



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 HYBRIDNÍCH VRSTEV OXIDU TITANIČITÉHO A KŘEMIČITÉHO

PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF HYBRID TITANIA-SILICA LAYERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ZDEŇKA ZBOŘILOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2013



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0731/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Zdeňka Zbořilová	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Dzik, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Fotokatalytická aktivita hybridních vrstev oxidu titaničitého a křemičitého

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o hybridních vrstvách oxidu titaničitého a křemičitého.
2. Seznamte se s normovanými postupy a novými trendy v oblasti hodnocení fotokatalytické aktivity.
3. Připravte modelové hybridní vrstvy metodou materiálového tisku.
4. Prostudujte fotokatalytickou aktivitu připravených vrstev.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

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

Bc. Zdeňka Zbořilová
Student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu hybridních vrstev oxidu titaničitého a oxidu křemičitého. Jako prekurzor TiO_2 byl použit tetraisopropoxid titaničitý a jako prekurzor SiO_2 tetraethyl orthosilikát a Levasil. Vrstvy byly nanášeny na substrát materiálovým tiskem.

Dále se tato práce zabývá studiem fotokatalytické aktivity připravených hybridních vrstev metodami měření fotokatalytické oxidace 2,6-dichlorindofenolu, fotokatalytické degradace kyseliny stearové a fotokatalytické oxidace kyseliny tereftalové. Byl zkoumán vliv počtu hybridních vrstev na velikost fotokatalytické aktivity.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the preparation of hybrid titania-silica layers. Titanium tetraisopropoxide and tetraethyl orthosilicate with Levasil were used as the precursors for TiO_2 and SiO_2 synthesis, respectively. The layers were deposited on substrates by material printing.

Furthermore, this work is focused on study of the photocatalytic activity of prepared titania/silica hybrid layers. Photocatalytic activity of prepared layers was studied by measuring the oxidation of 2,6-dichlorindofenol, oxidative degradation of stearic acid and oxidation of terephthalic acid. The influence of hybrid layers number on the photocatalytic activity was investigated.

KLÍČOVÁ SLOVA

hybridní vrstvy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, materiálový tisk, fotokatalytická aktivita, 2,6-dichlorindofenol, kyselina stearová, kyselina tereftalová

KEY WORDS

hybrid titania-silica layers, material printing, photocatalytic activity, 2,6-dichlorindofenol, stearic acid, terephthalic acid

ZBOŘILOVÁ, Z. *Fotokatalytická aktivita hybridních vrstev oxidu titaničitého a křemičitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 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

Poděkování:

Na tomto místě chci poděkovat zejména svému vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za jeho podporu, trpělivost a cenné rady při vedení mé diplomové práce. Zároveň chci poděkovat prof. Uršce Lavrenčič Štangar, prof. Egonovi Pavlicovi a Marku Kete z Univerzity v Novi Gorici ve Slovinsku. V neposlední řadě děkuji rodičům za podporu v průběhu studia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	8
1.1	FOTOKATALÝZA	8
1.1.1	<i>Princip působení fotokatalyzátoru</i>	8
1.2	OXID TITANIČITÝ	9
1.2.1	<i>Fotokatalytické procesy na povrchu oxidu titaničitého</i>	10
1.2.2	<i>Využití oxidu titaničitého</i>	11
1.3	KINETIKA FOTOKATALYTICKÝCH REAKCÍ	11
1.3.1	<i>Kinetika 0. řádu</i>	12
1.3.2	<i>Kinetika 1. řádu</i>	12
1.3.3	<i>Langmuir-Hinshelwoodův kinetický mechanismus</i>	12
1.4	HYBRIDNÍ VRSTVY TiO ₂ /SiO ₂	14
1.5	METODY NANÁŠENÍ VRSTEV TiO ₂	15
1.5.1	<i>Dip coating (metoda vytahování z roztoku)</i>	15
1.5.2	<i>Spin coating (metoda rotačního lití)</i>	16
1.5.3	<i>Materiálový tisk</i>	16
1.5.3.1	<i>Kontinuální tisk</i>	16
1.5.3.2	<i>Drop on demand</i>	17
1.5.3.3	<i>Materiálová tiskárna Dimatix</i>	17
1.6	PRINCIP TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY OXIDU TITANIČITÉHO	18
1.6.1	<i>Fotokatalytická oxidace 2,6 - dichlorindophenolu</i>	18
1.6.2	<i>Fotokatalytická degradace kyseliny stearové</i>	19
1.6.3	<i>Fotokatalytická oxidace kyseliny tereftalové</i>	21
1.6.4	<i>ISO normy</i>	22
1.6.4.1	<i>ISO 10678;2010: Stanovení fotokatalytické aktivity tuhých povrchů ve vodném roztoku degradací methylenové modři</i>	22
1.6.4.2	<i>ISO 22197: Testovací metody pro určení účinnosti čištění vzduchu polovodičovými fotokatalytickými materiály</i>	23
1.6.4.3	<i>ISO 10676; 2010: Testovací metoda pro účinnost čištění vody polovodičovými fotokatalytickými materiály měřením schopnosti tvorby aktivního kyslíku</i>	25
1.6.4.4	<i>ISO 27448; 2009: Testovací metoda samočisticí účinnosti polovodičových fotokatalytických materiálů – měření kontaktního úhlu</i>	25
1.6.4.5	<i>ISO 27447; 2009: Testovací metoda pro určení antibakteriální aktivity polovodičových fotokatalytických materiálů</i>	26
1.6.4.6	<i>ISO 10677; 2011: Zdroje ultrafialového záření pro testování polovodičových fotokatalytických materiálů</i>	28
1.7	PRINCIP ANALYTICKÝCH METOD	28
1.7.1	<i>UV-VIS spektrometrie</i>	28
1.7.2	<i>Infračervená spektrometrie</i>	30
1.7.3	<i>Fluorescenční spektrometrie</i>	30
1.7.4	<i>Kontaktní úhel</i>	32
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
1.8	POUŽITÉ MATERIÁLY	33

1.8.1	Chemikálie.....	33
1.8.2	Přístroje a vybavení.....	33
1.8.3	Software.....	33
1.9	PŘÍPRAVA HYBRIDNÍCH VRSTEV TiO ₂ /SiO ₂	34
1.9.1	Příprava solu TiO ₂ /SiO ₂	34
1.9.2	Nanášení hybridních vrstev TiO ₂ /SiO ₂	34
1.10	STUDIUM FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY HYBRIDNÍCH VRSTEV.....	34
1.10.1	Fotokatalytická oxidace 2,6-dichlorindofenolu.....	34
1.10.1.1	Příprava a nanášení inkoustu DCIP.....	34
1.10.1.2	Měření fotokatalytické oxidace 2,6-dichlorindofenolu.....	34
1.10.2	Fotokatalytická degradace kyseliny stearové.....	35
1.10.2.1	Příprava a nanášení roztoku kyseliny stearové.....	35
1.10.2.2	FT-IR spektrometrie.....	36
1.10.2.3	Měření kontaktního úhlu.....	36
1.10.3	Fotokatalytická oxidace kyseliny tereftalové.....	38
1.10.3.1	Příprava a nanášení roztoku kyseliny tereftalové.....	38
1.10.3.2	Měření fotokatalytické oxidace kyseliny tereftalové.....	38
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	39
1.11	FOTOKATALYTICKÁ OXIDACE 2,6-DICHLORINDOFENOLU.....	39
1.12	FOTOKATALYTICKÁ DEGRADACE KYSELINY STEAROVÉ.....	42
1.12.1	FT-IR spektrometrie.....	42
1.12.2	Měření kontaktního úhlu.....	45
1.13	FOTOKATALYTICKÁ OXIDACE KYSELINY TEREFTALOVÉ.....	49
5	ZÁVĚR.....	50
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	52
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	53

1 ÚVOD

TiO₂ jako polovodič je v dnešní době velmi důležitým materiálem nacházejícím uplatnění v různých odvětvích průmyslu. Je využíván zejména jako fotokatalyzátor pro čištění vody a vzduchu, tvorbu samočistících a nemlžících se povrchů a dále má velké uplatnění ve fotovoltaice při výrobě solárních článků.

Dnes se výzkum zaměřuje na zlepšování vlastností TiO₂ a jeho užití jak pro fotokatalytické tak i pro fotovoltaické účely. Velký význam se dává na dopování TiO₂ materiálů oxidem křemičitým. Vzniklé hybridní materiály TiO₂/SiO₂ představují velký pokrok ve zkoumání fotokatalytických vlastností fotokatalyzátorů, jež jsou ovlivňovány přípravou, výrobou a samozřejmě i strukturním uspořádáním a mechanickými vlastnostmi těchto materiálů. To vše pozitivně ovlivňuje všechny průmyslové aplikace oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

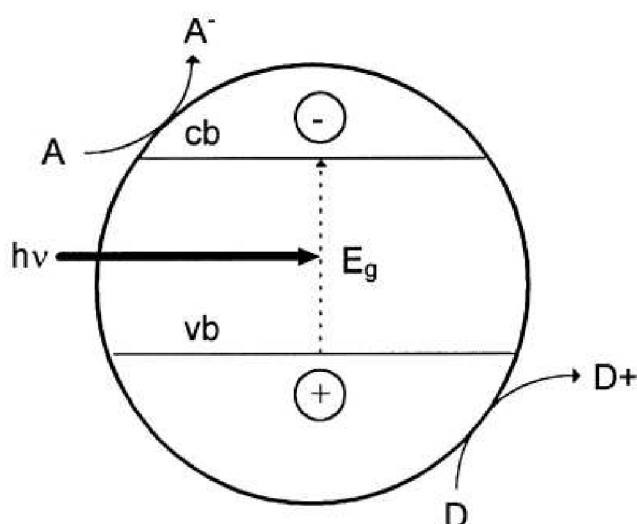
2.1 Fotokatalýza

Fotokatalytické reakce jsou fotochemické procesy, které probíhají na povrchu polovodičů. Název fotokatalýza vznikl spojením dvou slov: foto (světlo) a katalýza (proces). Při fotokatalytických reakcích je k aktivaci fotokatalyzátoru využíváno světelné záření o vhodné vlnové délce. Fotokatalyzátor urychluje chemickou reakci interakcí se substrátem v základním nebo excitovaném stavu, a nebo s primárním fotoproduktem. Poté na povrchu fotokatalyzátoru probíhají současně oxidační a redukční reakce¹.

2.1.1 Princip působení fotokatalyzátoru

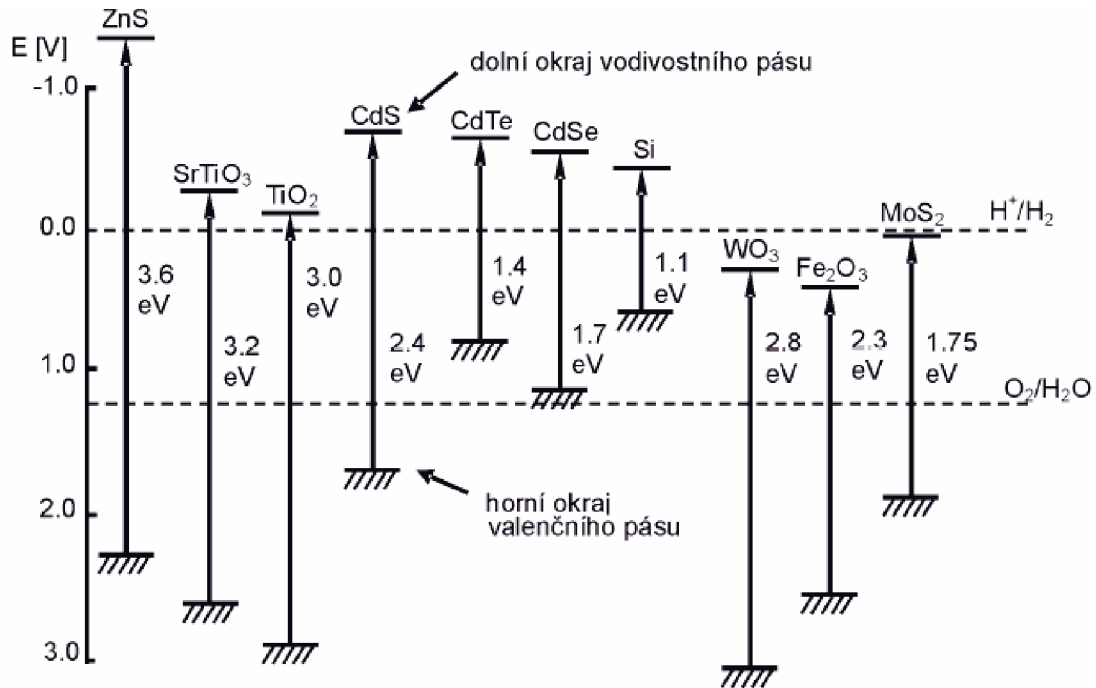
V polovodiči jsou energetické hladiny elektronů uspořádány do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný energetický pás se nazývá valenční (vb) a nejnižší, který je neobsazený, se nazývá vodivostní pás (cb). Energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu udává jeden z nejdůležitějších parametrů polovodiče – šířku zakázaného pásu (E_{bg}). Polovodiče mají šířku zakázaného pásu v rozmezí 0,5–3,2 eV. Jestliže má látka zakázaný pás větší než 3,2 eV, jedná se o izolant.

Když polovodič absorbuje foton s energií větší než má zakázaný pás, dochází k excitaci elektronů (e^-) z valenčního do vodivostního pásu za současné generace díry (h^+) ve valenčním pásu, dochází ke generaci párů elektron-díra. V nepřítomnosti vhodného akceptoru dochází během několika nanosekund k rekombinaci elektron-díra za současné disipace energie. Jestliže je přítomen vhodný donor (D) nebo akceptor (A), který by zachytil elektron nebo díru, rekombinaci se zabrání a může proběhnout redoxní reakce. Redukce bude probíhat v případě, že energie na spodním okraji valenčního pásu bude větší než redukční potenciál redukováných částic. Oxidace bude probíhat, když horní okraj valenčního pásu bude níž než energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic¹.



Obrázek 1: Zjednodušený diagram průběhu heterogenní katalýzy na ozářeném povrchu polovodiče¹

Pro fotokatalytické procesy je důležité znát pozice zakázaných pásů některých polovodičů.



Obrázek 2: Poloha a šířka zakázaných pásů vybraných polovodičů²

Tabulka 1: Energie zakázaného pásu některých polovodičů

Polovodič	Energie zakázaného pásu [eV]
SrTiO ₃	3,2
CdTe	1,4
WO ₃	2,8
ZnS	3,6
Fe ₂ O ₃	2,3

2.2 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je důležitým komerčním materiálem s velkým technologickým využitím. Je to polovodič, který se vyznačuje mnoha výjimečnými vlastnostmi:

- ideální optické vlastnosti (vysoká transparentnost, velký index lomu),
- fotostabilní ve viditelné a infračervené oblasti,
- chemicky a biologicky stabilní, netoxický,
- dobré elektrické vlastnosti.

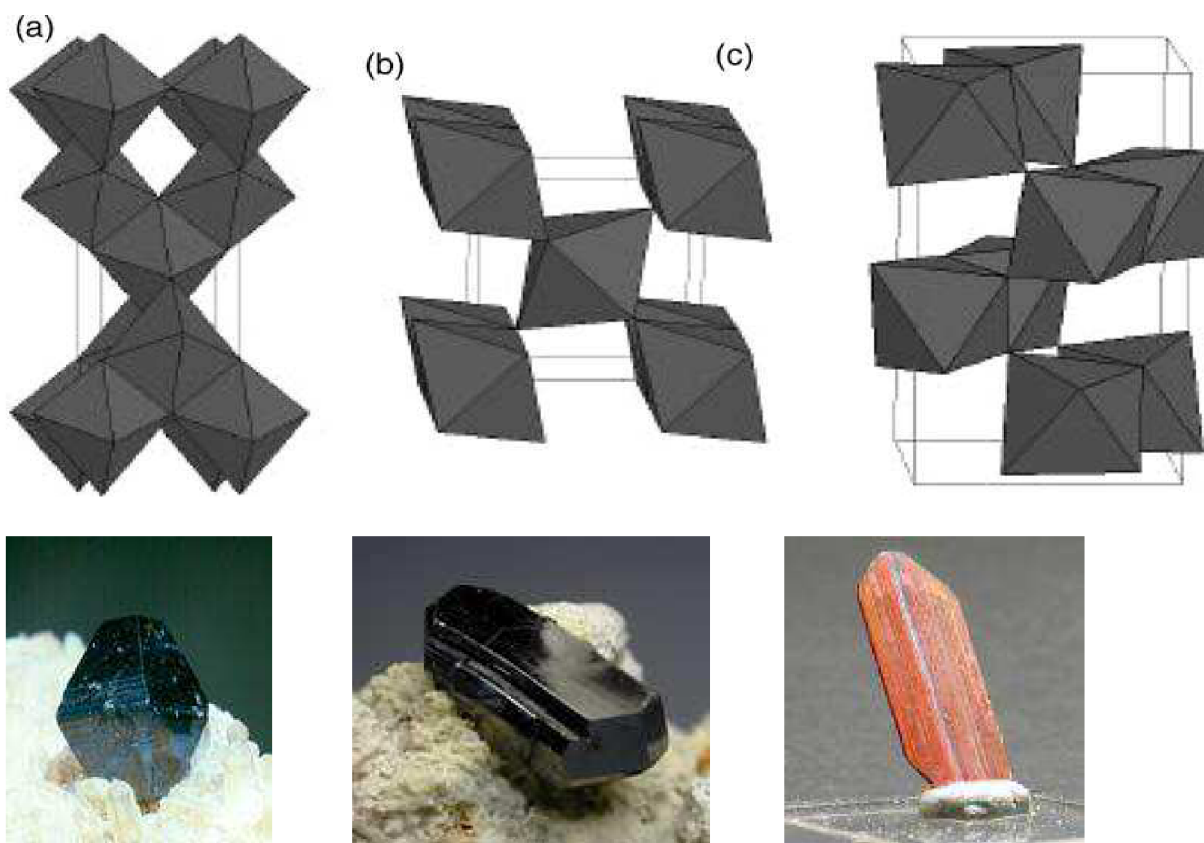
Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje ve třech krystalových modifikacích: anatás, rutil a brookit. Tyto krystalové modifikace jsou stechiometricky naprosto totožné, liší se vlastnostmi, strukturou a uspořádáním titanu a kyslíku ve struktuře.

Anatás je stabilní při nízkých teplotách. Při vyšší teplotě, okolo 915 °C, se jeho struktura mění na strukturu rutilu. Anatás má tetragonální krystalovou strukturu a vyskytuje se v barevném odstínu od hnědé po černou, ale není ani výjimkou barva žlutá nebo modrá. Tato

zabarvení jsou způsobena přítomností různých příměsí (železo, chrom, vanad, cín) a strukturálními deformacemi.

Rutil je nejstabilnější formou oxidu titaničitého a je získáván kalcinací při vysoké teplotě. Také má tetragonální krystalovou strukturu. Některé jeho krystaly jsou průsvitné a některé až neprůhledné. Vyskytuje se v barevném odstínu od červenohnědé po černou. Někdy má i zlatavou barvu.

Brookit je stabilní jen při velmi nízké teplotě, a proto nemá moc velké praktické využití. Při teplotě nad 750 °C se jeho struktura mění na strukturu rutilu. Brookit má krystalovou strukturu orthorombickou. Vyskytuje se v odstínech od tmavě hnědých až po zelenočernou.



Obrázek 3: Krystalové struktury anatasu, rutilu a brookitu

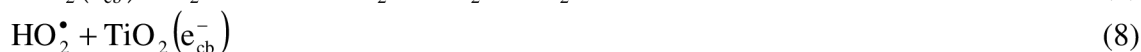
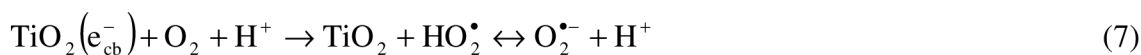
2.2.1 Fotokatalytické procesy na povrchu oxidu titaničitého

Aby na povrchu fotokatalyzátoru proběhla oxidačně – redukční reakce, je potřeba působení ultrafialového záření. Dochází k absorpci fotonu o energii stejné nebo větší než je šířka zakázaného pásu polovodiče, čímž dojde k vytvoření páru elektron – díra. Proces heterogenní fotokatalýzy je komplexem reakcí, které můžeme popsat následujícími rovnicemi³:





Oxidace vede ve většině případech ke kompletní mineralizaci organických substrátů, což vede ke vzniku CO_2 a H_2O . Akceptorem je rozpuštěný kyslík O_2 , který je přeměněn na superoxidový radikálový anion ($\text{O}_2^{\bullet-}$), díky němuž dochází ke vzniku radikálu HO^\bullet .³



2.2.2 Využití oxidu titaničitého

V současné době se využívají hlavně dvě formy oxidu titaničitého. První formou jsou vysoce dispergované částice nebo suspenze částic v kapalném médiu, druhou formou jsou vrstvy o různé tloušťce na podložním materiálu.

Nejběžněji používaným komerčním práškovým oxidem titaničitým je Aeroxid P25 německé firmy Evonic. Tento materiál je směs anatasu a rutilu o poměru 3:1. Má relativně velký měrný povrch ($49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a velikost částic se pohybuje v rozmezí 85 nm pro anatas a 25 nm pro rutil.

TiO_2 má díky svým vlastnostem velké využití. Je používán například v heterogenní katalýze jako fotokatalyzátor, v solárních článcích pro tvorbu elektrické energie, dále se používá jako optický a keramický povlak a také jako bílý pigment v barvách a kosmetických produktech.

2.3 Kinetika fotokatalytických reakcí

Heterogenní fotokatalytické reakce probíhají na rozhraní dvou fází, kterými jsou povrch katalyzátoru (TiO_2) a reakční prostředí (kapalné, plynné). Celkový průběh heterogenní fotokatalýzy probíhá sledem dílčích dějů.

Heterogenní katalýza se skládá z pěti charakteristických kroků:

- transport reaktantů v kapalně fázi k povrch fotokatalyzátoru,
- difuze reaktantů z vnějšího k vnitřnímu povrchu fotokatalyzátoru,
- adsorpce reaktantů na povrchu v aktivních centrech fotokatalyzátoru,
- chemická reakce v adsorbované fázi na povrchu fotokatalyzátoru,
- desorpce produktů do kapalně fáze.

Výsledná rychlost celého procesu závisí na rychlostech jednotlivých kroků. Rychlost transportu výchozích látek a produktů mezi reakčním prostředím a povrchem fotokatalyzátoru závisí na hydrodynamických a difuzních vlastnostech systému (velikost částic, rychlost proudění reakčního prostředí). Rychlost difuze výchozích látek a produktů mezi vnějším

a vnitřním povrchem fotokatalyzátoru se řídí Fickovými zákony a je dána rozměrem a strukturou pórů fotokatalyzátoru, velikostí částic, koncentračními gradienty a difuzními koeficienty.^{4,5}

2.3.1 Kinetika 0. řádu

Reakce nultého řádu jsou speciálním případem kinetických dějů, probíhající složitým systémem simultánních reakcí. Dochází k situacím, kdy se na pravé straně rovnice nevyskytují žádné koncentrace reagujících složek a jsou označeny na nultou mocninu. Proto se kinetický součin redukuje pouze na rychlostní konstantu.⁶

Kinetická rovnice má tvar:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^0 = k \quad (13)$$

Po celou dobu reakce je rychlost konstantní. Dále můžeme kinetickou rovnici integrovat s výsledkem

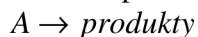
$$c_A = c_{A0} - k\tau \quad (14)$$

Poločas reakce je

$$\tau_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2k}. \quad (15)$$

2.3.2 Kinetika 1. řádu

Kinetika prvního řádu popisuje zpravidla reakce s jednou výchozí látkou



Kinetická rovnice má tvar:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A, \quad (16)$$

ze které vyplývá, že rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci výchozí látky. Poločas rozpadu reakce je dán vztahem

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (17)$$

2.3.3 Langmuir-Hinshelwoodův kinetický mechanismus

Pro vysvětlení kinetiky heterogenních fotokatalytických procesů se nejčastěji používá Langmuir-Hinshelwoodův kinetický mechanismus.⁸ Z počátku se tento kinetický mechanismus používal pro popis reakcí probíhajících na rozhraní plynné a pevné fáze. Později byl použit i pro popis dějů na rozhraní kapalné a pevné fáze.

Mechanismus povrchových reakcí je založen na reakci atomů adsorbovaných na povrchu fotokatalyzátoru a molekulových fragmentů.

Rychlost reakce je dána vztahem

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B, \quad (18)$$

kde θ_A a θ_B je stupeň pokrytí povrchu fotokatalyzátoru látkou A a B, k je rychlostní konstanta. Pomocí Langmuirovy rovnice (19) a (20) vyjádříme reakční rychlost (21).

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot c_A}{1 + K_A \cdot c_A + K_B \cdot c_B} \quad (19)$$

$$\theta_B = \frac{K_B \cdot c_{AB}}{1 + K_A \cdot c_A + K_B \cdot c_B} \quad (20)$$

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B = \frac{k \cdot K_A \cdot K_B \cdot c_A \cdot c_B}{(1 + K_A \cdot c_A + K_B \cdot c_B)^2}, \quad (21)$$

kde K_A a K_B jsou Langmuirovi adsorpční konstanty, c_A a c_B jsou koncentrace látek A, B a k je pravá rychlostní konstanta.

Pro jednoduchý popis kinetiky heterogenních fotokatalytických reakcí lze použít následující vztah reakční rychlosti:

$$v = \frac{k \cdot K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (22)$$

Lineární tvar vztahu (22) má využití v praktické aplikaci. Získáme ho vnesením závislosti reciproké hodnoty počáteční rychlosti proti reciprokým hodnotám počáteční koncentrace:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k \cdot K} \cdot \frac{1}{c} \quad (23)$$

Při nízkých koncentracích lze ve jmenovateli zanedbat výraz $K \cdot c$ a získáme vztah:

$$v = k \cdot K \cdot c \quad (24)$$

Vyjádřením závislosti na velikosti reaktoru získáme vztah popisující závislost koncentrace reaktantu na čase:

$$-V \frac{dc}{dt} = \frac{m \cdot A \cdot k \cdot K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (25)$$

$$-\frac{m \cdot A}{V} t = \frac{1}{k \cdot K} \ln \frac{c}{c_0} + \frac{c - c_0}{k} \quad (26)$$

kde V je objem kapaliny, A je počet adsorpčních míst na gram fotokatalyzátoru a m je hmotnost fotokatalyzátoru.

Poločas rozpadu je popsán rovnicí:

$$\tau_{1/2} = \frac{\frac{\ln 2}{k \cdot K} + \frac{c_0}{2 \cdot k}}{\frac{m \cdot A}{V}} \quad (27)$$

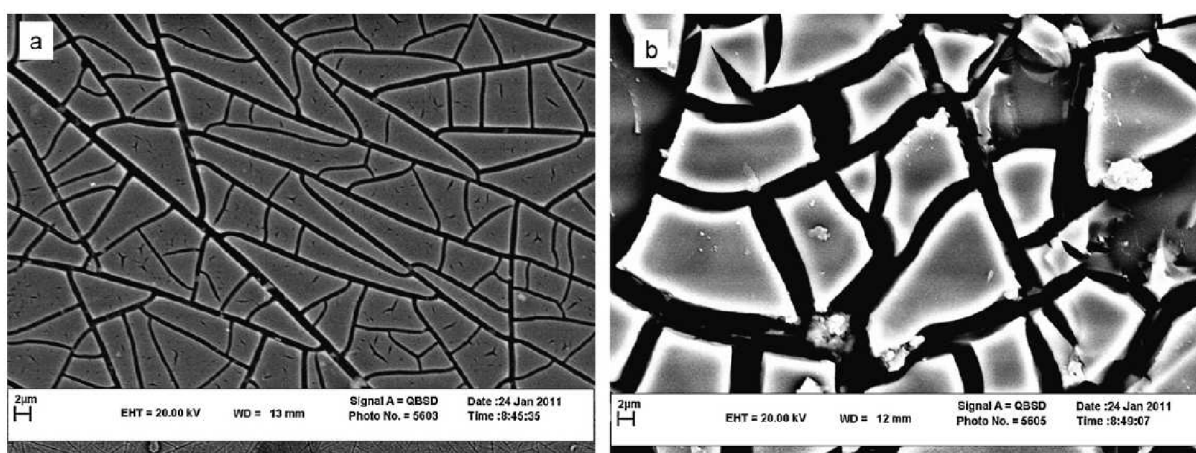
Jestliže je koncentrace $c_0 \ll 1/K$, poločas rozpadu $\tau_{1/2}$ nezávisí na koncentraci reaktantu, ale závisí na koncentraci (m/V) a reaktivitě ($k \cdot K$) fotokatalyzátoru.⁹

2.4 Hybridní vrstvy TiO₂/SiO₂

Oxid titaničitý jako polovodič v dnešní době představuje velice slibný materiál pro výzkum fotokatalytické aktivity. Mezi jeho přednosti patří mechanická odolnost, chemická stabilita v roztocích, fotostabilita ve viditelné a infračervené oblasti, má ideální optické vlastnosti a je netoxický. Pro dosažení ještě lepších vlastností začali vědci oxid titaničitý dopovat různými oxidy, ale zatím prokázané nejlepší výsledky dosáhli s oxidem siřičitým SiO₂.

V mnoha vědeckých publikacích bylo dokázáno, že přídavek SiO₂ pozitivně ovlivňuje jak strukturu, tak i vlastnosti TiO₂ materiálů – prášků, aerogelů, nanokrystalů a mezoporézních materiálů. SiO₂ má tedy vliv na termální a mechanickou stabilitu materiálů, zabraňuje růstu částic oxidu titaničitého, zlepšuje přilnavost vrstev k substrátu, hydrofilitu materiálů a také má vliv na fotokatalytickou aktivitu. Aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků, je zkoumáno právě množství přidaného SiO₂, aby byl získán optimální poměr SiO₂:TiO₂.¹⁰⁻¹¹⁻¹²

Rahmani a spol. ve svém článku zkoumají právě vliv množství přidaného SiO₂ na strukturu a fotokatalytickou aktivitu vrstev TiO₂/SiO₂ připravených metodou sol-gel. Jako prekurzor TiO₂ a SiO₂ použili tetraisopropoxid titaničitý a tetraethyl orthosilikát (TEOS) a připravily vrstvy s obsahem SiO₂ 0, 5, 10 a 15 mol%. Přítomnost SiO₂ v připravených vrstvách narušuje vazba Ti–O–Ti a mění je na Ti–O–Si. Nejprve zkoumali vliv přídavku SiO₂ na velikost nanokrystalů TiO₂ a morfologii povrchu. Zjistili, že vrstvy s obsahem SiO₂ omezují krystalizaci TiO₂ a tím pádem ve vzorku s největším obsahem SiO₂ byly nejmenší nanokrystaly TiO₂ o velikosti 10 nm. Ve vzorku s nejmenším obsahem SiO₂ byly nanokrystaly o velikosti 19 nm a ve vzorku bez SiO₂ byla velikost nanokrystalů 33 nm. Při zkoumání morfologie povrchu pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) zjistili, že přídavek SiO₂ snižuje tvorbu trhlin, takže vrstvy, kde byl přítomen SiO₂, měly větší plochu povrchu. Na Obrázku 4 jsou znázorněny SEM snímky připravených vrstev. Toto zjištění je přivedlo k myšlence, že přítomnost SiO₂ by mohla pozitivně ovlivňovat i fotokatalytickou aktivitu. To se jim podařilo potvrdit dalším experimentem, kdy zkoumali vliv množství přidaného SiO₂ na fotokatalytickou aktivitu měřením degradace methyloranže.¹³



Obrázek 4: SEM snímky vrstev a) obsahující pouze TiO₂ b) obsahující TiO₂/SiO₂¹³

Kaishu Guan ve svém článku také zkoumá vliv přítomnosti oxidu křemičitého na vrstvy TiO₂. Stejně jako Rahmani a spol. i on ve svém výzkumu zjistil pozitivní vliv SiO₂ nejen na strukturu a fotokatalytickou aktivitu vrstev, ale i na samočistící účinnost těchto vrstev. Jako

prekurzor TiO_2 a SiO_2 použil tetrabutyl orthotitanát (TBOT) a tetraethyl orthosilikát (TEOS). Vrstvy připravil s obsahem SiO_2 0, 10, 20 a 30 mol%. Nejlepších výsledků u fotokatalýzy dosáhl u vzorků s obsahem 10 a 20 mol%. Samočistící účinnost zkoumal měřením kontaktního úhlu kapky vody na povrch těchto hybridních vrstev. Zjistil že, na vrstvách obsahujících 30 a 40 mol% SiO_2 dochází ke snižování kontaktního úhlu rychleji nejen po ozáření UV zářením, ale také hned v počátečním stádiu, kdy je kapka vody nakápnuta povrch vrstvy. To vysvětluje tím, že přítomnost SiO_2 zvyšuje aciditu vrstev, takže jsou schopny absorbovat více OH^- skupin. To má za následek, že nečistoty jsou vypuzeny na povrch fotokatalyzátoru a vede to ke zlepšení samočistícího účinku vrstev.¹⁴

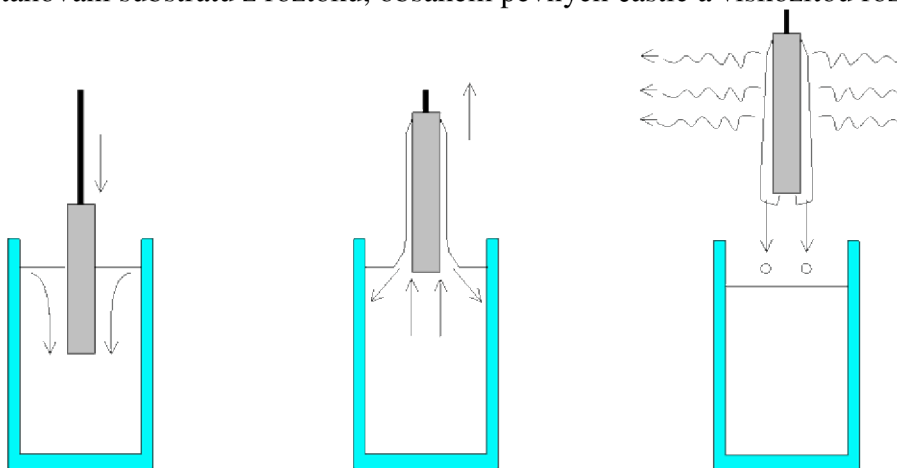
2.5 Metody nanášení vrstev TiO_2

Přípravu vrstev oxidu titaničitého můžeme rozdělit do dvou hlavních proudů. Prvním z nich je metoda přípravy z roztoku a druhým je metoda přípravy z plynné fáze. Metoda přípravy z plynné fáze zahrnuje chemickou depozici z plynné fáze (CVD), naprašování, light-induced CVD, pulzní laserovou depozici atd. Tyto metody jsou ale velmi energeticky náročné. Příprava vrstev z roztoku tzv. mokrou cestou je velmi využívána a její výhodou je, že není energeticky náročná, nevyžaduje použití vakua, lze kontrolovat stechiometrii a vytvořit homogenní materiál. Mezi tyto metody přípravy z roztoku patří metoda sol-gel, srážecí, solvotermální atd.¹⁵

Pro depozici tenkých vrstev oxidu titaničitého z roztoku se v dnešní době využívá mnoho metod, mezi nejpoužívanější patří spin coating, dip coating a materiálový tisk.

2.5.1 Dip coating (metoda vytahování z roztoku)

Metoda dip coating je proces, kdy substrát je ponořen do roztoku prekurzoru a poté je vytážen přesně definovanou rychlostí za definovaných podmínek - teploty a tlaku. Po vytažení substrátu z roztoku prekurzoru dochází k vypařování rozpouštědla, a tím dochází ke gelaci. Vše je znázorněno na Obrázku 5. Vzniklá tloušťka vrstvy je dána rychlostí vytahování substrátu z roztoku, obsahem pevných částic a viskozitou roztoku¹⁶.



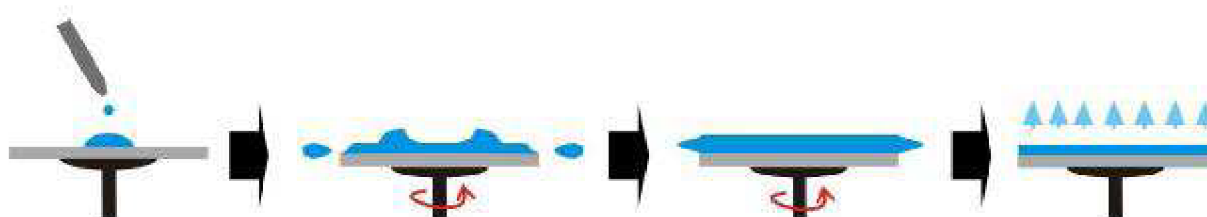
Obrázek 5: Proces metody dip coating¹⁶

2.5.2 Spin coating (metoda rotačního lití)

Spin coating je metoda, kdy na střed substrátu je nanášeno určité množství roztoku prekurzoru. Poté dochází vlivem rychlé rotace substrátu a odstředivému zrychlení k rozprostření kapaliny po celé ploše substrátu. Na Obrázku 6 je znázorněn proces metody:

- nanesení kapaliny,
- rotace substrátu,
- zrychlení rotace,
- vypaření rozpouštědla – gelace.

Tloušťka vzniklé vrstvy se pohybuje v rozmezí stovek nanometrů až do 10 mikrometrů. Kvalita vzniklé vrstvy závisí na reologických vlastnostech nanášené kapaliny.¹⁶



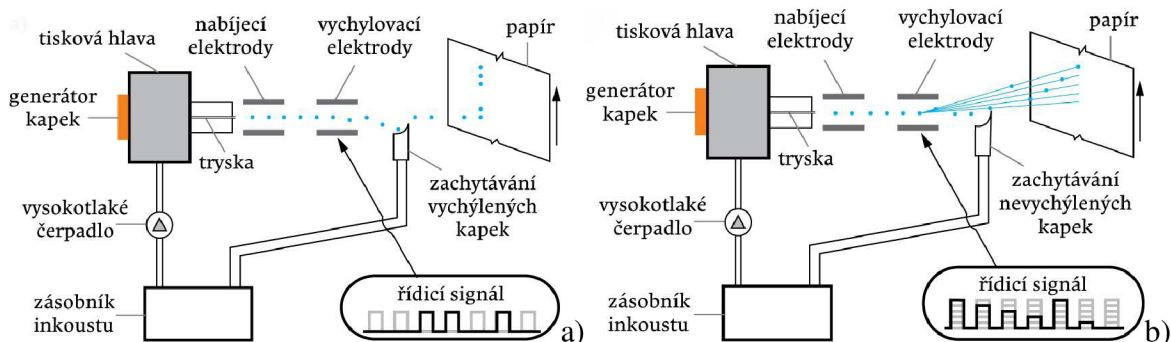
Obrázek 6: Proces metody spin coating¹⁶

2.5.3 Materiálový tisk

Materiálový tisk principiálně vychází z inkoustového tisku, což je nejjednodušší digitální tisková technika, při které je inkoust přímo vstříkován na substrát. Na rozdíl od inkoustového tisku se při materiálovém tisku nepoužívají jen inkousty, ale je možné tisknout celou škálu kapalin. Existují dva druhy inkoustového tisku: kontinuální tisk (CS) a drop on demand (DOD). U tiskáren pracujících na principu drop on demand jsou kapky z tryskové hlavy vystřeleny, jenom pokud mají dopadnout na substrát. U tiskáren pracujících na principu kontinuálního tisku je vytvářen nepřetržitý proud kapiček a na substrát dopadají pouze správně vychýlené kapky.¹⁷⁻¹⁸

2.5.3.1 Kontinuální tisk

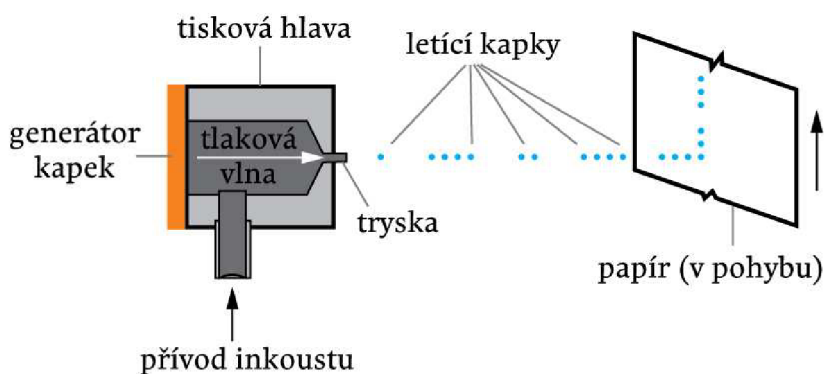
U kontinuálního tisku (CS) je vytvářen nepřetržitý proud kapek, kdy na substrát dopadnou jen ty kapky, které jsou vychýlené z dráhy. Dle použitého vychýlení rozlišujeme dva druhy tiskáren – s binárním a s vícenásobným vychylovacím systémem. U binárního systému jsou kapky inkoustu rozděleny na nabité (pokračují přímo v letu na substrát) a nenabitě (vychýlené a zachycené v odpadní nádobce). Vícenásobný vychylovací systém pracuje na stejném principu jako binární, ale rozdíl je v nabíjení kapek. V nabíjecí elektrodě je kapkám dán náboj a různé intenzitě, který určuje úhel, kterým kapka poletí směrem k substrátu¹⁹.



Obrázek 7: Princip binárního vychylovacího systému a) a vícenásobného vychylovacího systému b)²⁰

2.5.3.2 Drop on demand

Při této metodě tisku jsou vystřelovány pouze kapky, které mají dopadnout na substrát. Jedna kapka tvoří jeden bod. Generované kapky jsou vystřelovány díky elektrickým impulsům. Na základě způsobu generování kapek rozlišujeme tisk na termální, piezoelektrický a statický²⁰.



Obrázek 8: Princip tisku drop on demand²⁰

2.5.3.3 Materiálová tiskárna Dimatix

Materiálová tiskárna od firmy Dimatix pracuje na principu obráceného piezoelektrického jevu, který spočívá v tom, že přivedením napětí na piezo prvek tiskové hlavy dojde k jeho deformaci a následně se vypudí kapka inkoustu z trysky.

Tiskárna Dimatix umožňuje plošný tisk na substrát v souřadnicích x, y, z, má vyhřívanou vakuovou desku (až 60 °C) a je také možné vyhřívání trysek, což umožňuje tisk široké škály tekutin.

Maximální oblast tisku na substrát je 210×315 mm a tloušťka 25 mm. Velikost tiskového bodu je 5–254 μm. Tisková hlava má 16 trysek, objem kapek je cca 10 pl. Na jednotlivých tryskách lze nastavit různou rychlost tryskání a je také možné nastavit, které trysky budou zapnuty resp. vypnuty.

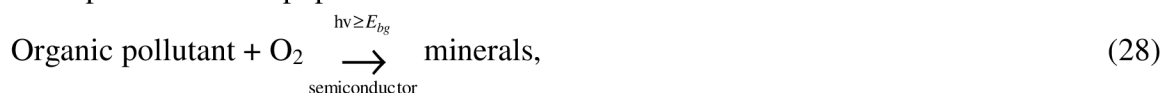
Důležitou součástí tiskárny je držák na cartridge, díky němuž lze mechanicky nastavit úhel tisku. Cartridge se skládá ze dvou částí, tiskové kazety a tiskové hlavy. Zásobník na inkoust v kazetě má obsah 1,5 ml a inkoust se do něj dávkuje pomocí stříkačky opatřené filtrem, aby se zabránilo ucpání trysek pevnými částicemi.²¹



Obrázek 9: a) materiálová tiskárna Dimatix b) cartridge²²

2.6 Princip testování fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého

Studium fotokatalytické aktivity patří v dnešní době mezi nejatraktivnější vědecké výzkumy v oblasti vlastností polovodičových materiálů. Základní proces fotokatalýzy na povrchu polovodičů lze popsat takto:

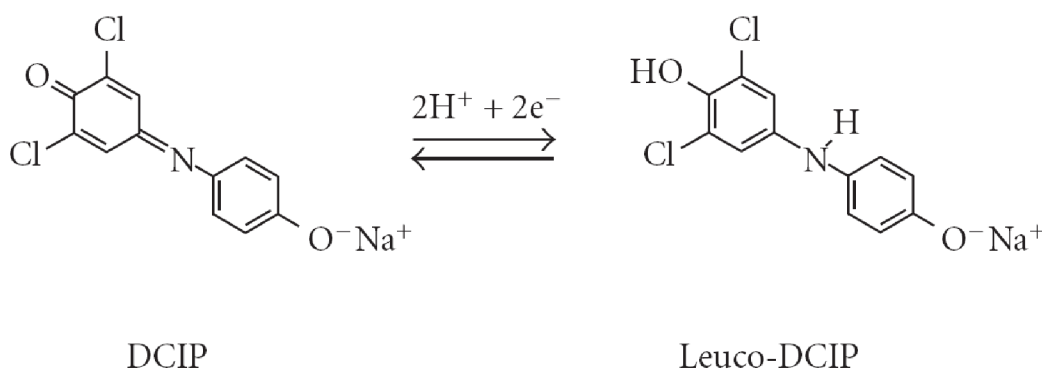


kde E_{bg} je energie zakázaného pásu polovodiče. Tento proces je založen na schopnosti polovodičů fotokatalyzovat úplnou mineralizaci velké škály organických materiálů (pesticidy, karcinogeny) kyslíkem. Fotokatalytickou aktivitu lze měřit mnoha způsoby, např. použitím barevných inkoustů (DCIP, metylenová modř, resazurin) a organických kyselin (kyselina stearová, kyselina tereftalová).²³

2.6.1 Fotokatalytická oxidace 2,6 - dichlorindophenolu

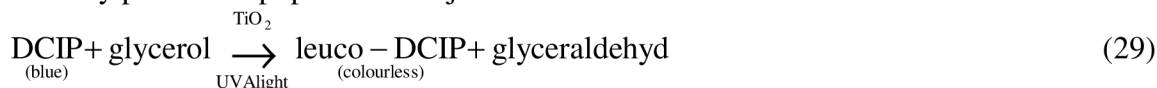
Jednou z možností měření fotokatalytické aktivity je použití inkoustu jako indikátoru fotokatalýzy. Vhodným inkoustem je modré redoxní barvivo 2,6-dichlorindofenol (DCIP), které je nadeponované na vrstvu fotokatalyzátoru.

Po aktivaci fotokatalyzátoru UV zářením mění inkoust své zbarvení z modré na bezbarvou. Tato barevná změna nastává kvůli tvorbě leukoformy DCIP.



Obrázek 10: Struktura sodné soli DCIP a její leukoformy

Celkový proces lze popsat následující rovnicí:



Glycerol v inkoustu působí jako katoda - zdroj elektronu. V podstatě zde molekuly glycerolu mají roli lapače děr, zabraňují rekombinaci fotogenerovaného páru elektron - díra, což umožňuje fotogenerovaným elektronům redukovat molekuly barviva v inkoustu na povrchu fotokatalyzátoru.²⁴

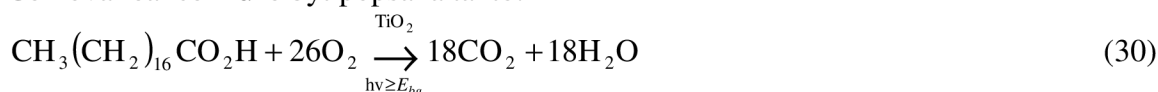
2.6.2 Fotokatalytická degradace kyseliny stearové

Fotokatalytická degradace kyseliny stearové (SA) představuje výhodnou metodu pro stanovení fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého. Mezi její přednosti patří :

- Kyselina stearová je bez přítomnosti fotokatalyzátoru velmi stabilní pod UV zářením.
- Kinetika degradace kyseliny stearové je nultého řádu.
- Tloušťka vrstvy kyseliny stearové v zásadě neovlivňuje fotokatalytickou aktivitu.
- Degradace SA lze měřit mnoha způsoby²⁵.

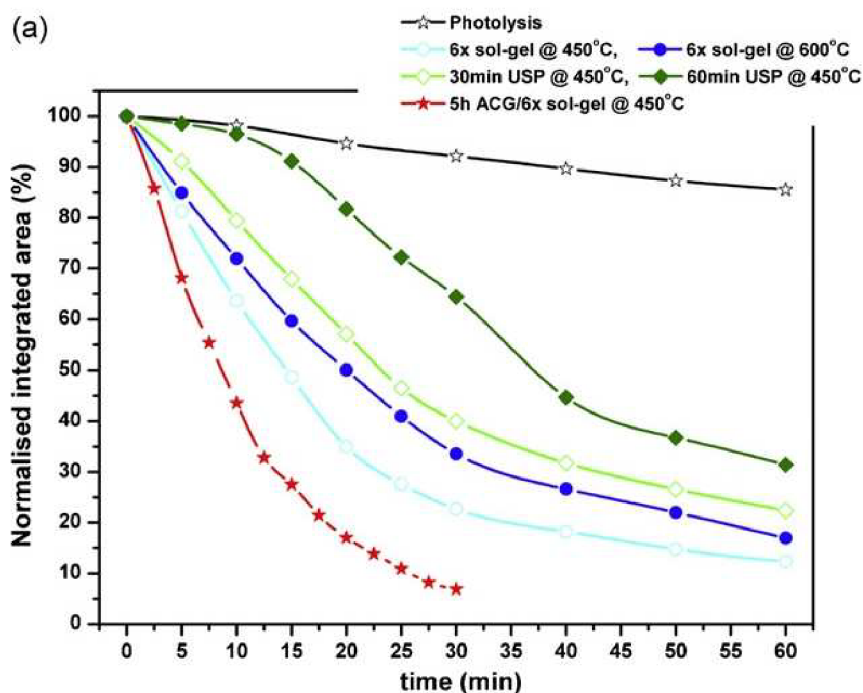
Tato metoda je založená na pomalé oxidaci (degradaci) mastné kyseliny stearové, která může být měřena přímo pomocí infračervené spektrometrie nebo nepřímo pomocí kontaktního úhlu. Vrstva kyseliny stearové je nanášena na fotokatalyzátor a po vystavení vzorku záření o určité intenzitě je provedeno měření.

Celková reakce může být popsána takto:²⁵⁻²⁸



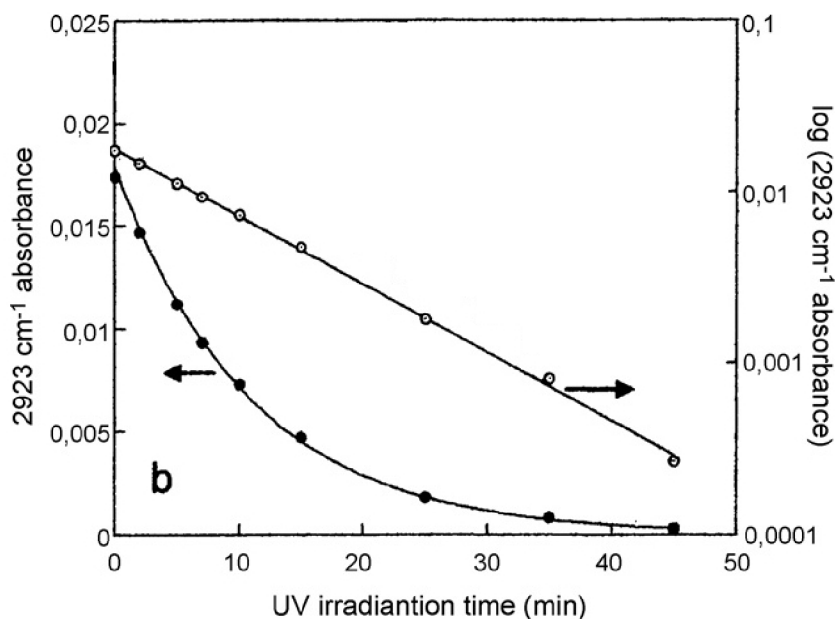
Ideální případ degradace kyseliny stearové, kdyby byl její pokles lineární, by se dal popsat kinetikou nultého řádu. To by platilo ovšem za předpokladu, že by vrstva kyseliny stearové na povrchu fotokatalyzátoru vlivem UV záření degradovala rovnoměrně, tzn. její tloušťka by se rovnoměrně zmenšovala.

Ve skutečnosti ale průběh degradace kyseliny stearové lineární není. Při zahájení ozařování chvíli trvá než se vrstva fotokatalyzátoru zaktivuje, tzn. projeví se indukční perioda, kdy nedochází k žádným změnám na povrchu a degradace nastává až po chvíli ozařování.



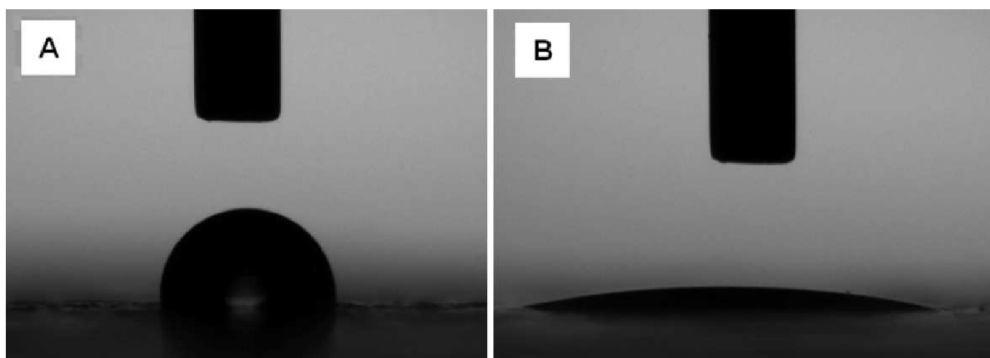
Obrázek 11: Indukční perioda²⁷

Kinetiku degradace kyseliny stearové ovlivňuje několik aspektů. Záleží na homogenitě, drsnosti a tloušťce vrstvy fotokatalyzátoru a dále na tloušťce vrstvy kyseliny stearové. V případě že je vrstva kyseliny stearové příliš tenká, dochází vlivem UV záření k tvorbě shluků, protože povrch fotokatalyzátoru je superhydrofilní, a kinetika by se dala popsat reakcí prvního řádu. Když je vrstva kyseliny stearové dostatečně tlustá, tak jak už bylo popsáno, její degradace by byla lineární a dala by se popsat kinetikou nultého řádu. Stanovení kinetiky degradace kyseliny stearové tedy není jednoznačné, tento proces se pohybuje mezi kinetikou nultého a prvního řádu.²⁶⁻²⁷



Obrázek 12: Degradace kyseliny stearové, vliv tloušťky vrstvy na kinetiku degradace²⁶

Při zvolení kontaktního úhlu se měří změna velikosti kontaktního úhlu kapky vody na vrstvě kyseliny stearové. Z měření získáme závislost změny kontaktního úhlu na čase.



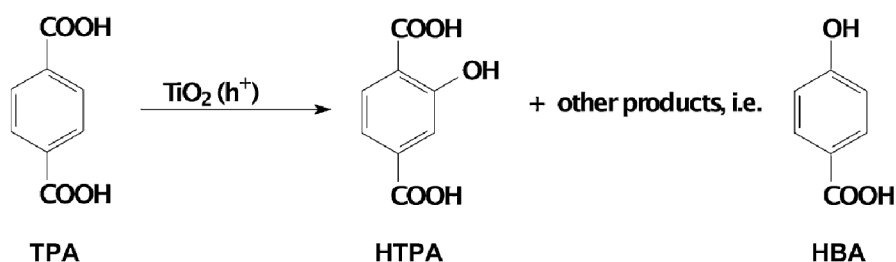
Obrázek 13: Měření kontaktního úhlu kapky vody před a po ozáření UV zdrojem

Používanější metoda je přímá, kdy se pro měření degradace SA používá absorpční infračervená spektrometrie. Měřením získáme spektra IČ v oblasti vlnových délek 2700–3000 cm^{-1} s píky o hodnotě 2958 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} a 2853 cm^{-1} , které odpovídají asymetrickému natahování C-H vazeb ve skupině CH_3 a asymetrickému a symetrickému natahování C-H vazeb ve skupině CH_2 .^{25,28}

2.6.3 Fotokatalytická oxidace kyseliny tereftalové

Urh Černigoj a spol. představili novou metodu pro měření fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého, která je založena na fotooxidaci sodné soli kyseliny tereftalové.

Na povrch fotokatalyzátoru TiO_2 je nanесena transparentní vrstva kyseliny tereftalové v polymerní matrici. Fotodegradací této vrstvy vzniká hydroxytereftalová kyselina (HTPA) a další produkty (např. HBA). HTPA vykazuje fluorescenční vlastnosti, což se využívá pro její detekci. Měří se přímo na spektrofluorimetru nebo chromatograficky s fluorescenčním detektorem (HPLC-FLD). Fluorescenční produkt HTPA se tvoří reakcí mezi TPA a hydroxylovými radikály.



Obrázek 14: Fotokatalytická oxidace TPA

Kyselina tereftalová je fotostabilní, transparentní pro viditelné a UVA záření, v pevném systému je velmi koncentrovaná a je adsorbována na povrch fotokatalyzátoru. Pro tento experiment byla kyselina tereftalová zvolena proto, že oproti jiným jejím strukturálním obměnám je jejím jediným primárním oxidačním produktem právě kyselina hydroxytereftalová.

Tato metoda představuje několik výhod oproti jiným metodám, například díky velice citlivé fluorescenční detekci lze sledovat pomalý oxidační proces ve velmi krátkém čase, jedná se o přímou metodu měření fotokatalytické aktivity.

Degradace HTPA představuje kinetiku pseudo prvního řádu. Zjednodušený kinetický model má rovnici

$$\frac{d[\text{HTPA}]}{dt} = k_1 - k_2[\text{HTPA}], \quad (31)$$

po úpravě rovnice získáme

$$[\text{HTPA}] = \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}). \quad (32)$$

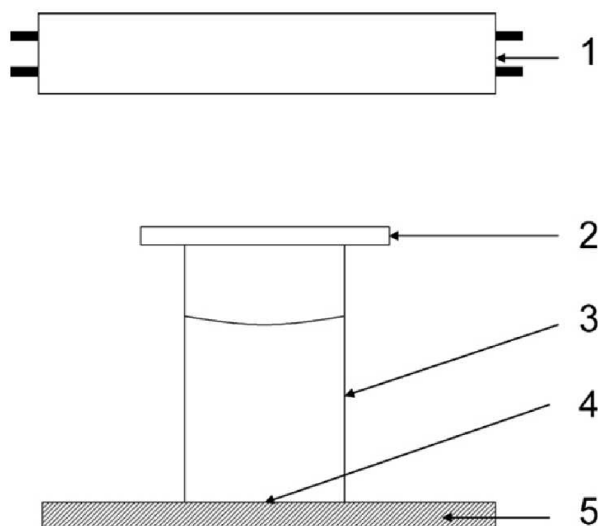
2.6.4 ISO normy

Fotokatalýza polovodičů je v dnešní době velmi rozvíjejícím se odvětvím fotochemie. Má široké uplatnění, což je také dáno tím, že existuje několik polovodičových materiálů, které jsou chemicky stabilní a levné. Pro komerční produkty typu samočistících skel, betonů, materiálů pro čištění vody a vzduchu atd., tedy materiálů fungujících na principu fotokatalýzy, jsou zavedeny ISO normy. Ty slouží ke standardizaci testování funkčnosti těchto materiálů. Do této doby bylo publikováno 8 ISO norem, které Mills a spol. shrnuli ve svém článku:³⁰

2.6.4.1 ISO 10678;2010: Stanovení fotokatalytické aktivity tuhých povrchů ve vodném roztoku degradací methylenové modři

Methylenová modř (MB^+) je velmi oblíbená testovací látka pro fotokatalýzu polovodičů. Oblíbenost pramení z jednoduchosti stanovení fotochemického blednutí této látky pomocí UV-VIS spektrometrie.

Dle standardu reakce probíhá ve fotoreaktoru, který je znázorněn na Obrázku 15. Vzorek, sklo o ploše 10 cm^2 s aktivní vrstvou fotokatalyzátoru, je před začátkem testování ozařován UVA zářením o intenzitě větší než $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ po dobu 24–72 hodin. Poté je vzorek umístěn ke skleněnému válci, do které je dáno 35 ml $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ roztoku methylenové modři. Takto připravený reaktor se ponechá 12 hodin ve tmě. Po uplynutí této doby se proměří koncentrace roztoku (MB^+) ve válci. Pokud koncentrace klesla pod 10^{-5} M , celý proces se musí zopakovat. Pokud koncentrace neklesla, přidá se do válce dalších 35 ml 10^{-5} M roztoku (MB^+). Poté je válec zakryt UV transparentním sklem.



Obrázek 15: Schéma reaktoru pro degradaci methylenové modři: 1) zdroj UV záření 2)skleněné víčko 3)skleněný válec 4)oblast testování 5) vzorek

Reaktor je poté ozařován UV zářením o intenzitě $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a každých 20 minut je roztok v reaktoru promíchán. Změna koncentrace jako funkce času ozařování methylenové modři je měřena pomocí UV-VIS spektrometrie, kdy se měří absorbance při 665 nm. Měření je prováděno přímo nebo nepřímo – odebíráním roztoku, který je po změření zase do reaktoru vrácen. Reaktor je ozařován po dobu 3 hodin nebo i méně, pokud dojde k odbarvení roztoku. Teplota reakce se musí udržovat na $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Čistota použitého barviva dle ISO normy musí být vysoká, absorpční molární koeficient musí činit $\varepsilon_{\text{MB}} = 7,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ při vlnové délce 664–665 nm.

Účinnost aktivity vzorku ξ_{MB} lze vypočítat dle následující rovnice

$$\xi_{\text{MB}} = \frac{100 \times r(\text{MB}^+)}{I_{\text{UV}}} \quad (33)$$

kde $r(\text{MB}^+)$ je rychlost blednutí methylenové modři (jednotky: molekuly $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) a I_{UV} je UVA ozáření (jednotky: počet fotonů $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Pokud bude $\xi_{\text{MB}} < 0,1 \%$, jedná se o velice málo fotokatalyticky aktivní vzorek.

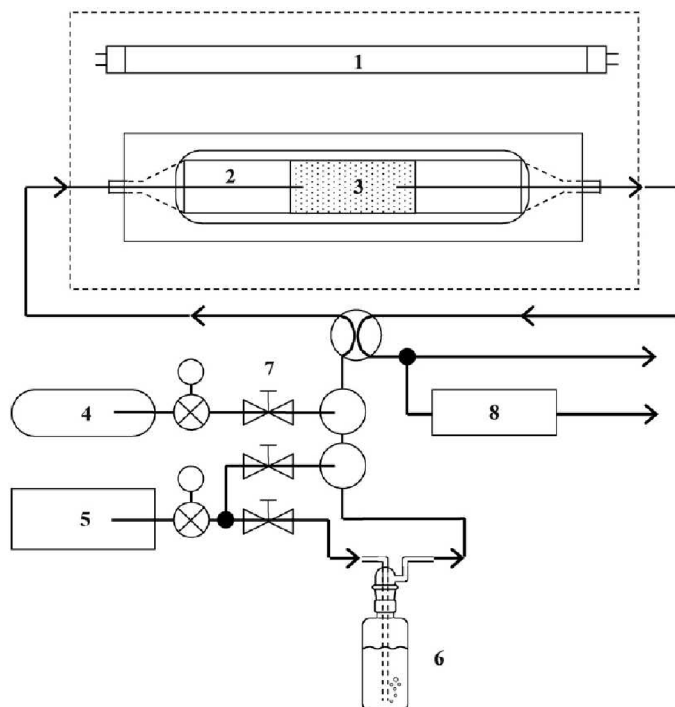
2.6.4.2 ISO 22197: Testovací metody pro určení účinnosti čištění vzduchu polovodičovými fotokatalytickými materiály

V současnosti jsou známy tři ISO normy pro testování čistoty vzduchu, kdy každá se zabývá jiným polutantem. Jedná se o oxid dusnatý (norma ISO 22197-1; 2007), acetaldehyd (norma ISO 22197-2; 2011) a toluen (norma ISO 22197-3; 2011).

Před začátkem testování musí být každý vzorek ozářen UV zářením, aby došlo k odstranění nečistot z povrchu vzorku. V případě oxidu dusného se vzorek ozařuje 5 hodin a intenzita ozařování je $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. V případě acetaldehydu a toluenu se vzorek nechá ozařovat po dobu 16–24 hodin s intenzitou ozařování $1,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Poté je potřeba vzorky namočit na 5 hodin do vody a následně vysušit při pokojové teplotě.

Aparatura pro testování je pro všechny tři případy stejná a je znázorněna na Obrázku 16. Reaktor musí být vyroben z materiálu inertního k testovanému polutantu a UV záření, například z nerezové ocele. Vzorek o rozměrech $5 \times 10 \text{ cm}$ a tloušťce 5 mm je ozařován UVA

zářením přes borosilikátové sklo. Polutant je míchán se vzduchem a je zvlhčován vodou z Drechselovy láhve. Díky tomu je upravena relativní vlhkost na 50 % při 25 °C. Rychlost průtoku a proud plynů je řízen pomocí ventilů. Plyn, který už prošel vzorek je usměrňován směrem k vyhodnocovacímu přístroji.



Obrázek 16: Schéma reaktoru pro čištění vzduchu: 1) UV záření 2) skleněné víčko 3) vzorek 4) plyn –polutant 5) vzduch 6) zvlhčovač vzduchu 7) ventily 8) analyzátor

Když je vzorek umístěn správně v reaktoru, je před zapnutím UVA záření spuštěn reaktor. Koncentrace plynu je měřena jak během prvních 30 minut bez ozáření vzorku, tak i během ozáření vzorku o intenzitě $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a nakonec i během posledních 30 minut opět při vypnutém ozáření.

Standardizační testovací podmínky pro jednotlivé polutanty jsou uvedeny v následující Tabulce 2.

Tabulka 2: Parametry nastavení testovacích podmínek

Polutant	Oxid dusnatý	Acetaldehyd	Toluen
Koncentrace	1 ppmv	5 ppmv	1 ppmv
Rychlost proudění plynu f	$3 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	$1 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	$0,5 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$
Testovací čas t	5 hodin	3 hodin	3 hodin
Navážka polutantu	40,2 μmol	40,2 μmol	4,02 μmol

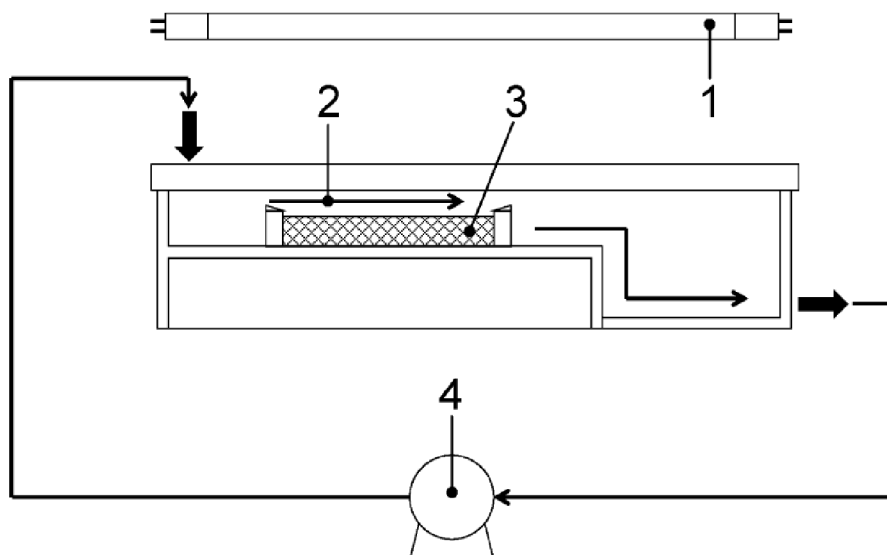
V případě oxidu dusnatého je pro vyhodnocení použita analytická metoda chemiluminiscence a iontové chromatografie. Pro acetaldehyd je používána plynová

chromatografie GC-FIDCO₂ a infračervená spektrometrie. Pro vyhodnocení testu s toluenem se používá plynová chromatografie GC-FID.

2.6.4.3 ISO 10676; 2010: Testovací metoda pro účinnost čištění vody polovodičovými fotokatalytickými materiály měřením schopnosti tvorby aktivního kyslíku

Tato norma platí pro stanovení účinnosti čištění vody, kde jako polutant je použit dimethylsulfoxide (DMSO). DMSO je bezbarvé, vysoce hygroskopické, teplotně a chemicky velmi stálé organické rozpouštědlo s využitím jak v laboratořích, tak i v průmyslu. Využívá se jako také biologický konzervant při uchovávání kmenových buněk. Jako testovací polutant byl DMSO vybrán pro jeho rychlou reakci s hydroxylovými radikály což vede ke vzniku methylsulfinové kyseliny. Ta je oxidována přes methylsulfonovou kyselinu až na kyselinu sírovou.

Před začátkem testu musí být vzorky vystaveny 5 hodin UV záření o intenzitě $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, aby byly z jejich povrchu odstraněny nečistoty. Fotoreaktor je znázorněn na Obrázku 17. Na vzorek o ploše 10 cm^2 dopadá UV záření o intenzitě $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ve výšce 5 mm na vzorkem cirkuluje hladina vody obsahující polutant DMSO, jehož koncentrace je monitorována plynovou nebo iontovou chromatografií. Průtok DMS fotoreaktorem je zajištěn pumpou. Tento test probíhá při ozařování vzorku UV zářením po dobu 5 hodin. Teplota místnosti, ve které test pobíhá by se měla pohybovat v rozmezí 20–25 °C. Měřením získáme závislost koncentrace neadsorbovaného DMSO na čase ozařování, z čehož poté můžeme vypočítat rychlostní konstantu prvního řádu.



Obrázek 17: Schéma fotoreaktoru pro testování čištění vody 1) zdroj UV záření 2) hladina vody obsahující DMSO 3) testovaný vzorek 4) pumpa

2.6.4.4 ISO 27448; 2009: Testovací metoda samočisticí účinnosti polovodičových fotokatalytických materiálů – měření kontaktního úhlu

V tomto testu se měří smáčivost povrchu polovodiče pomocí kontaktního úhlu kapky vody v závislosti na čase ozáření UV zdrojem. K tomu se využívá vrstva kyseliny olejové nanesená na povrch fotokatalyzátoru, kdy vlivem UV záření dochází k její degradaci a díky tomu

velikost kontaktního úhlu kapky vody klesá ze skoro 90° až na méně než 5°. Měření je skončeno, pokud velikost kontaktního úhlu kapky je menší než 5°.

Před začátkem testu je nutné ze vzorku o ploše 10 cm² odstranit nečistoty. Vzorek je proto ozařován 24 hodin s intenzitou záření 2 mW·cm⁻². Poté je na povrch fotokatalyzátoru ručně nebo jinou metodou nanesena vrstva olejové kyseliny. Při nanášení ručně je třeba dodržet, aby množství kyseliny na povrchu fotokatalyzátoru bylo 20 ± 0,2 mg. Při nanášení kyseliny metodou máčení (dipping), se vzorek ponoří do roztoku olejové kyseliny v n-hexanu a poté je vytahován rychlostí 60 cm·min⁻¹. Takto připravené vzorky jsou poté usušeny při 70 °C po dobu 15 minut.

Poté může začít měření. Ještě než vzorek začne být ozařován UV zářením, je nutné ho proměřit na 5 různých místech. Nastaví se intenzita záření UV a vzorek je ozářen po stanovenou dobu. Poté je opět proměřen na 5 různých místech. V případě ručního nanášení kyseliny olejové na povrch fotokatalyzátoru se intenzita nastaví na 2 mW·cm⁻², v případě nanášení kyseliny olejové máčením se intenzita nastaví na 1 mW·cm⁻². Celý proces by měl být zopakován pětkrát pro pět identických vzorků.

2.6.4.5 ISO 27447; 2009: Testovací metoda pro určení antibakteriální aktivity polovodičových fotokatalytických materiálů

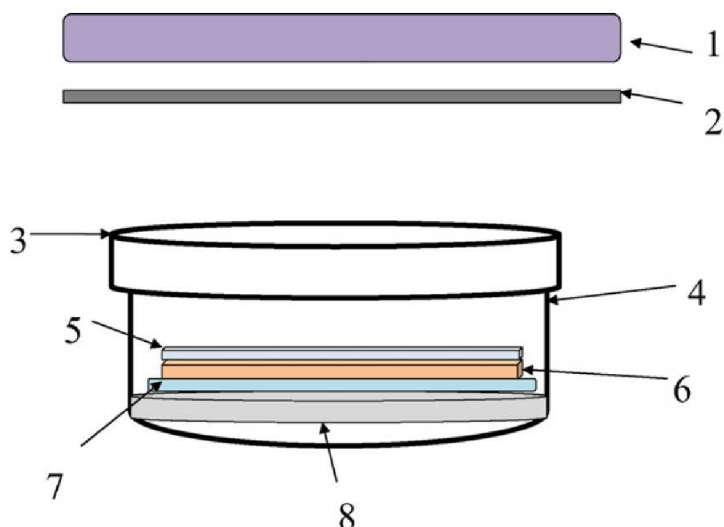
Tato norma je zaměřena na fotokatalytické materiály, které se využívají pro konstrukce jako jsou desky, textilie a jiné. V tomto testu byly zvoleny dva přístupy – filmová adhezní metoda a skleněná adhezní metoda. Filmová adhezní metoda je určena pro posouzení pevných materiálů s povrchem fotokatalyzátoru a jako testovací bakterie byly použity E. coli a Staphylococcus. Skleněná adhezní metoda je určena pro posouzení fotokatalytických antibakteriálních vlastností plátěných materiálů a pro testování byly použity kmeny bakterií S. aureus, E. coli a Klebsiella pneumoniae. Pro každý přístup je zvolen jiný postup přípravy bakterií.

U filmové adhezní metody jsou bakterie naočkované do agaru na dobu 16–24 hodin při teplotě 37 °C, což je doba inkubace. Poté jsou bakterie přeneseny do nového agaru opět na inkubaci po dobu 16–24 hodin. Malé množství bakterií se pak pomocí platinového očka přenesou na zředěnou formu živné půdy, kde je stanoven optickou mikroskopií nebo optickou absorpční metodou stanoven jejich počet. Tato bakteriální suspenze je poté naředěna tak, aby byl v jednom mililitru obsah bakterií 6,7 × 10⁵–2,6 × 10⁶. Tato suspenze je poté naočkována pod testovaný vzorek.

U skleněné adhezní metody jsou bakterie naočovány na agar na dobu 24–48 hodin. Poté je 20 ml materiálu naočkováno do 100ml Erlenmayerovy baňky, kde inkubují 18–24 hodin a jsou pravidelně promíchány 110× za minutu. Poté je odebráno 0,4 ml suspenze o koncentraci 1–2 × 10⁸ buněk v 1 ml a toto množství je použito pro naočkování 20 ml živné půdy v Erlenmayerově baňce. Inkubace probíhá za stálého promíchávání do doby, kdy koncentrace buněk dosáhne 1 × 10⁷ buněk v 1 ml. Pro provedení testu je suspenze poté naředěna na koncentraci 1 × 10⁵ buněk v 1 ml a je naočkována pod testovaný vzorek.

U této standardizační metody není potřeba upravovat testované vzorky. Ihned po naočkování kulturou bakterií je započato jejich testování na antibakteriální aktivitu. Naočkováný vzorek je umístěn v testovací komoře (Petriho miska) na jejímž dně je navlhčený filtrační papír. Miska musí být zakryta skleněným víčkem aby se uvnitř zajistila vysoká hodnota vlhkosti. Testovaný vzorek musí propouštět až 85 % UV záření o vlnové délce 340–

380 nm. Vzorek v komoře je umístěn na skleněné trubici tvaru U. Vzorek je poté ozařován BLB fluorescenční lampou.



Obrázek 18: Schéma uspořádání aparatury 1) zdroj UV záření 2) kovová deska 3) skleněné víčko 4) Petriho miska 5) přilnavá skleněná nebo plastová vrstva 6) testovaný vzorek s vrstvou bakteriální suspenze 7) skleněná trubice ve tvaru U 8) navlhčený filtrační papír

Pro obě metody je připraveno stejné množství vzorků – 9 vzorků bez vrstvy fotokatalyzátoru a 6 vzorků s vrstvou fotokatalyzátoru. Velikost vzorků je 50×50 mm o loužce 10 mm.

Pro filmovou adhezní metodu jako komora slouží Petriho miska, do které je na vzorek napipetováno 0,15 ml suspenze bakterií. Na vrstvu je poté položen adhezní film, který zajistí rovnoměrné rozložení suspenze. Petriho miska je poté uzavřena. Intenzita ozáření je nastavena podle toho, kde bude vzorek používán. Bude-li v blízkosti okna, intenzita se nastaví na $0,25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, naopak bude-li v místnosti bez oken, jen s vnitřním osvětlením, nastaví se intenzita na $0,001 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Stanovená doba ozařování je 8 hodin. Fotokatalytická antibakteriální aktivita vzorku se poté určí z rovnice 35, kde je zahrnut i kontrolní test bez ozáření vzorku, který trvá 8 hodin:

$$\Delta R = \log\left(\frac{B_L}{C_L}\right) - \log\left(\frac{B_D}{C_D}\right) \quad (34)$$

kde ΔR je fotokatalytická antibakteriální aktivita zkoumaného vzorku, B_L je ozářený vzorek bez vrstvy fotokatalyzátoru, C_L je ozářený vzorek s vrstvou fotokatalyzátoru, B_D je vzorek bez vrstvy fotokatalyzátoru, který nebyl vystaven záření a C_D je vzorek s vrstvou fotokatalyzátoru, který také nebyl vystaven záření.

Pro skleněnou adhezní metodu platí stejné uspořádání testu i použité vyhodnocení.

2.6.4.6 ISO 10677; 2011: Zdroje ultrafialového záření pro testování polovodičových fotokatalytických materiálů

Tato norma se zaměřuje na dva typy UV zdrojů záření – BLB lampu a xenonovou obloukovou lampu.

BLB lampu tvoří bílá světelná fluorescenční trubice, ve které je použit fosfor. Skleněný obal má modrý filtr, který zajišťuje většinu emitovaného UVA záření. Protože je možné použít dva druhy fosforu, jsou k dispozici dva typy BLB lamp:

- europium-doped fluoroborate
- lead-doped barium silicate (dopováno olovem)

Xenonová lampy je doporučována použít u experimentů, kde se testuje fotokatalytická aktivita polovodičových materiálů, které budou užívány na přímém slunečním záření.

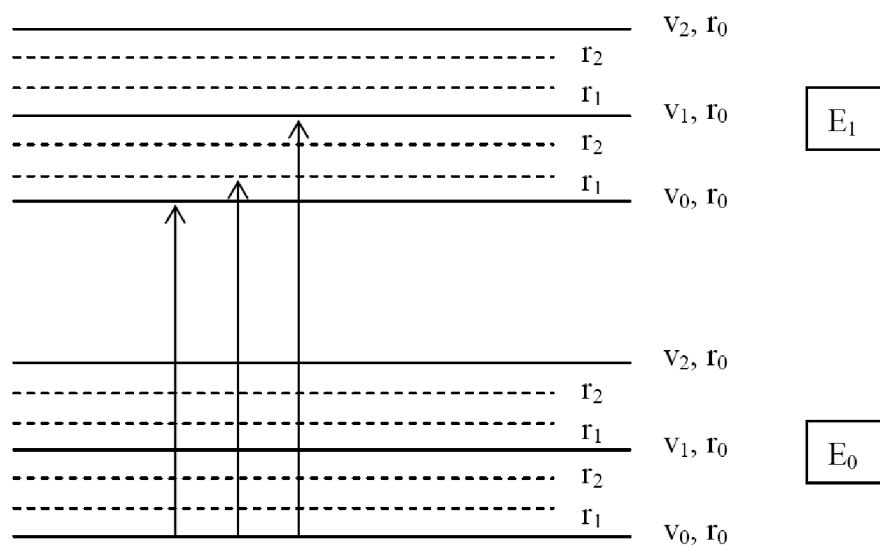
Norma dále doporučuje pro stanovení intenzity ozáření při testu použití radiometru, který je na dané měření nakalibrován. Měření intenzity je nutno provést minimálně 15 minut po zapnutí lampy a dále pak i na začátku testu. Je-li to možné, je vhodné kontrolovat intenzitu záření i během testu.

2.7 Princip analytických metod

2.7.1 UV-VIS spektrometrie

Ultrafialová a viditelná spektrometrie patří mezi elektromagnetické spektrální metody a je založena na absorpci ultrafialového a viditelného záření v rozmezí 200–800 nm molekulami zkoumaného vzorku. Při absorpci záření dochází k excitaci valenčních elektronů ze základního stavu (o nejnižší energii) do stavu excitovaného (o vyšší energii).

Vnitřní energie molekuly je dána součtem elektronové, vibrační a rotační energie. Ty nabývají jen určitých hodnot odpovídající hladinám energie. Rozdíl energií mezi základní a excitovanou elektronovou hladinou je velký, mezi sousedními vibračními a rotačními hladinami je rozdíl mezi energiemi menší.³¹



Obrázek 19: Elektronové, vibrační a rotační energetické stavy molekul³²

Fotony z UV-VIS spektra nesou dostatečnou energii a proto jejich absorpce vede ke změnám elektronových stavů molekul. Absorpční spektrum molekul je dána jako závislost absorpance na vlnové délce. Při absorpci záření molekulou dochází k různým přechodům elektronu:

- $\sigma - \sigma^*$ - sigma elektrony tvoří jednoduché vazby. Rozdíl energií mezi základním – vazebným a excitovaným – antivazebným stavem elektronů je velký, proto lze tento absorpční pás očekávat ve vzdálené UV oblasti ($\lambda < 180 \text{ nm}$).
- $n - \sigma^*$ - tyto přechody umožňují substituenty, které obsahují nevazebné elektrony. Jedná se hlavně o nasycené sloučeniny obsahující S, N, Br a sloučeniny obsahující O a Cl.
- $\pi - \pi^*$ a $n - \pi^*$ - tyto přechody jsou často posuzovány společně, protože hodně chemických skupin obsahuje jak π , tak i n elektrony. Příkladem takové chemické skupiny může být karbonylová skupina.
- Přenos náboje - při tomto typu přechodu dojde k přenosu elektronu z orbitalu donoru na orbital akceptoru. Tento přechod je charakteristický pro organické, anorganické molekuly a ionty.
- Přenosy v ligandovém poli - absorpční pásy tohoto přechodu jsou velmi málo intenzivní a vyskytují se hlavně ve viditelné a částečně i v blízké infračervené oblasti. Tento přechod se vyskytuje u sloučenin iontů přechodných kovů.³²

Princip UV-VIS spektrometrie spočívá v průchodu zářivého toku o určité vlnové délce skrz kyvetu s roztokem vzorku. Při dopadu zářivého toku na kyvetu se vzorkem se část záření absorbuje, část se rozptýlí a odrazí.

Transmitance T je relativní část prošlého záření, které je často uváděno v procentech.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad (35)$$

kde Φ je prošlý zářivý tok a Φ_0 je dopadající zářivý tok.

Absorbance je záporný dekadický logaritmus transmitance. Blíží-li se transmitance nule, absorbance se blíží nekonečnu. Nastane-li situace kdy je nulová absorpce záření, i absorbance je nulová.

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}. \quad (36)$$

Lambert-beerův zákon popisuje vztah mezi absorbancí, koncentrací absorbující látky a tloušťky absorbující vrstvy. Absorbance je přímo úměrná koncentraci absorbující látky a tloušťce absorbující vrstvy

$$A = \varepsilon_\lambda c l, \quad (37)$$

kde ε_λ je molární absorpční koeficient ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), c je látková koncentrace ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a l je tloušťka absorbující vrstvy (cm).

Protože UV-VIS spektrometrie poskytuje rozšířená, nespecifická spektra, slouží tato metoda jako doplňková pro identifikaci neznámých látek. Nejčastěji se však tato metoda využívá pro určení koncentrace sloučenin měřením absorpance.³¹

UV-VIS spektra se měří na spektrometrech, které jsou konstruované jako jednopaprskové, nebo dvoupraprskové. Základními částmi spektrometru jsou zdroj světla, monochromátor, měřící prostor a detektor.³³

2.7.2 Infračervená spektrometrie

Principem infračervené spektrometrie je absorpce infračerveného záření molekulami látek. V elektromagnetickém spektru zaujímá část v rozmezí 0,78–1000 μm , tj. 12800–10 cm^{-1} . Infračervenou oblast spektra dělíme na tři části:

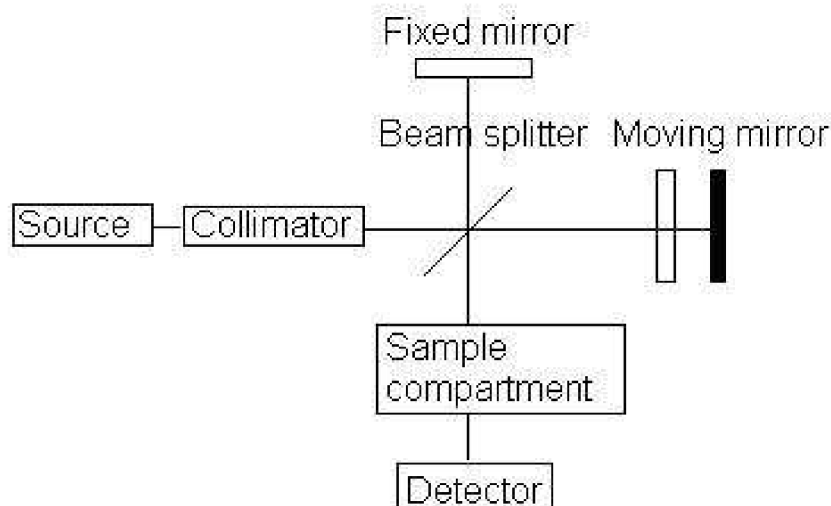
- blízká infračervená oblast (0,78–2,5 μm , tj. 12800–4000 cm^{-1})
- střední infračervená oblast (2,5–50 μm , tj. 4000–200 cm^{-1})
- vzdálená infračervená oblast (50–1000 μm , tj. 200–10 cm^{-1}).

Nejdůležitější oblast pro infračervenou spektrometrii je 4000–670 cm^{-1} .

Energie infračerveného záření není dostatečně velká, takže způsobuje pouze změny vibračních a rotačních stavů molekul. Proto jsou infračervená spektra vibračně – rotační. Dojde-li ke změně vibračních stavů, jsou doprovázeny zpravidla i změnami rotačních stavů. Energetické hladiny rotačních stavů jsou si blíže než stavy vibrační. Ke změně rotačně – vibračního stavu molekuly dojde po absorpci infračerveného záření pouze v případě, když tím dojde ke změně dipólmomentu molekuly.

Infračervená spektra se měří v dnešní době pomocí spektrometrů s Fourierovou transformací. Základní konstrukce spektrometru obsahuje zdroj záření, kyvetu se vzorkem, monochromátor, detektor a vyhodnocovací zařízení. FT-IR spektrometry využívají místo monochromátoru Michelsonova interferometru, který zesiluje resp. zeslabuje záření z polychromatického zdroje. Zpracovaný signál je poté upraven matematickým postupem, Fourierovou transformací na červené absorpční spektrum.

Infračervená spektrometrie má využití ve strukturní analýze a slouží k identifikaci organických i anorganických sloučenin.³¹

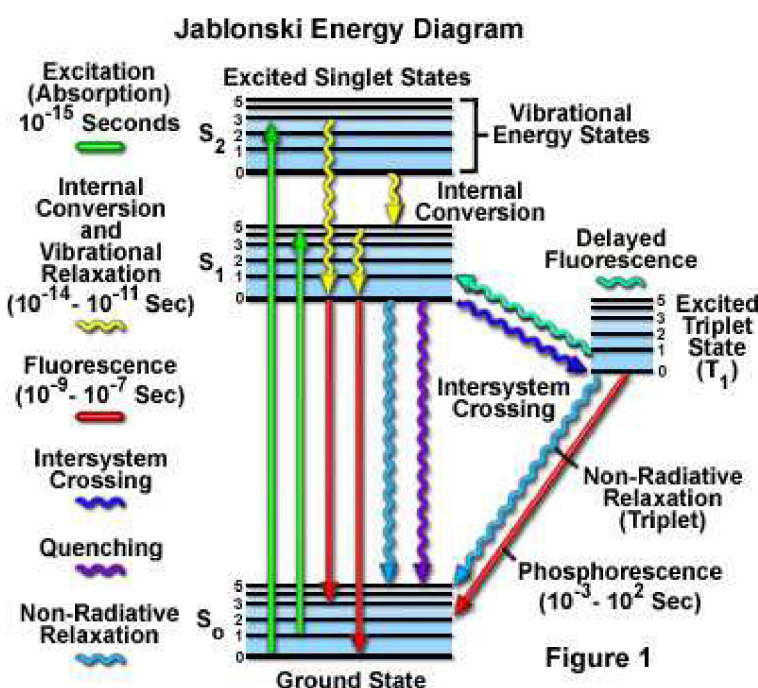


Obrázek 20: Schéma FT-IR spektrometru³⁴

2.7.3 Fluorescenční spektrometrie

U molekul převedených do excitovaného stavu lze sledovat záření, které emitují při návratu do základního stavu. Tato emise záření je označována jako luminiscence. Je-li vzorek ozářen světelným pulzem, vyzáření se děje s různě dlouhým dosvitem. Luminiscence s krátkým dosvitem je označována jako fluorescence.

Za normální teploty je většina molekul v základním elektronovém stavu, který je označován jako singletový stav a současně na nejnižší vibrační hladině. Při absorpci záření molekula přejde na některou excitovanou hladinu singletového stavu s_1 nebo s_2 . Tento proces je velmi rychlý, trvá řádově 10^{-14} až 10^{-15} s. V excitovaném stavu se molekuly rychle zbavují přebytku energie a přecházejí zpět do základního vibračního daného elektronového stavu nezářivým přechodem a to je označováno jako vibrační relaxace. Při návratu molekuly z excitovaného stavu na některou vibrační hladinu základního elektronového stavu je vyzářeno záření, jehož vlnová délka je delší než vlnová délka záření excitujícího. Přechod mezi singletovými stavy s_2 a s_1 je označován jako vnitřní konverze. K fluorescenci dochází ve většině případů ze stavu s_1 – přechodem z prvního excitovaného elektronového stavu do některé vibrační hladiny základního elektronového stavu.³² Všechny zmíněné přechody jsou znázorněny na Obrázku 21 na Jablonského diagramu.



Obrázek 21: Jablonského diagram³⁵

Na fluorescenci je přeměněna pouze část fotonů, které byly molekule dodány. Míra této přeměny je dána kvantovým výtěžkem fluorescence, což je poměr počtu vyzářených fotonů k celkovému počtu absorbovaných fotonů:

$$\varphi = \frac{N_F}{N} \quad (38)$$

Slabou fluorescenci poskytují alifatické karbonylové sloučeniny, intenzivní fluorescenci poskytují heterocyklické sloučeniny a aromatické uhlovodíky obsahující karbonylové sloučeniny nebo heteroatomy jako např. dusík.

Fluorescenční spektra se měří na přístroji spektrofluorimetr, jeho hlavním prvkem jsou dva monochromátory. Jeden je excitační a je umístěn mezi zdrojem záření a vzorkem, druhý je emisní a ten je umístěn mezi vzorkem a detektorem.

Spektrofluorimetr nám umožňuje měřit dva druhy spekter – excitační a emisní fluorescenční spektrum. Excitační fluorescenční spektrum nám dovoluje určit, která vlnová délka excitujícího záření je neúčinnější pro vyvolání fluorescence. Emisní fluorescenční

spektrum vystihuje různou intenzitu emisních přechodů vyvolaných zářením o určité konstantní energii. V dnešní době existují knihovny excitačních a emisních spekter mnoha látek, které slouží k jejich identifikaci.³²

2.7.4 Kontaktní úhel

Když je kapka kapaliny nanesena na povrch tuhé látky dojde k uplatnění tří mezifázových energií. Jsou to povrchová energie tuhé látky (γ_{sg}), mezifázová energie tuhá látka-kapalina (γ_{sl}) a povrchová energie kapaliny (γ_{lg}). Tyto tři veličiny ovlivňují uspořádání systému. V rovnováze je součet vektorů mezifázových napětí nulový a situaci lze popsat rovnicí

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta, \quad (39)$$

kde θ je označení pro úhel smáčení a je definován vztahem

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}. \quad (40)$$

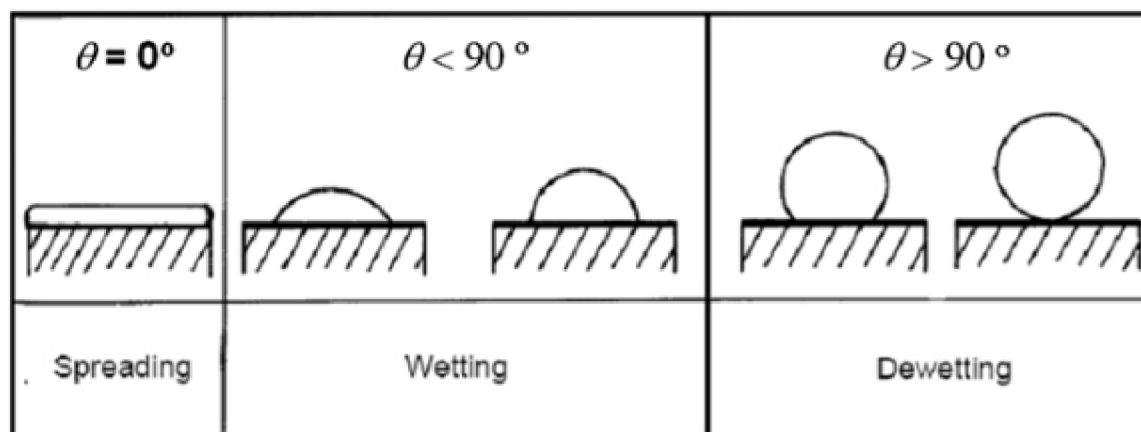
V případě umístění kapky kapaliny na povrch tuhé látky, mohou nastat dvě situace.

První nastane, je-li $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, což značí, že kapka na povrchu tuhé látky má určitý tvar, který lze charakterizovat úhlem smáčení θ . Podle velikosti úhlu smáčení můžeme rozlišit zda kapka smáčí nebo nesmáčí povrch tuhé látky:

- Je-li hodnota úhlu smáčení $0^\circ < \theta < 90^\circ$, potom kapalina smáčí povrch tuhé látky. Tuhé látky, které lze smáčet, se nazývají lyofilní. Pokud jsou smáčeny vodou, tak hydrofilní.
- Je-li hodnota úhlu smáčení $90^\circ < \theta < 180^\circ$, kapalina povrch tuhé látky nesmáčí, takže je tato tuhá látka označována jako lyofobní. V případě vody hydrofobní.

Druhá situace nastane, je-li $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$. V tomto případě dojde k rozestření kapaliny na povrchu tuhé látky a rozhraní tuhá látka-plyn je nahrazeno rozhraními tuhá látka-kapalina a kapalina-plyn.

Může také nastat situace, která je označována jako dokonalé smáčení. Tento případ lze popsat takto: $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, kdy $\cos \theta$ je rovno 1, tudíž $\theta = 0^\circ$.⁷



Obrázek 22: Chování kapky vody na povrchu tuhé látky³⁶

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

3.1.1 Chemikálie

- slovinský sol $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$
- Kyselina stearová, Sigma Aldrich
- Toluén, Lachema
- Isobutylalkohol, Penta Chrudim
- Polyvinylpyroliden
- Isopropanol
- Glycerol
- Propoxyethanol
- 2,6-dichlorindofenol, Sigma Aldrich
- Hydroxyethylcelulosa
- Ethanol
- Hydroxid sodný
- Kyselina tereftalová

3.1.2 Přístroje a vybavení

- Materiálová tiskárna Dimatix, DMP-2800
- FT-IR spektrometr Nicolet Impact 400
- Vysokotlaká rtuťová výbojka OSRAM
- Radiometr x 97
- LED 320 nm, 340 nm
- Contact Angle System OCA, DataPhysics
- Vláknový spektrometr Red Tide USB 650, Ocean Optics
- Dip coater
- Fluorospektrometr Infinite® 200 Tecan
- Slunečná komora
- Analytické váhy Scaltec, SPB 32
- Laboratorní sklo

3.1.3 Software

- Omnic
- Ocean Optics SpectraSuite
- SCA 20
- Infinite® 200 PRO Magellan
- Origin 8
- Microsoft Excel 2003

3.2 Příprava hybridních vrstev TiO₂/SiO₂

3.2.1 Příprava solu TiO₂/SiO₂

Sol pro přípravu hybridních vrstev TiO₂/SiO₂ byl připraven na Univerzitě v Novi Gorici ve Slovinsku. Nejprve byl připraven sol TiO₂, kde jako prekurzor byl použit tetraisopropoxid titaničitý (TTIP). TTIP byl smíchán s absolutním ethanolem a poté byl do této směsi za stálého míchání po kapkách přidáván roztok vzniklý smícháním 250 ml deionizované vody a 2,778 ml 70% roztoku kyseliny chloristé. Směs se poté 48 hodin refluxovala a byl získán stabilní sol TiO₂. Dále bylo připraveno SiO₂ pojivo. Pro jeho přípravu byly použity dva prekurzory, tetraethylorthosilikát (TEOS) a Levasil. Tyto dva prekurzory byly smíchány s 37% HCl a poté za stálého míchání byl ke směsi přidán isopropanol. Směs se poté několik hodin míchala. Výsledný sol TiO₂/SiO₂ vznikl smícháním solu TiO₂ a SiO₂ pojiva v molárním poměru 1:1.

Hotový sol TiO₂/SiO₂ bylo nutné optimalizovat pro tisk na materiálové tiskárně Dimatix. Aby měl sol vhodné vlastnosti pro tisk, bylo potřeba ho naředit směsí rozpouštědel označovanou jako SR1. Tato směs obsahovala 25 ml isopropylalkoholu, 25 ml propoxyethanolu a 2 ml ethylenglykolu. Pro tisk byl zvolen poměr solu a rozpouštědla SR1 2:8.

3.2.2 Nanášení hybridních vrstev TiO₂/SiO₂

Před tiskem byl naředěný sol sonifikován, aby došlo k odstranění vzduchových bublinek. Vzorky byly tištěny na materiálové tiskárně Fujifilm Dimatix 2831. Sol byl do zásobníku na inkoust přefiltrován přes 0,45 μm membránový filtr. Poté byly nastaveny parametry tisku: rozteč kapek 40 μm, teplota trysek 30 °C, teplota substrátu 40 °C a objem kapek 10 pl. Jako substrát bylo použito sodnovápenaté sklo a rozměru 26×76 mm, na který se natiskly vždy dvě čtvercové plochy vedle sebe o rozměru 2×2 cm. Pro každý experiment byly takto natištěny vzorky s 1, 2, 3 a 4 vrstvami solu.

3.3 Studium fotokatalytické aktivity hybridních vrstev

3.3.1 Fotokatalytická oxidace 2,6-dichlorindofenolu

3.3.1.1 Příprava a nanášení inkoustu DCIP

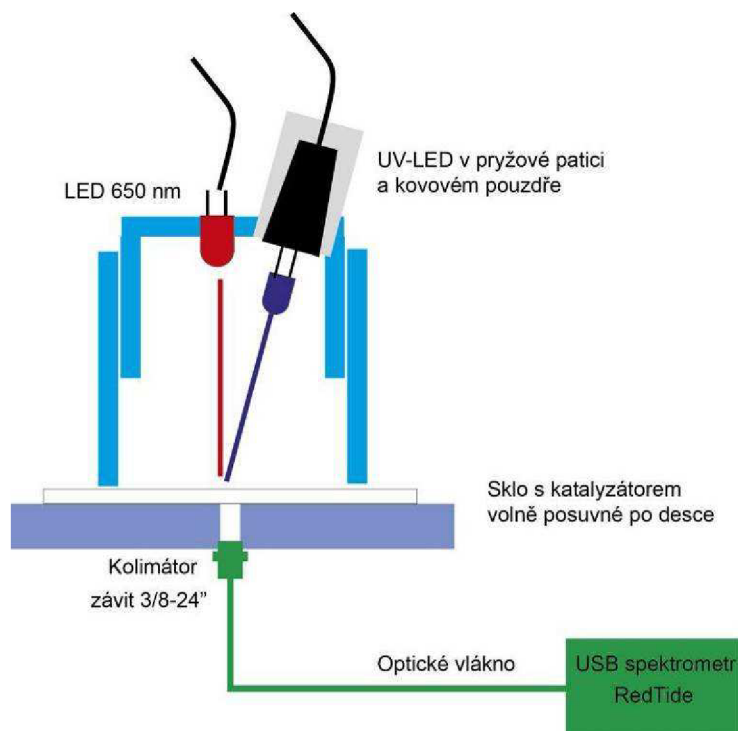
Pro studium fotokatalytické aktivity hybridních vrstev byla použita metoda fotokatalytické oxidace 2,6-dichlorindofenolu. Nejprve byl připraven inkoust označený jako 6E+. Do vialky byly postupně nadávkovány 3 ml 10% roztoku polyvinylpyrolidonu v isopropanolu, 3 ml isopropanolu, 3 ml propoxyethanolu, 0,5 ml glycerolu a 30 mg 2,6-dichlorindofenolu. Takto připravený roztok DCIP byl na materiálové tiskárně Dimatix natisknut na substrát – na již natištěné hybridní vrstvy TiO₂/SiO₂. Byla natištěna 1 vrstva DCIP, substrát byl vyhříván na 45 °C a rozteč kapek byla nastavena na 30 μm.

3.3.1.2 Měření fotokatalytické oxidace 2,6-dichlorindofenolu

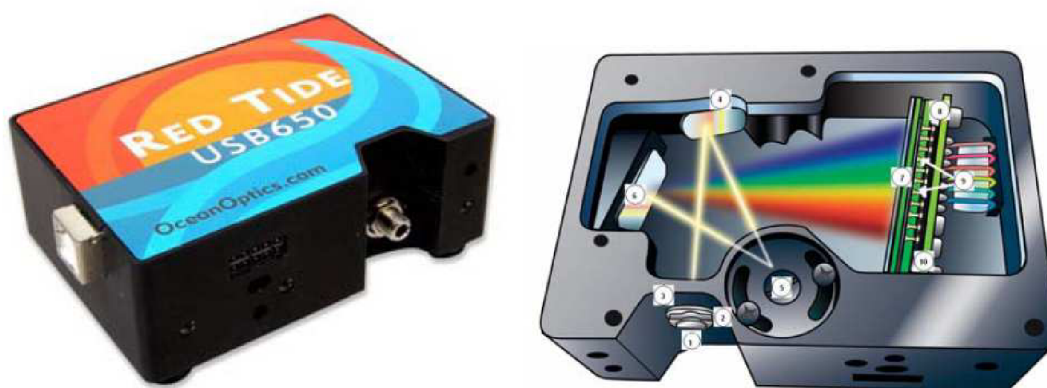
Při tomto experimentu byla měřena koncentrace DCIP jako funkce času ozáření UV zdrojem. Pro měření byl použit reaktor se dvěma LED diodami. První LED 650 nm, upevněná v reaktoru napevno, emituje červené záření. Druhá UV-LED je vyměnitelná a slouží jako zdroj UV záření. Pro toto měření byla použita LED 340 nm. Nejprve byl do reaktoru umístěn vzorek s natištěnými hybridními vrstvami a vrstvou inkoustu. Po nastavení a spuštění měření,

byla zapnuta UV-LED dioda 340 nm. Uspořádání měřicího zařízení je uvedeno na Obrázku 23.

Pomocí vláknového spektrometru Red Tide USB 650 byla každých 5 sekund zaznamenávána hodnota absorbance. Byly proměřeny vzorky s 1, 2, 3 a 4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Každý vzorek byl proměřen 6x, výsledná hodnota byla získána průměrem těchto měření.



Obrázek 23: Schéma reaktoru pro měření fotokatalytické oxidace 2,6-dichlorindofenolu



Obrázek 24: Vláknový spektrometr Red Tide USB650

3.3.2 Fotokatalytická degradace kyseliny stearové

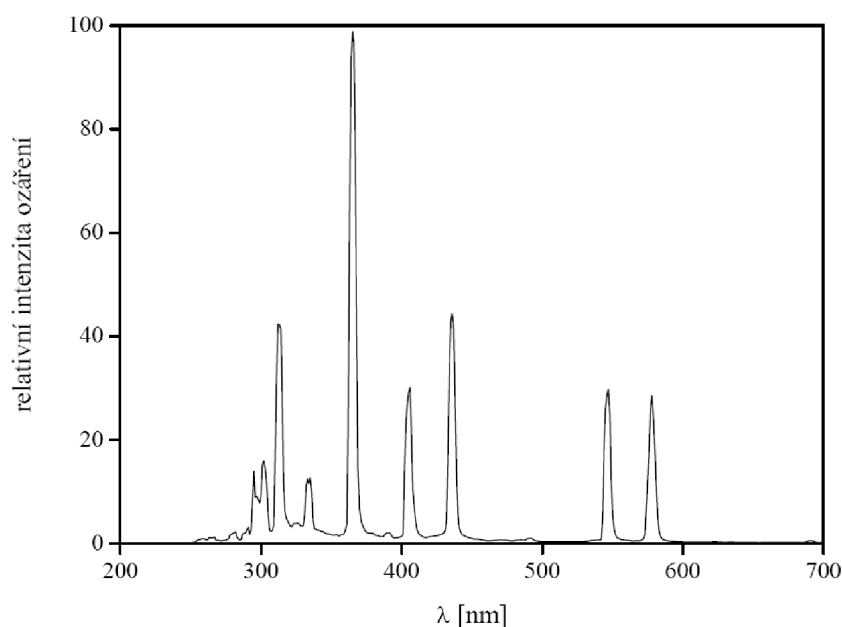
3.3.2.1 Příprava a nanášení roztoku kyseliny stearové

Roztok kyseliny stearové byl nanášen na hotové hybridní vrstvy materiálovým tiskem na tiskárně Dimatix. Pro tisk byl připraven zásobní roztok kyseliny stearové, který vznikl smícháním 1 ml roztoku kyseliny stearové v toluenu (30 g/l) a 9 ml isobutylalkoholu. Na substrát o teplotě 50 °C se tiskly dvě vrstvy kyseliny stearové, velikost kapky byla zvolena

10 pl a rozteč kapek 20 μm . Vrstvy se tiskly na skla o velikosti 26 \times 76 mm, na kterých již byly připraveny dvě čtvercové pole hybridních vrstev $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

3.3.2.2 FT-IR spektrometrie

Pro sledování degradace kyseliny stearové byla použita infračervená spektrometrie. Měřila se infračervená spektra v závislosti na čase ozáření. Měření bylo provedeno na infračerveném spektrometru Nicolet Impact 400 a jako zdroj záření byla použita vysokotlaká rtuťová výbojka OSRAM HQL 125 W. Intenzita ozáření byla nastavena na $2,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Byly proměřeny vzorky s 1, 2, 3 a 4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Kyselina stearová byla natisknuta vždy jen na jedno čtvercové pole hybridních vrstev, druhé sloužilo pro nastavení pozadí při měření. Nejprve byly proměřeny vzorky před ozářením a poté v daných intervalech. Každý vzorek byl ve stanoveném intervalu ozáření proměřen 5x a zprůměrováním těchto měření byla získána výsledná hodnota. Pro srovnání byl také proměřen slepý vzorek, což byla kyselina stearová natisknutá na čistém podložním sklíčku.

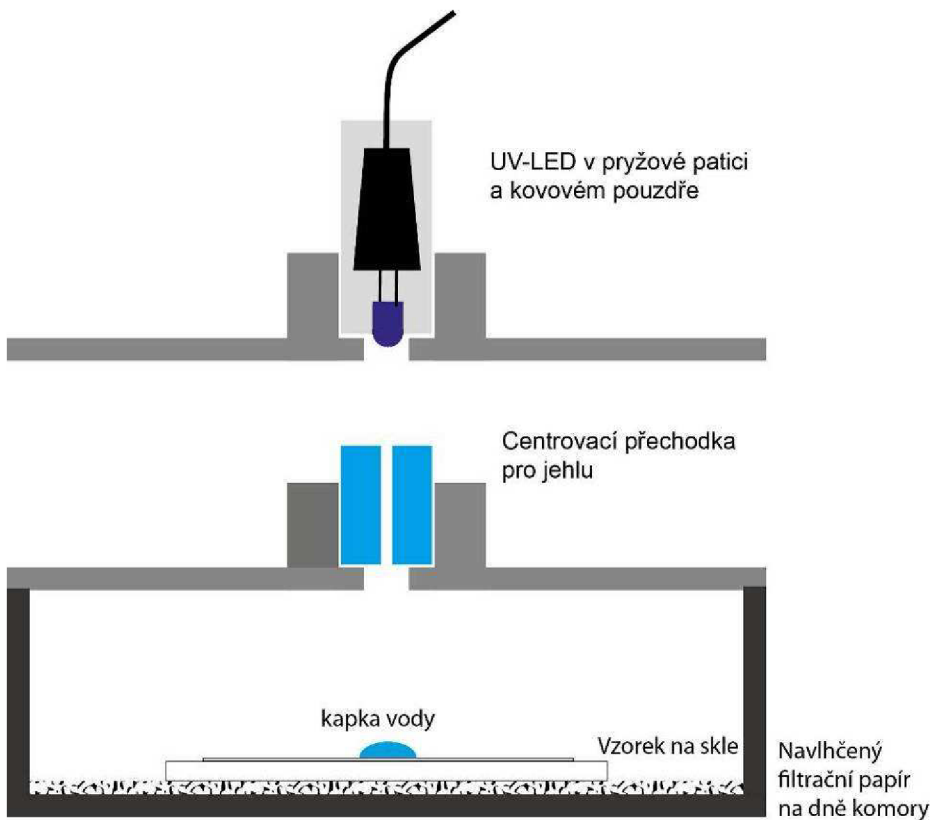


Obrázek 25: Emisní spektrum vysokotlaké rtuťové výbojky Osram HQL 125 W

3.3.2.3 Měření kontaktního úhlu

Pro studium degradace kyseliny stearové byla zvolena i metoda měření velikosti kontaktního úhlu kapky vody jako funkce času ozařování. Jedná se o nepřímou metodu měření fotokatalytické aktivity připravených hybridních vrstev. Kontaktní úhel byl měřen na přístroji Contact Angle System OCA a použitý software se jmenuje SCA 20. Byly proměřeny vzorky s 1, 2, 3 a 4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Jako zdroj záření byla použita LED dioda (320 nm).

Po nanesení kapky o velikosti 5 μm na substrát uvnitř cely byla připevněna LED dioda. Po 5 minutách byla LED dioda zapnuta a bylo započato měření. Měření bylo provedeno kontinuálně, při stálém ozařování vzorku se sledovala změna velikosti kontaktního úhlu kapky voda na substrátu. Velikost úhlu byla zaznamenávána po minutě. Každý vzorek byl proměřen 4x a výsledná hodnota byla získána průměrem těchto měření.



Obrázek 26: Schéma reaktoru pro měření kontaktního úhlu



Obrázek 27: Přístroj Contact Angle System OCA pro měření kontaktního úhlu

3.3.3 Fotokatalytická oxidace kyseliny tereftalové

Měření fotokatalytické oxidace kyseliny tereftalové bylo provedeno při mém studijním pobytu na Univerzitě v Novi Gorici ve Slovinsku.

3.3.3.1 Příprava a nanášení roztoku kyseliny tereftalové

Pro přípravu výsledného transparentního roztoku kyseliny tereftalové (TPA) bylo potřeba nejprve připravit roztok hydroxyethylcelulozy (HEC). Ten vznikl smícháním 15 ml 96% ethanolu a 5 ml 2% roztoku HEC, který byl připraven rozpuštěním 1 g HEC v 50 ml deionizované vody. Směs se nechala míchat na magnetické míchače po dobu 2 hodin. Poté byl připraven roztok kyseliny tereftalové. K 6,2 ml 0,201 M roztoku NaOH bylo přidáno 100 mg TPA, celá směs byla poté doplněna ethanolem do 10 ml odměrné baňky a nechána za stálého míchání na magnetické míchače 2 hodiny. Výsledná směs vznikla smícháním 10 ml roztoku hydroxyethylcelulozy a 5 ml roztoku kyseliny tereftalové.

Před nanášením roztoku TPA byly vzorky natisknutých hybridních vrstev omyty ethanolem a dány do sluneční komory, aby se odstranily nečistoty z povrchu. Transparentní vrstva TPA byla na vzorky nanášena metodou dip coating s rychlostí vytahování $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Tloušťka takto připravené vrstvy kyseliny tereftalové byla $1,04 \pm 0,01 \text{ } \mu\text{m}$ a byla změřena profilometrem Taylor-Hobson Talysurf.

3.3.3.2 Měření fotokatalytické oxidace kyseliny tereftalové

Pro měření fotokatalytické aktivity byly použity vzorky hybridních vrstev $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ připravené na materiálové tiskárně Dimatix, na které byla poté nanášena metodou dip coating vrstva kyseliny tereftalové.

Na přichystané vzorky s kyselinou tereftalovou byla nalepena plastová maska – destička s otvory. Takto připravený vzorek byl poté ozařován po určitou dobu ve sluneční komoře s intenzitou ozáření $2,0\text{--}2,2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Zvolené intervaly byly 3, 7, 15, 25 a 40 minut. Vždy v daný čas byla dírka vymyta 0,159 ml roztoku ethanolu a deionizované vody (v poměru 1:1). Určení množství potřebného roztoku ethanol/ deionizovaná voda: na 1 cm^2 je třeba 0,25 ml roztoku, velikost díry v plastové masce je $0,636 \text{ cm}^2$.

Takto byl pro každý čas získán roztok obsahující částečně degradovanou kyselinu tereftalovou. Vzorky byly sbírány do vzorkovnice a následně proměřeny na fluorospektrometru Infinite® 200 Tecan. Byly proměřeny vzorky s 1, 2, 3 a 4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

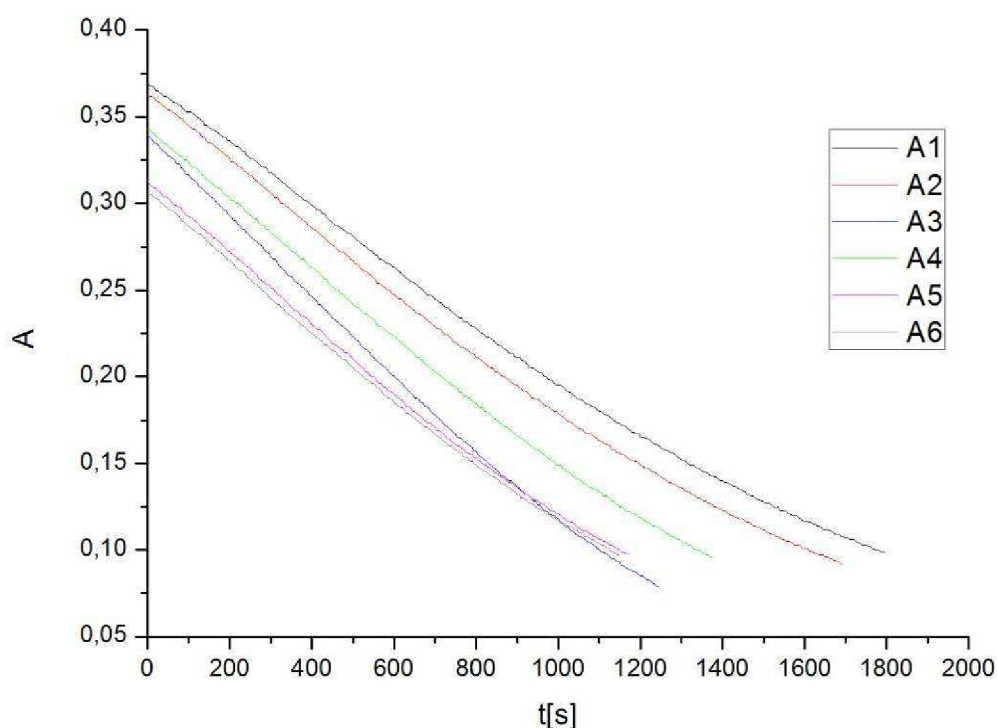
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Fotokatalytická oxidace 2,6-dichlorindofenolu

Fotokatalytická oxidace DCIP natisknutého na vzorcích hybridních vrstev byla sledována pomocí UV-VIS spektrometrie. Měření probíhalo v reaktoru, kde jako zdroj záření byla použita LED dioda 340 nm. Vláknový spektrometr každých 5 sekund ukládal hodnotu absorbance. Měření probíhalo nepřerušovaně, v kontinuálním režimu, čímž se omezily chyby měření.

Proměřovaly se vzorky s různou tloušťkou a byl zkoumán vliv počtu vrstev na fotokatalytickou aktivitu vzorků. Pro experiment byly zvoleny vzorky s 1, 2, 3 a 4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a jednou vrstvou inkoustu DCIP označeného jako 6E+. Každý vzorek byl proměřen 6x. Pro srovnání aktivity byl proměřen i slepý vzorek, tedy inkoust natisknutý na skle bez přítomnosti fotokatalyzátoru.

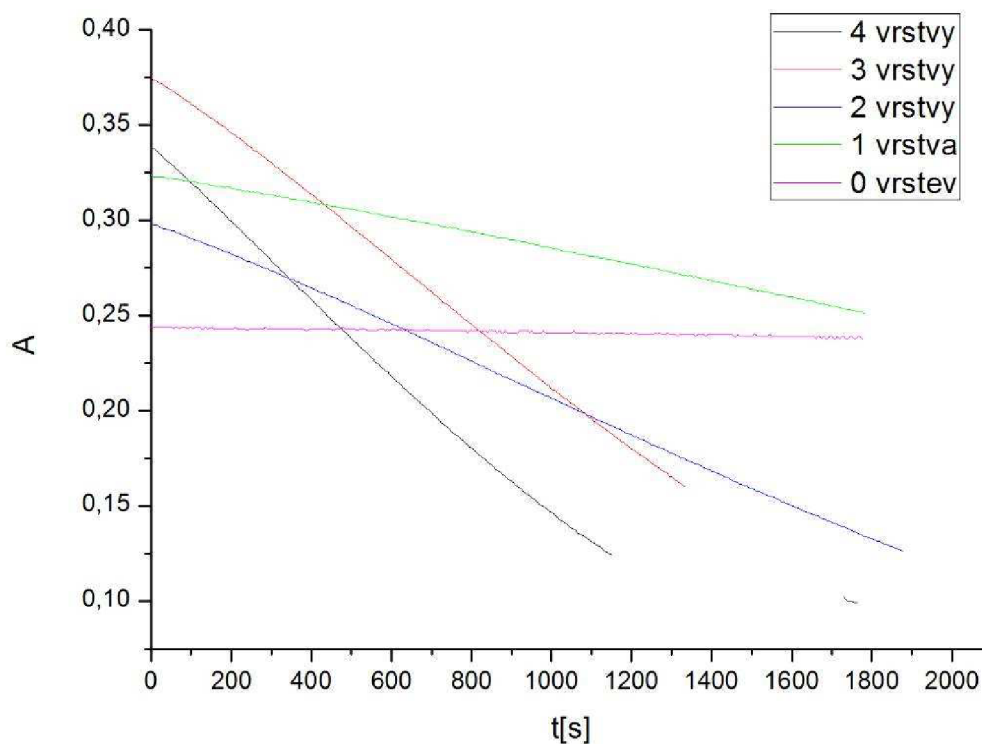
Získané hodnoty absorbance u každého vzorku byly zprůměrovány, čímž byla získána výsledná hodnota absorbance. Ta byla vynesena do grafu jako funkce času ozařování. Pro lepší znázornění rozdílů ve fotokatalytické aktivitě vzorků, byly hodnoty absorbance upraveny na relativní hodnoty, které byly získány podělením hodnot absorbance nejmenší hodnotou.



Graf 1: Závislost absorbance na čase u vzorku se 4 vrstvami pro 6 paralelních měření

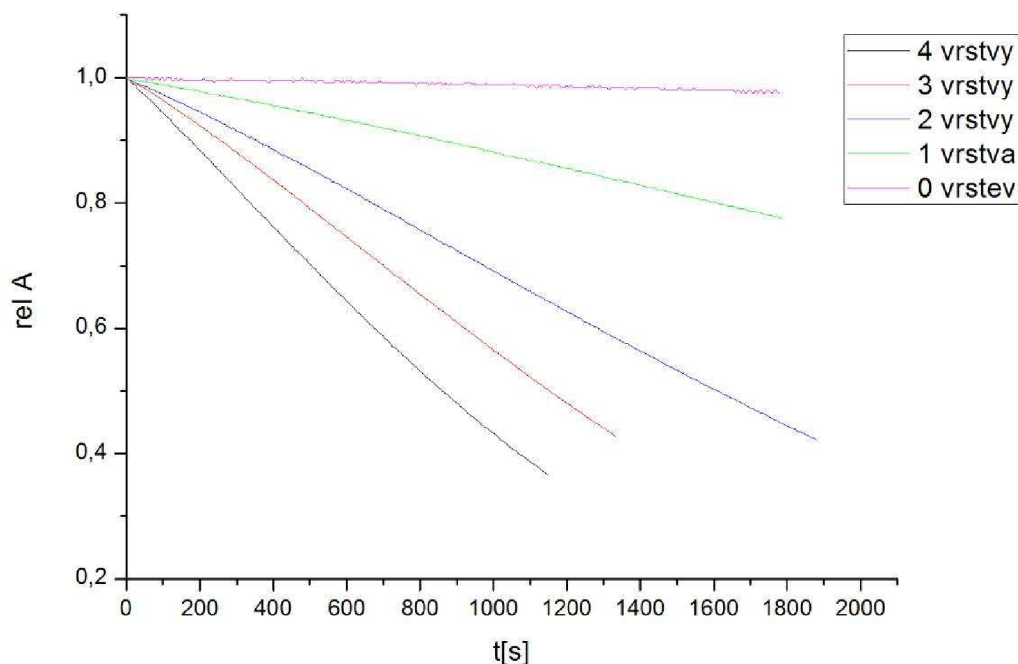
Graf 1 znázorňuje závislost absorbance na čase ozařování pro vzorek se 4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Vzorek byl proměřen 6x. Z grafu je vidět, že křivky jednotlivých měření nejsou stejné, hodnota počáteční absorbance je různá. Metoda nebyla pořádně vyladěná, degradace vrstvy indikátorového inkoustu byla ovlivněna nehomogenitou, drsností a také

počtem vrstev fotokatalyzátoru, což způsobilo právě tento rozptyl počátečních absorbancí. Pokles jednotlivých křivek měření je ale v podstatě stejný.



Graf 2: Závislost zprůměrovaných dat absorpance na čase ozařování

Graf 2 znázorňuje závislost zprůměrovaných dat absorpance na čase ozařování pro 0–4 hybridní vrstvy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. V grafu můžeme vidět, že pokles jednotlivých měření u vrstev 1–4 je lineární, takže vrstva inkoustu ubývala konstantní rychlostí v závislosti na počtu vrstev katalyzátoru. U vzorku s vrstvou inkoustu na skle, bez přítomnosti fotokatalyzátoru, v podstatě k žádným změnám nedochází a také má nejmenší počáteční hodnotu absorpance.



Graf 3: Závislost zprůměrovaných relativních dat absorpance na čase ozařování

Graf 3 znázorňuje závislost zprůměrovaných relativních dat absorpance na čase ozařování. Z grafu vyplývá, že úbytek tloušťky vrstvy inkoustu DCIP je u vzorků s 1–4 vrstvami lineární a rychlost tohoto úbytku závisí na počtu vrstev fotokatalyzátoru. Největší fotokatalytickou aktivitu vykazuje vzorek se 4 vrstvami. Rychlost degradace je ovlivněna počtem aktivních míst a vznikajícími radikály na vrstvě fotokatalyzátoru po aktivaci vrstvy UV zářením.

Protože úbytek vrstvy inkoustu DCIP je lineární, dá se tento proces popsat kinetikou nultého řádu, který lze popsat následovně:

$$c_A = c_{A_0} - kt \quad (41)$$

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = 1 - \frac{k}{c_{A_0}} t \quad (42)$$

$$\frac{c_A}{c_{A_0}} = 1 - k' t \quad (43)$$

Pro výpočet rychlostních konstant bylo využito grafické řešení. Hodnoty rychlostních konstant jednotlivých vzorků byly získány z Grafu 3, vnesením směrnice přímky pro jednotlivá měření. Hodnoty rychlostních konstant pro vzorky s 0–4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3: Vypočtené rychlostní konstanty z měření fotokatalytické degradace 2,6-dichlorindofenolu pro hybridní vrstva TiO₂/SiO₂

Počet vrstev	Rychlostní konstanty [mol·dm ⁻³ ·min ⁻¹]
0 vrstev	k ₀ =0,00001
1 vrstva	k ₁ =0,0001
2 vrstvy	k ₂ =0,0003
3 vrstvy	k ₃ =0,0004
4 vrstvy	k ₄ =0,0006

4.2 Fotokatalytická degradace kyseliny stearové

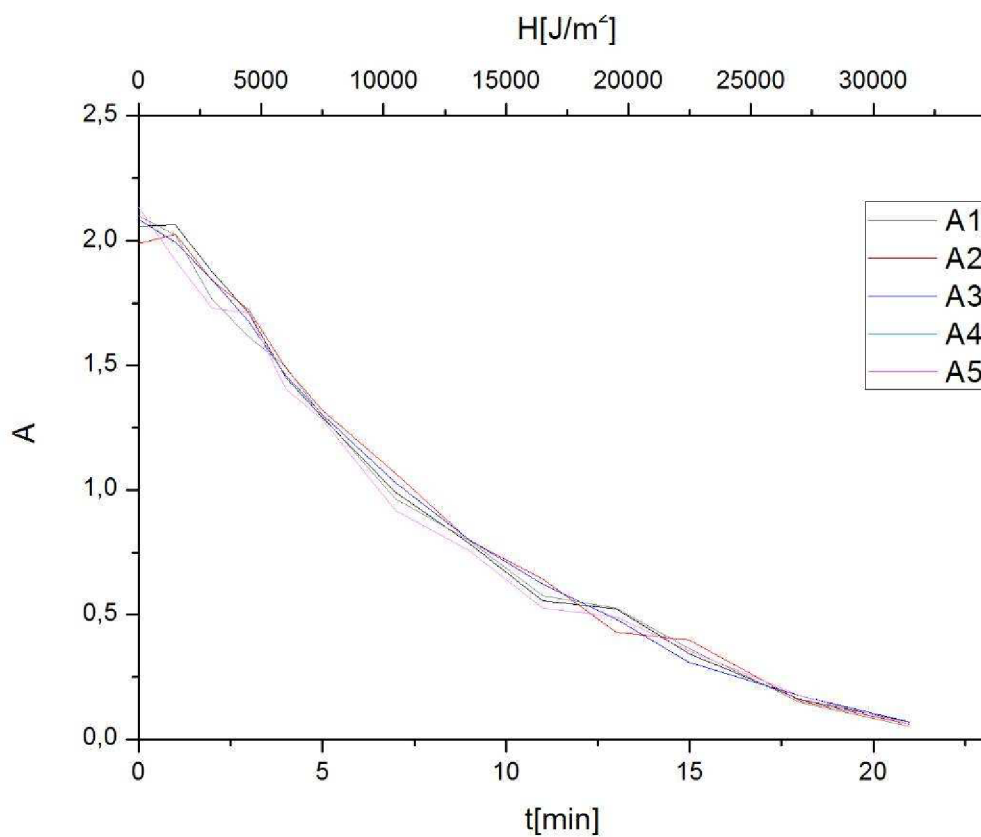
Pro sledování fotokatalytické degradace byly zvoleny dvě metody – měření kontaktního úhlu kapky vody na vrstvách fotokatalyzátoru a FT-IR spektrometrie.

4.2.1 FT-IR spektrometrie

Fotokatalytická degradace kyseliny tereftalové byla na vzorcích hybridních vrstev sledována pomocí Fourierovy infračervené spektrometrie. Měření probíhalo na přístroji Nicolet Impact 400 a jako zdroj záření byla použita vysokotlaká rtuťová výbojka OSRAM HQL 125 W. Intenzita ozařování byla nastavena na 2,5 mW·cm⁻². Vzorky byly proměřeny před začátkem ozařování a poté v daných intervalech. Měření bylo přerušované a každý vzorek byl proměřen vždy 5x.

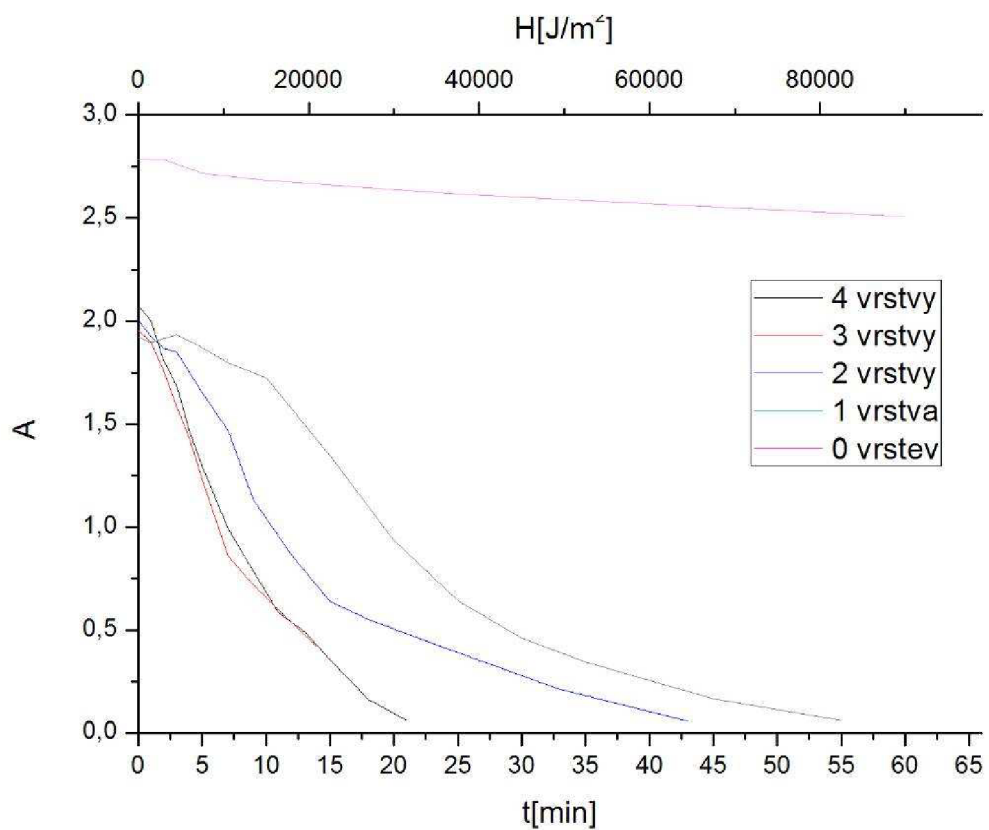
Proměřovaly se vzorky s různou tloušťkou a byl zkoumán vliv počtu vrstev na fotokatalytickou aktivitu vzorků. Pro experiment byly zvoleny vzorky s 1, 2, 3 a 4 hybridními vrstvami TiO₂/SiO₂ na které byly natisknuty dvě vrstvy kyseliny stearové. Pro srovnání aktivity byl proměřen i slepý vzorek, tedy kyselina stearová natisknutá na skle bez přítomnosti fotokatalyzátoru.

Měření na FT-IR spektrometru byly získány hodnoty absorbance v rozsahu 3200–2600 cm⁻¹. U každého vzorku byly získané hodnoty pro daný čas zprůměrovány, čímž byla získána výsledná hodnota absorbance. Ta byla vynesena do grafu jako funkce času ozařování. Pro lepší znázornění byly hodnoty absorbance upraveny na relativní hodnoty, které byly získány podělením změřených dat nejmenší jejich hodnotou.

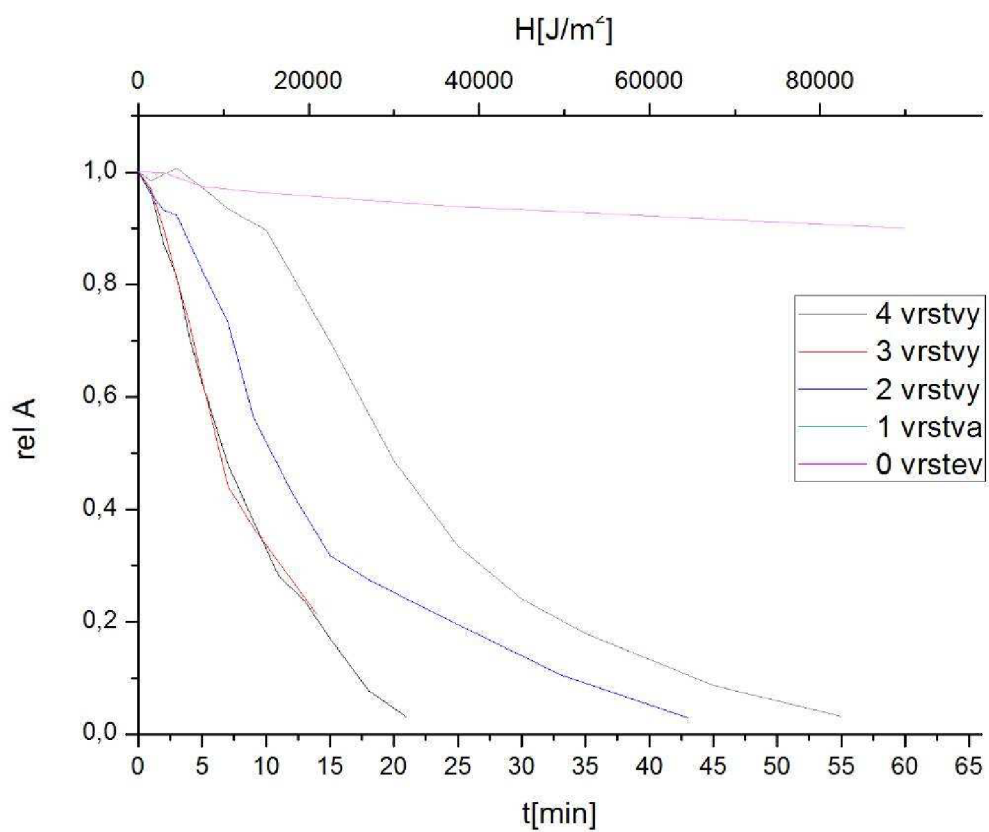


Graf 4: Závislost absorbance na čase ozařování u vzorku se 4 vrstvami pro pět paralelních měření

Graf 4 znázorňuje závislost absorbance na čase ozařování pro vzorek se 4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Vzorek byl proměřen 5x. Z grafů je vidět, že křivky jednotlivých měření jsou skoro shodné, nedocházelo při měření k výrazným odchylkám.



Graf 5: Závislost zprůměrovaných dat absorpance na čase ozařování



Graf 6: Závislost zprůměrovaných relativních dat absorpance na čase ozařování

Graf 5 a Graf 6 popisují závislost zprůměrovaných dat absorpance na čase ozařování pro vzorky s 0–4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Z grafů je patrné, že s rostoucím počtem hybridních vrstev dochází k rychlejšímu poklesu absorpance. Nejrychlejší pokles byl zaznamenán u vzorků se 3 a 4 vrstvami. Aktivita tedy klesá postupně od vzorku se 4 hybridními vrstvami až po vzorek bez vrstvy fotokatalyzátoru. U tohoto vzorku se změřená absorpance v závislosti na čase v podstatě nemění.

U jednotlivých křivek v Grafu 6 můžeme pozorovat na začátku měření, že nedochází k žádným změnám. Projevuje se indukční perioda, kdy dochází k aktivaci vrstev fotokatalyzátoru. Pokles křivek u jednotlivých vzorků je po aktivaci fotokatalyzátoru zpočátku lineární, což značí rovnoměrný úbytek vrstvy kyseliny stearové. Poté, kdy je vrstva kyseliny již velmi tenká, dochází vlivem nehomogenity a drsnosti povrchu fotokatalyzátoru k tvorbě shluků kyseliny stearové a křivka tedy přestává být lineární.

Díky těmto aspektům je tedy velmi obtížné stanovit jednoduchý kinetický model tohoto procesu, protože se pohybuje mezi kinetikou nultého a prvního řádu. Z tohoto důvodu byl stanoven poločas rozpadu, tj. doba, kdy dojde k degradaci právě poloviny tloušťky vrstvy kyseliny stearové. Pro vyhodnocení byla v lineárních částech křivek u jednotlivých vzorků vynesena směrnice přímky a po vypočítání vygenerovaných rovnic byl stanoven poločas rozpadu pro všechny vzorky. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4: Vypočtené poločasy rozpadu z měření fotokatalytické degradace kyseliny stearové pro hybridní vrstva $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

počet vrstev	poločas rozpadu $\tau_{1/2}$ [min]
4	12,505
3	12,615
2	20,375
1	29,391

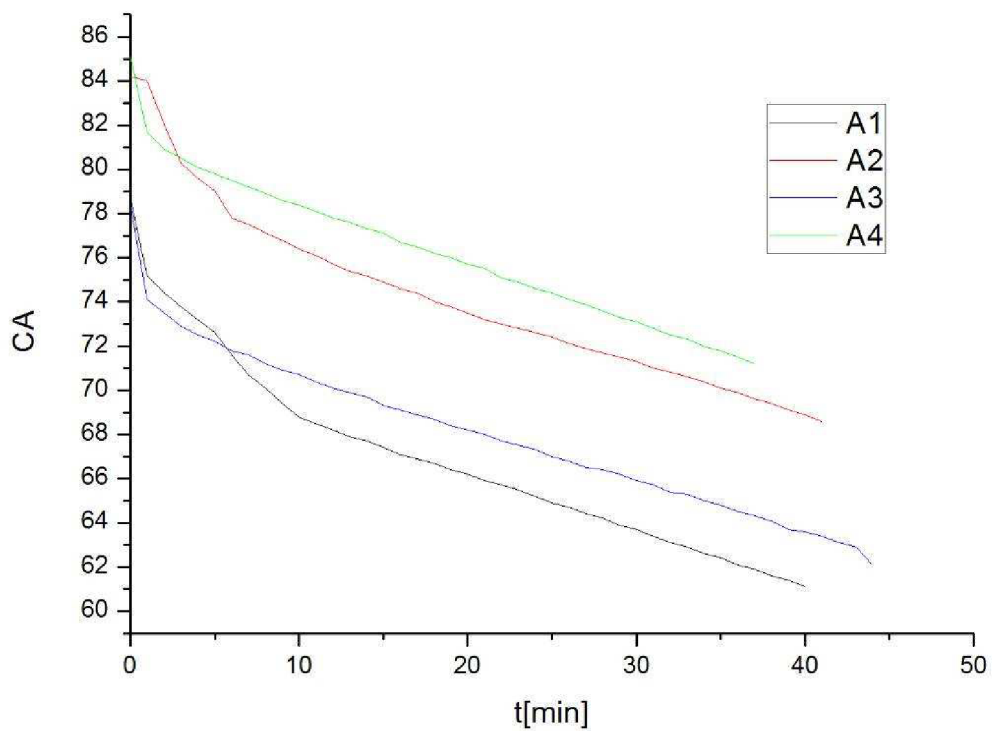
4.2.2 Měření kontaktního úhlu

Fotokatalytická degradace kyseliny stearové byla měřena i metodou nepřímou, měřením změny velikosti kontaktního úhlu kapky vody na povrchu hybridních vrstev $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Přítomnost kyseliny stearové způsobila, že povrch hybridních vrstev se stal hydrofobní. Kontaktní úhel byl měřen na přístroji Contact Angle system OCA. Jako zdroj záření byla použita LED dioda 320 nm.

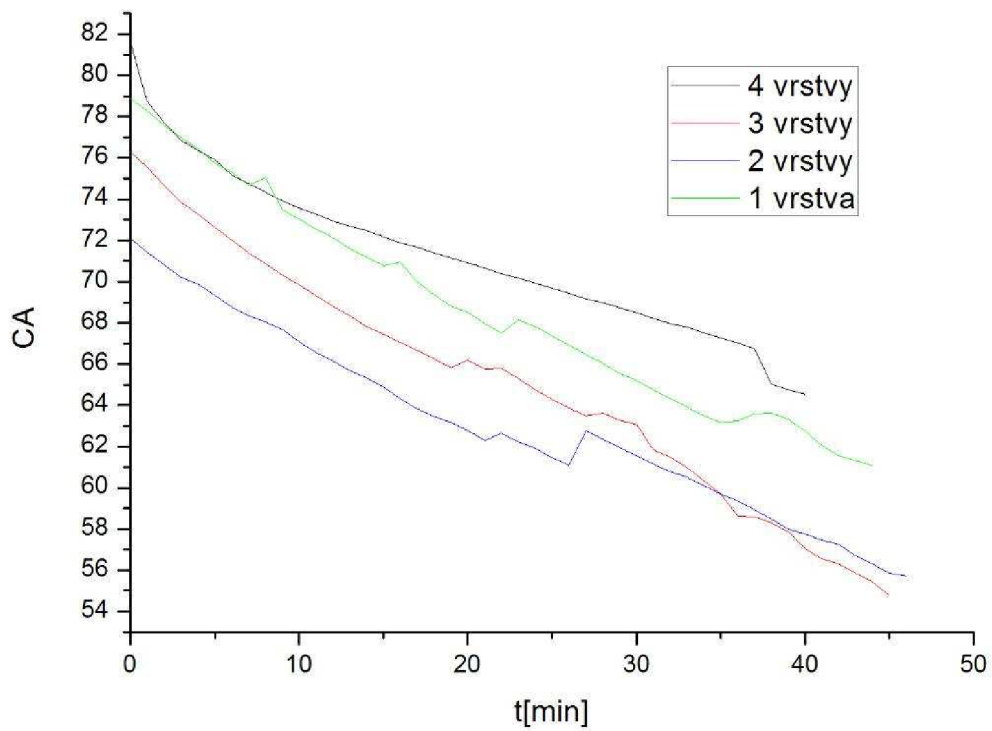
Byly proměřeny vzorky s různou tloušťkou a byl zkoumán vliv počtu vrstev na fotokatalytickou aktivitu vzorků. Pro experiment byly zvoleny vzorky s 1, 2, 3 a 4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a na které byly natisknuty dvě vrstvy kyseliny stearové. Každý vzorek byl proměřen 4x na různých místech a výsledná hodnota byla získána průměrem těchto hodnot. Změřené hodnoty kontaktního úhlu byly také přepočítány na relativní data.

Do grafů byly vyneseny závislosti jak kontaktního úhlu, tak i relativní hodnoty kontaktního úhlu na čase ozařování.

Graf 7 znázorňuje závislost kontaktního úhlu na čase pro vzorek se 4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Vzorek byl proměřen 4x. Z grafu je vidět, že křivky jednotlivých měření nejsou úplně totožné, počáteční hodnoty kontaktního úhlu jsou pro daný vzorek rozdílná.



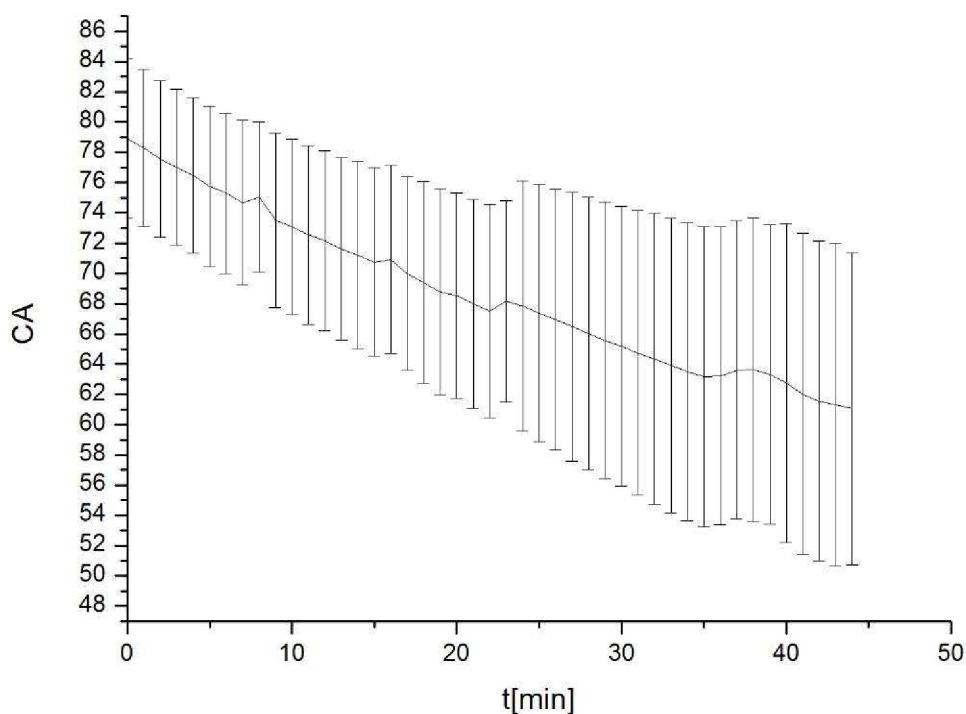
Graf 7: Závislost kontaktního úhlu na čase ozařování u vzorku se 4 vrstvami pro 4 paralelní měření



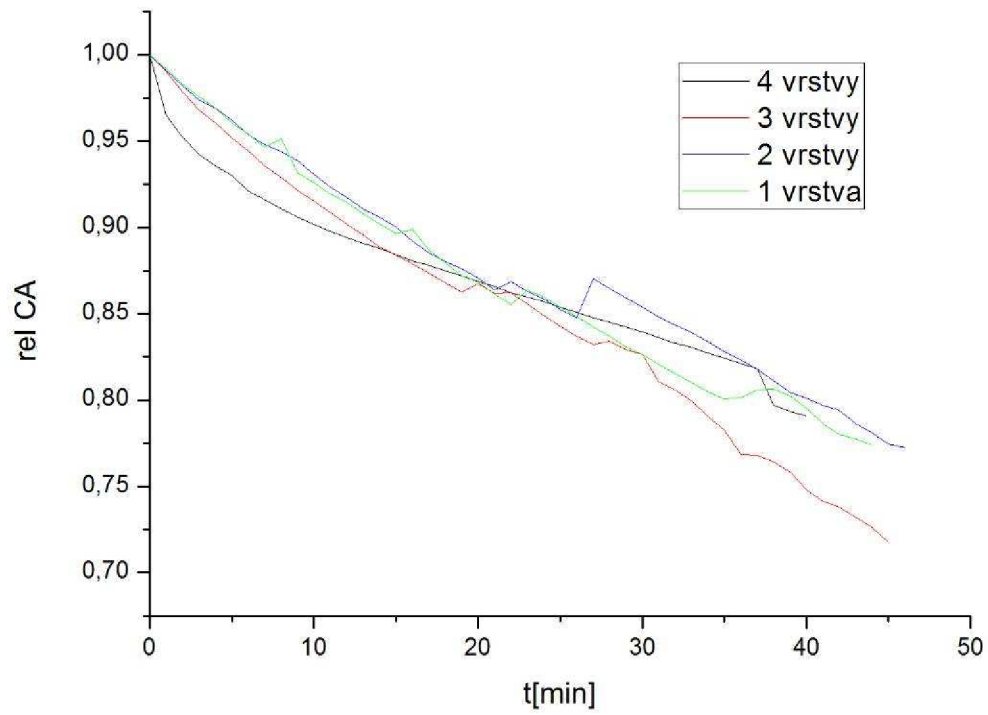
Graf 8: Závislost zprůměrovaných dat velikosti kontaktního úhlu na čase ozařování

Graf 8 a Graf 10 znázorňuje závislost zprůměrovaných dat velikosti kontaktního a zprůměrovaných relativních dat kontaktního úhlu na čase ozařování pro vzorky s 1–4 hybridními vrstvami. Oproti předchozím metodám, kdy se projevila přímá závislost aktivity na rostoucím počtu vrstev vzorků, není tato metoda zcela jednoznačná. Data vynesená v tomto grafu pro jednotlivé vzorky vznikla zprůměrováním čtyř měření. Pro tyto připravené hybridní vrstvy není tato metoda měření fotokatalytické aktivity příliš vhodná. Tento problém dokazuje i Graf 9, ve kterém jsou znázorněny odchylky měření pro vzorek s 1 hybridní vrstvou.

Vysvětlení tohoto problému můžeme nalézt ve struktuře připravených vrstev. Měření mohlo být ovlivněno nehomogenitou, drsností a strukturou vrstev fotokatalyzátoru, dále vlivem nečistot a v neposlední řadě také tvorbou shluků kyseliny stearové na povrchu fotokatalyzátoru a agregátů částic TiO_2 . Tyto faktory mohou negativně ovlivnit rozestírání kapky vody po povrchu, čímž nejsou výsledky relevantní.



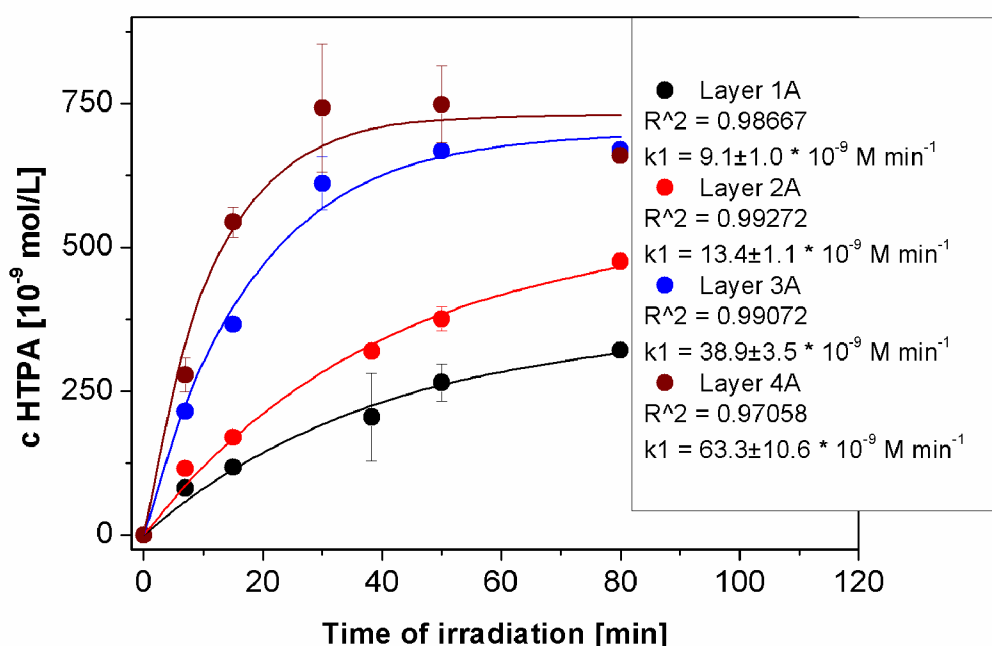
Graf 9: Závislost zprůměrovaných dat velikosti kontaktního úhlu na čase ozařování u vzorku s 1 vrstvou se znázorněnými směrodatnými odchylkami



Graf 10: Závislost zprůměrovaných dat velikosti kontaktního úhlu na čase ozařování

4.3 Fotokatalytická oxidace kyseliny tereftalové

Pro měření fotokatalytické aktivity hybridních vrstev $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ byla použita i metoda měření fotokatalytické degradace kyseliny tereftalové. Toto měření probíhalo ve Slovinsku na Univerzitě v Novi Gorici. Byla proměřena závislost koncentrace oxidačního produktu kyseliny tereftalové na čase ozařování. Oxidačním produktem je kyselina hydroxytereftalová (HTPA) a jako zdroj záření byla využita sluneční komora s intenzitou ozáření $2,0\text{--}2,2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pro určení koncentrace vznikající HTPA se využilo jejích fluorescenčních vlastností, jež byly proměřeny na fluorospektrometru Infinite® 200 Tekan. Byly proměřeny vzorky s 1, 2, 3 a 4 hybridními vrstvami.



Graf 11: Závislost koncentrace HTPA na čase ozařování

V Grafu 11 je znázorněna závislost koncentrace HTPA na čase ozařování. Zde se potvrdilo, že s rostoucím počtem vrstev fotokatalyzátoru roste jeho fotokatalytická aktivita. To bylo potvrzeno i rychlostními konstantami, které byly vypočítány dle vztahů 31 a 32.

Nejvyšší aktivitu vykazoval vzorek se 4 hybridními vrstvami, čehož je důkazem i hodnota rychlostní konstanty, která je oproti ostatním vzorkům výrazně vyšší. V Tabulce 5 jsou uvedeny vypočítané hodnoty rychlostních konstant. Pro srovnání fotokatalytické aktivity těchto vzorků s běžně dostupnými je v Tabulce 5 uvedena i hodnota rychlostní konstanty pro komerční samočisticí sklo Pilkington Activ™. Ta má výrazně menší hodnotu než vzorky hybridních vrstev připravených za laboratorních podmínek.

Z grafu je dále patrné, že u některých bodů měření se vyskytuje docela výrazná odchylka. To je způsobeno tím, že tato metoda měření fotokatalytické aktivity je nová, teprve se vyvíjí a optimalizuje se její průběh. Chyba měření vzniká už ve fázi, kdy se lepší plastová maska – destička s otvory na připravené vzorky s hybridními vrstvami a část lepicí hmoty se dostane

do otvorů destičky a zmenší se tak jejich reakční plocha. Další negativní vliv má krok, kdy se získává z otvorů destičky reakční směs s obsahem fluorescenční HTPA. Vymývání otvoru se provádí mikropipetou definovaným množstvím roztoku ethanolu a deionizované vody, která je přesně vypočtena na reakční plochu otvoru. Ta má ale už vlivem lepící hmoty jiný rozměr. Samotný výplach otvorů na destičce se provádí mikropipetou 20x, takže i zde dochází ke vzniku velkých chyb měření.

Nicméně je to velmi slibně vyhlížející metoda, u které se u prozatímních měření dosahuje zajímavých výsledků a přemýšlí se nad novými modifikacemi této metody.

Tabulka 5: Rychlostní konstanty vypočítané z měření fotokatalytické degradace TPA

TiO ₂ /SiO ₂	rychlostní konstanta [mol·dm ⁻³ ·min ⁻¹]
1 vrstva	$k_1=(9,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-9}$
2 vrstvy	$k_2=(13,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-9}$
3 vrstvy	$k_3=(38,9 \pm 3,5) \cdot 10^{-9}$
4 vrstvy	$k_4=(63,3 \pm 10,6) \cdot 10^{-9}$
Pilkington Activ TM	$k=(2,54 \pm 0,27) \cdot 10^{-9}$

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vypracovat rešerši shrnující současný stav poznání o hybridních vrstvách oxidu titaničitého a oxidu křemičitého, připravit tyto vrstvy metodou materiálového tisku a proměřit jejich fotokatalytickou aktivitu. Výsledky této práce jsou shrnuty níže:

- Sol pro přípravu hybridních vrstev byl připraven na Univerzitě v Novi Gorici ve Slovinsku. Jako prekurzor oxidu titaničitého byl použit tetraisopropoxid titaničitý a jako prekurzor oxidu křemičitého byl použit tetraethylorthosilikát a Levasil. Hotový sol byl nadeponován na substrát materiálovým tiskem na tiskárně Fujifilm Dimatix 2831. Takto byly připraveny vzorky s 1–4 hybridními vrstvami $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a byla proměřena jejich fotokatalytická aktivita. Zvolené metody testování byly: fotokatalytická oxidace 2,6-dichlorindofenolu, fotokatalytická degradace kyseliny stearové a fotokatalytická oxidace kyseliny tereftalové.
- Fotokatalytická oxidace DCIP byla zkoumána pomocí UV-VIS spektrometrie a jako zdroj záření byla použita LED dioda 340 nm. Byla sledována závislost rychlostní konstanty na počtu hybridních vrstev. Bylo prokázáno, že fotokatalytická aktivita roste s počtem přibývajících vrstev fotokatalyzátoru, což bylo také potvrzeno stanovením rychlostních konstant pro jednotlivé vzorky. Největší fotokatalytickou aktivitu vykazoval vzorek se 4 hybridními vrstvami, nejmenší aktivitu vykazoval vzorek s 1 vrstvou.
- Fotokatalytická degradace kyseliny stearové byla zkoumána pomocí dvou metod: FT-IR spektrometrií a měřením velikosti kontaktního úhlu. U FT-IR spektrometrie byl sledován vliv počtu hybridních vrstev na fotokatalytickou aktivitu při intenzitě záření $2,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Opět se potvrdilo, že s rostoucím počtem vrstev fotokatalyzátoru roste i fotokatalytická aktivita těchto vrstev. Kvůli složitosti průběhu celého procesu degradace kyseliny stearové nebyly stanoveny rychlostní konstanty, ale pouze poločasy rozpadů $t_{1/2}$ tzn. doby kdy dojde k degradaci právě poloviny tloušťky vrstvy kyseliny stearové. Nejmenší hodnota poločasu rozpadu byla zjištěna u vzorku se 4 hybridními vrstvami fotokatalyzátoru, největší hodnota u vzorku s 2 vrstvou. Při měření změny velikosti kontaktního úhlu v závislosti na čase ozařování bylo zjištěno, že tato metoda, není příliš vhodná pro tento typ připravených hybridních vrstev. Jako zdroj záření byla použita LED dioda 320 nm. Během měření vznikaly velké chybové odchylky, což bylo způsobeno vlastnostmi a strukturou připravených vrstev fotokatalyzátoru a také vlivem záření ubývající vrstvy kyseliny stearové.
- Fotokatalytická oxidace kyseliny tereftalové byla zkoumána na Univerzitě v Novi Gorici ve Slovinsku. Byla sledována závislost rostoucí koncentrace oxidačního produktu kyseliny tereftalové na počtu vrstev fotokatalyzátoru. Oxidačním produktem je kyselina hydroxytereftalová a pro určení její koncentrace bylo využito jejích fluorescenčních vlastností. Výstupem měření bylo stanovení rychlostních konstant pro jednotlivé vzorky, kdy se opět prokázalo, že vzorek se 4 vrstvami vykazuje největší fotokatalytickou aktivitu a také rychlostní konstanta stanovená pro tento vzorek je největší (i ve srovnání s komerčně dostupným samočisticím sklem Pilkington ActivTM). Hodnota rychlostní konstanty postupně klesala se snižujícím se počtem hybridních vrstev $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A	akceptor
cb	vodivostní pás
CS	kontinuální tisk
D	donor
DOD	drop on demand
e^-	elektron
E_{bg}	šířka zakázaného pásu
h^+	díra
vb	valenční pás
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
CVP	chemická depozice z plynné fáze
FT-IR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
UV-VIS	ultrafialová – viditelná
DCIP	2,6-dichlorindofenol
TEOS	tetraethyl orthosilikát
SA	kyselina stearová
TTIP	tetraisopropoxid titaničitý
TPA	kyselina tereftalová
HTPA	kyselina hydroxytereftalová
DMS	dimethylsulfoxid

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1 PEKAŘ, M., KLUČÁKOVÁ, M., VESELÝ, M., ČEPPAN, M.: *Praktikum Fyzikální chemie II (Fotochemické procesy)*, VUT v Brně, Fakulta chemická, 2000, ISBN 80-214-1550-9.
- 2 FUJISHIMA, Akira, Toshiya WATANABE a Kazuhito HASHIMOTO. *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2002, 111 s. ISBN 80-903-1133-4.
- 3 LITTER, M. I.: Heterogenous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic Systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, vol 23, p. 89-114.
- 4 BARTOVSKÁ, L. *Chemická kinetika* [online]. VŠCHT Praha, 2008 [cit. 2013-04-15]. ISBN 978-80-7080-670-8. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-978-80-7080-670-8
- 5 HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*. 2005, č. 34. DOI: 10.1007/s11244-005-3788-2.
- 6 ŠOLC, Z., VELICH, V. *Aplikovaná reakční kinetika*. První vydání. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1989, 207 s. ISBN 80-85113-04-X.
- 7 NOVÁK, Josef P. et al *Fyzikální chemie II*. první vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001, 316 s. ISBN 80-7080-436-X.
- 8 VASANTH KUMAR, K. a K. PORKODI. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications*. 2008, č. 9, 82 - 84. ISSN 1566-7367. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.05.019. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736707002178>
- 9 ATKINS, P., DE PAULA, J. *Atkins' Physical Chemistry*. Seventh Edition. Oxford: Oxford University Press, 2002, 1150 s. ISBN 0-19-879285-9.
- 10 ENNAOUI, A., B. R. SANKAPAL, V. SKRYSHEVSKY a LUX-STEINER. TiO₂ and TiO₂–SiO₂ thin films and powders by one-step soft-solution method: Synthesis and characterizations. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006, č. 90, 1533–1541.
- 11 BENNANI, R. DILLERT, T. M. GESING a BAHNEMANN. Physical properties, stability, and photocatalytic activity of transparent TiO₂/SiO₂ films. *Separation and Purification Technology*. 2009, č. 67, 173–179.

-
- 12 KWON, C. H., J. H. KIM, I. S. JUNG, H. SHIN a K. H. YOON. Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nano-composite thin films. *Ceramics International*. 2003, č. 29, 851-856.
- 13 RAHMANI, E., AHMADPOUR a M. ZEBARJAD. Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystalline thin film by doping with SiO₂. *Chemical Engineering Journal*. 2011, č. 174, 709- 713.
- 14 GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surface & Coatings Technology*. 2005, č. 191, 155-160.
- 15 PEIRÓ, Ana M. a José PERAL. Low-Temperature Deposition of TiO₂ Thin Films with Photocatalytic Activity from Colloidal Anatase Aqueous Solutions. *Chem. Mater.* 2001, č. 13, s. 2567-2573.
- 16 Wet Coating Technologies for Glass. SCHMIDT, H. a M. MENNIG. INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN. *The sol-gel gateway* [online]. [cit. 2013-01-03]. Dostupné z: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>
- 17 DZIK, P. *Materiálová tiskárna Dimatix*, [online], 2012, [cit.2013-01-03]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/materialova-tiskarna-dimatix>
- 18 Kučera, J.: Inkoustový tisk [online], [cit.2013-01-03]. Dostupný z WWW: <http://www.fi.muni.cz/usr/jkucera/pv109/2004/xmacuga.htm>
- 19 MAČUGA, Tomáš. *Moderní technologie tisku a jejich srovnání* [online]. Brno, 2007 [cit. 2013-01-04]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/99259/fi_b/Moderni_technologie_tisku_a_jejich_srovnani.pdf.
- 20 LEPIČOVÁ, M. *Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 54 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing.Michal Veselý, CSc.
- 21 SEKEROVÁ, K. *Porézní vrstvy oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.
- 22 Dimatix Materials Printer DMP-2800. *Fujifilm* [online]. 2013 [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: http://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/dmp-2800/index.html#accessories

-
- 23 MILLS, A., J. WANG a M. MCGRADY. Method of Rapid Assessment of Photocatalytic Activities of Self-Cleaning Films. *J. Phys. Chem.* 2006, č. 110, s. 18324-18331.
- 24 MILLS, A., M. MCGRADY, J. WANG a J. HEPBURN. A Rapid Method of Assessing the Photocatalytic Activity of Thin TiO₂ Films Using an Ink Based on the Redox Dye 2,6-Dichloroindophenol. *International Journal of Photoenergy*. 2008. DOI: 10.1155/2008/504945.
- 25 MILLS, A. a M. MCFARLANE. Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films. *Catalysis Today*. 2007, č. 129, s. 22-28.
- 26 OLLIS, D. Kinetics of photocatalyzed film removal on self-cleaning surfaces: Simple configurations and useful models. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, č. 99, 478-484.
- 27 KENANAKIS, G., GIANNAKOUDAKIS, VERNARDOU, SAVVAKIS a N. KATSARAKIS. Photocatalytic degradation of stearic acid by ZnO thin films and nanostructures deposited by different chemical routes. *Catalysis Today*. 2010, č. 151, 34-38.
- 28 ŠTANGAR, U. L., M. KETE, U. ČERNIGOJ a V. DUCMAN. Testing of photocatalytic activity of self-cleaning surfaces. *Advances in Science and Technology*. 2010, č. 68, s. 126-134.
- 29 ČERNIGOJ, U., M. KETE a U. L. ŠTANGAR. Development of a fluorescence-based method for evaluation of self-cleaning properties of photocatalytic layers. *Catalysis Today*. 2010, č. 151, s. 46-52.
- 30 MILLS, A., C. HILL a P. K. J. ROBERTSON. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry*. 2012, č. 237, s. 7-23.
- 31 KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2. vydání. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- 32 VOLKA, K. *Analytická chemie I*. první vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1995. ISBN 80-7080-245-6.

-
- 33 NOVOTNÁ, R., T. ŠILHA a Z. TRÁVNÍČEK. Spektrální metody studia chemických látek. [online]. [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Spektralni_metody.pdf
- 34 *How an FTIR Spectrometer Operates* [online]. 2010 [cit. 2013-04-11]. Dostupné z: http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates
- 35 Jablonski Energy Diagram. *Olympus Microscopy Resource Center* [online]. 2012 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/>
- 36 Wetting, The Physics Behind Wetting. *Adhesives.org* [online]. 2008 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/science-of-adhesion/wetting>