



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA HYBRIDNÍCH
VRSTEV OXIDU TITANIČITÉHO PRO DESINFEKCI
VODY**

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF HYBRID LAYERS OF TITANIUM DIOXIDE FOR WATER
DISINFECTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Eva Morávková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1360/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Eva Morávková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

Název bakalářské práce:

Fotokatalytická aktivita hybridních vrstev oxidu titaničitého pro desinfekci vody

Zadání bakalářské práce:

1. Připravte literární rešerši.
2. Tenké vrstvy oxidu titaničitého v organokřemičitém pojivu připravujte ovrstvovacími technikami na sklo.
3. Pracujte s dvěma druhy suspenze oxidu titaničitého a různou koncentrací pojiva
4. Charakterizujte připravené vrstvy fotokatalytickými a mechanickými testy
5. Získané výsledky diskutujte.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

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

Eva Morávková
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou tenkých vrstev na bázi nanočástic oxidu titaničitého a organokřemičitého pojiva. Je zkoumán vliv poměru obou složek na vlastnosti vytvořených imobilizovaných vrstev. Byly použity dva různé poměry mezi TiO_2 a pojivem a dva různé druhy komerčně dostupných oxidů. Práce se soustředila především na tvorbu tenkých imobilizovaných vrstev TiO_2 a studium jejich vlastností. Byla stanovena jejich fotokatalytická aktivita pomocí degradace modelového polutantu v roztoku, jejich mechanická tvrdost a přilnavost. Všechny připravené vrstvy byly ošetřeny žiháním v muflové peci a vytvrzováním pod UV-C lampou. Vzorky, které prošly celkovou úpravou byly podrobeny jednotlivým testům. Modelovým barvivem byla Acid Orange 7. Fotokatalytická aktivita byla charakterizována formální rychlostní konstantou 1. řádu, která byla zjištěna pomocí UV/VIS spektrofotometrie. Mechanická tvrdost a přilnavost byly určeny pomocí ISO norem.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the preparation of thin layers based on nanoparticles of titanium dioxide and organosilica binder. The effect of the ratio of the two components on the properties of the formed immobilized layers is studied. Two different ratios between TiO_2 and organosilica binder and two different types of commercially available oxides were used. The work focuses mainly on the formation of thin immobilized TiO_2 layers and their properties. Their photocatalytic activity was determined by degradation of model pollutant in solution, as well as their mechanical hardness and layer adhesion were determined. All prepared layers were treated with muffle furnace annealing and UV-C curing. Samples that had undergone a complete treatment were subjected to individual tests. The model dye was Acid Orange 7. Photocatalytic activity was characterized by a formal 1st order rate constant, which was detected by UV/VIS spectrophotometry. Mechanical hardness and adhesion were determined using ISO standards.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Fotokatalýza, oxid titaničitý, fotokatalytická aktivita, hybridní vrstvy, Acid Orange 7, desinfekce vody

KEY WORDS:

Photocatalysis, titanium dioxide, photocatalytic activity, hybrid layer, Acid Orange 7, water disinfection

MORÁVKOVÁ, Eva. *Fotokatalytická aktivita hybridních vrstev oxidu titaničitého pro desinfekci vody*. Brno, 2019. 35 s. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce prof. Ing. Michal Veselý, Csc..

PROHLÁŠENÍ:

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ:

Tímto bych chtěla poděkovat především svému vedoucímu práce prof. Ing. Michalovi Veselému, CSc. za jeho odborné rady, trpělivost a čas, který věnoval vedení mé bakalářské práce. Můj velký dík patří také celému kolektivu z laboratoře 3078, zejména Ing. Kateřině Sýkorové. Dále bych chtěla poděkovat své rodině za psychickou podporu během celého studia.

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Fotokatalýza	8
2.2	Oxid titaničitý a fotokatalytické procesy probíhající na jeho procesu	8
2.2.1	Princip působení fotokatalyzátoru	9
2.2.2	Hybridní vrstvy oxidu titaničitého	10
2.2.3	Využití oxidu titaničitého	11
2.3	Metody nanášení vrstev TiO₂	12
2.3.1	Dip coating (metoda vytahování z roztoku).....	12
2.3.2	Spin coating	12
2.3.3	Materiálový tisk	12
2.3.4	Natahovací pravítko dle Bakera.....	12
2.3.5	Mayerova tyč	12
2.4	Ultrafialová a viditelná spektrofotometrie	13
2.4.1	Elektromagnetické záření	13
2.4.2	UV záření	14
2.4.3	Viditelné záření	14
2.5	Transmitance	14
2.6	Absorbance	14
2.7	Bouguer-Lambert-Beerův zákon	15
2.8	Nestandardizované metody pro zjišťování fotokatalytické aktivity	15
2.8.1	Rozklad Acid Orange 7 jako modelového barviva.....	15
2.9	ISO normy pro určení fotokatalytické účinnosti	16
2.9.1	ISO 10676:2010	16
2.9.2	ISO 10678:2010	17
2.10	Stanovení mechanické tvrdosti vrstev	18
2.11	Stanovení přilnavosti nátěru	18
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1	Chemikálie a použité přístroje	20
3.1.1	Chemikálie	20
3.1.2	Přístroje.....	20

3.1.3	Software	20
3.2	Použitý roztok Acid Orange 7	21
3.3	Příprava kompozitu oxidu titaničitého a pojiva.....	21
3.4	Nanášení vzorku na substrát.....	22
3.5	Úpravy vrstev TiO₂	22
3.6	Použité přístroje a jejich nastavení	22
3.6.1	Vsádkový reaktor	22
3.6.2	Měření pomocí vláknového spektrofotometru Red Tide	23
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	24
4.1	Nanášení tenkých vrstev kompozitu.....	24
4.2	Určení přilnavosti nátěru	24
4.3	Určení mechanické tvrdosti vrstev	25
4.4	Určení fotokatalytické aktivity rozkladem AO7	25
4.4.1	Kompozice A14 (objemový poměr složek 4:4)	25
4.4.2	Kompozice A44 (objemový poměr složek 7:1)	27
4.4.3	Kompozice B14 (objemový poměr složek 4:4)	28
4.4.4	Kompozice B44 (objemový poměr složek 7:1)	30
5	ZÁVĚR.....	32
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	33
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	35

1 ÚVOD

Fotokatalytické reakce s oxidem titaničitým jako fotokatalyzátorem se dnes těší velké oblibě. Tato skutečnost se odvíjí od faktu, že je poměrně účinný, cenově dostupný a netoxický. V dnešní době by se tato problematika dala aplikovat na problémy znečišťování životního prostředí těžce odbouratelnými látkami, jako jsou například barviva, která najdeme v odpadních vodách. Fotokatalýza za použití TiO_2 jako katalyzátoru je v současnosti často studovanou metodou, která je schopna odstranit nežádoucí látky jak ze vzduchu, tak i z vody. Odfiltrování nanočástic TiO_2 z roztoku sice není nemožné, ale jde o cenově náročné metody, a proto se hledali jednodušší a dostupnější cesty. Jednou z nich je imobilizace vrstvy pomocí pojiva tak, aby nedocházelo k uvolňování TiO_2 nanočástic do roztoku. Právě množství použitého pojiva na imobilizaci ovlivňuje adhezi hybridní vrstvy k substrátu, také ovlivňuje její mechanické vlastnosti. Pojivo sice zlepšuje mechanickou odolnost vrstvy, ale i hybridní vrstvu je nutno dále upravit například vytvrzením pod zdrojem UV záření. Hlavním cílem do budoucna je nalézt optimální poměr oxidu titaničitého ku pojivu, který by měl vhodnou fotokatalytickou aktivitu pro čištění vody.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Fotokatalýza

Fotokatalytické reakce jsou reakce iniciované světlem, které probíhají na povrchu polovodiče. Název fotokatalýza je kombinací slov fotochemie a katalýza, což napovídá že reakce zahrnuje světlo a katalyzátor. Světlo i katalyzátor jsou nezbytné pro průběh celé chemické reakce. Fotokatalyzátor urychluje reakci interakcí se substrátem nebo molekulami v excitovaném stavu anebo s primárním fotoproduktem.¹

K aktivaci fotokatalyzátoru bývá využíváno světelné záření o určité vlnové délce. Fotony jsou adsorbovány molekulou polovodiče, což zapříčiní vznik elektronově excitovaného stavu. Tento stav má vysokou energii, která může být dále využita při přeměně na energii elektrickou či chemickou. Při kontaktu s určitým reaktantem může mimo jiné docházet k redoxním dějům. Ve většině případů však dochází k fotofyzikálním deaktivacím procesům jako je například rekombinace nosičů náboje, vyzáření energie ve formě tepla atd.^{1,2}

Můžeme rozlišovat homogenní a heterogenní katalýzu. Tato práce se bude dále zabývat pouze fotokatalýzou heterogenní, která probíhá na pevném adsorbentu v prostředí plynné fáze, čisté organické kapalné látky nebo vodného roztoku. Celý proces může být rozložen do 5 nezávislých kroků.³

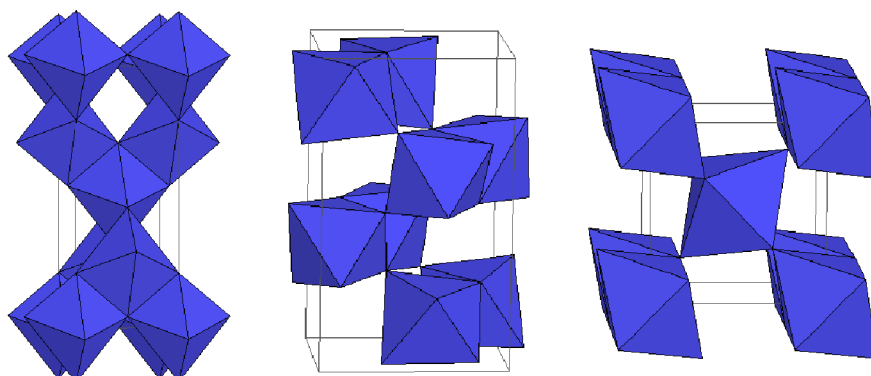
- 1) Difúze reaktantů v tekuté fázi na povrch katalyzátoru
- 2) Adsorpce alespoň jednoho z reaktantů na povrch katalyzátoru
- 3) Reakce v adsorbované fázi
- 4) Desorpce produktů z povrchu katalyzátoru
- 5) Difúze produktů z povrchu katalyzátoru

2.2 Oxid titaničitý a fotokatalytické procesy probíhající na jeho procesu

Se svými výjimečnými vlastnostmi se řadí mezi materiály s širokým technologickým využitím. Mezi jeho důležité vlastnosti patří především chemická stabilita, netoxicita, fotostabilita ve viditelné a IR oblasti, korozivzdornost a vysoká fotokatalytická aktivita.

Oxid titaničitý se řadí mezi nejrozšířenější titaničité sloučeniny. V přírodě se nachází ve třech krystalových modifikacích: anatas, rutil a brookit. Tyto modifikace se liší ve vlastnostech a struktuře. Anatas má tetragonální strukturu při nízkých teplotách. Vyskytuje se nejčastěji v hnědém až černém odstínu. Rutil má tutéž strukturu jako anatas, ale za vysokých teplot. Vyskytuje se v barevném odstínu od červenohnědé po černou. Brookit má strukturu orthorombickou a tvoří jej hnědé až zelenočerné krystaly. Anatas a rutil se využívají jako bílé nerozpustné pigmenty.⁴⁻⁷

Nejvhodnější fotokatalytické vlastnosti má podle všech předpokladů TiO_2 ve struktuře anatasu, díky šířce zakázaného pásu. Nejrozšířenější komerční formu TiO_2 vyrábí společnost Degussa, jedná se o směs, která obsahuje 80 % anatasu a 20 % rutilu a má vynikající aktivitu.^{7,8}



Obrázek 1: Základní modifikace TiO_2 – anatas, brookit, rutil⁹

Působením UV záření dojde na povrchu fotokatalyzátoru k oxidačně-redukčním reakcím. Dojde k absorpci fotonu o energii stejné nebo větší, než je šířka zakázaného pásu. Vzniká pár elektron-díra. Oxidační reakce nejčastěji vede k celkovému rozkladu organických substrátů, takže dochází ke vzniku CO_2 a H_2O . Obecně se rozpuštěný kyslík stane akceptorem a je přeměněn na superoxidový radikálový anion, díky němuž dále dojde ke vzniku radikálu $\text{HO}\cdot$.¹⁰

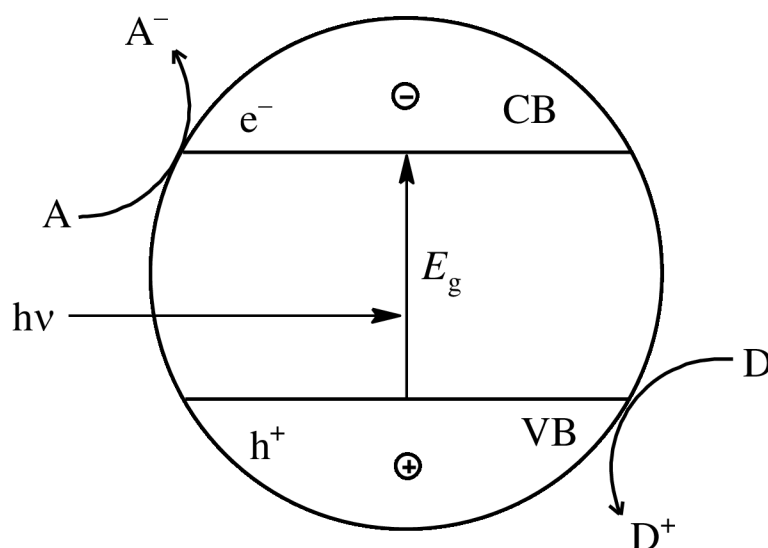
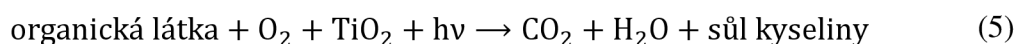
2.2.1 Princip působení fotokatalyzátoru

Principem fotokatalýzy je přeměna světelné energie na energii chemickou, současně dochází k oxidačně-redukčním procesům při kontaktu s reaktantem.

V polovodiči jsou energetické hladiny elektronů seskupeny do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný elektronický pás se nazývá valenční a nejnižší je vodivostní pás, který je neobsazený. Energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu definuje jeden z nejdůležitějších parametrů u polovodičů – šířku zakázaného pásu E_{bg} . Pokud má látka zakázaný pás menší než 3 eV, mluvíme o polovodiči, pokud je šířka větší než 3 eV, jde o izolátory.¹

Pokud dojde k ozáření polovodiče světlem o energii větší, než má zakázaný pás, dochází k uvolnění (excitaci) elektronů e^- z valenčního pásu do vodivostního za současné generace díry h^+ ve valenčním pásu. Dochází ke vzniku párů elektron-díra. Pokud není přítomen vhodný akceptor, dochází během několika nanosekund k rekombinaci elektron-díra, tím je energie dissipována. Jestliže reakce probíhá v přítomnosti vhodného akceptoru (donoru), který je schopen zachytit elektron nebo díru, rekombinaci se zabrání a na povrchu může proběhnout redoxní reakce. Díry valenčního pásu jsou silnými oxidanty, kdežto elektrony vodivostního pásu jsou silnými reduktanty. Redukce bude probíhat, pokud je energie na spodním okraji valenčního pásu větší než redukční potenciál redukováných částic. Oxidace bude probíhat, jestliže horní okraj valenčního pásu bude níž než energie oxidačního potenciálu oxidovaných

částic. Proto je nutné znát pozice zakázaných pásů některých polovodičů. Z celé škály polovodičů nejlépe vyhovuje pro fotokatalytické reakce oxid titaničitý, a to díky poloze energetických pásů a vhodnou šířkou zakázaného pásu.¹¹



Obrázek 2: Zjednodušené schéma procesu heterogenní fotokatalýzy u fotokatalyzátoru typu TiO_2

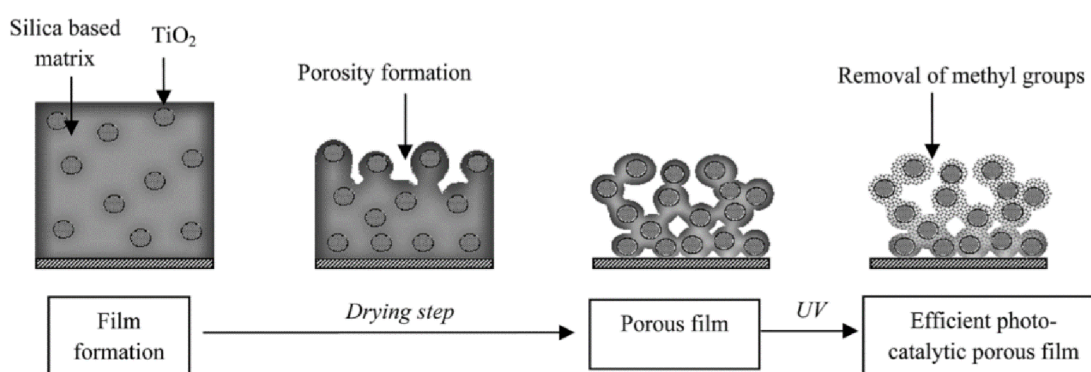
2.2.2 Hybridní vrstvy oxidu titaničitého

I když má oxid titaničitý sám o sobě výjimečné vlastnosti, pro dosažení ještě lepších vlastností začali vědci dopovat oxid titaničitý různými oxidy. Prokazatelně nejlepší výsledky byly dosaženy s oxidem křemičitým SiO_2 .^{12,13}

Bylo zjištěno, že přídavek SiO_2 snižuje tvorbu trhlin, takže vrstvy obsahující SiO_2 měly větší plochu povrchu. Tato skutečnost vedla vědce k myšlence, že by přítomnost SiO_2 mohla pozitivně ovlivňovat fotokatalytickou aktivitu, což bylo potvrzeno dalším experimentem zkoumajícím vliv množství přidaného oxidu křemičitého na fotokatalytickou aktivitu měřením degradace methyloranže.¹⁴

Kaishu Guan dokázal, že přítomnost oxidu křemičitého v přesně definovaném množství pozitivně ovlivňuje strukturu, fotokatalytickou aktivitu, superhydrofilitu způsobenou zvýšením kyselosti povrchu a přilnavost vrstev k substrátu. Zjistil také, že přídavek SiO_2 má pozitivní vliv i na samočisticí účinnost vrstev oxidu titaničitého. Samočisticí účinnost zkoumal pomocí změny kontaktního úhlu kapky vody na povrchu hybridních vrstev při různém poměru TiO_2 : SiO_2 . K dosažení co nejlepších výsledků se stále zkoumá množství SiO_2 , které je třeba přidat, aby byl získán optimální poměr obou oxidů.¹⁵

Oxid křemičitý může být připraven metodou sol-gel, kdy z organokřemičitých výchozích látek může vzniknout organokřemičitý kondenzát. Takto vzniklá matrice se může použít jako pojivo, které stabilizuje disperzi nanočástic TiO_2 . Organické skupiny se zavádějí do matrice, aby se zlepšila flexibilita tenké vrstvy nebo k vytvoření mikrostruktury umožňující pozoruhodné zlepšení fotokatalytických vlastností.¹⁶



Obrázek 3: Proces tvorby porézní vrstvy¹⁶

2.2.3 Využití oxidu titaničitého

V současnosti se využívají dvě formy oxidu titaničitého. Jednou z nich je suspenze částic v kapalném prostředí (vysoce dispergované částice v roztoku). Druhou formou jsou různě silné vrstvy oxidu na podložním materiálu.

Díky svým výjimečným vlastnostem, kterými TiO_2 disponuje, má široký okruh využití. Nejčastěji se využívá jako fotokatalyzátor, například při čištění vody a vzduchu (dezodorace). Přidává se do různých materiálů za účelem získání specifických efektů, antibakteriálního, fungicidního či antivirového, samočisticího, protirakovinového, mrazuvzdorného nebo proti zamlžení (superhydrofilnost). Přidává se také do barev nebo kosmetických produktů. Využívá se také při výrobě nezamlžujících se zrcátek, barev odstraňujících zápach nebo samočisticích materiálů.^{17,18}

2.3 Metody nanášení vrstev TiO₂

Nejčastěji se vrstvy oxidu titaničitého nanáší tzv. mokrou cestou, jelikož jde metodu energeticky nenáročnou, která nevyžaduje ani použití vakua a lze pomocí ní vytvořit homogenní materiál. Pro nanášení tenkých vrstev TiO₂ se používají především 3 metody: dip coating, spin coating nebo materiálový tisk.¹⁹

2.3.1 Dip coating (metoda vytahování z roztoku)

Proces nanášení, při kterém je substrát ponořen do roztoku prekurzoru a poté je vytažen určitou konstantní rychlostí. Namáčení probíhá za přesně definovaných podmínek – teploty a tlaku. Po vytažení substrátu z roztoku dojde k vypařování rozpouštědla, což způsobí gelaci (proces spojování koloidních částic disperzního podílu v souvislou strukturu), což platí jen u materiálů, které jsou schopny gelace. Rychlost vytahování substrátu z roztoku určuje tloušťku vytvořené vrstvy. Čím rychleji dochází k vytahování, tím je nanášená vrstva tenčí.¹⁹

2.3.2 Spin coating

Metoda, při které se na střed substrátu nanese přesně definované množství roztoku prekurzoru. Poté se vlivem rotace a odstředivé síly rozprostře roztok po celé ploše substrátu. Poté opět dojde k odpařování rozpouštědla a následné gelaci.¹⁹

Kvalita a tloušťka vrstvy závisí na reologických vlastnostech nanášeného roztoku. Čím je roztok méně viskózní, tím je vytvořená vrstva tenčí.

2.3.3 Materiálový tisk

Metoda založená na inkoustovém tisku, při kterém je inkoust vstřikován přímo na substrát. Na rozdíl od inkoustového tisku se nepoužívají jen inkousty, ale celá škála různých kapalin.¹⁹

2.3.4 Natahovací pravítka dle Bakera

Válcový aplikátor z nerezové oceli se 4 aplikačními stranami o různé předdefinované tloušťce vrstvy. Existují také pravítka o nastavitelné tloušťce vrstvy. Využívá se pro aplikaci nátěrových hmot na hladký a relativně pevný podklad. Často bývá použito v kombinaci s automatickým aplikátorem filmu TQC, který zajistí opakovatelnost, rovnoměrnost a přesnost.

2.3.5 Mayerova tyč

Tyč z nerezové oceli s navinutým drátem o určitém průměru, který určuje tloušťku vytvořené vrstvy. Drážky mezi drátem určují přesné množství nanášeného materiálu. Povrchové napětí mokré vrstvy zajistí vznik souvislé homogenní vrstvy. Metoda je vhodná pro nanášení kompozic s nižší viskozitou. Může být použita dohromady s automatickým aplikátorem filmu TQC, který umožňuje přesné a rovnoměrné nanášení filmu na různé substráty.

2.4 Ultrafialová a viditelná spektrofotometrie

Základní principem UV/VIS spektrometrie je absorpce elektromagnetického záření o vlnové délce 200 až 800 nm zředěnými roztoky. Před absorpcí se molekuly nacházejí na základních energetických hladinách. Absorpce fotonů potom vede k excitaci valenčních elektronů z molekulových orbitalů. Elektrony přechází mezi dvěma či více energetickými hladinami S_0 (E_0), S_1 (E_1) nebo S_2 (E_2). Molekula o vyšší energii přechází zpět do základního stavu deexcitací, Energie, která byla látkou pohlcena se mění na tepelnou energii, pouze ve výjimečných případech dochází k emitování nového záření, nejčastěji o nižší energii.²⁰

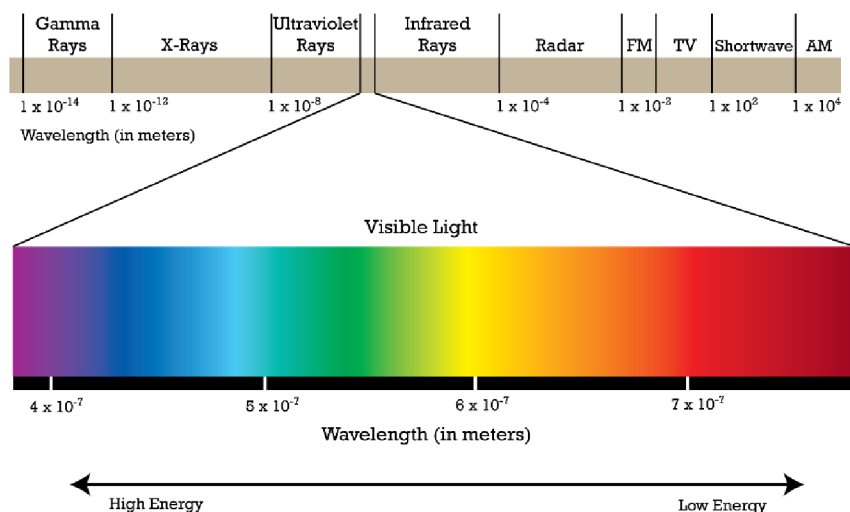
2.4.1 Elektromagnetické záření

Forma energie vlnově-částicového charakteru, která má nulovou klidovou hmotnost. Každá z vln je složena z elektrické a magnetické složky, které jsou k sobě navzájem kolmé. Rychlost záření ve vakuu je $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a nezávisí na hodnotě energie. Elektromagnetické záření je charakterizováno vlnovou délkou, kmitočtem, vlnočtem atd.

Elektromagnetické spektrum má široký rozsah vlnových délek, od nejdelších rádiových vln, mikrovln, infračerveného záření přes viditelné světlo, ultrafialové a rentgenové záření až po nejkratší gama záření. Rentgenové a kratší záření má spíše částicový charakter, mikrovlnné a delší zase vlnový. Záření v oblasti IR/UV/VIS má přechodný charakter, chová se současně jako částice i jako vlna, a tak dochází jak k interferenci světla, tak k fotoelektrickému jevu.²¹

Energie fotonů je dána součinem Planckovy konstanty a frekvence záření, přičemž je energie přímo úměrná frekvenci.^{20,21}

$$E = h \cdot \nu \quad (6)$$



Obrázek 4: Elektromagnetické spektrum²²

2.4.2 UV záření

Ultrafialové záření je část elektromagnetického záření s vlnovou délkou kratší než viditelné světlo. Vzhledem k jeho biologickým, chemickým nebo environmentálním účinkům dělíme UV záření na UVA ($\lambda = 315\text{--}400\text{ nm}$), UVB ($\lambda = 280\text{--}315\text{ nm}$) a UVC ($\lambda = 100\text{--}280\text{ nm}$).¹¹

UV-A záření je poměrně neškodné, má malou energii. UV-B záření má střední obsah energie, ale jde o nejškodlivější záření, které dopadá na povrch Země. UV-C záření je germicidní a dokáže generovat ozon, je škodlivější než UV-B, ale je absorbováno ozónovou vrstvou, a tak nedopadá na zemský povrch.

2.4.3 Viditelné záření

Viditelné záření se nachází mezi UV a IR zářením. Rozsah vlnových délek viditelného záření je cca od 380 nm po 750 nm. Jde o část spektra, které vyvolává vizuální vjem. Podle vlnové délky rozlišujeme jednotlivé barvy spektra: fialová, modrá, azurová, zelená, žlutá, oranžová a červená, seřazeno od nejkratší po nejdelší vlnovou délku.

2.5 Transmittance

Jde o jednu ze základních veličin, která charakterizuje optické vlastnosti látek. Transmittance T neboli propustnost vzorku vyjadřuje relativní část záření, které prošlo vzorkem, tedy nebylo pohlceno ani odraženo. Je dána poměrem intenzity světla Φ , které prošlo vzorkem a intenzity světla Φ_0 , které dopadlo na vzorek. Jelikož jde o veličinu relativní, může nabývat maximálně hodnoty rovné jedné nebo se udává v procentech 0–100 %. K maximální transmittanci dochází, pokud je absorpce záření nulová.²⁰

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100 \% \quad (7)$$

2.6 Absorbance

Absorbance A je definována jako záporný dekadický logaritmus transmittance. Tato veličina nám udává, kolik záření byl pohlceno vzorkem, respektive vyjadřuje schopnost látky pohlcovat záření. Pokud je absorpce elektromagnetického záření nulová, nulová je i absorbance. Jestliže se hodnota transmittance blíží k nule, hodnota a absorbance se blíží naopak nekonečnu. Pro experimentální měření jsou nejvhodnější hodnoty absorbance, které se blíží jedné.²⁰

$$A = -\log T = -\log \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (8)$$

2.7 Bouguer-Lambert-Beerův zákon

Jde o vztah mezi intenzitou dopadajícího a prošlého elektromagnetického záření, koncentrací stanovované látky a délkou absorbující vrstvy. Lambert-Beerův zákon nám říká, že veličina absorbance A je přímo úměrná, jak látkové koncentraci, tak tloušťce absorbující vrstvy a molárnímu absorpčnímu koeficientu. Závislost absorbance na koncentraci analytu je zpravidla přímková, směrnici této závislosti je molární absorpční koeficient. Molární absorpční koeficient ε_λ je konstanta, která platí pro danou látku za určitých podmínek. Charakterizuje schopnost látky absorbovat záření. Také se ve vztahu objevuje tloušťka absorbující vrstvy l , která je rovna tloušťce použité kyvety a molární koncentrace roztoku c .

Pokud mluvíme o absorbanci, tak jde o veličinu aditivní, pokud tedy bude více složek absorbovat záření, celková absorbance bude dána součtem absorbancí všech složek.

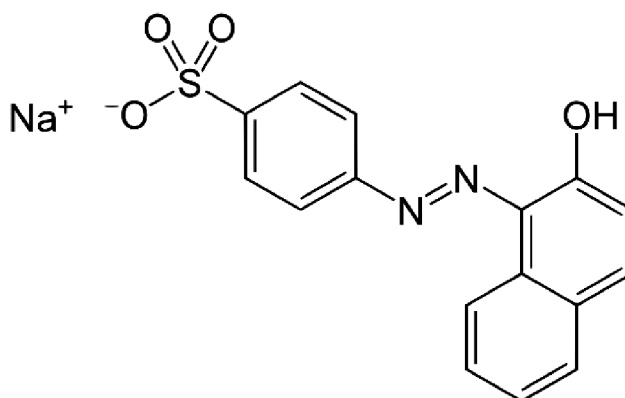
Lambert-Beerův zákon je použitelný pouze u zředěných roztoků (do $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).²⁰

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (9)$$

2.8 Nestandardizované metody pro zjišťování fotokatalytické aktivity

2.8.1 Rozklad Acid Orange 7 jako modelového barviva

Acid orange 7 patří mezi azobarviva, pro která je charakteristická funkční skupina $-\text{N}=\text{N}-$. Nejčastěji se využívá jako textilní barvivo, z čehož vyplývá, že se může dostávat do odpadních vod, a proto právě tato látka je v mnoha případech využívána jako modelové barvivo.



Obrázek 5: Strukturální vzorec Acid Orange 7²³

Jednou z výhod použití právě egacidové oranži je to, že její absorpční maximum se nachází při $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$, proto absorbuje pouze nepatrnou část emitovaného záření a minimum $\lambda_{\text{min}} = 350 \text{ nm}$. Také žádný ze stabilních degradačních meziproductů neabsorbuje při vlnové délce delší než 300 nm . Pro stanovení změn koncentrace po celou dobu fotokatalytické degradace může být použita metoda absorpční spektroskopie.^{24,25}

Byl publikován test na určení fotokatalytické aktivity pomocí degradace Acid Orange 7. Při tomto experimentu byla použita sada 4 vsádkových reaktorů, to znamená, že test fotokatalytické aktivity byl proveden 4×. Každý z reaktorů byl vyroben ze skla, které propouští světlo o vlnových délkách delších než 330 nm. Počáteční koncentrace roztoku AO7 byla $1 \cdot 10^{-4}$ M. Homogenizace roztoku byla zajištěna magnetickým míchadlem. Pro tento experiment byla stanovena teplota 20 °C, která byla udržována termostatem. Koncentrace rozpuštěného kyslíku byla konstantní. Zdrojem UV záření byla lampa Sylvania Lynx-S. Ozařovaná plocha vzorku byla 8,75 cm². Koncentrace AO7 exponenciálně klesala, což odpovídá kinetice prvního řádu. Fotokatalytická aktivita katalyzátoru byla určena formální rychlostní konstantou 1. řádu.²⁶

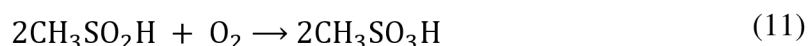
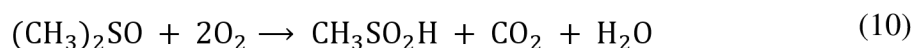
2.9 ISO normy pro určení fotokatalytické účinnosti

Fotokatalýza polovodičů je v poslední době dobře se rozvíjejícím odvětvím fotochemie. Má velmi rozsáhlé uplatnění, využívá se například při mineralizaci těkavých a netěkavých organických sloučenin. Rozsáhlé uplatnění je rovněž způsobeno tím, že existuje hned několik polovodičových materiálů, které jsou chemicky stabilní a levné. Pro komerční výrobky typu samočisticích skel, betonů, materiálů pro čištění vody a vzduchu jsou zavedeny ISO normy. Ty slouží ke standardizaci testování funkčnosti těchto materiálů.¹⁷

2.9.1 ISO 10676:2010

Testovací metoda pro účinnost čištění vody polovodičovými fotokatalytickými materiály měřením schopnosti tvorby aktivního kyslíku. Tato metoda byla navržena pro stanovení účinnosti čištění vody v přítomnosti fotokatalytických materiálů. Tento standard se především vztahuje k úpravě odpadních vod.

Jako polutant je zde použit dimethyl sulfoxide (DMSO). DMSO je bezbarvé, vysoce hygroskopické, teplotně a chemicky stabilní organické rozpouštědlo s širokým rozsahem působnosti, jak v laboratoři, tak v průmyslu. Využívá se také při výrobě polymerů nebo barev. Polutant DMSO byl vybrán kvůli rychlé reakci s hydroxylovými radikály. Tato reakce následně vede ke vzniku methylsulfinové kyseliny, která se rychle oxiduje přes kyselinu methylsulfonovou až na kyselinu sírovou.



Před provedením testu musí být vzorek fotokatalyticky vyčištěn tím, že bude vystaven UV záření o intenzitě $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ po dobu minimálně 5 hodin. Na vzorek o ploše 10 cm²

dopadá UV záření o intenzitě $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ve výšce 5 mm na vzorkem cirkuluje hladina vody obsahující polutant DMSO, průtok je zajištěn peristaltickým čerpadlem. Tento test probíhá 5 hodin za neustálého ozařování systému, koncentrace polutantu je stále monitorována plynovou nebo iontovou chromatografií. Teplota místnosti, ve které test probíhá by se měla pohybovat v rozmezí $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$. Měřením získáme graf závislosti koncentrace neadsorbovaného DMSO na čase ozařování, z čehož můžeme určit rychlostní konstantu prvního řádu k_1 .

Test se zdá být jednoznačný a počet vznikajících meziproductů je omezený a snadno monitorovaný. Významná adsorpce testovaného polutantu se zdá být nepravděpodobná, což nelze vždy tvrdit pro některé testy barviv (methylenová modř, Acid Orange 7).¹⁷

2.9.2 ISO 10678:2010

Testovací metoda pro určení fotokatalytické aktivity povrchů ve vodných roztocích pomocí degradace methylenové modři. Methylenová modř MB^+ se řadí mezi velice oblíbené testovací polutanty vodných roztoků v polovodičové fotokatalýze. Jeho popularita tkví v jednoduchosti stanovení, jelikož vše, co je potřeba k měření rychlosti fotokatalytického bělení MB^+ ve vodném roztoku je UV/VIS spektrofotometrie.

Je známo, že nanosené tenké vrstvy oxidu titaničitého mohou kompletně mineralizovat MB^+ podle rovnice:



Další atraktivní vlastností je vysoká hodnota absorpčního molárního koeficientu ϵ_{MB} , která se pohybuje v rozmezí od $(4,0\text{--}9,5) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ při $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ a tudíž lze snadno identifikovat barevnou změnu ze sytě modré na bezbarvou.

Vzorek o velikosti 10 cm^2 je před samotným testem vystaven UVA záření o intenzitě $>1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ po dobu 24–72 hodin, což slouží k vyčištění vzorku. Do válce se vzorkem se umístí 35 ml kondičionálního roztoku o koncentraci $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M MB}^+$ po dobu 12 hodin. Pokud po této době klesne koncentrace methylenové modři pod 10^{-5} M , je potřeba tento krok opakovat.

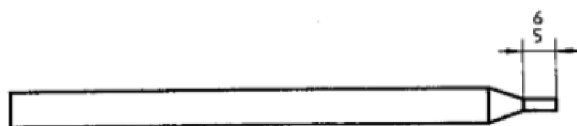
Samotné měření probíhá v objemu 35 ml roztoku MB^+ o koncentraci 10^{-5} M , celý systém je ozařován zdrojem UVA záření o intenzitě $1,0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a každých 20 minut je roztok promícháván. Změna koncentrace MB^+ , jež je funkcí doby ozáření, je sledována spektrofotometricky přímo nebo odběrem vzorků. Pro tento test je adekvátní teplota laboratoře $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5,5 a čistota barviva velmi vysoká $\epsilon_{\text{MB}} = 7,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Z rychlosti odbarvení methylenové modři (jednotky: $\text{molekuly} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) a UVA záření v jednotkách (počet fotonů $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) lze určit procentuální fotonickou účinnost aktivního vzorku.¹⁷

$$\xi_{\text{MB}} = \frac{100 \cdot r(\text{MB}^+)}{I_{\text{UV}}} \quad (14)$$

2.10 Stanovení mechanické tvrdosti vrstev

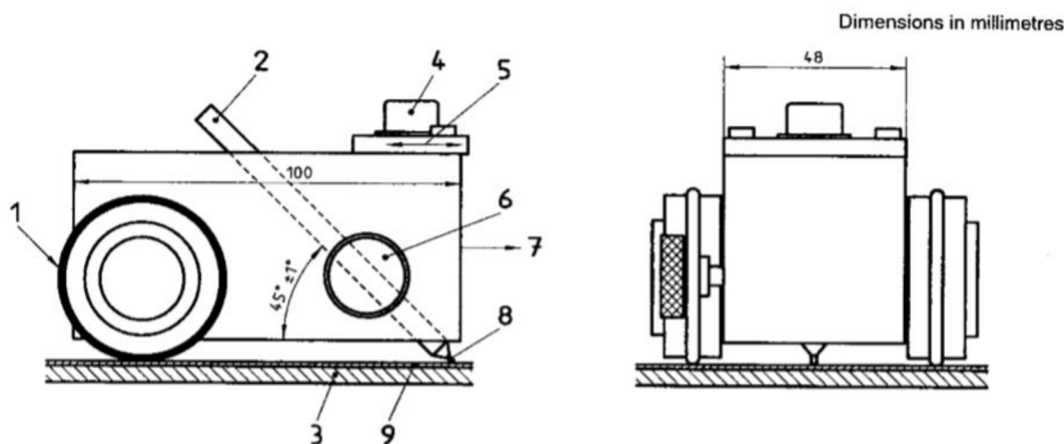
Určení tvrdosti tenkých vrstev může být provedeno pomocí tužkového testu jehož celé znění je uvedeno v normě ISO 15184:1998(E). Specifikuje metodu stanovení mechanické stability filmu pomocí tužek o známé tvrdosti, od nejměkčí po nejtvrdší 9B – 9H. Každá z tužek musí být ořezána a zabroušena pomocí abrazivního papíru č. 400 na délku tuhy 5 mm do úhlu 90°. Tužky jsou postupně uchyceny do speciálního zařízení, které je udržuje přesně pod úhlem 45° a zajišťuje konstantní tlak na stanovovanou vrstvu. Pomocí zařízení s tužkou, které udržuje hrot tužky při konstantní síle 750 g, se přejede po testované vrstvě, přičemž je sledováno, zda tužka zanechá na povrchu rýhu. V negativním případě se krok opakuje s tužkou o stupeň vyšší tvrdosti.²⁷



Obrázek 6: Předepsaná úprava tužky před testem²⁷

Tvrdot vrstvy je určena právě tou tvrdostí tužky, která ještě neudělá rýhu do povrchu.

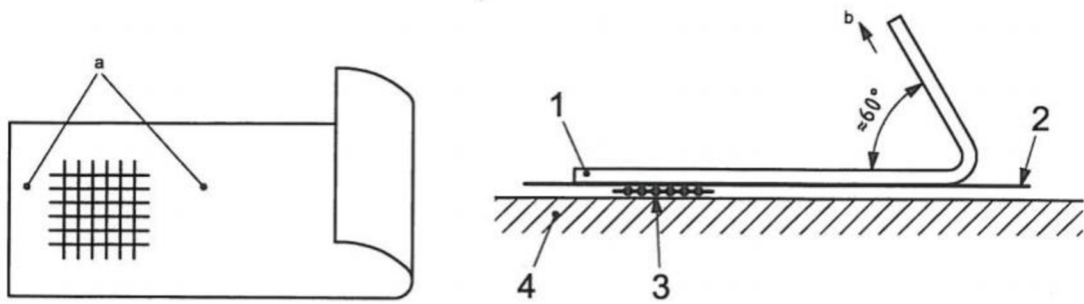
Pro tento test je stanovena teplota (23 ± 2) °C a vlhkost (50 ± 5) %.²⁷



Obrázek 7: Zařízení pro tužkový test²⁷

2.11 Stanovení přilnavosti nátěru

Přilnavost nátěru se stanovuje mřížkovou zkouškou podle normy ČSN EN ISO 2409:2007. Test spočívá v tom, že je nátěr proříznut speciálním řezákem do tvaru pravoúhlé mřížky. Řez se provádí za konstantního tlaku na řezný nástroj a rovnoměrnou řeznou rychlostí. Všechny řezy musí proniknout k podkladu. Po provedení řezu následuje očištění kartáčem podél úhlopříček mřížky. Samolepicí páska o stanovené přilnavosti se umístí na mřížku rovnoběžně k jednomu z řezů. Páska se přitlačí konečky prstů ke mřížce, měla by ji překrývat minimálně o 20 mm. Páska se strhne pod úhlem 60° za 0,5 s až 1,0 s.²⁸



Obrázek 8: Umístění samolepicí pásky a její odstranění ²⁸

Vyhodnocení se provádí podle druhu podkladu, měkkého či tvrdého. Řezná plocha se prozkoumá pomocí lupy za dobrého světla. Podle vzhledu povrchu plochy mřížky se určí stupeň poškození podle tabulky (Obrázek 9) uvedené v normě. ²⁸

Pro tento test je stanovena teplota $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ a vlhkost $(50 \pm 5) \%$. ²⁸

Score	Appearance of surface of cross-cut area from which flaking has occurred
0	
1	
2	
3	
4	
5	—

Obrázek 9: Klasifikace výsledků zkoušky ²⁸

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a použité přístroje

3.1.1 Chemikálie

Destilovaná voda

Oxid titaničitý PK-20, Centrum organické chemie s. r. o.

Oxid titaničitý P25, Degussa

Acid Orange 7, Syntesia a. s.

Dowanol PM, Sigma Aldrich

Isobutanol, Sigma Aldrich

3.1.2 Přístroje

Vsádkový fotochemický reaktor

Analytické váhy Entris 224I-IS

Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25 l Powersonic

Automatický aplikátor filmu TQC

Muflová pec elektrická, ELSKLO spol. s. r. o.

UV-C lampa, 80 BQI7 UV, Ultralight AG

UV zdroj – lampa Sylvania LYNX-S

Vláknový spektrometr Red Tide USB650, Ocean Optics

PX-2 Pulzní xenonová výbojka (Pulsed Xenon light source), Ocean Optics

Fluorescenční křemenná kyveta pro UV 40 mm, 40 ml

3.1.3 Software

Microsoft Office Word 2016

Microsoft Office Excel 2007, 2016

Ocean View 1.5.0.

Origin 8.0

ACD/Chemsketch

3.2 Použitý roztok Acid Orange 7

Zásobní roztok organického azobarviva byl připraven navážením potřebného množství pevné krystalické látky tak, aby výsledná absorbance byla rovna 1 při vlnové délce $\lambda = 484 \text{ nm}$. Navážka barviva 0,0196 g byla převedena do 1000 ml odměrné baňky a rozpuštěna v destilované vodě. Výsledná molární koncentrace roztoku byla určena na $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro měření byl použit roztok $4\times$ zředěný. Roztok byl připraven do odměrné baňky o objemu 2000 ml a konečná koncentrace byla $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tento roztok byl použit pro všechna další měření.

3.3 Příprava kompozitu oxidu titaničitého a pojiva

Nanášená suspenze se skládala ze tří hlavních složek: fotokatalyzátor, pojivo a rozpouštědlo. Jako fotokatalyzátor byl použit již zmíněný oxid titaničitý PK20 nebo P-25. Byly připraveny celkem 4 kompozice, které se lišily v poměrech jednotlivých složek.

Bylo naváženo 200 g TiO_2 (PK-20 nebo P25) a 800 g dowanolu, tato směs byla ultrazvukována po dobu jedné hodiny. Do reagenční lahve bylo naváženo 45 g skleněných kuliček (1,3 mm), přidáno 24 ml izobutanolu a směs suspenze TiO_2 s pojivem SiBi. Použité poměry suspenze TiO_2 v dowanolu (20 % hm.) a organokřemičitého pojiva v ethanolu (20 % hm.) jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1). Reagenční láhev s kompozicí byla upevněna do míchačky se sklonem 30° a rychlost mletí byla nastavena na 90 rpm. Všechny nanášené kompozity byly mlety stejně dlouho, a to 4 hodiny.

Tabulka 1: Objemový poměr suspenze TiO_2 a roztoku SiBi v jednotlivých kompozicích

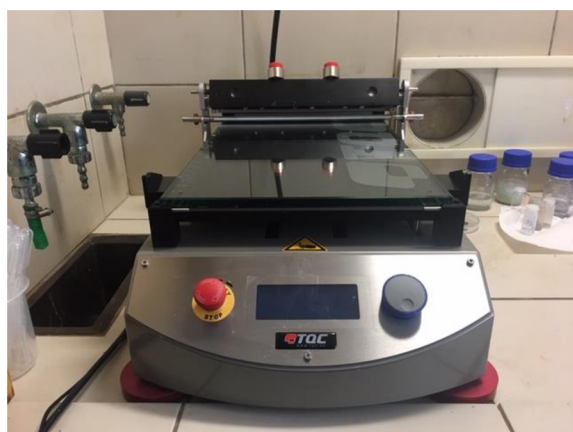
Značení A (PK-20) B (P25)	Objemový poměr suspenze TiO_2 a pojiva SiBi	Objem TiO_2 [ml]	Objem SiBi [ml]
A14	4:4	16	16
B14			
A44	7:1	28	4
B44			

Byly připraveny celkem 4 kompozice, které se před nanášením míchaly s organickým rozpouštědlem – izobutanolem v objemovém poměru 1:2. Takto připravená kompozice již mohla být nanášena.

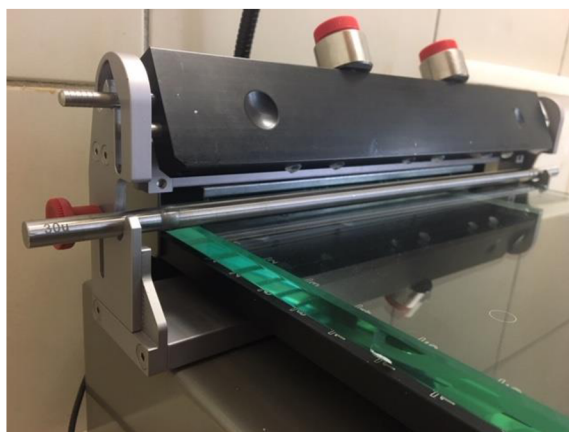
3.4 Nanášení vzorku na substrát

Jako substrát bylo použito křemičité sklo o rozměrech 76×26×1 mm. Tenké vrstvy mohou být nanášeny pomocí Bakerova natahovacího pravitka nebo Mayerovy tyče. Bakerovo pravitko je vhodnější spíše pro kompozice s vyšší viskozitou, a proto byla v tomto případě použita právě Mayerova tyč. Jde o nerezovou tyč s navinutým drátem o určitém průměru, drážky mezi drátem zajistí přesné množství nanášeného materiálu. Povrchové napětí mokré vrstvy způsobí že vznikne souvislý hladký povrch.

Suspenze byla nanášena pomocí automatického aplikátoru filmu TQC, který zajistil, že nanášení bylo rovnoměrné a opakovatelné. Nanášeno bylo vždy pomocí Mayerovy tyče, která vytvoří vrstvu o tloušťce 30 μm a rychlost nanášení byla 10 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Připravené vzorky byly uloženy do Petriho misek, kde volně vyschnuly. Aktivní plocha vzorku se pochybovala okolo 17,5 cm^2 .



Obrázek 11: Automatický aplikátor filmu TQC



Obrázek 10: Mayerova tyč

3.5 Úpravy vrstev TiO_2

Následující úpravou vzorků bylo jejich vyžhání v muflové peci po dobu 30 minut při teplotě 450 $^\circ\text{C}$. Konečnou úpravou bylo vytvrzení pod UV-C lampou po dobu 6 hodin. Toto ošetření probíhalo ve vodní lázni v Petriho misce. Intenzita záření výbojky nebyla všude stejná, proto byly vzorky každou hodinu otáčeny po směru hodinových ručiček, kvůli rovnoměrnému ozáření vzorků. Během žhání docházelo k odpařování vody, proto byla průběžně doplňována.

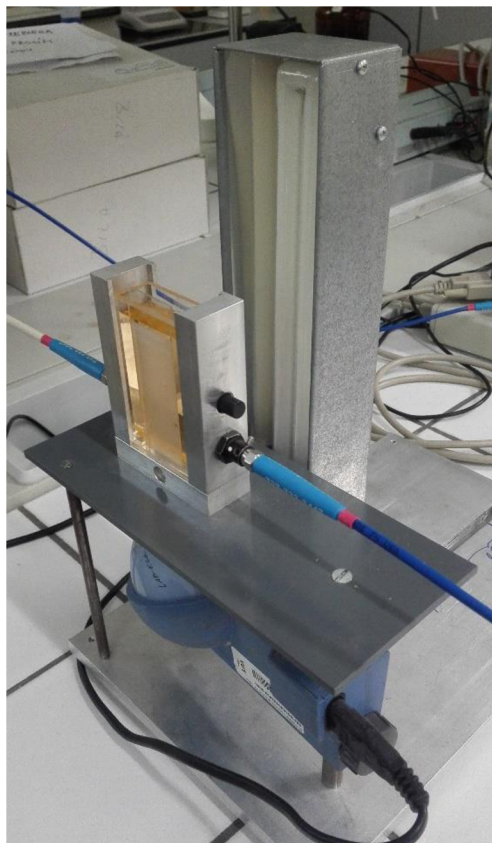
3.6 Použité přístroje a jejich nastavení

3.6.1 Vsádkový reaktor

Aparaturou pro experimentální měření byl vsádkový reaktor, který se skládal z kyvety, UV lampy, vláknového spektrofotometru Red Tide a kolimátoru. Dále bylo nutné během celého měření roztok AO7 v kyvetě homogenizovat, což bylo zajištěno magnetickým míchadlem.

Zdroj UV záření byl zajištěn lampou Sylvania LYNX-S. Vzorek byl umístěn do kyvety tak, aby nanosená vrstva TiO_2 směřovala ke zdroji UV záření, jak lze vidět na obrázku (Obrázek 12).

Po celý čas experimentu byl vsádkový reaktor zakryt, aby byla zajištěna bezpečnost práce.



Obrázek 12: Použitý vsádkový reaktor

3.6.2 Měření pomocí vláknového spektrofotometru Red Tide

Pomocí vláknového spektrofotometru Red Tide byla měřena absorbance roztoku AO7 v závislosti na čase. Všechna data byla zaznamenávána softwarem Ocean View. Před každým měřením bylo nastaveno temnostní a světelné spektrum na blanku (destilovaná voda). V průběhu experimentu byla sledována absorbance AO7 v kyvetě se vzorkem až do 50% poklesu. U každého vzorku probíhalo opakované měření až do ustálení délky měření, zpravidla šlo o 5 měření. Měření nebylo limitováno časem, zaznamenám byl každý 60. scan.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Nanášení tenkých vrstev kompozitu

Byly nanášeny celkem 4 kompozice. Nejprve byla připravena řada A14/44 s oxidem titaničitým PK20, vzniklé vrstvy byly homogenní, tenká vrstva byla bílá a neprůhledná.

Dále byla připravena řada B14/44 s oxidem titaničitým P25, vzniklé vrstvy byly bílé, ale průhledné a nevykazovaly takovou homogenitu jako řada s PK20, a to i po opakovaných pokusech nanášení.

4.2 Určení přilnavosti nátěru

Přilnavost nátěru byla určena podle ISO normy 2409:2007, tzv. mřížkovou zkouškou. Zkoušce se podrobila každá z nanesených kompozic. Všechny vzorky, které prošly uvedenou zkouškou byly nejprve vyžihány v muflové peci a vytvrzeny pod UV lampou po dobu 6 hodin, tedy vzorky, které prošly celkovou úpravou. Při testu byly použity samolepicí pásky o různé síle přilnavosti (0,8; 2,3; 3,2; 3,6; 4,0; 6,0 N·cm⁻¹). Jelikož lepicí páska popsána v této ISO normě měla vysokou přilnavost, byly použity i nestandardizované pásky o nižší síle přilnavosti. Pásky byly použity postupně od nejslabší až po první pásku, která nějak narušila řezy ve vrstvě. Podle stupně poškození byla klasifikována přilnavost nátěru, klasifikace výsledků zkoušek uvedena v ISO normě. V Tabulka 2 je uveden druh kompozice, síla přilnavosti pásky, která jako první způsobila poškození mřížky.

Tabulka 2: Výsledky mřížkové zkoušky

Kompozice	Přilnavost pásky [N·cm ⁻¹]	Popis	ISO
A14	6,0	mřížka není poškozená	0
A44	0,8	došlo ke stržení vrstvy, poškození mřížky větší než 65 %	5
B14	4,0	malé poškození plochy mřížky, méně než 5 %	1
B44	0,8	malé poškození plochy mřížky, méně než 5 %	1

Z výsledků vyplývá, že vrstvy s větším obsahem pojiva (A14, B14) mají lepší přilnavost k substrátu než vrstvy, které měly poměr TiO₂ ku pojivu 4:4.

4.3 Určení mechanické tvrdosti vrstev

Připravené vrstvy také prodělaly zkoušku mechanické tvrdosti, která je popsána v ISO normě 15184:1998(E). Zkouška byla opět provedena až po celkové úpravě vzorků. Postupně se zvyšující se tvrdostí tuhy tužky byly prozkoumány všechny nanesené vrstvy. Tvrdost tenkých vrstev byla určena tou tvrdostí tuhy, která ještě nezpůsobila vryp do vrstvy. Jako nejměkčí tužka byla použita tužka s označením 8B, nejtvrďší zase 10H. Test opět potvrdil, že vrstvy s větším obsahem pojiva byly tvrdší a robustnější. Z čehož vyplývá, že přítomnost pojiva zvyšuje tvrdost vrstev.

Tabulka 3: Výsledky zkoušky tvrdosti vrstvy

Kompozice	Tvrdost tužky
A14	6H
A44	8B
B14	8H
B44	8B

4.4 Určení fotokatalytické aktivity rozkladem AO7

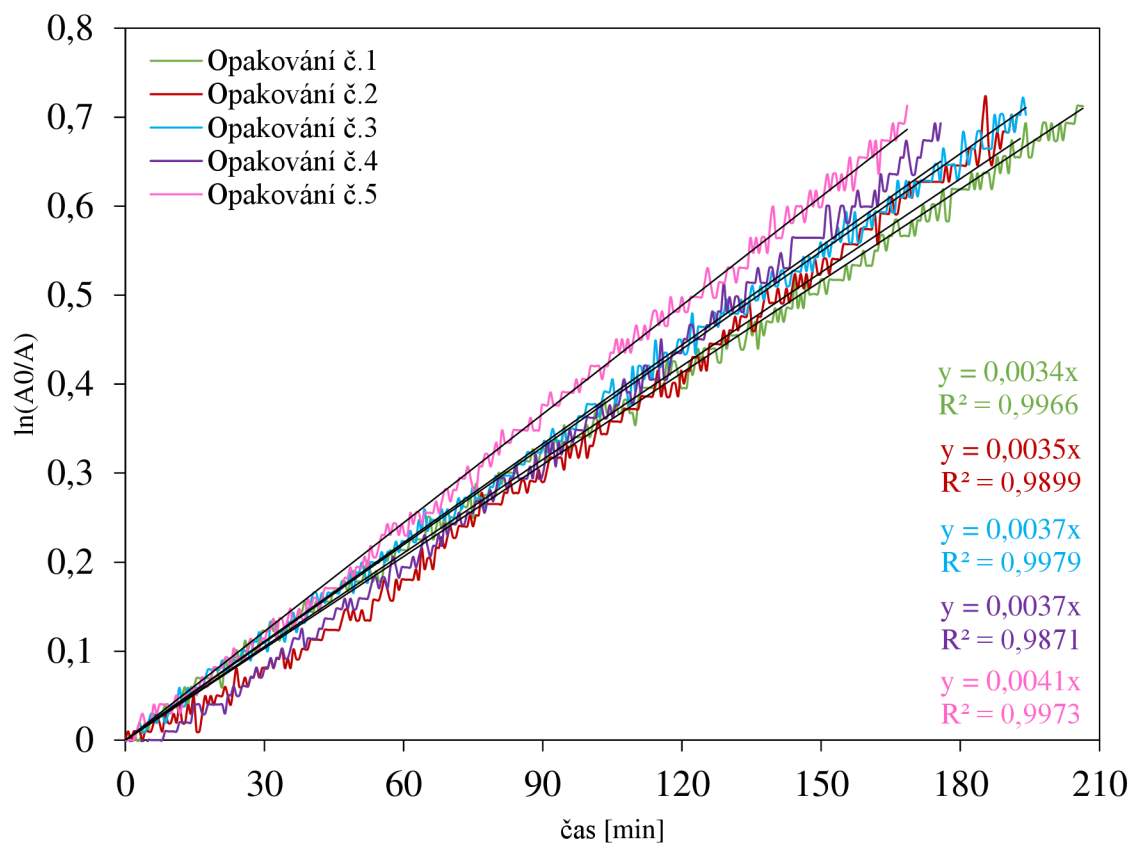
Všechny experimenty byly prováděny ve vsádkovém reaktoru s roztokem Acid Orange 7 o koncentraci $1,4 \cdot 10^{-5}$ M. Byla sledována degradace barviva, která běžela až do poklesu absorbance o 50 % od počáteční hodnoty absorbance. Absorbance byla zaznamenávána vláknovým UV-VIS spektrofotometrem. Z dat byla zjištěna hodnota $\ln(A_0/A)$, která byla vynesena v závislosti na čase. Z rovnice regrese byla zjištěna formální rychlostní konstanta 1. řádu. Rychlostní konstanta vypovídá o fotokatalytické aktivitě fotokatalyzátoru.

4.4.1 Kompozice A14 (objemový poměr složek 4:4)

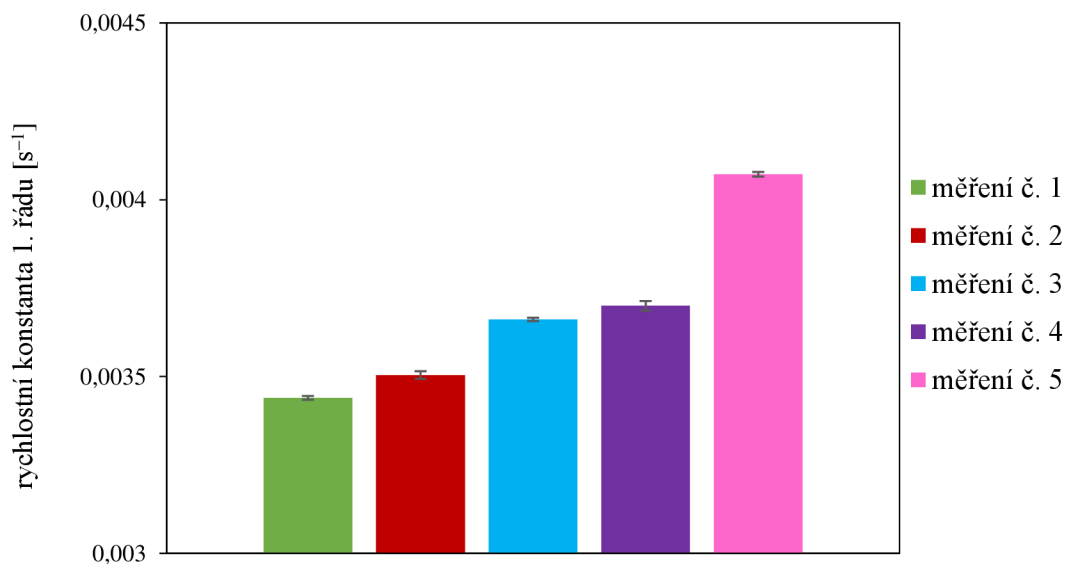
U vzorku A14 bylo provedeno měření celkem 5×, přičemž první měření probíhalo nejpomaleji a to 207 minut, poté docházelo ke zrychlování reakce. Tento jev byl pravděpodobně způsoben postupným narušováním porézni vrstvy a uvolňováním TiO_2 , mohlo jít o nějaký způsob aktivace vrstvy. Experiment byl poměrně dlouhý, což bylo způsobeno vyšším obsahem pojiva (Kapitola 3.3). Po ukončení experimentu nedocházelo k oddrolování vrstvy, jevila mechanickou stabilitu.

Tabulka 4: Výsledky pro kompozici A14 (poměr složek 4:4)

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta 1. řádu [s^{-1}]	Směrodatná odchylka [s^{-1}]
1	$3,440 \cdot 10^{-3}$	$5,375 \cdot 10^{-6}$
2	$3,504 \cdot 10^{-3}$	$1,072 \cdot 10^{-5}$
3	$3,661 \cdot 10^{-3}$	$4,751 \cdot 10^{-6}$
4	$3,700 \cdot 10^{-3}$	$1,361 \cdot 10^{-5}$
5	$4,072 \cdot 10^{-3}$	$6,522 \cdot 10^{-6}$



Obrázek 13: Závislost přirozeného logaritmu podílu absorbancí na čase reakce pro A14



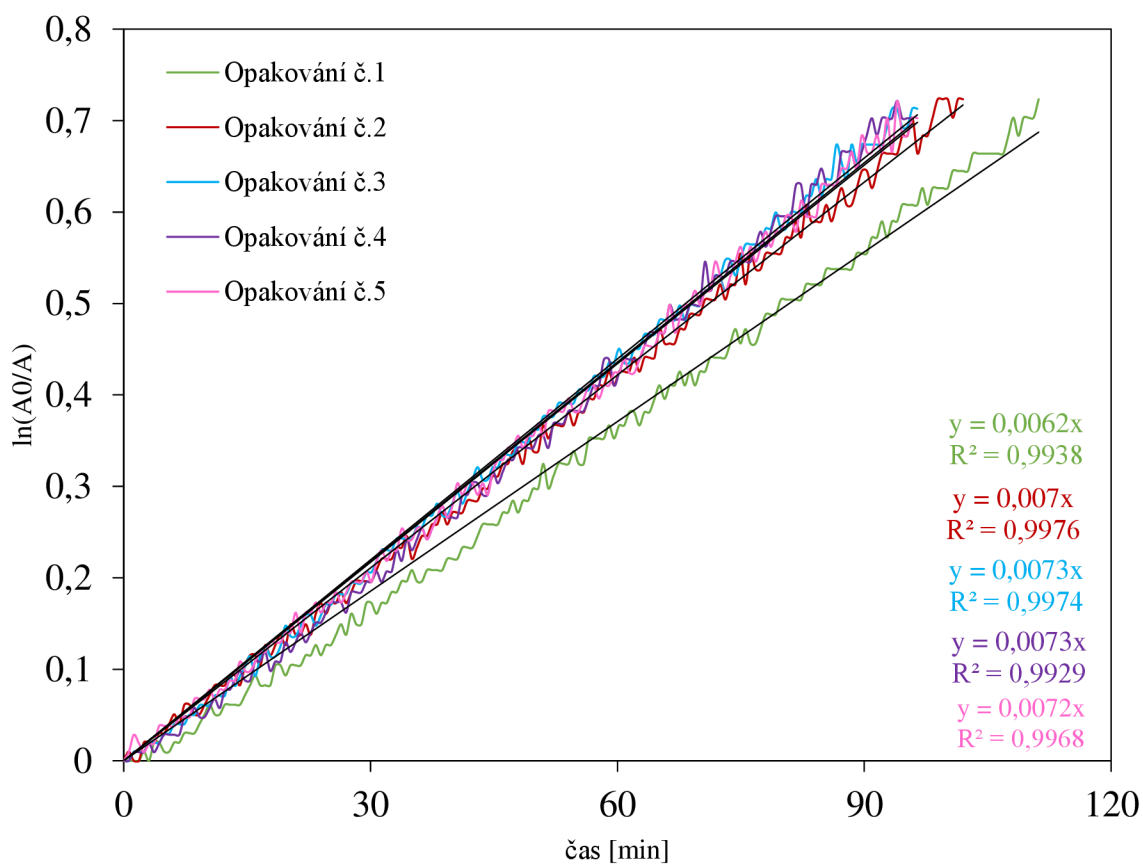
Obrázek 14: Rychlostní konstanty a směrodatné odchylky pro sérii experimentů s A14

4.4.2 Kompozice A44 (objemový poměr složek 7:1)

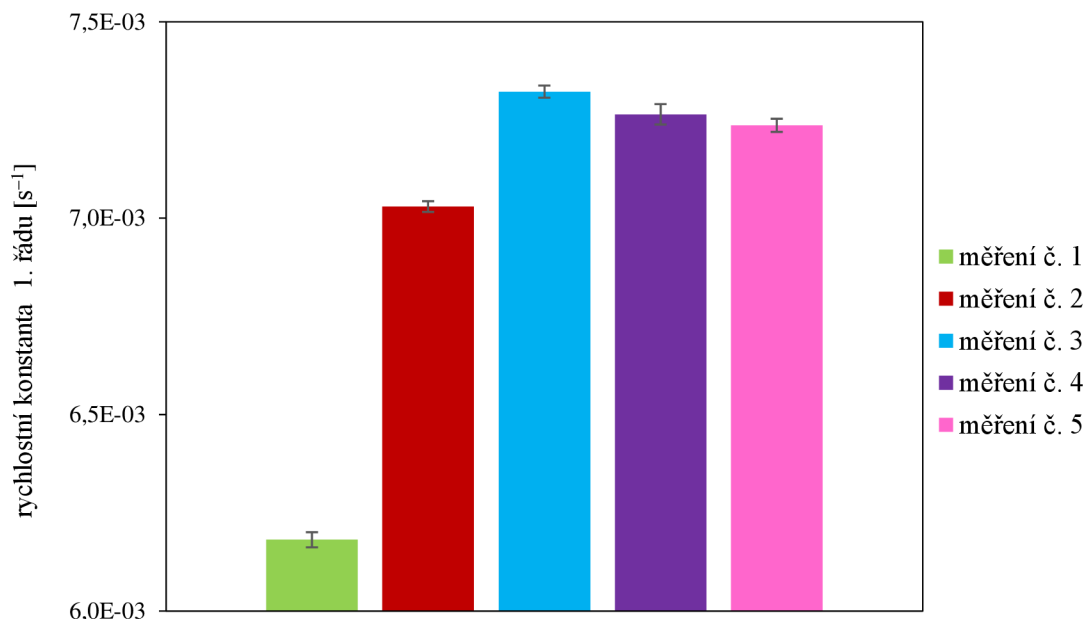
Vzorek A44 byl změřen celkem 5×, 3 z 5 měření vykazují konstantní dobu degradace do 50 % počáteční absorbance. První reakce trvala 111 minut, poté se doba degradace zkracovala a poslední 3 měření se již jevila jako ustálená. Vzhledem k poměru složek v kompozici se dalo očekávat, že reakce poběží rychleji a také, že se rychleji ustálí. Menší množství pojiva zajistilo, že došlo k narušení vrstvy rychleji. Vrstva nebyla po provedení série experimentů tolik robustní, docházelo ke drobení vrstvy, další reakce by nebylo vhodné provádět.

Tabulka 5: Výsledky pro kompozici A44 (poměr složek 7:1)

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta 1. řádu [s ⁻¹]	Směrodatná odchylka [s ⁻¹]
1	$6,181 \cdot 10^{-3}$	$1,922 \cdot 10^{-5}$
2	$7,030 \cdot 10^{-3}$	$1,366 \cdot 10^{-5}$
3	$7,322 \cdot 10^{-3}$	$1,550 \cdot 10^{-5}$
4	$7,265 \cdot 10^{-3}$	$2,599 \cdot 10^{-5}$
5	$7,237 \cdot 10^{-3}$	$1,663 \cdot 10^{-5}$



Obrázek 15: Závislost přirozeného logaritmu podílu absorbancí na čase reakce pro A44



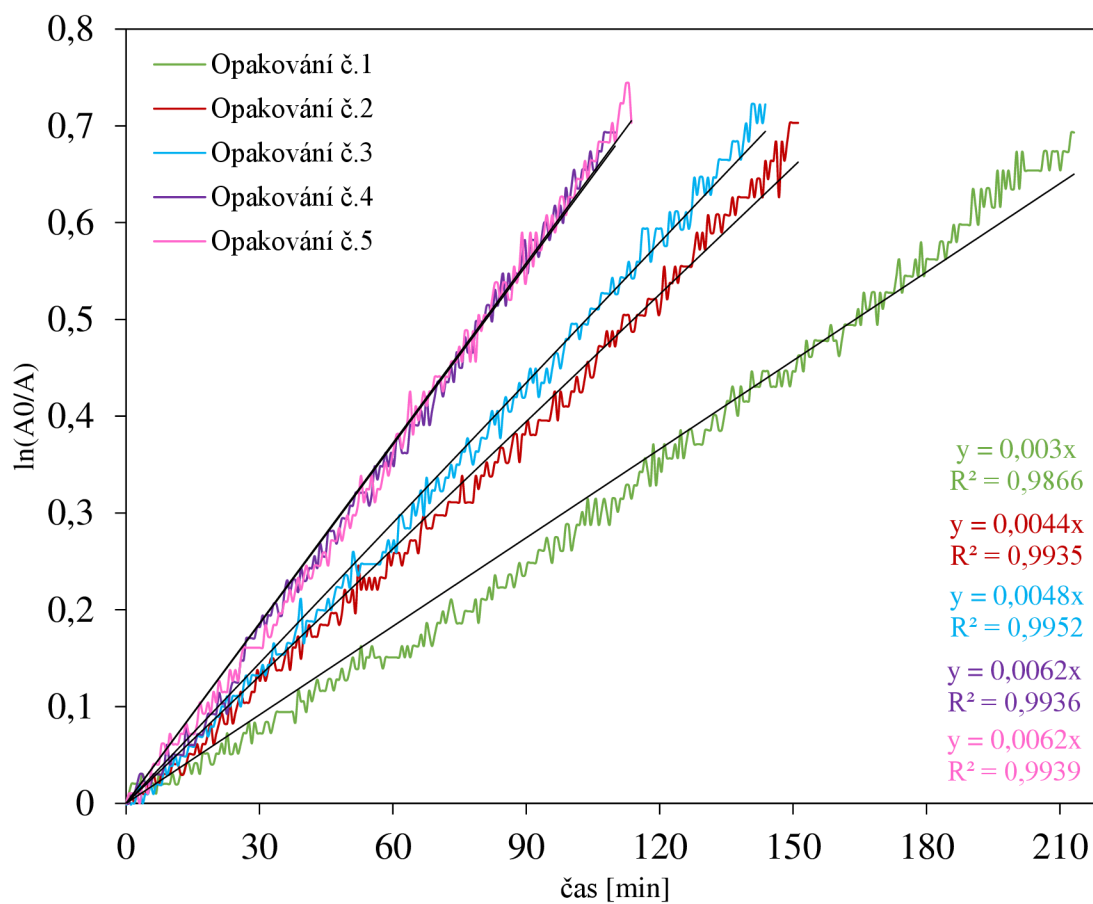
Obrázek 16: Rychlostní konstanty a směrodatné odchylky pro sérii experimentů s A44

4.4.3 Kompozice B14 (objemový poměr složek 4:4)

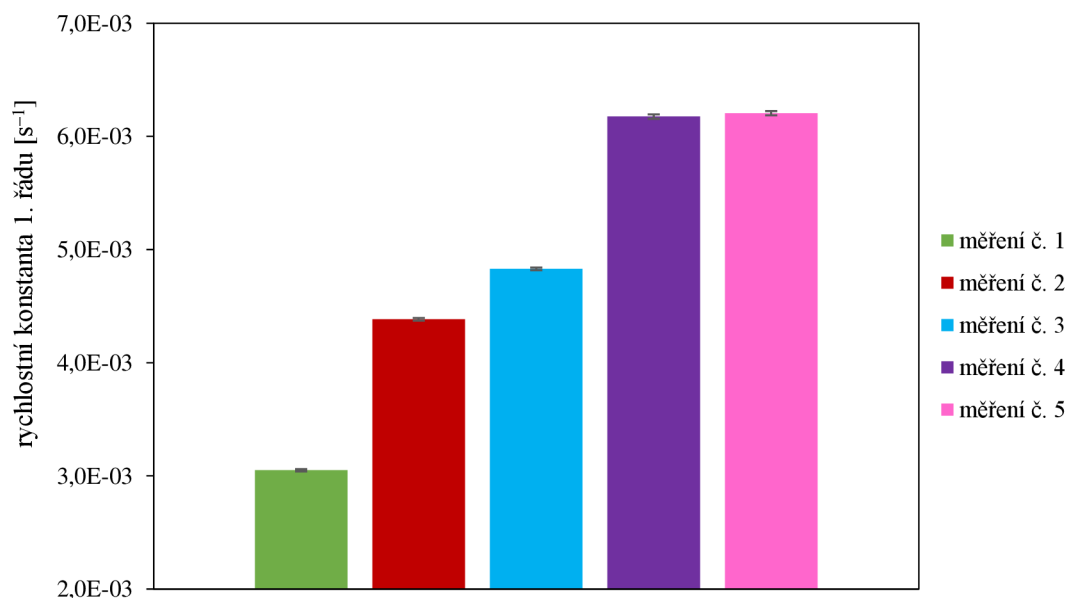
Vzorek B14 byl vystaven sérii 5 po sobě jdoucích měření. První měření trvalo 214 minut, poté docházelo k urychlování reakce vlivem narušení porézní vrstvy. Série experimentů byla ukončena po tom, co došlo k ustálení posledních dvou reakcí. Poslední dvě reakce trvaly méně než 115 minut, můžeme tedy předpokládat, že se vrstva s oxidem titaničitým P25 rychleji aktivovala. Po ukončení celého experimentu byla odolnost vrstvy stabilní, nedošlo k žádnému drolení vrstvy.

Tabulka 6: Výsledky pro kompozici B14 (poměr složek 4:4)

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta 1. řádu [s ⁻¹]	Směrodatná odchylka [s ⁻¹]
1	$3,050 \cdot 10^{-3}$	$1,018 \cdot 10^{-5}$
2	$4,384 \cdot 10^{-3}$	$1,180 \cdot 10^{-5}$
3	$4,829 \cdot 10^{-3}$	$1,145 \cdot 10^{-5}$
4	$6,175 \cdot 10^{-3}$	$1,941 \cdot 10^{-5}$
5	$6,205 \cdot 10^{-3}$	$1,872 \cdot 10^{-5}$



Obrázek 18: Závislost přirozeného logaritmu podílu absorbancí na čase reakce pro B14



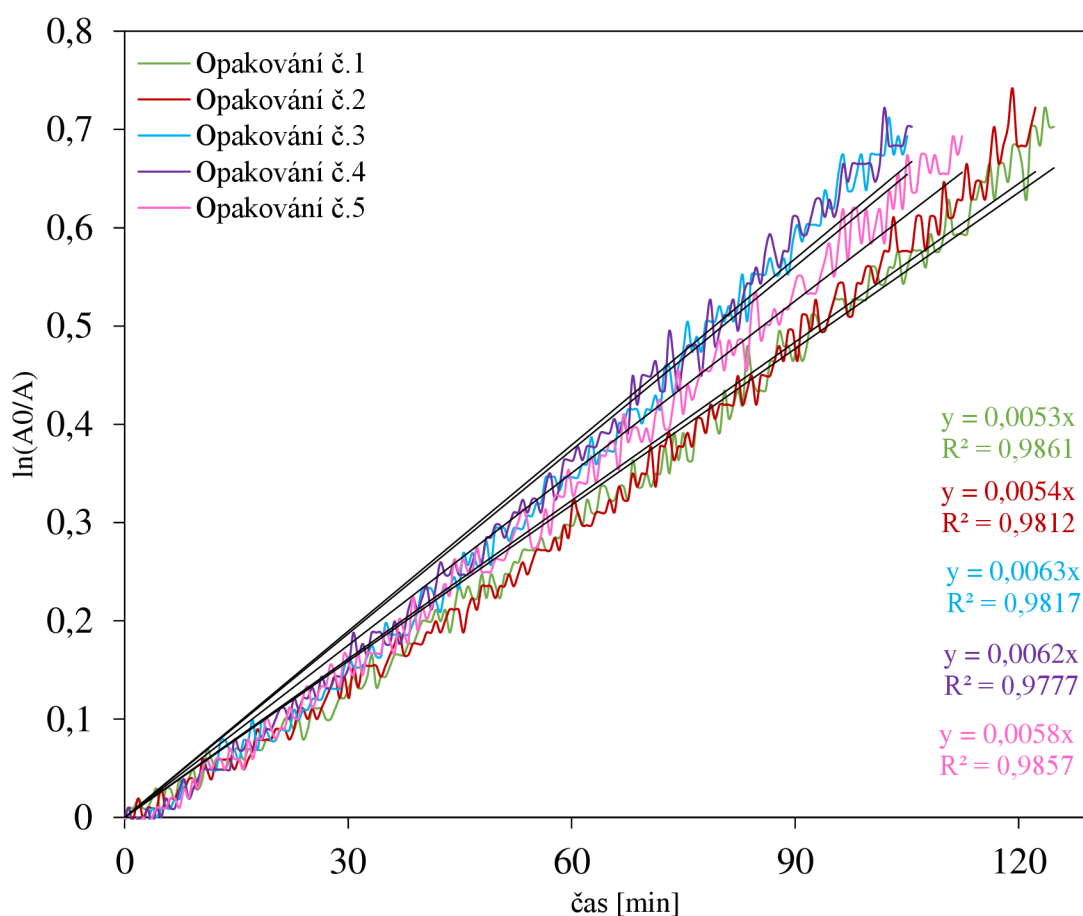
Obrázek 17: Rychlostní konstanty a směrodatné odchylky pro sérii experimentů s B14

4.4.4 Kompozice B44 (objemový poměr složek 7:1)

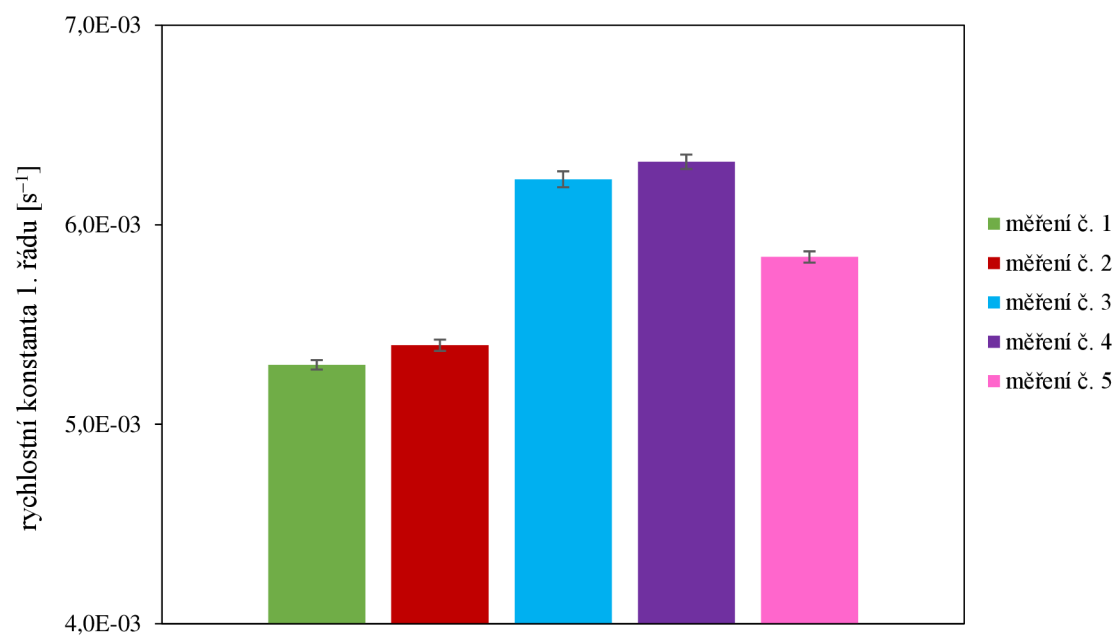
Vzorek s poměrem složek 7:1 byl podroben 5 po sobě jdoucím reakcím. Doba degradace do 50 % počáteční hodnoty absorbance u první reakce činila 124 minut a ustálila se na 112 minutách. Mezi prvním a posledním měřením nebyl velký časový rozptyl, podobně jako u kompozice A44 se stejným poměrem složek. Tento jev byl způsoben nižším obsahem pojiva v nanášené kompozici. Nevýhodou však bylo, že docházelo k poškození vrstvy, která se začala stírat. Další měření nebylo vhodné provádět.

Tabulka 7: Výsledky pro kompozici B44 (poměr složek 7:1)

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta 1. řádu [s ⁻¹]	Směrodatná odchylka [s ⁻¹]
1	$5,298 \cdot 10^{-3}$	$2,365 \cdot 10^{-5}$
2	$5,396 \cdot 10^{-3}$	$2,833 \cdot 10^{-5}$
3	$6,228 \cdot 10^{-3}$	$3,995 \cdot 10^{-5}$
4	$6,316 \cdot 10^{-3}$	$6,316 \cdot 10^{-5}$
5	$5,839 \cdot 10^{-3}$	$2,818 \cdot 10^{-5}$



Obrázek 19: Závislost přirozeného logaritmu podílu absorbancí na čase reakce pro B44



Obrázek 20: Rychlostní konstanty a směrodatné odchytky pro sérii experimentů s B44

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo připravit několik druhů tenkých imobilizovaných vrstev oxidu titaničitého, které se lišily objemovým poměrem oxidu a organokřemičitého pojiva a zjistit, jakým způsobem závisí jejich vlastnosti na poměru obou složek. Postupně byly prostudovány jejich vlastnosti. Byla sledována jejich fotokatalytická aktivita, mechanická tvrdost a přilnavost k substrátu. Byly použity 2 komerčně dostupné oxidy titaničité (PK20 a P25) a dva poměry $\text{TiO}_2:\text{SiBi}$, 4:4 a 7:1.

Z provedených experimentů vyplývají následující informace.

Fotokatalytická aktivita byla zjišťována pomocí degradace modelového barviva Acid Orange 7, kdy byla sledována jeho absorbance v závislosti na čase. Reakce byla ukončena v momentě, kdy počáteční absorbance klesla na polovinu. Bylo zjištěno, že reakci lze nejlépe popsat pomocí formální kinetiky prvního řádu. Fotokatalytická aktivita byla tedy charakterizována formální rychlostní konstantou prvního řádu. Na každém vzorku probíhala série měření, dokud nedošlo k ustálení doby degradace AO7. Nejpomalejší degradační procesy probíhaly u kompozic A14 (207 minut) a B14 (214 minut), jelikož vrstva obsahovala velké množství pojiva, trvalo delší dobu, než došlo k narušení porézní vrstvy. U vzorku B14, který obsahoval oxid P25, došlo ke zrychlení degradace daleko rychleji než u kompozice A14. Vrstvy i po 5 měřeních vykazovaly mechanickou odolnost a stabilitu. Reakce se vzorky A44 a B44 probíhaly daleko rychleji, pod 120 minut, což bylo způsobeno nízkým obsahem pojiva ve vrstvě. Také mezi jednotlivými experimenty nebyl velký časový rozptyl, k ustálení došlo rychle. Nízký obsah pojiva vedl k oddolování vrstev a uvolňování částic do roztoku, což bylo vysoce nežádoucí.

Mechanická tvrdost nanesených vrstev na skleněném substrátu byla určena pomocí ISO normy 15184:1998, kde se posuzovala odolnost vrstvy proti vrypu tuhy. Kompozice s objemovým poměrem složek 4:4 se jevily jako vysoce mechanicky odolné, ke vrypu došlo až tužkou o tvrdosti 6H a 8H. Kdežto vrstvy, které obsahovaly daleko vyšší zastoupení oxidu titaničitého než pojiva, objemový poměr 7:1, nevykazovaly téměř žádnou odolnost vůči vrypu, na který v obou případech stačila tužka o tvrdosti 8B. U těchto vrstev docházelo k velkému stírání a drolení, nebylo možné u nich provést více než 5 měření, jelikož by se částice začaly uvolňovat do roztoku.

Všechny nanesené kompozice byly podrobeny mřížkovému testu, při kterém se sleduje řezná plocha po odstranění samolepicí pásky. Jelikož vrstvy s obj. poměrem 7:1 neměly dobrou mechanickou tvrdost, dalo se předpokládat, že nebudou vykazovat ani velkou přilnavost k substrátu, což se potvrdilo. Mřížkový test byl proveden podle postupu, který je popsán v ISO normě 2409. Jelikož samolepicí páska popsána pro tento test měla velkou sílu přilnavosti, byl postup modifikován. Byly použity i pásy s nižší silou přilnavosti, zvláště kvůli kompozitům A44 a B44. Na stržení téměř celého povrchu mřížky vzorku A44 stačila páska se silou přilnavosti $0,8 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$. Vrstva vzorku B44 se jevila přilnavější, jelikož bylo poškozeno maximálně 5 % plochy mřížky při použití stejné pásky. Nejvyšší přilnavost vrstvy k substrátu vykazoval vzorek A14, na který byla použita páska $6,0 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$ bez jakéhokoliv poškození vrstvy.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Pekař M, Klučáková M, Veselý M, Čeppan M. *Fyzikální chemie a fotochemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická; 2003.
2. Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004;32(1-2):33-177.
3. Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 1999;53(1):115-129.
4. Klikorka J, Hájek B, Votinský J. *Obecná a anorganická chemie*. 2., nezměněné vydání ed. Praha: Státní nakladatelství technické literatury Alfa; 1989.
5. Toužín J. *Stručný přehled prvků*. Vol. 1. Brno: Masarykova univerzita; 2008.
6. Park H, Park Y, Kim W, Choi W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*. 2013;15:1-20.
7. Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, Matsumura M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis*. 2001;203(1):82-86.
8. Hurum DC, Agrios AG, Gray KA, Rajh T, Thurnauer MC. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(19):4545-4549.
9. Smyth J. Mineral Structure and Property Data, TiO₂ Group. University of Colorado. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. Published 2015. Accessed 15.04., 2019.
10. Litter MI. Heterogeneous photocatalysis - Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B-Environmental*. 1999;23(2-3):89-114.
11. Šima J, Čeppan M, Jankovičová V, Prousek J, Velič D. *Fotochémiá: Princípy a aplikácie*. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave; 2011.
12. Ciprian M, Alexandru E, Anca D. SiO₂/TiO₂ multi-layered thin films with self-cleaning and enhanced optical properties. *Bulletin of Materials Science*. 2017;40(3):473-482.
13. Bennani J, Dillert R, Gesing TM, Bahnemann D. Physical properties, stability, and photocatalytic activity of transparent TiO₂/SiO₂ films. *Separation and Purification Technology*. 2009;67(2):173-179.
14. Rahmani E, Ahmadpour A, Zebarjad M. Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystalline thin film by doping with SiO₂. *Chemical Engineering Journal*. 2011;174(2-3):709-713.
15. Guan KH. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surface & Coatings Technology*. 2005;191(2-3):155-160.
16. Gregori D, Benchenaa I, Chaput F, et al. Mechanically stable and photocatalytically active TiO₂/SiO₂ hybrid films on flexible organic substrates. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(47):20096-20104.
17. Mills A, Hill C, Robertson PKJ. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*. 2012;237:7-23.

18. Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *TiO₂ FOTOKATALÝZA, základy a aplikace*. 1. vydání ed. Praha: Silikátový svaz; 2002.
19. Schmidt H, Akarsu M, Muller TS, et al. The formation of gradients in wet deposited coatings with photocatalytically active nanoparticles. *Research on Chemical Intermediates*. 2005;31(4-6):535-553.
20. Klouda P. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vydání ed. Ostrava: Pavel Klouda; 2003.
21. Halliday D, Walker J, Resnick R. *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. Vol: Část 4. Praha, Brno: Prometheus, VUTIUM; 2000.
22. Elektromagnetické spektrum. PROHEAT s.r.o. <http://m.proheat-s-r-o.webnode.cz/products/vse-o-infracervene-technologie/>. Published 2013. Accessed 17.05., 2019.
23. Skeletal formula of acid orange 7. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Acid_orange_7. Published 2019. Accessed 19.05., 2019.
24. Krysa J, Baudys M, Mills A. Quantum yield measurements for the photocatalytic oxidation of Acid Orange 7 (AO7) and reduction of 2,6-dichlorindophenol (DCIP) on transparent TiO₂ films of various thickness. *Catalysis Today*. 2015;240:132-137.
25. Zlamal M, Krysa J, Jirkovsky J. Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 on TiO₂ Films Prepared from Various Powder Catalysts. *Catalysis Letters*. 2009;133(1-2):160-166.
26. Baudys M, Zlamal M, Krysa J, Jirkovsky J, Kluson P. Notes on heterogeneous photocatalysis with the model azo dye acid orange 7 on TiO₂. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*. 2012;106(2):297-311.
27. ISO 15184. *Paints and varnishes – Determination of film hardness by pencil test*. Switzerland: International Organization for Standardization; 1998.
28. ISO 2409. *Nátěrové hmoty – Mřížkový test*. Praha: Český normalizační institut; 2007.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AO7	Acid Orange 7
e^-	elektron
E_{bg}	šířka zakázaného pásu
DSMO	dimethylsulfoxid
h^+	díra
IR	infračervené záření
MB	methylenová modř
UV	ultrafialové záření
VIS	viditelné záření