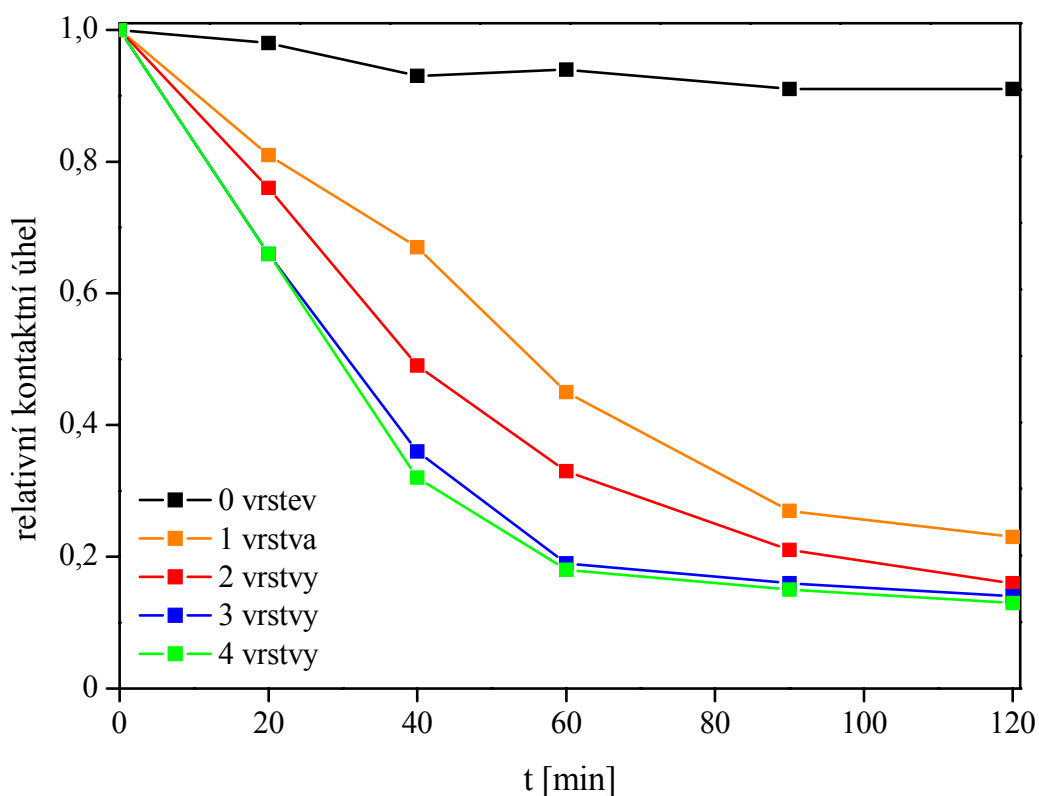
Obr. 35 Graf závislosti velikosti kontaktního úhlu vody na době ozařování pro 1–4 vrstvy oxidu titaničitého

4.5 Degradace kyseliny stearové

Pro vysvětlení kombinovaného efektu fotooxidace a foto-indukované hydrofility byl proveden experiment, ve kterém byla sledována změna kontaktního úhlu po nanesení kyseliny stearové na vrstvy oxidu titaničitého. Po nanesení této kyseliny se povrch změnil na hydrofóbní. Byly proměřeny 1–4 vrstvy oxidu titaničitého s vrstvou kyseliny stearové a slepý vzorek (sklo bez TiO₂ s vrstvou kyseliny stearové). Výsledná hodnota kontaktního úhlu byla získána jako průměrná hodnota z pěti měření na pěti různých místech. Vypočtené průměrné hodnoty kontaktních úhlů jsou uvedeny v Tabulka 8.

Tabulka 8 Průměrné hodnoty kontaktního úhlu pro 1–4 vrstvy TiO_2 s vrstvou kyseliny stearové

počet vrstev		t [min]					
		0	20	40	60	90	120
0	kontaktní úhel [°]	79,4	77,9	73,7	75,0	72,0	72,6
	směrodatná odchylka	3,5	6,2	5,9	6,4	7,3	3,7
1	kontaktní úhel [°]	98,7	80,2	66,0	44,2	27,0	23,0
	směrodatná odchylka	2,0	3,6	3,1	4,5	3,8	4,3
2	kontaktní úhel [°]	91,4	69,7	44,7	29,8	19,1	14,5
	směrodatná odchylka	4,3	8,0	8,6	7,8	2,2	2,2
3	kontaktní úhel [°]	97,0	64,1	35,3	18,9	15,9	13,7
	směrodatná odchylka	2,9	5,8	6,5	3,1	2,9	1,8
4	kontaktní úhel [°]	96,5	63,6	30,7	16,9	14,8	12,7
	směrodatná odchylka	2,1	3,3	7,0	0,6	1,9	1,7

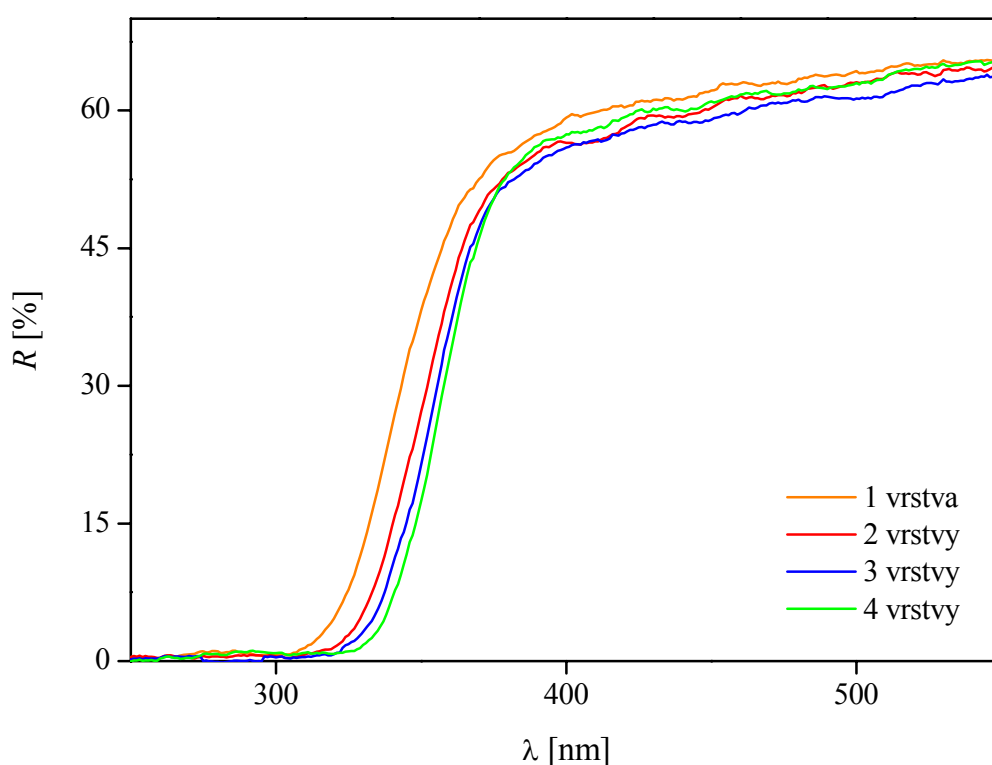


Obr. 36 Graf závislosti velikosti relativního kontaktního úhlu pro 1–4 vrstvy TiO_2 s vrstvou kyseliny stearové na době ozářování

Závislost velikosti relativního kontaktního úhlu na době ozařování pro různý počet vrstev TiO_2 je graficky znázorněna na Obr. 36. Z měření slepého vzorku (0 vrstev) bylo zjištěno, že vliv přímé fotolýzy kyseliny stearové je zanedbatelný. Bylo zjištěno, že rychlost hydrofilizace roste s rostoucím počtem vrstev TiO_2 . V této závislosti se tedy na rozdíl od studia foto-indukované hydrofility projevil vliv počtu vrstev TiO_2 . To je způsobeno tím, že při ozařování probíhaly paralelně dvě reakce. Kyselina stearová adsorbovaná na povrchu byla rozkládána fotokatalytickou oxidací a také TiO_2 sám se souběžně stával hydrofilním. Projevila se zde tedy již dříve zjištěná závislost fotokatalytické aktivity na počtu vrstev TiO_2 .

4.6 Šířka zakázaného pásu

Šířky zakázaných pásů vzorků s 1, 2, 3 a 4 vrstvami oxidu titaničitého byly vypočteny z naměřených reflektančních spekter (Obr. 37). Tato spektra byla analyzována užitím Kubelka-Munkova formalizmu pro přepočítání reflektance na ekvivalentní absorpční koeficient α_{KM} , podle rovnice (26).



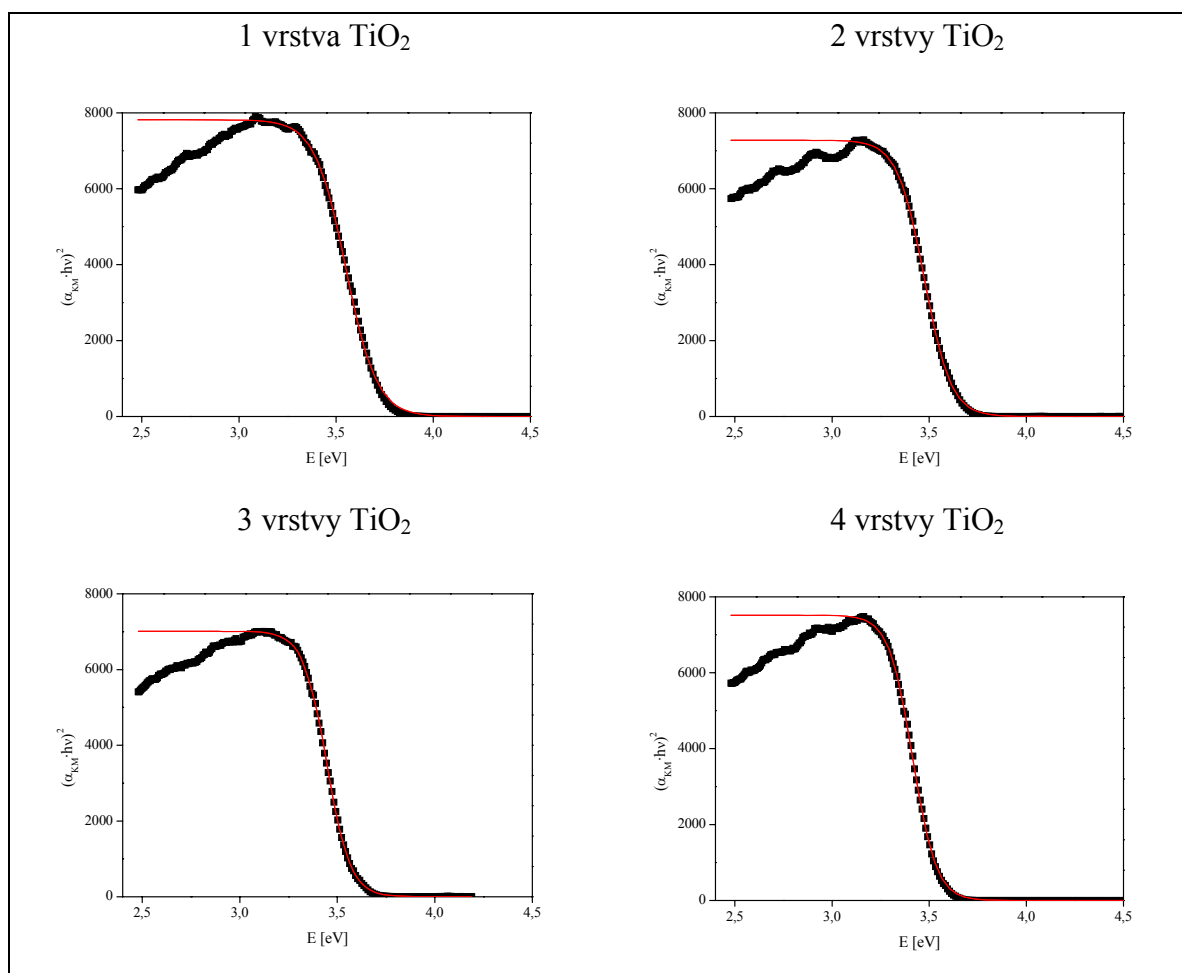
Obr. 37 Reflektanční spektra 1, 2, 3 a 4 vrstev oxidu titaničitého

Následně byly pro jednotlivé vrstvy vytvořeny závislosti $(\alpha_{\text{KM}} \cdot h\nu)^2 = f(E)$ pro přímý přechod v polovodiči (Obr. 38) a $(\alpha_{\text{KM}} \cdot h\nu)^{1/2} = f(E)$ pro nepřímý přechod v polovodiči (Obr. 39). Průsečík přímky proložené lineární částí závislosti s osou x je roven šířce zakázaného pásu. Pro přesnější určení šířky zakázaného pásu byly závislosti proloženy Boltzmanovou funkcí v programu Origin, ze kterého byly získány parametry funkce A_1 , A_2 , x_0 a dx (Tabulka 9). Z těchto parametrů byla podle rovnice (30) vypočtena šířka zakázaného pásu.

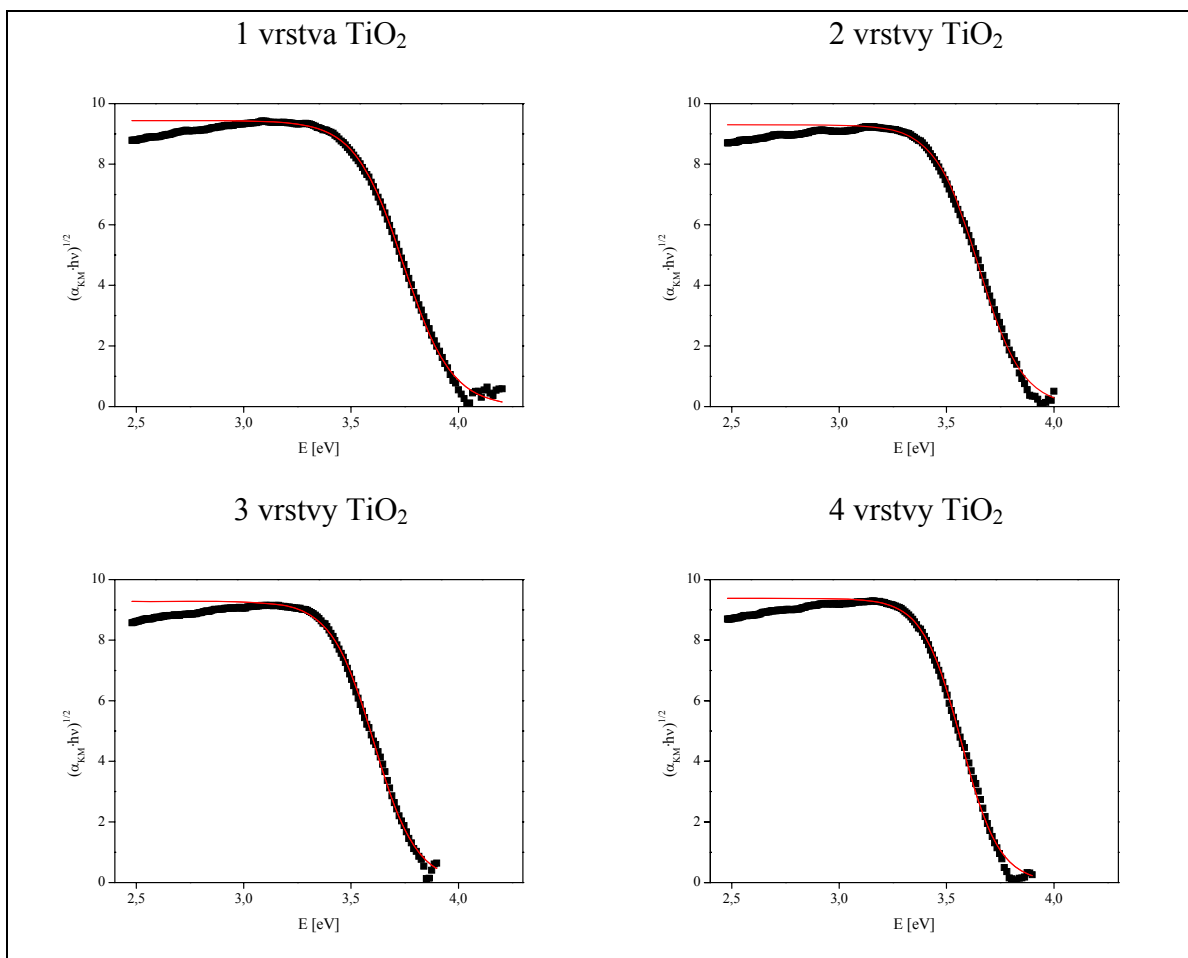
$$E_{bg} = \left(-\frac{A_1}{2} - \frac{A_1 x_0}{4dx} \right) \cdot \frac{4dx}{-A_1} \quad (30)$$

Vypočtené hodnoty šířek zakázaných pásů pro 1–4 vrstvy TiO₂ jsou uvedeny v Tabulka 9. Byly vypočteny šířky zakázaných pásů jak pro přímý, tak pro nepřímý přechod. Tabeľovaná hodnota šířky zakázaného pásu oxidu titaničitého je 3,2 eV. Pro nepřímý přechod byly zjištěny vyšší hodnoty, než pro přímý přechod. Bližší hodnoty šířky zakázaného pásu k tabelované hodnotě 3,2 eV byly zjištěny pro přímý přechod; byl tedy připraven přímý polovodič. Vypočet šířky zakázaného pásu touto metodou se používá pro práškový oxid titaničitý. Proto jsou hodnoty šířek zakázaného pásu získané touto metodou pouze přibližné.

Dále bylo zjištěno, že šířka zakázaného pásu klesá s rostoucím počtem vrstev TiO₂. Čím více se hodnota šířky zakázaného pásu blíží k tabelované hodnotě 3,2 eV, tím více je vrstva aktivní. Tedy s rostoucím počtem vrstev roste jejich aktivita. Tato závislost byla zjištěna již při studiu fotokatalytické aktivity vrstev.



Obr. 38 Proložení závislostí pro přímý přechod v polovodiči Boltzmanovou funkcí pro 1, 2, 3 a 4 vrstvy TiO₂



Obr. 39 Proložení závislostí pro nepřímý přechod v polovodiči Boltzmanovou funkcí pro 1, 2, 3 a 4 vrstvy TiO_2

Tabulka 9 Vypočítané hodnoty šířky zakázaného pásu pro vzorky s 1–4 vrstvami TiO_2

přímý přechod					
počet vrstev	A_1	A_2	x_0	dx	E [eV]
1	7815,36700	0	3,55006	0,07977	3,71
2	7276,32190	0	3,47486	0,06852	3,61
3	7012,78085	0	3,44620	0,06090	3,57
4	7515,99143	0	3,41500	0,06073	3,54
nepřímý přechod					
počet vrstev	A_1	A_2	x_0	dx	E [eV]
1	9,44143	0	3,74291	0,11230	3,97
2	9,30183	0	3,64828	0,10195	3,85
3	9,28185	0	3,60506	0,09945	3,80
4	9,38048	0	3,56656	0,08948	3,75

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo materiálovým tiskem připravit vrstvy oxidu titaničitého a prostudovat jejich fotokatalytickou aktivitu, foto-indukovanou hydrofilitu a další vlastnosti. Získané poznatky jsou shrnuty dále:

- Vrstvy TiO_2 byly připraveny sol-gel metodou, ve které byl jako prekurzor použit tetraisopropoxid titaničitý. Pro nanášení solu na sodnovápenaté sklo byla použita metoda materiálového tisku. Násobné vrstvy byly připraveny opakovaným nanášením. Poté byly vrstvy zasušeny a kalcinovány při $450\text{ }^\circ\text{C}$. Takto byly připraveny vzorky s 1, 2, 3 a 4 vrstvami oxidu titaničitého.
- Povrch připravených vrstev byl studován optickým a skenovacím elektronovým mikroskopem. Pomocí optického mikroskopu byla zjištěna hrbolatá struktura vrstev způsobená tiskem v režimu *slow*. Vzhledem k tomu, že byly vrstvy tištěny s 80% krytím, bylo na 1 a 2 vrstvách TiO_2 pozorováno prosvítající sklo. U 3 a 4 vrstev byla zjištěna již kompaktní vrstva, místy s prasklinou vzniklou odloupením vrstvy. Skenování elektronovou mikroskopií byl u všech studovaných vrstev pozorován plochý povrch bez mikroskopických prasklin.
- Pro studium fotokatalytické aktivity připravených vrstev byla jako modelová sloučenina použita sodná sůl 2,6-dichlorindofenolu. Byl sledován vliv počtu vrstev a intenzity UV záření na velikost rychlostní konstanty. Bylo zjištěno, že velikost rychlostní konstanty roste s rostoucím počtem vrstev TiO_2 pro intenzity záření 1,8; 3,8 a $7,5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Při studiu vlivu intenzity záření bylo zjištěno, že pro 2–4 vrstvy roste rychlostní konstanta s rostoucí intenzitou záření. Avšak pro intenzitu $11,1\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ byl zjištěn významný pokles velikostí rychlostních konstant. Pro 1 vrstvu oxidu titaničitého byly zjištěny pro intenzity záření 1,8; 3,8 a $7,5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ velmi podobné hodnoty rychlostních konstant. Větší nárůst velikosti rychlostní konstanty pro 1 vrstvu TiO_2 byl zaznamenán pro intenzitu záření $11,1\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- Při studiu foto-indukovaných hydrofilních vlastností vrstev TiO_2 byla sledována velikost kontaktního úhlu jako funkce doby ozařování. Pro 2–4 vrstvy TiO_2 byl zjištěn přibližně stejný průběh foto-indukované přeměny povrchu vrstev na hydrofilní. U vzorku s 1 vrstvou TiO_2 byl tento průběh pomalejší. Po 20 minutách ozařování byl u všech studovaných vrstev zjištěn kontaktní úhel menší než 10° .
- Pro vysvětlení kombinovaného efektu fotooxidace a foto-indukované hydrofility byla sledována změna kontaktního úhlu po nanesení kyseliny stearové na vrstvy oxidu titaničitého. Po nanesení této kyseliny se povrch změnil na hydrofóbní. Bylo zjištěno, že rychlost hydrofilizace roste s rostoucím počtem vrstev TiO_2 .
- Pro výpočet šířky zakázaného pásu byla naměřena reflektanční spektra, z nichž byla pomocí Kubelka-Munkova formalizmu vypočtena hodnota šířky zakázaného pásu pro přímý i nepřímý přechod 1–4 vrstev TiO_2 . Pro přímý přechod byly zjištěny hodnoty bližší k tabelované hodnotě šířky zakázaného pásu TiO_2 3,2 eV, byl tedy připraven přímý polovodič. Dále bylo zjištěno, že šířka zakázaného pásu klesá s rostoucím počtem vrstev TiO_2 a blíží se tedy k tabelované hodnotě. Tedy s rostoucím počtem vrstev roste jejich aktivita.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ¹ FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., WATANABE, T. *TiO₂ photocatalysis: Fundamentals and Applications*. 1st edition. Tokyo: BKC, 1999. 176 s. ISBN 4-939051-03-X.
- ² WATANABE, T., a kol. Photocatalytic activity and photo-induced wettability conversion of TiO₂ thin film prepared by sol-gel process on a soda-lime glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2000, vol. 19, s. 71–76.
- ³ OPPENLÄNDER, T. *Photochemical Purification of Water and Air*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 368 s. ISBN 3-527-30563-7. s. 159.
- ⁴ SCHIAVELLO, M. *Heterogenous photocatalysis: Wiley series in photoscience and photoengineering*. Chichester: Wiley, 1997. ISBN 0 471 96754 8. s. 33.
- ⁵ LAPČÍK, L., LAPČÍK, L., PEKAŘ, M. *Fyzikální chemie II. praktikum*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická, 2000. 88 s. ISBN 80-214-1550-9. Kapitola 1, Fotokatalytické procesy na povrchu polovodičů, s. 63–64.
- ⁶ LITTER, Marta, I. Heterogenous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999, vol. 23, is. 2–3, s. 89–114.
- ⁷ NOVOTNÁ, M. *Fotokatalytická aktivita tištěných vrstev oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 89 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
- ⁸ ŠOLC, Z., VELICH, V. *Aplikovaná reakční kinetika*. První vydání. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1989. 207 s. ISBN 80-85113-04-X. s. 77.
- ⁹ NOVÁK, P. a kolektiv. *Fyzikální chemie II*. První vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001. 316 s. ISBN 80-7080-436-X. s. 105.
- ¹⁰ ATKINS, P., DE PAULA, J. *Atkins' Physical Chemistry*. Seventh Edition. Oxford: Oxford University Press, 2002. 1150 s. ISBN 0-19-879285-9. s. 999.
- ¹¹ DE LASA, Hugo, SERRANO, Benito, SALAICES, Miguel. *Photocatalytic reaction engineering*. New York: Springer, 2005. 187 s. ISBN 0-387-23450-0. s. 19-21
- ¹² GUO, B., a kol. Photocatalytic effect of the sol-gel derived nanoporous TiO₂ transparent thin films. *Thin Solid Films*. 2005, vol. 479, s. 310-315.
- ¹³ HENCH, L. L., OREFICE, R. *Encyclopedia of chemical technology*. Hardcover: Kirk-Othmer, 2006. 912 s. ISBN 978-0-471-48499-8. s. 53–84.
- ¹⁴ ARCONADA, N., a kol. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009, vol. 86, s. 1–6.
- ¹⁵ BU, S., a kol. Preparation and Formation Mechanism of Porous TiO₂ Films Using PEG and Alchoho Solvent as Double-Templates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2004, vol. 30, s. 239–248.

- ¹⁶ BU, S., J., a kol. Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, vol. 25, s. 673–679.
- ¹⁷ ZITA, J., MAIXNER, J., KRÝSA, J. Multilayer TiO₂/SiO₂ thin sol-gel films: Effect of calcination temperature and Na⁺ diffusion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2010, vol. 216, s. 194-200.
- ¹⁸ PAZ, Y., HELLER, A. Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of podium contamination and its prevention. *J. Mater. Res.* 1997, vol. 12, s. 2759.
- ¹⁹ <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm> [cit. 18. 1. 2011]
- ²⁰ <http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf> [cit. 1. 2. 2011]
- ²¹ http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f3/SolGel_SpinCoating.jpg [cit. 1. 2.2011]
- ²² DZIK, P., VESELÝ, M.: Material printing – a new approach to thin layer fabrication. *IX. Seminar in Graphic Arts*, Pardubice: University of Pardubice, 2009, s. 12–21. ISBN 978-80-7395-200-6.
- ²³ PANÁK, J., ČEPPAN, M., DVONKA, V. *Polygrafické minimum*. 3. upravené a doplněné vyd. Bratislava: Typoset, 2008. 264 s. ISBN 978-80-970069-0-7.s. 231.
- ²⁴ http://dp3project.org/dp_inkjet.shtml [cit. 1. 2. 2011]
- ²⁵ MILLS, A., a kol. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, vol. 160, s. 185–194.
- ²⁶ BREZOVÁ, V., a kol. Photocatalytic oxidation of 2,6-dichloroindophenol in the titanium dioxide aqueous suspension. *Chemical Papers*. 1991, vol. 45, s. 233–246.
- ²⁷ YU, J., ZHAO, X., ZHAO, Q. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*. 2000, vol. 379, s. 7–14.
- ²⁸ NEGISHI, N., TAKEUCHI, K., IBUSUKI, T. Surface structure of the TiO₂ thin film photocatalyst. *Journal of materials science*. 1998, vol. 33, s. 5789–5794.
- ²⁹ YU, J., C., a kol. Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002, vol. 148, s. 331–339.
- ³⁰ http://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter4/ch4_6.htm#fig4_6_2 [cit. 20. 4. 2010]
- ³¹ REYES-CORONADO, D., et all. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*. 2008, vol. 19, s. 1–10.
- ³² YU, H., ZHANG, K., ROSSI, C. Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007, vol. 188, s. 65–73.

- ³³ GUILLARD, Ch., a kol. Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency. *International Journal of Photoenergy*. 2005, vol. 07, s. 1–9.
- ³⁴ LAIR, A., a kol. Naphthalene degradation in water by heterogenous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008, vol. 193, s. 193–203.
- ³⁵ KATSUMATA, K., a kol. Effect of microstructure on photoinduced hydrophilicity of transparent anatase thin films. *Surface Science*. 2005, vol. 579, s. 123–130.
- ³⁶ PERMPOON, S., a kol. Photo-Induced Hydrophilicity of TiO₂ Films Deposited on Stainless Steel via Sol-Gel Technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2005, vol. 35, s. 127–136.
- ³⁷ HUANG, Z., a kol. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000, vol. 130, s. 163–170.
- ³⁸ YU, J., C., a kol. Bactericidal and photocatalytic activities of TiO₂ thin films prepared by sol-gel and reverse micelle methods. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002, vol. 153, s. 211–219.
- ³⁹ VOLKA, K., a kol. *Analytická chemie I*. 1. vydání (dotisk). Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1997. ISBN 80-7080-245-6. s. 161–172.
- ⁴⁰ KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. upravené a doplněné vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2. s. 61–81.
- ⁴¹ <http://www.avantes.com/Introduction-Fiber-Optic-Spectroscopy.html> [cit. 27. 4. 2011]
- ⁴² <http://www.molphys.leidenuniv.nl/monos/students/pdf/smon02.pdf> [cit. 25. 4. 2011]
- ⁴³ <http://www.siliconfareast.com/optical.htm> [cit. 25. 4. 2011]
- ⁴⁴ http://www.wikiskripta.eu/index.php/Optick%C3%BD_mikroskop [cit. 25. 4. 2011]
- ⁴⁵ http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html [cit. 25. 4. 2011]
- ⁴⁶ http://www.charfac.umn.edu/instruments/sem_primer.pdf [cit. 25. 4. 2011]
- ⁴⁷ <http://mse.iastate.edu/microscopy/path2.html> [cit. 25. 4. 2011]
- ⁴⁸ http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf [cit. 25. 4. 2011]
- ⁴⁹ NOVÁK, J., P., a kol. *Fyzikální chemie II*. 1. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001. 316 s. ISBN 80-7080-436-X s. 243.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

UV	ultrafialové
E_{bg}	šířka zakázaného pásu
h^+	díra
e-	elektron
vb	valenční pás
cb	vodivostní pás
D	donor
A	akceptor
PEG	polyethylenglykol
PEG 1000	polyethylenglykol s molekulovou hmotností $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
DCIP	sodná sůl 2,6-dichlorindofenolu
MO	methylenová oranž
SLG	sodno-vápenaté sklo
SiO ₂ /SLG	sodno-vápenaté sklo s vrstvou SiO ₂
VOC	těkavé organické sloučeniny
UV-VIS	ultrafialová-viditelná