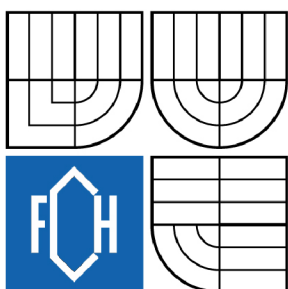




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA TIŠTĚNÝCH VRSTEV OXIDU TITANIČITÉHO

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE PRINTED LAYERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

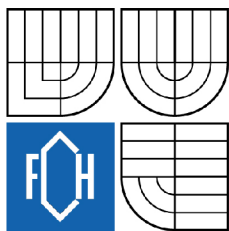
Bc. MICHAELA NOVOTNÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.

BRNO 2009



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0314/2008** Akademický rok: **2008/2009**  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student(ka): **Bc. Michaela Novotná**  
Studijní program: Spotřební chemie (N2806)  
Studijní obor: Spotřební chemie (2806T002)  
Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Michal Veselý, CSc.**  
Konzultanti diplomové práce:

### Název diplomové práce:

Fotokatalytická aktivita tištěných vrstev oxidu titaničitého

### Zadání diplomové práce:

1. Vypracujte literární rešerši na téma příprava mezoporézních vrstev oxidu titaničitého.
2. Připravte tenké vrstvy oxidu titaničitého mikropiezo depozicí na skleněný substrát.
3. Charakterizujte připravené vrstvy fyzikálně-chemickými metodami.
4. Testujte fotokatalytickou aktivitu připravených vrstev.

### Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

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

-----  
Bc. Michaela Novotná  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Michal Veselý, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

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



## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce byla zaměřena na přípravu samočisticích fotokatalyticky aktivních tenkých vrstev oxidu titaničitého. Transparentní porézní tenké vrstvy oxidu titaničitého byly připraveny z prekursoru titan tetraisopropoxidu (TTIP) s přidavkem polyethylenglykolu (PEG). Také byly připraveny transparentní tenké vrstvy koloidního  $\text{TiO}_2$ . Tenké titaničité vrstvy byly imobilizovány sol-gel procesem na sodnovápenatá skla, předem upravená pro zamezení difúze sodných iontů do vrstvy. Tenké vrstvy byly nanášeny novou metodu mikropiezo depozice.

Sol i tenké titaničité vrstvy byly charakterizovány fyzikálně-chemickými metodami. Byla určena viskozita, hustota a povrchové napětí solu, dále tloušťka a hydrofilita titaničitých vrstev. Fotokatalytická aktivita tištěných titaničitých vrstev byla studována pomocí fotokatalytické degradace roztoku 2,6-dichlorindofenolu. Byl porovnáván vliv přidavku PEG do solu a vliv množství solu naneseného na povrch skla. Bylo zjištěno, že přidavek PEG do solu významně zlepšuje fotokatalytické vlastnosti připravených titaničitých vrstev.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis was focused on the preparation of self-cleaning and photocatalytically active titanium dioxide thin films. Transparent and porous thin layers of titanium dioxide were prepared from sol-gel containing titanium tetraisopropoxide (TTIP) as precursor with addition polyethylene glycol (PEG). Transparent thin layers of titanium dioxide were also prepared from colloidal solution  $\text{TiO}_2$ . The immobilization of thin titanium dioxide layers was performed by a sol-gel process on the soda lime glasses. Diffusion of sodium cation from soda lime glasses into titanium dioxide layer were blocked. Sol was deposited by printing method – micropiezo deposition.

Sol and thin titanium dioxide layers were characterised by the physical-chemical method. For prepared sol viscosity, density and surface tension were measured. Thickness and hydrophilicity of titanium dioxide layers also were studied. The photocatalytic activity of the printed titanium layers were tested via the photocatalytic degradation of the 2,6-dichlorindophenol. The influence of addition PEG into the sol and influence of sol loading was studied. It was found that the addition of PEG into the sol significantly increased the photocatalytic activity of titanium dioxide layers.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

fotokatalýza, oxid titaničitý, tisk, inkjet

## **KEYWORDS**

photocatalysis, titanium dioxide, printing, inkjet

Novotná, M. *Fotokatalytická aktivita tištěných vrstev oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 89 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

## 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*

*Velmi děkuji Doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. za jeho podporu a vstřícnost při vedení diplomové práce. Rovněž bych chtěla poděkovat Ing. Marcele Černé za ochotu a pomoc při měřeních.*

*Na závěr bych také ráda poděkovala své rodině a všem ostatním, bez nichž by tato práce nemohla vzniknout.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>8</b>
2.1	Fotokatalýza	8
2.1.1	Fotochemické procesy na povrchu polovodičů	8
2.2	Oxid titaničitý	9
2.2.1	Fotokatalytické procesy na povrchu oxidu titaničitého	11
2.3	Kinetika fotokatalytických reakcí	13
2.3.1	Kinetika reakcí prvního řádu	13
2.4	Imobilizované katalyzátory	14
2.4.1	Povrchové napětí a kontaktní úhel	14
2.4.2	Vliv nerovnosti povrchu na smáčení	15
2.4.2.1	Superhydrofobní povrchy	16
2.4.2.2	Vliv fraktálu povrchu na kontaktní úhel	18
2.4.2.3	Superhydrofilní povrchy	19
2.4.3	Fotoindukovaná změna hydrofility	20
2.4.3.1	Fotokatalytická aktivita a fotoindukovaná hydrofilita	21
2.4.4	Předúprava povrchu nosiče	22
2.4.5	Příprava TiO <sub>2</sub> mezoporézních vrstev s polyethylenglykolem	22
2.4.5.1	Sol-gel proces	22
2.4.5.2	Povrchová mikrostruktura a drsnost TiO <sub>2</sub> vrstev	25
2.4.5.3	Vliv mikrostruktury povrchu na hydrofilitu TiO <sub>2</sub> vrstev	26
2.4.5.4	Vliv mikrostruktury povrchu na fotokatalytickou aktivitu TiO <sub>2</sub>	26
2.4.5.5	Fotokatalytická aktivita ve VIS a UV oblasti	27
2.4.6	Příprava TiO <sub>2</sub> mezoporézních křemičitých vrstev	28
2.5	Metody nanášení vrstev TiO <sub>2</sub>	29
2.5.1	Metoda spin coating	29
2.5.2	Metoda dip coating	29
2.5.3	Metoda mikropiezo depozice	30
2.6	Metody charakterizace vrstev TiO <sub>2</sub>	31
2.6.1	Interferenční mikroskopie	31
2.6.2	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	32
2.6.3	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	33
2.6.4	UV/VIS Spektrofotometrie	34
2.7	Aplikace TiO <sub>2</sub> fotokatalýzy	34
2.7.1	Samočistící efekt	34
2.7.2	Antibakteriální efekt	35
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>37</b>
3.1	Použitá zařízení a chemikálie	37
3.1.1	Použité chemikálie	37
3.1.2	Použitá zařízení	37
3.1.3	Použitý software	38
3.2	Imobilizace fotokatalyzátoru TiO <sub>2</sub>	38
3.2.1	Předúprava povrchu nosiče fotokatalyzátoru	38
3.2.2	Příprava solu	38

3.2.2.1	Měření viskozity a hustoty solu .....	39
3.2.2.2	Měření povrchového napětí solu .....	39
3.2.3	Příprava koloidního TiO <sub>2</sub> .....	40
3.2.4	Podmínky imobilizace .....	40
3.2.4.1	Mikropiezo depozice .....	40
3.3	Fotochemické reakce na povrchu imobilizovaného katalyzátoru TiO <sub>2</sub> .....	42
3.3.1	Fotokatalytická oxidace 2,6-dichlorindofenolu .....	42
3.3.1.1	Deskový reaktor .....	43
3.4	Zdroj záření .....	44
3.5	Metody analýzy TiO <sub>2</sub> tenkých vrstev .....	44
3.5.1	Měření kontaktních úhlů .....	44
3.5.2	Měření tloušťky TiO <sub>2</sub> tenkých vrstev .....	45
3.5.3	Interferenční mikroskopie .....	46
3.5.4	Optická mikroskopie .....	46
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>48</b>
4.1	Charakterizace připravených solí TiO <sub>2</sub> .....	48
4.1.1	Určení viskozity a hustoty .....	48
4.1.2	Určení povrchového napětí .....	49
4.2	Charakterizace připravených tenkých vrstev TiO <sub>2</sub> .....	50
4.2.1	Zhodnocení kvality tenkých vrstev TiO <sub>2</sub> optickou mikroskopií .....	50
4.2.2	Fotokatalytická aktivita tenkých vrstev TiO <sub>2</sub> .....	59
4.2.2.1	Metoda kalibrační křivky .....	59
4.2.2.2	Vliv přídavku PEG .....	60
4.2.2.3	Vliv plošného krytí .....	64
4.2.2.4	Tenké vrstvy koloidního TiO <sub>2</sub> .....	68
4.2.3	Tloušťka tenkých vrstev TiO <sub>2</sub> .....	69
4.2.3.1	Tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> z prekurzoru TTIP .....	70
4.2.3.2	Tenké vrstvy koloidního TiO <sub>2</sub> .....	72
4.2.4	Smáčecí vlastnosti tenkých vrstev TiO <sub>2</sub> .....	73
4.2.4.1	Tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> z prekurzoru TTIP .....	73
4.2.4.2	Tenké vrstvy koloidního TiO <sub>2</sub> .....	81
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....</b>	<b>88</b>

# 1 ÚVOD

Technologie fotokatalýzy využívá světelné energie zcela novým a odlišným způsobem. Začíná se dokonce hovořit o revoluci v čištění a čištění světlem. Aplikace polovodičové katalýzy jsou založeny na oxidační síle způsobené fotoindukovanými aktivními formami kyslíku generovanými na povrchu polovodičového katalyzátoru jako je oxid titaničitý. Doposud byla fotokatalýza s oxidem titaničitým úspěšně aplikována na úpravu vody a vzduchu. Nyní je možné použitím fotokatalýzy rozložit nečistoty, bakterie, páchnoucí a toxické chemikálie. Může například zabránit zašpinění budov vlivem znečištěného ovzduší nebo krytů lamp v dálničních tunelech vlivem emisí motorových vozidel, či zamlžení čelních skel a zpětných zrcátek vodní parou. Fotokatalyzátor imobilizovaný na substrát vykazuje samočisticí schopnosti tehdy, je-li povrch fotokatalyticky aktivní a současně superhydrofilní. Tyto dva fenomény založené na odlišném principu mají velký význam při udržení samočisticího efektu. Pomocí fotokatalýzy dochází k rozkladu organických nečistot ulpěných na ozářeném polovodiči, superhydrofilita zajistí rozestření kapky vody po filmovém povrchu. Pokud potřebná voda přichází z dešťových srážek, není třeba dalších zásahů pro udržení povrchu čistého. Odtud termín samočištění.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Fotokatalýza

Fotochemické procesy probíhající na povrchu polovodičů se nazývají fotokatalytické reakce. Název fotokatalýza je složen ze dvou částí:

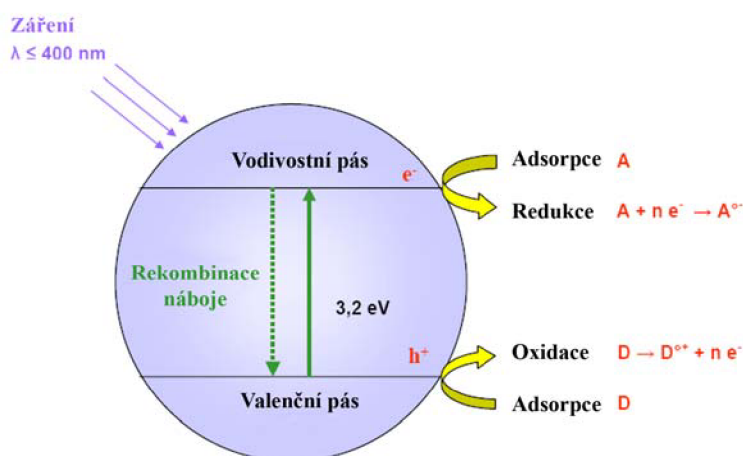
- foto – světlo
- katalýza – proces, kdy se určitá látka účastní změny rychlosti chemické transformace. Tato látka je známá jako katalyzátor, který zvyšuje rychlost reakce snížením aktivační energie

Tedy fotokatalýza je reakce, která využívá záření k aktivaci katalyzátoru, který zvyšuje rychlost chemické reakce, aniž by z této reakce vycházel poškozen či spotřebován. Fotokatalyzátor může urychlovat fotoreakci interakcí se substrátem v jeho základním nebo excitovaném stavu a nebo s primárním fotoproduktem, závisející na mechanismu fotoreakce. Na povrchu fotokatalyzátoru pak probíhají současně redukční a oxidační procesy<sup>1</sup>.

#### 2.1.1 Fotochemické procesy na povrchu polovodičů

V tuhé látce (polovodiči) jsou energetické hladiny elektronů seskupené do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný energetický pás se nazývá valenční (vb) a nejnižší neobsazený je vodivostní pás (cb). Energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu udává nejdůležitější parametr polovodičů – šířku zakázaného pásu ( $E_{bg}$ ). Polovodiče mají šířku zakázaného pásu v rozmezí 0,5–3,2 eV. Pokud tato šířka převyšuje hodnotu 3,2 eV, jedná se o izolanty.

Jakmile fotokatalyzátor (Obr. 1) absorbuje záření (foton) o energii vyšší nebo rovné šířce zakázaného pásu, dochází k excitaci elektronů ( $e^-$ ) z valenčního do vodivostního pásu, za současné generace díry ( $h^+$ ) ve valenčním pásu. V nepřítomnosti vhodného akceptoru dochází během několika nanosekund k rekombinaci elektron-díra za současné disipace energie. Jestliže je přítomen akceptor nebo povrchový defekt, který by zachytil elektron nebo díru, rekombinaci se zabrání a může proběhnout redoxní reakce.



Obr. 1 Zjednodušený diagram heterogenního fotokatalytického procesu probíhajícího na ozářeném polovodiči

Z nepřeberného množství známých polovodičů vyhovuje nejlépe pro fotokatalytické reakce oxid titaničitý v modifikacích anatas a rutil, a to zvláště pro vhodnou polohu energetických pásů a dobrou fotoelektrochemickou stabilitu ve vodném roztoku<sup>1</sup>.

Z komerčně dostupných polovodičů, je pro proces fotokatalýzy vhodných jen velmi málo.

**Tabulka 1** Energie zakázaného pásu vybraných polovodičů

Polovodič	Energie zakázaného pásu [eV]
ZnO	3,2
ZnS	3,6
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1
WO <sub>3</sub>	2,8
SrTiO <sub>3</sub>	3,2

Polovodiče sulfidů kovů jsou nevhodně založeny ve vztahu k požadavku stability, tedy snadno podléhají fotoanodické korozi. Vhodnými fotokatalytickými polovodiči nejsou ani polymorfní oxidy železa, ačkoli jsou cenově dostupné a mají vysokou energii zakázaného pásu, taktéž snadno podléhají fotokatodické korozi. ZnO se zdá být vhodnou alternativou oxidu titaničitého, ovšem po ozáření ve vodných roztocích je nestabilní. Na jeho povrchu se tvoří Zn(OH)<sub>2</sub>, a to vede po určitém čase k deaktivaci fotoaktivních míst. TiO<sub>2</sub> se jeví stále jako nejvýhodnější fotokatalyzátor. Užívání nových typů polovodičů (WO<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, ...) bude vyžadovat vylepšené metody přípravy těchto materiálů<sup>4</sup>.

## 2.2 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý patří mezi nejčastěji používané fotokatalyzátory, a to díky svým pozoruhodným vlastnostem, jimiž se odlišuje od ostatních polovodičů<sup>2</sup>:

- netoxicity,
- fotostabilita,
- vysoká fotokatalytická aktivita,
- odolnost proti fotoindukované korozi,
- cenová dostupnost,
- vhodné elektrické a optické vlastnosti.

V přírodě se oxid titaničitý nachází ve třech krystalických modifikacích (Obr. 2), je tedy polymorfní:

- anatas – tetragonální krystalická struktura, nízkoteplotní modifikace, nejvhodnější struktura pro fotokatalytické reakce,
- rutil – tetragonální krystalická struktura, vysokoteplotní modifikace, struktura vhodná pro přípravu průmyslových barviv, přítomna ve vyvřelých horninách,
- brookit – orthorhombická krystalická struktura, přechodová struktura, je obvykle přítomna pouze v minerálech.

Po dosažení určité teploty, jednotlivé formy mezi sebou přechází:



**Obr. 2** Krystalické modifikace  $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  v podobě anatasu se jeví jako nejvíce fotoaktivní a nejúčinnější polovodič s širokým využitím v životním prostředí. Rutilová fáze má nižší fotokatalytickou aktivitu a brookit se pro fotokatalytické účely nepoužívá. Příčina rozdílné fotokatalytické aktivity může spočívat v rozdílné struktuře jejich energetických pásů. Energie zakázaného pásu pro polovodič určuje minimální energii záření požadovanou k tomu, aby učinila materiál elektricky vodivým, to znamená vybudila elektrony z valenčního do vodivostního pásu. Ve valenčním pásu tedy vzniknou díry, způsobené nepřítomností elektronů, které mohou reagovat s vodou a vytvořit tak vysoce reaktivní hydroxylový radikál ( $\text{HO}^{\bullet}$ ). Pro oxid titaničitý ve formě anatasu je tato energie 3,23 eV, což odpovídá UV záření o vlnové délce 388 nm, zatímco energie zakázaného pásu pro rutilovou formu je 3,02 eV, tedy nižší než pro anatasovou formu. Excitační záření odpovídá maximální vlnové délce 413 nm.

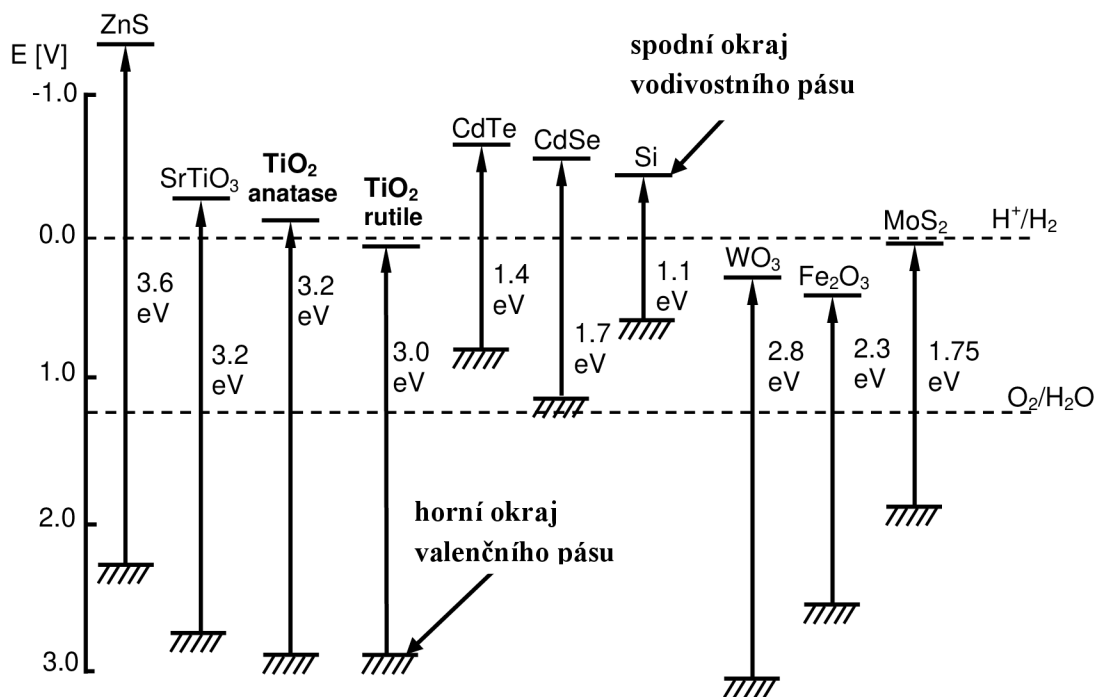
Energie valenčního pásu pro anatas a rutil jsou podobné a mají relativně nízkou hodnotu v energetickém diagramu (Obr. 3), což pro obě struktury znamená, že díry valenčního pásu mají vysoký oxidační potenciál. Energie vodivostního pásu pro rutil je blízká potenciálu, který je nutný pro elektrickou redukci vody na plynný vodík. Pro anatas však je v energetickém diagramu vyšší, což znamená, že elektrony mají vyšší redukční schopnost. To znamená, že může probíhat velmi důležitá reakce zahrnující elektrolytickou redukci molekulárního kyslíku ( $\text{O}_2$ ) na superoxidový radikál ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ).

Účinnost  $\text{TiO}_2$  jako fotokatalyzátoru závisí na jeho krystalové struktuře, velikosti částic a krystaličnosti. Používá se ve dvou formách:

- ve formě suspenze bílého prášku,
- ve formě tenké vrstvy nanesené na určitém substrátu (např.: sklo, keramika).

Nejpopulárnější komerční forma  $\text{TiO}_2$  pochází z produkce německé firmy Degussa a je označována jako Aeroxide P-25 (cit.<sup>3</sup>).





**Obr. 3** Diagram znázorňující polohu energetických hladin valenčního a vodivostního pásu pro různé polovodiče ve vodném prostředí při pH 0

### 2.2.1 Fotokatalytické procesy na povrchu oxidu titaničitého

Fotokatalýza na povrchu polovodiče jako je  $\text{TiO}_2$ , je iniciována absorpcí fotonu s energií rovnou nebo větší než je šířka zakázaného pásu polovodiče (3,2 eV pro  $\text{TiO}_2$ ), za vzniku páru elektron-díra ( $e^-/h^+$ ) (cit. <sup>4</sup>).

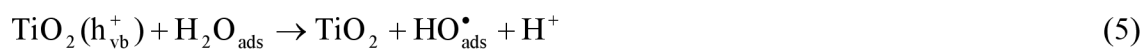
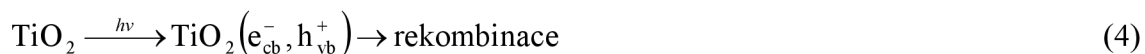


Ve většině materiálů, jež jsou elektricky vodivé (v kovech), podléhají generované nosiče náboje bezprostřední rekombinaci. Na polovodičích jako je oxid titaničitý však existují po delší časové období. Poměr rychlosti rekombinace (elektronů a děr) k rychlosti tvorby páru elektron-díra je dobrým indikátorem maximální účinnosti fotokatalytické reakce<sup>3</sup>.

Následkem záření se mohou částice  $\text{TiO}_2$  chovat buď jako elektron donor nebo akceptor pro molekuly okolního prostředí<sup>4</sup>. Vzhledem k rychlé rekombinaci elektronů a děr je důležité, aby se na povrchu  $\text{TiO}_2$  vyskytovaly naadsorbované OH skupiny (donory) pro generované díry a molekuly  $\text{O}_2$  (akceptory) pro elektrony. Elektrony redukují adsorbovaný kyslík za vzniku superoxidových radikálů ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), kdežto díry oxidují OH skupiny na hydroxylové radikály ( $\text{HO}^\bullet$ ), jež mají vysoký oxidační potenciál. Radikály mohou reagovat s organickými sloučeninami, a to za jejich úplného rozkladu, respektive přeměny na oxid uhličitý a vodu<sup>5</sup>.

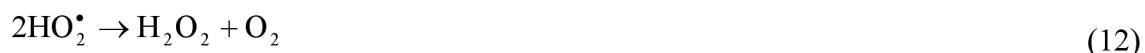
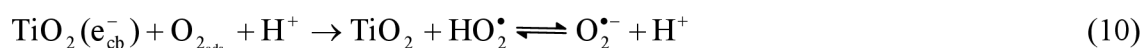


Heterogenní fotokatalytický proces představuje komplex po sobě jdoucích reakcí, které mohou být vyjádřeny následujícími rovnicemi<sup>6</sup>:



kde A představuje akceptor a D donor elektronů.

Oxidační schéma je v současné době prezentováno jako přímý atak díry nebo intermediátu ( $\text{HO}^\bullet$ ) v jejich volné nebo adsorbované formě. Tato oxidační cesta vede k úplné mineralizaci organické sloučeniny na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Obecně A představuje rozpuštěný  $\text{O}_2$ , který je transformován na superoxidový aniontový radikál ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), který může způsobovat další tvorbu radikálu ( $\text{HO}^\bullet$ ):



Za přítomnosti vhodných organických sloučenin se většina různých anorganických látek stává citlivými na fotokatalytickou přeměnu na povrchu polovodiče. Jedná se například o amoniak, azidy, sloučeniny chrómu, měď, kyanid, stříbro, rtuť, oxid dusičitý a dusitý, kyslík, ozón, sloučeniny síry a mnoho dalších látek<sup>7</sup>.

Rychlost heterogenního procesu z velké části závisí na koncentraci párů elektron-díra. Toto je dáno intenzitou ozáření vhodné energie dopadající na systém a na jejich rekombinační rychlosti<sup>6</sup>. Dopování  $\text{TiO}_2$  povrchu vzácnými kovy např. Pt nebo Ag umožňuje snížit rychlost rekombinace fotogenerovaných elektronů a děr a tím podpořit mezifázový přenos elektronů<sup>8</sup>.

## 2.3 Kinetika fotokatalytických reakcí

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

- povrch oxidu titaničitého,
- kapalně reakční prostředí.

Během fotokatalytické reakce dochází k interakci nosičů náboje fotogenerovaných na povrchu  $\text{TiO}_2$  nejméně s jedním naadsorbovaným reaktantem nebo k interakci nově vzniklé povrchové skupiny s reaktantem, která vyvolává chemické změny. Sled událostí, které vedou od reaktantů přes fotokatalyzátor k produktům, v sobě zahrnuje proces adsorpce a desorpce.

Průběh heterogenní fotokatalýzy lze charakterizovat několika kroky:

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

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

### 2.3.1 Kinetika reakcí prvního řádu

Reakci prvního řádu lze vyjádřit pomocí rovnice:



Reakční rychlost  $v$  je pak dána vztahem:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (17)$$

kde  $k$  je pravá rychlostní konstanta zahrnující různé parametry (hmotnost fotokatalyzátoru, účinný tok fotonů, atd.) a  $c_A$  je koncentrace výchozích látek. Poločas rozpadu je dán rovnicí:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (18)$$

kde  $k$  je směrnice lineární závislosti  $\ln(c_0/c_t) = f(t)$ , která prochází počátkem. Rychlostní konstanty jsou stejně jako hodnoty poločasů  $\tau_{1/2}$  důležitými charakteristikami reakcí<sup>9</sup>.

## 2.4 Imobilizované katalyzátory

Rozlišujeme dva způsoby aplikace fotokatalyzátorů, a to v práškové formě a imobilizované na inertní nosič. Práškový fotokatalyzátor má několik nevýhod, které značně omezují jeho praktickou aplikaci<sup>10</sup>:

- nutnost recyklace,
- při zvyšování koncentrace  $\text{TiO}_2$  za účelem zvýšení fotokatalytického efektu se můžeme setkat se „stínícím efektem.“ Částice v blízkosti zdroje záření brání ozáření částic vzdálenějších, tento jev může velmi snížit rychlost fotokatalytické reakce,
- nestabilita suspenze v čase při různém pH, koagulace a sedimentace v průběhu reakce.

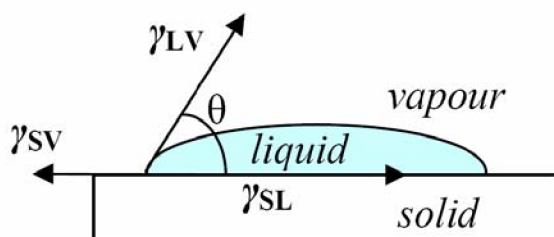
Nicméně práškové fotokatalyzátory nacházejí v současné době uplatnění v samočisticích fasádních nátěrech, kde přispívají ke snížování emisí. Nátěrové a stavební hmoty připravené z nanokrystalického oxidu titaničitého na povrchu staveb mají schopnost účinně katalyzovat degradační procesy emisních plynů, jako jsou  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  apod<sup>11</sup>.

### 2.4.1 Povrchové napětí a kontaktní úhel

Nanesením tenké vrstvy fotokatalyzátoru na povrch pevného substrátu vzniká fázové rozhraní. Z makroskopického hlediska fázovým rozhraním rozumíme plochu, na které se jedna nebo více vlastností systému mění skokem. Vlastnosti fázového rozhraní jsou ovlivňovány vlastnostmi obou stýkajících se fází. Mezi různými materiály tedy uvažujeme smáčivost, rozestírání a adhezi. Smáčivost pevného povrchu kapalinou (Obr. 4) je charakterizována kontaktním úhlem. Kontaktní úhel je získán z rovnováhy mezifázových napětí a je definován Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (19)$$

kde *liquid*, *solid*, *vapour* je kapalná, pevná respektive plynná fáze.  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  jsou příslušná mezifázová napětí.  $\theta$  je úhel smáčení (kontaktní úhel mezi pevnou a kapalnou látkou).



**Obr. 4** Rozložení sil na kapalinou smáčeném pevném povrchu

Pokud nastane situace kdy mezifázové napětí  $\gamma_{SV}$  je větší než součet  $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ , platí:

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (20)$$

Dochází k rozestření kapaliny na povrchu tuhé látky ve formě tenkého filmu. To znamená vznik energeticky výhodnějšího uspořádání. Úhel smáčení je tedy roven nule.

Je-li naopak mezifázové napětí  $\gamma_{SV}$  menší než součet  $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ , platí:

$$\gamma_{SV} < \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (21)$$

K rozestírání nedojde. Kapalina zaujme ve fázovém rozhraní rovnovážný tvar, charakterizovaný úhlem smáčení, který závisí na velikosti mezifázových napětí  $\gamma_{SV}$  a  $\gamma_{LV}$ . Pokud je  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ , je úhel smáčení ostrý, říkáme že kapalina smáčí povrch tuhé látky. Povrchy smáčené kapalinami jsou označovány jako hydrofilní (smáčecí kapalinou je voda). Pro  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$  je úhel smáčení tupý. V tomto případě kapalina nesmáčí povrch tuhé látky.

Youngovu rovnici lze použít pro výpočet úhlu smáčení pouze za rovnováhy a na zcela čistých površích. Naměřené hodnoty úhlu smáčení mohou být ovlivněny přítomností naadsorbovaných plynů a par, nečistotami a nerovnostmi na tuhém povrchu. Dále může být kontaktní úhel ovlivněn interakcí tuhé látky s kapalinou, např. rozpouštěním nebo botnáním. Rovněž je nutné uvažovat hysterezi, respektive úhel smáčení kapaliny, která postupuje po tuhém povrchu.

Při rozestírání kapaliny na povrchu tuhé látky nebo po povrchu jiné kapaliny si konkurují přitažlivé síly mezi molekulami rozestírané kapaliny (síly kohezní) a mezimolekulární síly mezi oběma fázemi (síly adhezní), jejichž rozhraní při rozestírání zvětšuje svou plochu.

Kohezní síly v rozestírané kapalině jsou charakterizovány tzv. kohezní prací. To je práce potřebná k odtržení sloupce kapaliny o jednotkovém průřezu.

$$W_k = 2\sigma_{LV} \quad (22)$$

Adhezní síly respektive adhezní práce je definována jako práce potřebná k odtržení sloupce kapaliny o jednotkovém průřezu od druhé fáze.

$$W_a = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (23)$$

Podmínkou, aby se kapalina rozestírala v souvislou vrstvu je, aby adhezní práce byla větší než kohezní, tj. aby rozdíl:

$$S = W_a - W_k = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} - \sigma_{LV} \quad (24)$$

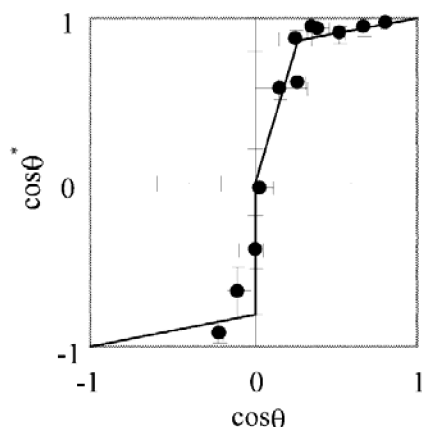
nazývaný Harkinsův rozestírací koeficient, byl kladný.  $\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_{LV}$  jsou příslušné mezifázové energie.

Jak je z definice rozestíracího koeficientu patrné, bude u systémů voda-organická látka docházet k rozestírání organických kapalin ve vodném povrchu hlavně v případě, že se jedná o látky, v jejichž molekulách jsou polární skupiny a tudíž jejich adheze vůči vodě bude velká. Pokles kontaktního úhlu vede ke zvětšení hodnoty adhezní práce<sup>12</sup>.

#### 2.4.2 Vliv nerovnosti povrchu na smáčení

Youngova rovnice platí pro ideální povrchy, které jsou dokonale hladké. V případě reálných povrchů, které jsou ve skutečnosti nerovné dochází ke změnám smáčecích vlastností na těchto površích a definujeme tzv. skutečný kontaktní úhel  $\theta^*$ .

Změny smáčení na reálných površích lze pozorovat ze závislosti naměřených hodnot skutečných kontaktních úhlů  $\cos \theta^*$  stanovených na drsném povrchu vůči kontaktním úhlům  $\cos \theta$ , podle Youngovy rovnice získaných na homogenním, rovinném povrchu (Obr. 5). Graf lze rozdělit na dvě části. Levá část grafu ( $\cos \theta < 0$ ) platí pro hydrofobní povrchy, pravá část ( $\cos \theta > 0$ ) platí pro hydrofilní povrchy.



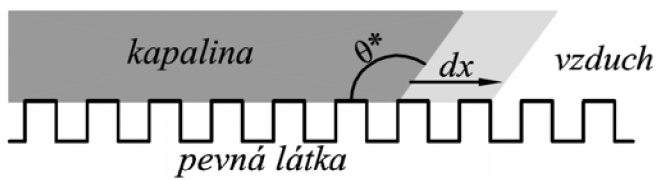
**Obr. 5** Závislost hodnoty kontaktního úhlu na drsném povrchu vůči hodnotě kontaktního úhlu na rovinném povrchu

Z obrázku je patrná asymetrie mezi hydrofobní ( $\theta > \pi/2$ ) a hydrofilní ( $\theta < \pi/2$ ) částí grafu. V hydrofobní části grafu, byl zaznamenán růst hodnoty  $\theta^*$ , který odpovídá poklesu  $\cos \theta^*$ . Vzhledem k faktické obtížnosti rovinných povrchů dosáhnout značného kontaktního úhlu  $\theta$ , zde bylo naměřeno pouze minimum hodnot. V případě hydrofilních povrchů, je patrná lineární závislost  $\cos \theta^*$  na  $\cos \theta$ , a to z počátku ve shodě se vztahem publikovaným Wenzelem, tedy se směrnici větší než 1. Dále je zaznamenána diskontinuita kontaktních úhlů a tento lineární růst pokračuje, ale s mnohem menší směrnici, to platí pro hodnoty  $\cos \theta$  blízké nule. Tedy úplného smáčení  $\theta^* = 0$  může být dosaženo pouze pokud  $\theta = 0$  (cit.:<sup>14</sup>).

Nerovnost pevného povrchu může zlepšit hydrofilnost hydrofilních povrchů, stejně jako hydrofobnost hydrofobních povrchů<sup>13</sup>.

#### 2.4.2.1 Superhydrofobní povrchy

Pro hydrofobní povrchy ( $\theta > \pi/2$ ), kde povrchová energie nesmáčeného povrchu  $\gamma_{SV}$  je nižší než povrchu smáčeného  $\gamma_{SL}$ , což vyplývá z Youngovy rovnice, dochází k vytvoření vzduchové kapsy pod kapkou nakápnuté kapaliny. Kapka tak ulpí na složeném povrchu, který je tvořen z části vzduchem a z části pevnou látkou. Díky poklesu povrchové energie, může kapka vody deponovaná na strukturovaném povrchu (uvažujme mikrostrukturovaný povrch s pravidelnými mikrokonicnými zoubky o konstantní velikosti  $b$ ) zaujmout téměř sférický tvar.



**Obr. 6** Kapka vody deponovaná na modelu hydrofobního mikrostrukturovaného povrchu

Jelikož konstantní poloměr křivosti kapky je mnohem větší než velikost mikrostruktury, lze mezifázové rozhraní kapalina/pára zakreslit přímo. Kontaktní úhel může být získán uvažíme-li malé posunutí kapky vody po povrchu o hodnotu  $dx$ .

Změna velikosti povrchové energie  $dF$  na jednotku délky je pak rovna:

$$dF = \phi_s (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + (1 - \phi_s) \gamma dx + \gamma dx \cos \theta^* \quad (25)$$

kde  $\phi_s$  představuje pevnou frakci složeného povrchu pod kapkou. Při použití Youngovy rovnice, kdy změna velikosti povrchové energie  $dF$  by byla minimální (nulová), platí:

$$\cos \theta^* = -1 + \phi_s (\cos \theta + 1) \quad (26)$$

Na základě této rovnice můžeme dospět ke dvěma závěrům: kontaktní úhel na mikrostrukturovaném povrchu se blíží hodnotě  $\pi$  (sférická kapka), ale nikdy této hodnoty nedosáhne, neboť  $\phi_s < 1$ , nikdy nedosáhne hodnoty nula (vždy musí existovat rozhraní mezi pevnou látkou a kapalinou). Rozdíl mezi hodnotou  $\pi$  a hodnotou skutečného kontaktního úhlu  $\theta^*$ , můžeme označit  $\varepsilon$ . Hodnota  $\varepsilon$  se mění jako  $\sqrt{\phi_s}$  pro hodnoty  $\theta^*$  blízké  $\pi$ . Tato funkce zdůrazňuje obtížnost dosáhnout hodnoty skutečného kontaktního úhlu  $\theta^*$  blízké  $\pi$  pro hydrofobní povrchy. Každému zoubku o velikosti  $b$ , odpovídá povrchová energie  $\gamma b^2$ , zatímco energie roviny povrchu se rovná  $\tau b$ . Velikost  $\tau$  odpovídá  $\gamma a$ , kde  $a$  je mikroskopická délka. Tudiž, napětí povrchu v rovině by nemělo mít vliv na posun kapky, pokud platí, že  $b > a^{14}$ .

Wenzel jako první charakterizoval vliv drsnosti povrchu na smáčitelnost pevné látky. Kontaktní úhel  $\theta^*$  byl získán s ohledem na malé posunutí kapky po povrchu o hodnotu  $dx$ . Pak pro změnu velikosti povrchové energie  $dF$  na jednotku délky platí:

$$dF = r (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + \gamma dx \cos \theta^* \quad (27)$$

kde  $r$  je parametr drsnosti povrchu. Lze jej definovat jako poměr mezi ideální povrchovou plochou vůči zvětšené povrchové ploše v důsledku její nerovnosti.

Za rovnováhy, kdy změna velikosti povrchové energie  $dF$  je minimální (nulová) získáme Wenzelovu rovnici:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (28)$$

kde  $\theta$  je Youngův kontaktní úhel<sup>15</sup>.

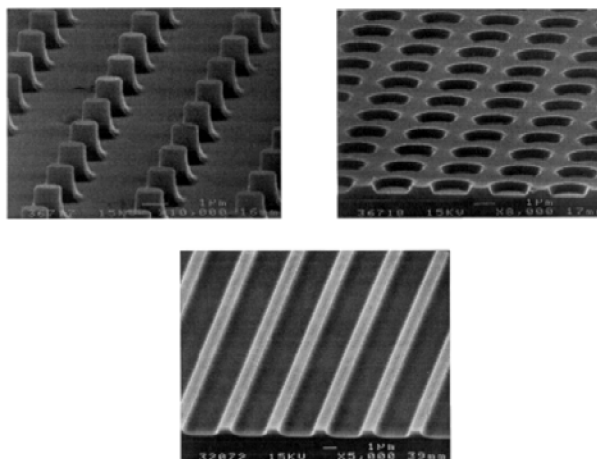
Jestliže změna velikosti povrchové energie  $dF$ , vyjádřená v rovnici (25) je menší než  $dF$  daná rovnicí (27), vedoucí k Wenzelovu vztahu, doposud uvažovaný stav vzduchové kapsy je termodynamicky stabilní. Odtud, podmínka stability je dána:

$$\cos \theta < \frac{\phi_s - 1}{r - \phi_s} \quad (29)$$

Tedy, pevná látka musí být dostatečně hydrofobní (značná velikost  $\theta$ ), aby byla stabilní pro vzduchové kapsy. Rovnice (29) v podstatě vyjadřuje běžnou podmínku hydrofobnosti, kdy  $\cos \theta < 0$ . Pro hodnoty  $\theta$  mezi  $\pi/2$  a prahovou hodnotou danou rovnicí (29), mohou být vzduchové kapsy nestabilní. Jestliže podmínka stability není splněna, je třeba při měření kontaktních úhlů také posuzovat, zda kapka pochází ze splnutí mikrokapek, deponovaných například z páry, které mohou proniknout povrchovou nerovností snáze a nebo je jednoduše na povrch deponována velká kapka<sup>14</sup>.

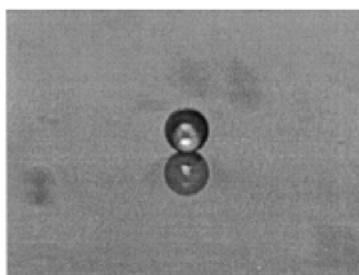
### 2.4.2.2 Vliv fraktálu povrchu na kontaktní úhel

Chceme-li vytvořit dostatečně hydrofobní, vodu odpuzivý povrch je třeba zabývat se i rozvržením mikrostruktury takového povrchu. Pro porovnání schopnosti povrchů odpuzovat vodu byly testovány tři typy vroubkování. Mikrostrukturovaný povrch opatřený zoubky, dále povrch s mělkými prohlubněmi, a také proužky. Naměřené kontaktní úhly byly porovnány s hodnotou  $\theta^*$ , vypočítanou pomocí rovnice (26).



**Obr. 7** Hydrofobní povrch s odlišným fraktálem mikrostruktury (zoubky, díry, pruhy)

Na povrchu se zoubkovitou mikrostrukturou, kde pevný podíl  $\phi_s \approx 0,5$  byl naměřený postupující kontaktní úhel ( $\theta_a = 170^\circ$ ) téměř roven hodnotě  $\theta^*$ . Protože ustupující kontaktní úhel ( $\theta_r = 155^\circ$ ) je rovněž rozsáhlý, povrch opatřený zoubky je superhydrofobní. Tento povrch se chová jako „fakir carpet.“ A protože kapka převážně sedí na vzduchu, je téměř sférická. Kromě toho povrch opatřený tímto pravidelným vzorkem zůstává reflexní, jak můžeme vidět na obrázku (Obr. 8), neboť nedochází k difúznímu rozptylu záření.



**Obr. 8** Kapka vody deponovaná na hydrofobní povrch se zoubkovitou strukturou

Děrovaný povrch nedosahuje takové hydrofobnosti jako tomu bylo v případě uvedeném výše. Příčinou je pravděpodobně větší podíl frakce pevného povrchu ( $\phi_s \approx 0,64$ ), který umožňuje kapce snížit hodnotu kontaktního úhlu ( $\theta_a = 138^\circ$ ). Také ustupující kontaktní úhel ( $\theta_r = 75^\circ$ ) je velmi malý. Pro pochopení tohoto jevu byly uvažovány mělké prohlubně, které jsou schopné při smršťování kapky zadržet vodu.

Hydrofobní povrch s mikrostrukturou proužků vykazuje anizotropní chování. Kontaktní úhly naměřené v rovnoběžném směru k proužkům ( $\theta_a = 143^\circ$ ,  $\theta_r = 125^\circ$ ), se liší od kontaktních úhlů měřených ve směru kolmém ( $\theta_a = 165^\circ$ ,  $\theta_r = 132^\circ$ ). Průkazná je tedy



hodnota  $\theta^*$ , vypočítaná pomocí rovnice (26). Velikost skutečného kontaktního úhlu se pohybuje v rozmezí naměřených hodnot<sup>15</sup>.

### 2.4.2.3 Superhydrofilní povrchy

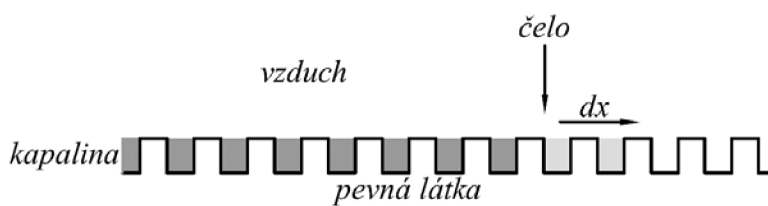
Pro hydrofilní povrchy je situace naprosto odlišná od hydrofobních povrchů. Zde je preferovaný kontakt pevná látka/kapalina ( $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ ). Tedy rozhraní pevná látka/kapalina pravděpodobněji následuje nerovnosti povrchu pevné látky, což vede k Wenzelovu kontaktnímu úhlu, definovanému pomocí rovnice (28). Pokud je  $r > 1$  pro  $\theta < \pi/2$  Wenzelova rovnice naznačuje, že  $\theta^* < \theta$ , z čehož vyplývá, že nerovnost povrchu pevné látky přispívá ke zlepšení jeho smáčecí schopnosti. Tento závěr je v souladu s lineární závislostí uvedené v hydrofilní části grafu v obrázku (Obr. 5).

Na hydrofilních površích můžeme pozorovat dva děje, které probíhají při nanesení kapky na povrch. Část kapaliny je nasáto do mikrostruktury povrchu (uvažujeme modelový povrch s pravidelnými mikrokonickými zoubky), kde dochází k vytěsnění parní fáze pod kapkou za současného nahrazení fází kapalnou. Zbytek kapky se pak usadí na rozhraní pevná látka/kapalina. Tento fenomén se nazývá knotový jev. Podmínka pro průběh tohoto děje tvoří přechod mezi kritériem pro rozestírání a kritériem pro vsakování ( $\theta = 0$ , respektive  $\theta < \pi/2$ ).

Pro vysvětlení knotového jevu uvažujeme jednoduchý modelový povrch načrtnutý v obrázku (Obr. 9), ve stavu částečného smáčení ( $0 < \theta < \pi/2$ ). Vzhledem k tomu, že dochází pouze k částečnému smáčení povrchu, vršky zoubků zůstávají suché. Pak parametr  $\phi_s$  označuje frakci pevného povrchu, která zůstává suchá a parametr  $r$  znázorňuje nerovnost povrchu pevné látky. Pokud vsakování postupuje vpřed (směrem doprava) o vzdálenost  $dx$ , dochází ke změně mezifázové energie  $dF$  na jednotku délky:

$$dF = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})(r - \phi_s)dx + \gamma(1 - \phi_s)dx \quad (30)$$

kde faktor  $(r - \phi_s)$  odpovídá smáčené oblasti povrchu (vnitřní část mikrostruktury). Druhý člen je v procesu nasycení méně obvyklý a je úměrný ke vzniku rozhraní kapalina/pára, což souvisí s postupem filmu vody. Ke knotovému ději by mělo dojít, jestliže hodnota  $dF$  bude záporná.



**Obr. 9** Schématické znázornění knotového jevu při nakápnutí kapky vody na hydrofilní povrch

Pomocí Youngova zákona získáme podmínku pro vsakování, která jak již bylo řečeno tvoří přechod mezi rozestíráním a vsakováním.

$$\theta < \theta_c \quad \cos \theta_c = \frac{1 - \phi_s}{r - \phi_s} \quad (31)$$

Pokud hodnota  $\theta$  je nižší než hodnota kritického kontaktního úhlu  $\theta_c$ , dochází k odstartování knotového děje. V případě hodnoty vyšší platí Wenzelova teorie. Velikost  $\theta_c$

závisí na dvou parametrech, a to na parametru povrchové drsnosti  $r$  a parametru frakce pevného povrchu  $\phi_s$ . Pro hladké povrchy, kde  $r \rightarrow 1$  je  $\theta_c = 0$ , zatímco pro porézní povrchy, kde  $r \rightarrow \infty$  byla zjištěna hodnota  $\theta_c = \pi/2$ . Obecně platí, pokud je  $r > 1$  a  $\phi_s < 1$ , rovnice (31) vždy definuje hodnotu kritického kontaktního úhlu mezi nulou a  $\pi/2$ . Lze tedy říci, že kontaktní úhel může být upraven na základě změny rozvržení mikrostruktury povrchu.

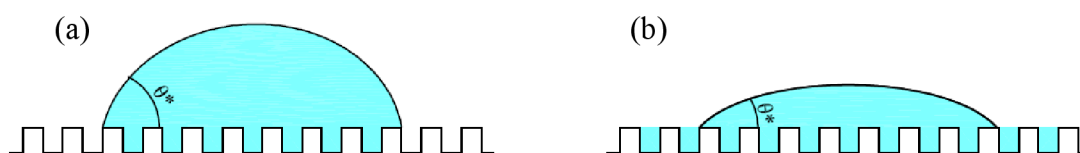
Hodnota skutečného kontaktního úhlu může být odvozena z malého posunutí kapky o vzdálenost  $dx$  po rovinně povrchu. Velikost posunutí kapky o vzdálenost  $dx$  souvisí se změnou povrchové energie:

$$dF = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\phi_s dx - \gamma(1 - \phi_s)dx + \gamma \cos \theta^* dx \quad (32)$$

Použitím Youngovy rovnice, za rovnováhy, kdy  $dF = 0$  platí:

$$\cos \theta^* = \phi_s \cos \theta + 1 - \phi_s \quad (33)$$

Tento výraz potvrzuje, že knotový efekt skutečně zlepšuje smáčení povrchu ( $\theta^* < \theta$ ). Avšak dokonalého smáčení drsného povrchu ( $\theta^* = 0$ ) je dosaženo pouze tehdy, když ( $\theta = 0$ ) (cit. <sup>14</sup>).



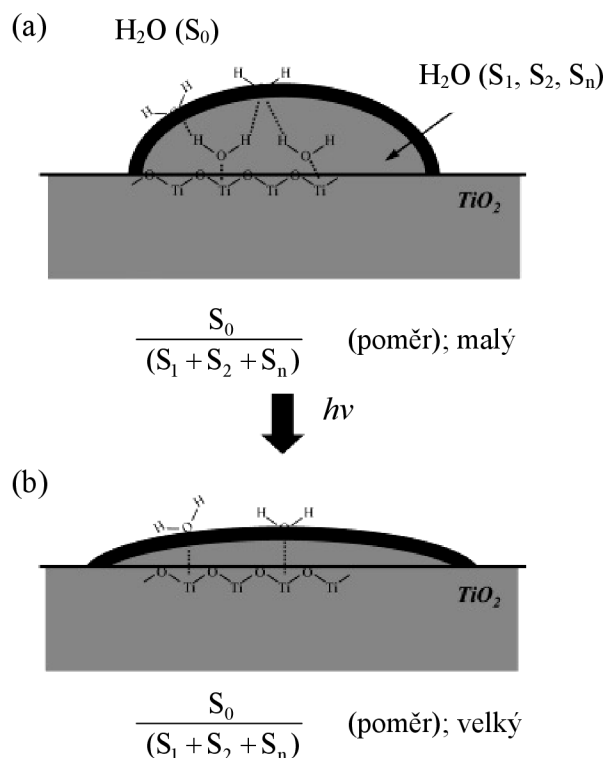
**Obr. 10** Kapka vody v kontaktu s rozhraním pevná látka/kapalina pro a) Wenzelovu teorii ( $\theta > \theta_c$ ), b) Teorii knotového jevu ( $\theta < \theta_c$ )

### 2.4.3 Fotoindukovaná změna hydrofility

Zajímavá možnost jak snížit kontaktní úhel vody, spočívá v použití tenkých fototaktivních vrstev nanesených na povrch substrátu. Byly testovány fyzikálně-chemické vlastnosti molekul vody adsorbovaných na povrchu  $TiO_2$  během UV záření. Ozáření dochází k desorpci molekul vody adsorbovaných na povrchu  $TiO_2$ , klesá distribuce vodíkových vazeb v molekule, a to vede k poklesu povrchového napětí vody. Zjevnou příčinou desorpce molekul vody během ozáření je pravděpodobně ohřivací efekt zdroje záření. Pokles povrchového napětí vody (Obr. 11) během UV ozáření je jedním z hlavních důvodů, podle kterých se molekuly vody na povrchu  $TiO_2$  rozestírají, voda vytváří tenkou vrstvu (Obr. 18). Významný faktor určující povrchové napětí  $H_2O$  adsorbované na pevném povrchu, je poměr:

$$\frac{S_0}{(S_1 + S_2 + S_n)} \quad (34)$$

kde  $S_0$  jsou vodíkové vazby volných molekul  $H_2O$  na povrchu kapky a  $(S_1 + S_2 + S_n)$  jsou vodíkové vazby vázaných molekul  $H_2O$  uvnitř kapky. V důsledku růst tohoto poměru znamená pokles povrchového napětí vody, značí tedy desorpci  $H_2O$  na povrchu fotokatalyzátoru.



**Obr. 11** Schematické znázornění tvaru molekuly vody na  $\text{TiO}_2$  povrchu: (a) před UV ozářením a (b) po UV ozáření

Dále částečná eliminace uhlovodíků na povrchu oxidu titaničitého rovněž předpokládá vznik superhydrofility. Eliminací uhlovodíků fotokatalytickou oxidací, vznikají na povrchu  $\text{TiO}_2$  volná místa, do kterých se voda může rozlít a rozestřít do tenké vrstvy.

Významnou úlohu ve smáčení povrchu fotokatalyzátoru při UV ozáření zaujímá i atmosféra. V článku<sup>16</sup> byla testována změna smáčivosti povrchu tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  za ozáření v různých atmosférách. Přítomnost  $\text{O}_2$  byla nezbytná pro fotoindukci hydrofility na  $\text{TiO}_2$  povrchu. Vliv  $\text{O}_2$  na fotokatalytickou aktivitu byl zjištěna pomocí fotokatalytického rozkladu acetaldehydu v atmosféře  $\text{O}_2$  a  $\text{N}_2$ . K fotokatalytickému rozkladu acetaldehydu došlo pouze v  $\text{O}_2$  atmosféře<sup>16</sup>.

#### 2.4.3.1 Fotokatalytická aktivita a fotoindukovaná hydrofilita

Vzhledem k tomu, že je oxid titaničitý polovodič, může UV záření vyvolat excitaci párů elektronů a děr. Fotogenerované elektrony reagují s molekulovým kyslíkem ( $\text{O}_2$ ) za vzniku superoxidových radikálových anionů ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) a fotogenerované díry reagují s vodou za vzniku hydroxylových radikálů ( $\text{HO}^{\bullet}$ ). Tyto dva typy dosti reaktivních radikálů potom spolupracují na rozkladu organických sloučenin.

V případě fotoindukované hydrofility jsou taktéž produkovány elektrony a díry, reagují však odlišným způsobem. Elektrony redukují kationy Ti (IV) na Ti (III) a díry oxidují aniony  $\text{O}_2^-$ . V tomto procesu dochází k vytěšňování kyslíkových atomů a vznikají tzv. kyslíkové vakance.

Molekuly vody mohou okupovat tyto vakance a vytvářet adsorbované OH skupiny, které způsobují vznik hydrofilního povrchu.



Fotokatalytická aktivita a fotoindukovaná hydrofilita jsou vzájemně provázány. Synergický efekt může být vysvětlen následovně: Větší počet naadsorbovaných OH skupin v důsledku fotoindukované hydrofility, může způsobit zlepšení fotokatalytické aktivity. Tedy fotoindukovaná hydrofilita může zlepšit fotokatalytický efekt. Naopak, na povrchu tenké vrstvy mohou ulpívat nečistoty, čímž může dojít k přeměně hydrofilního povrchu na hydrofobní. Nečistoty na povrchu vrstvy však mohou být rozloženy při fotokatalytické reakci a tak může znovu dojít k obnově fotoindukované hydrofility. Vzájemná spolupráce fotokatalytické aktivity a fotoindukované hydrofility podporuje a přispívá k udržení samočisticího efektu<sup>5</sup>.

#### 2.4.4 Předúprava povrchu nosiče

V případě sodnovápenatého skla dochází při teplotě vypalování k difúzi sodných iontů ze skla do vrstvy  $\text{TiO}_2$ , kde zabraňují vytvoření fotoaktivní anatasové fáze, což je příčinou nižší fotoaktivity filmu. Vzniklý titanát sodný (Na–Ti–O), je totiž fotokatalyticky neaktivní. Sodíkový transport lze účinně blokovat, a to vložením tenké vrstvy na rozhraní mezi sklo a vznikající  $\text{TiO}_2$  film<sup>17</sup>. Tedy vytvořením filmu s dvouvrstevnou strukturou. První vrstva, předcházející difúzi sodných iontů ze skleněného substrátu do  $\text{TiO}_2$  filmu, je tvořena z prekursoru alkoxydů křemíku. Druhá vrstva obsahuje tři složky, dva typy  $\text{SiO}_2$  a samotný  $\text{TiO}_2$ , který vykazuje fotokatalytický efekt.  $\text{TiO}_2$  a  $\text{SiO}_2$  (I) jsou získány z prekursoru tvořeného alkoxydem titanu a alkoxydem křemíku. Třetí složka  $\text{SiO}_2$  (II), je získána z koloidního křemičitého solu.

Takto vytvořený film má další výhody, které samotný  $\text{TiO}_2$  film nebyl schopen poskytnout. Jde především o zvýšení odolnosti proti oděru a uchování hydrofility, čímž je zabezpečena samočisticí schopnost<sup>18</sup>.

Další možností jak zabránit migraci sodíkových iontů do vrstvy je leptáním v kyselině. Obsah sodíku v  $\text{TiO}_2$  filmu byl významně snížen, když bylo sklo před nanesením titaničité vrstvy nejprve vyvařeno v 9 M kyselině sírové po dobu 30 minut (cit.<sup>17</sup>).

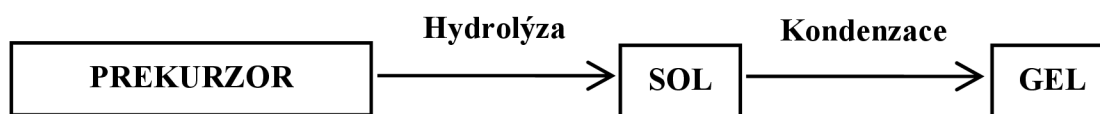
#### 2.4.5 Příprava $\text{TiO}_2$ mezoporézních vrstev s polyethylenglykolem

##### 2.4.5.1 Sol-gel proces

Sol-gel proces je v současné době nejatraktivnější cestou pro imobilizaci tenkého filmu  $\text{TiO}_2$  na substrát. Důvody jsou zřejmé: snadná kontrola struktury a vlastností produktu během jednoduchých kroků procesu (Obr. 12) (cit.<sup>19</sup>).

Techniky nazývané sol-gel proces se používají pro přípravu fotoaktivních vrstev katalyzátorů při nízkých teplotách. Základními složkami těchto vrstev jsou organokovové sloučeniny, nejčastěji alkoxydy kovů nebo koloidní roztoky kovů. Při sol-gel procesu dochází

k fázové přeměně solu na gel působením atmosférické vlhkosti. Přístup vody ze vzduchu iniciuje gelaci solu, která spočívá v hydrolyze solu a tím vede k vytvoření kovalentních vazeb –Ti–O–Ti–.



Obr. 12 Zjednodušené schéma sol-gel reakcí

Poté následuje termický proces přeměny gelu na oxid titaničitý<sup>20</sup>. Tepelné úpravy jsou nezbytné pro techniku sol-gel. Dochází k rozkladu organokovového prekurzoru na oxid a ke vzniku krystalické formy TiO<sub>2</sub>.

Výhody použití sol-gel metody<sup>21</sup>:

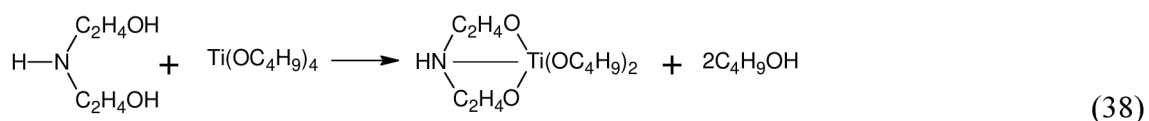
- vysoká čistota a homogenita,
- relativně nízké teploty zpracování,
- možnost ovrstvování kovů nebo plastů,
- možnost modifikace katalyzátorů dopanty.

Fotokatalytická aktivita TiO<sub>2</sub> úzce souvisí s jeho krystalovými a strukturními vlastnostmi, jako jsou: velikost specifického povrchu, pórovitost, velikost pórů a jejich distribuce. Tyto jsou důležité zejména z důvodu jejich potenciální role na zvýšení absorpce záření titaničitým katalyzátorem a přístupu reaktantů k aktivním místům.

Zajímavá metoda výroby materiálů s požadovanou strukturou a velikostí pórů, spočívá v použití amfifilních organických molekul, například surfaktantů (Tween 20, Tween 80, Triton X-100) a blokových kopolymerů<sup>22</sup>. Tato metoda využívá alkokoxyd kovů nebo organokovové prekurzory, které se váží k povrchu nosiče a tvoří fotoaktivní oxid. Běžná sol-gel metoda využívající přidavku molekul vody do solu může vést k okamžitému, nekontrolovanému srážení částic v důsledku prudké hydrolyzační a kondenzační reakce mezi vysoce reaktivním alkokoxydem a vodou. Tento problém byl překonán s pomocí chelatačních činidel, jako je např. kyselina octová, acetylaceton. Tyto chemická aditiva reagují s alkokoxyd a modifikují ligandovou strukturu, umožňují tak kontrolovanou hydrolyzu a kondenzaci<sup>23</sup>.

Jakákoliv technika depozice, tedy i sol-gel proces představuje několik po sobě jdoucích kroků, které podporují krystalizaci TiO<sub>2</sub> v celé tloušťce vrstvy.

Předpokládá se, že pro použitý prekurzor titan tetrabutoxid (TBOT) a komplexotvorné činidlo diethanolamin (DEA) *komplexotvorné reakce* probíhají následovně:





Konečně výroba tenkého filmu tohoto gelu je podmíněna rychlým odpařením rozpouštědla, přičemž v procesu kalcinace dochází k odpálení veškeré organické substance, tedy i polyethylenglykolu<sup>24</sup>.

Při teplotě 100 °C je z xerogelu odstraněna adsorbovaná voda, dále při teplotě 200–300 °C dochází k odpálení organických molekul a konečně při teplotě 300–400 °C dochází k odstranění strukturních hydroxylů z xerogelu. Z termické analýzy vyplývá, že PEG a jiné organické molekuly jsou z xerogelu odstraněny do teploty 400 °C. Odstranění polymeru během vysokoteplotních úprav tedy umožňuje vznik filmu s požadovanou porozitou<sup>25</sup>.

Takto lze připravit vrstvy vyznačující se variabilitou strukturních a katalytických vlastností, zahrnujících rozsáhlou povrchovou plochu, regulovatelnou velikost pórů, malé krystaly, zvýšenou krystaličnost a aktivitu anatasové fáze. Filmy mohou být tedy velmi fotokatalyticky aktivní<sup>22</sup>.

#### **2.4.5.2 Povrchová mikrostruktura a drsnost TiO<sub>2</sub> vrstev**

K tomu, abychom získali definovanou mezoporézní strukturu se snadnou kontrolou velikosti pórů a porozity výsledného materiálu, mohou být do sol-gel procesu zavedena různá strukturu řídící činidla. S jejich pomocí je možné vytvořit 3D nanostrukturovanou síť, která může být využita pro definování požadované mezoporézní struktury<sup>26</sup>.

Vývoj mikrostruktury TiO<sub>2</sub> tenkých vrstev může být významně ovlivněn podmínkami jeho syntézy jako je molární poměr vody k prekurzoru TiO<sub>2</sub>, použité komplexotvorné činidlo či rozpouštědlo. Nejvýznamnější úlohu v řízené přípravě porézních TiO<sub>2</sub> vrstev zaujímá především množství a typ použitého polyethylenglykolu, respektive jeho molekulová hmotnost<sup>24</sup>.

Pokud v přípravě oxidu titaničitého není použito strukturu řídící činidlo, např. polyethylenglykol, vzniká kompaktní tenká vrstva s minimální drsností povrchu. Ke vzniku porézní struktury oxidu titaničitého dochází poté, kdy je PEG přidán do solu. S množstvím přidávaného PEG dochází k nárůstu velikosti pórů. Roste také viskozita solu, a tím i tloušťka titaničité vrstvy<sup>27</sup>.

Během procesu sušení a vypalování TiO<sub>2</sub> vrstev dochází ke vzniku prasklin, které jsou důsledkem zvětšujícího se tahového napětí ve vrstvě. Použití PEG má vliv na určitou změnu struktury v prekurzoru gel, čímž podporuje termickou stabilitu gelu a inhibuje tvorbu trhlin<sup>25</sup>.

Pokud je však přidán PEG do solu ve větším množství, ke vzniku prasklin dojde. S dalším přidáním PEG se praskliny stávají markantnější, vznikají izolované ostrůvky TiO<sub>2</sub> kulovitého tvaru až nakonec porézní struktura zcela vymizí. V případě, že množství přidávaného polyethylenglykolu překročí 60 g dm<sup>-3</sup> solu PEG 1000, dochází k potlačení vzniku porézní struktury. Porézní struktura nevznikne z důvodu sterického bránění už adsorbovaných rozvětvených molekul polyethylenglykolu.

Vliv molekulové hmotnosti polyethylenglykolu na strukturu TiO<sub>2</sub> vrstev souvisí s kompatibilitou mezi PEG a ethanolem, což je řídicí pro fázovou separaci mezi TiO<sub>2</sub>-PEG komplexem a ethanolem v systému. Výsledkem je odlišná morfologie TiO<sub>2</sub> vrstev. Kompatibilita mezi PEG a ethanolem klesá při použití PEG s větší molekulovou hmotností, zatímco fázová separace sílí. To znamená, že k praskání vrstvy bude docházet při nižší koncentraci, pokud bude použit PEG s vyšší molekulovou hmotností<sup>27</sup>.

Pokud bude připravena tenká vrstva  $\text{TiO}_2$  s optimální molekulovou hmotností PEG a obsahem PEG, uvádí se  $20 \text{ g dm}^{-3}$  solu PEG 2000, vznikne film s vhodnými povrchovými vlastnostmi, které tvoří zvětšený specifický povrch a objem pórů, odolnost proti vzniku trhlin a s dobrou mechanickou stabilitu<sup>28</sup>.

#### 2.4.5.3 Vliv mikrostruktury povrchu na hydrofilitu $\text{TiO}_2$ vrstev

Transparentní porézní  $\text{TiO}_2$  tenké vrstvy mohou být připraveny sol-gel procesem z prekurzorového roztoku, který obsahuje PEG. V článku<sup>29</sup> byly porovnávány vrstvy s různou mikrostrukturou povrchu, kterou lze získat pozměněním koncentrace PEG 2000 (0 g; 0,25 g; 0,5 g; 1 g; 2 g) na  $100 \text{ cm}^3$  solu.

Největší kontaktní úhel měl film bez PEG, zřejmě v důsledku jeho rovinné struktury. Kontaktní úhel vody klesal na čerstvě připravených porézních vrstvách  $\text{TiO}_2$  s rostoucím množstvím PEG, a to dokonce i bez UV ozáření. Při množství PEG větším jak 0,5 g na  $100 \text{ cm}^3$  solu byla hodnota kontaktního úhlu již konstantní. Tento výsledek byl vysvětlen silnou afinitou vrstev pro hydroxylové skupiny, a také silným kapilárním efektem, kdy voda může snadno vstoupit do vnitřních oblastí porézního filmu. Tedy malé i velké póry mohou vést k poklesu kontaktního úhlu vody. Vrstvy, které byly připravené s větším množstvím PEG (1 g; 2 g) na  $100 \text{ cm}^3$  solu, obsahovaly větší póry, měly nízkou hodnotu kontaktního úhlu, ale také nízkou hodnotu transmitance v důsledku rozptylu záření velkými póry. Slabá transparentnost by mohla být omezující pro jejich využití jako samočisticí skla.

Dále se v článku<sup>29</sup> zaměřili na změnu kontaktního úhlu vody po UV ozáření vůči množství PEG, respektive zjišťovali rychlost přechodu na hydrofilní stav, a také rychlost konverze zpět do hydrofobního stavu po umístění vzorků do tmy. S rostoucím množstvím PEG nejprve rychlost konverze do hydrofilního stavu rostla a nejvyšší hodnoty dosahovala při množství 0,5 g PEG na  $100 \text{ cm}^3$  solu. S dalším přídavkem PEG (1 g; 2 g) na  $100 \text{ cm}^3$  solu prudce klesla. Příčinou tohoto jevu je patrně slabší kapilární efekt vzhledem k velké velikosti pórů. Kromě toho intenzita ozáření uvnitř těchto oblastí významně klesá, a to v důsledku rozptylu záření póry větší velikosti. Za těchto podmínek dochází ke vzniku kyslíkových vakancí v omezeném množství. Pokles intenzity UV ozáření spojený se slabým kapilárním efektem tak může zpomalit konverzi do hydrofilního stavu. Nejvyšší rychlost konverze do hydrofobního stavu dosahoval čistý  $\text{TiO}_2$  film, a to v důsledku jeho rovinné mikrostruktury. Naproti tomu nejnižší rychlost konverze do hydrofobního stavu vykazoval film s 0,5 g PEG na  $100 \text{ cm}^3$  solu. S dalším přídavkem PEG rychlost hydrofobizace roste. Příčinou rychlé konverze filmů s 1 g a 2 g PEG zpět do hydrofobního stavu jsou relativně velké póry, kdy odpaření vody z větších pórů je snadnější.

Vhodná povrchová mikrostruktura může zlepšit fotoindukované superhydrofilní vlastnosti porézních  $\text{TiO}_2$  tenkých vrstev a zbrzdit konverzi z hydrofilního do hydrofobního stavu<sup>29</sup>.

#### 2.4.5.4 Vliv mikrostruktury povrchu na fotokatalytickou aktivitu $\text{TiO}_2$

Mezoporézní nanočástice  $\text{TiO}_2$  (M- $\text{TiO}_2$ ) mohou být připraveny s variací molekulové hmotnosti PEG. Zvyšování molekulové hmotnosti PEG 200–20000 vede ke zvětšení rozsahu velikosti pórů a k nárůstu maximální velikosti pórů. Proto, když byl v přípravě fotokatalyzátoru použit PEG o vyšší molekulové hmotnosti došlo ke zlepšení fotokatalytické aktivity a tedy i ke zefektivnění degradační účinnosti. Příčinou je jednak zmenšení velikosti



krystalů připravených M-TiO<sub>2</sub> nanočástic a také zlepšení jejich mezoporézních parametrů, jako je střední velikost pórů, specifická povrchová plocha a celkový objem pórů. Změna parametrů mezoporézní struktury a fotokatalytické aktivity M-TiO<sub>2</sub> by mohla být důsledkem změny uspořádání ethylenového řetězce v PEG matrici, podle molekulové hmotnosti PEG.

Dále byl v článku<sup>26</sup> zkoumán vliv teploty kalcinace ve vztahu k fotokatalytické aktivitě. Byly porovnány vzorky vypalované při teplotě 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C. Z výsledků testování vyplynulo, že se zvyšující se teplotou kalcinace, dochází k poklesu celkového objemu pórů, i objemu mikropórů, a rovněž klesá specifická povrchová plocha, ale velikost krystalů a střední velikost pórů roste. Vzorky, které byly vypalovány při teplotách od 350 °C do 550 °C, vykazovaly se zvyšující se teplotou zlepšení fotokatalytické aktivity. Vzhledem k tomu, že s rostoucí teplotou vypalování dochází k nárůstu velikosti krystalů, zatímco specifická povrchová plocha se zmenšuje, je zřejmé, že zlepšení krystalinity bylo rozhodujícím faktorem pro zlepšení fotokatalytické degradační účinnosti. Kromě toho, nízká fotokatalytická aktivita fotokatalyzátoru, který byl vypalován při 350 °C, může být z části výsledkem nezanedbatelného množství uhlíkatých zbytků. Vzorky, které byly vypalovány při teplotě 650 °C byly neporézní a fotokatalytická aktivita dosahovala mnohem nižší účinnosti. Tento závěr byl výsledkem naprostého zhroucení mezoporézní struktury<sup>26</sup>.

#### **2.4.5.5 Fotokatalytická aktivita ve VIS a UV oblasti**

Nízká absorpce slunečního záření fotokatalyzátorem, anatasem TiO<sub>2</sub>, je skutečnou aplikační nevýhodou fotokatalýzy na oxidu titaničitém. K aktivaci anatasu TiO<sub>2</sub> lze použít pouze blízkou ultrafialovou část spektra, což zahrnuje pouze 4 % slunečního záření. Vývoj fotokatalyzátoru s vysokou účinností ve viditelné oblasti záření ( $\lambda > 380$  nm) je horkým tématem ve fotokatalýze<sup>30</sup>. Jedna z možností jak vylepšit účinnost TiO<sub>2</sub> spočívá v přípravě složeného filmu TiO<sub>2</sub> anatas/rutil. Vzhledem k tomu, že rutil (3 eV) má menší šířku zakázaného pásu než anatas (3,2 eV), je třeba k jeho aktivaci nižší energie, což by mohlo vylepšit účinnost fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub> ve slunečním záření. Avšak příprava rutilu s vyhovující krystalinitou a velkou specifickou povrchovou plochou, je pro jeho termodynamickou nestabilitu obtížnější než v případě anatasu. Sol-gel metoda využívající polymer jako strukturu řídící činidlo umožňuje připravit porézní TiO<sub>2</sub> s velkou specifickou povrchovou plochou, kontrolovanou velikostí krystalů a fázovým složením.

TiO<sub>2</sub> byl připraven z prekurzoru titan tetraisopropoxidu (TTIP) s přidavkem HCl. Připravený sol byl ponechán 48 h při pokojové teplotě a následně byl přidán polymer. Polyoxyethylen(10)cetyl ether (Brij 56), polyethylenglykol (PEG), cetyltrimethylamonium-bromid (CTAB) a polyvinylalkohol (PVA) byly použity jako strukturu řídící činidla.

Bylo zjištěno, že změnou doby stárnutí solu, lze modifikovat poměr krystalových fází TiO<sub>2</sub> anatas/rutil. V případě, že byl po 48 h stárnutí solu přidán PEG, byla připravená krystalová fáze výhradně rutilová.

Poměr anatas/rutil lze také účinně modifikovat použitím různých typů polymerů. Změna použitého strukturu řídícího činidla rovněž ovlivňuje tvorbu porozity a specifickou povrchovou plochu. Střední velikost krystalů neovlivňuje<sup>30</sup>.

Fotokatalytická aktivita byla hodnocena měřením rychlosti degradace roztoku fenolu ve viditelném a ultrafialovém ozáření. Vzhledem k tomu, že na povrchové vlastnosti má vliv teplota vypalování, byly připravené vzorky vypalovány při různých teplotách od 350 °C do 750 °C. Největší fotokatalytickou aktivitu pro degradaci fenolu ve viditelném ozáření

( $\lambda > 400$  nm) měl fotokatalyzátor vypalovaný při 350 °C. Při této teplotě vypalování, převažuje TiO<sub>2</sub> krystalová fáze anatas s amorfními částicemi. Účinnost fotokatalytické degradace fenolu ve viditelné oblasti ozáření pro vzorek vypálený při 350 °C je dána především velkým obsahem uhlíkatých aromatických vazeb, známých jako chromofory, a také velkou specifickou povrchovou plochou, která se zmenšuje při vyšších teplotách vypalování. V ultrafialové oblasti záření byl nejvíce fotokatalyticky aktivní vzorek vypalovaný při 450 °C s dobře definovanou anatasovou strukturou. Při vyšších teplotách vypalování dochází k přeměně anatasu na rutil a významně klesá specifická povrchová plocha katalyzátoru, což vede k fotokatalytické deaktivaci TiO<sub>2</sub><sup>31</sup>.

#### 2.4.6 Příprava TiO<sub>2</sub> mezoporézních křemičitých vrstev

Nevýhoda TiO<sub>2</sub> materiálů spočívá především v nízké termické stabilitě, která vyplývá z fázové transformace titaničitých částic z amorfni do anatasové fáze a následně z anatasové do rutilové fáze při vysokoteplotních úpravách. V průběhu transformace především z anatasové do rutilové fáze, dochází ke změnám ve velikosti krystalů, což má v důsledku škodlivý vliv na porozitu struktury a následně na termickou stabilitu TiO<sub>2</sub>.

Dopování titaničitého fotokatalyzátoru oxidem křemičitým může zlepšit termickou a mechanickou stabilitu, danou přidávkem oxidu křemičitého a zlepšit optické a katalytické vlastnosti TiO<sub>2</sub>. Zlepšení fotokatalytických a termických vlastností oxidu titaničitého umožňuje širší uplatnění v aplikační oblasti heterogenní fotokatalýzy.

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mezoporézní fotokatalyzátor může být připraven sol-gel procesem. Titan tetrakisopropoxid (TTIP) a tetraethylortosilikát (TEOS) mohou být použity jako prekurzory. Neiontový surfaktant Pluronic P-123 poslouží jako strukturu řídicí činidlo za účelem vzniku uspořádané mezoporézní struktury.

Určujícím faktorem připravovaného materiálu je především obsah SiO<sub>2</sub>. S přidávkem malého množství SiO<sub>2</sub> lze připravit mezoporézní materiál se zlepšenou termickou stabilitou. Zlepšení termické stability je výsledkem zbrždění krystalizace anatasu TiO<sub>2</sub>. Respektive, u materiálu připraveného s molárním poměrem Si/Ti = 10/90 dochází ke zbrždění přeměny titaničitých částic z amorfni fáze do rutilové fáze, a to ze 178 °C až na 350–450 °C, v závislosti na hydrolyzačním molárním poměru použitým během přípravy. Dopovaný titaničitý fotokatalyzátor rovněž vykazuje zvětšení specifické povrchové plochy. V případě molárního poměru Si/Ti = 10/90 a Si/Ti = 20/80 dosahovala hodnota specifické povrchové plochy 290–346 m<sup>2</sup>/g. Čistý TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátor, připravený za stejných podmínek, při teplotě vypalování 300 °C po dobu 3 h měl specifickou povrchovou plochu pouze 125 m<sup>2</sup>/g (cit.<sup>32</sup>).

Pokud v přípravě solu SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> použijeme surfaktant Brij 30, vznikne mechanicky odolný, tenký transparentní film s výrazným hydrofilním efektem, dokonce i před UV ozáření. Po ozáření získá superhydrofilní vlastnosti a selektivní fotokatalytickou aktivitu pro významné reakce, např.: redukce CO<sub>2</sub>, rozklad NO a selektivní fotoepoxidaci alkenů<sup>33</sup>.

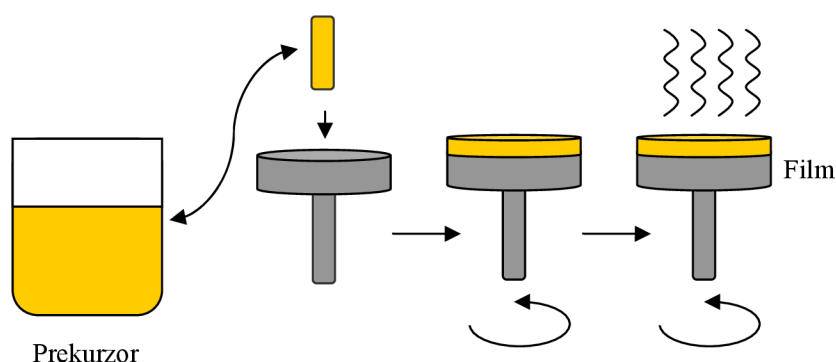
## 2.5 Metody nanášení vrstev TiO<sub>2</sub>

### 2.5.1 Metoda spin coating

Metoda spin coating (metoda rotačního lití) (Obr. 13) je založena na velmi jednoduchém principu. Roztok prekursoru je umístěn na substrát, který rotuje vysokou rychlostí, čímž dochází k rozestření solu pomocí odstředivé síly. Rozpouštědlo je obvykle těkavé, souběžně dochází k jeho odpaření.

Proces spin coating se skládá ze čtyř základních kroků:

- depozice solu na substrát,
- zvyšování rotační rychlosti substrátu,
- konstantní rotační rychlost, dochází k odstředění,
- odpaření rozpouštědla.



Obr. 13 Schématické znázornění metody spin coating

Film vytvořený metodou spin coating je řízen několika parametry:

- viskozita roztoku,
- obsah pevných látek,
- úhlová rychlost,
- čas rotace.

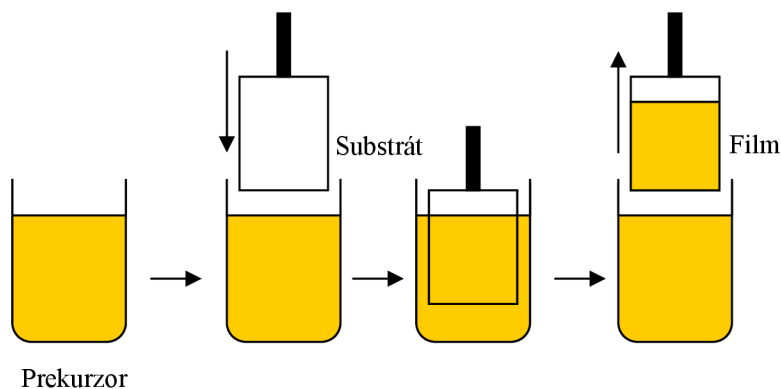
Rozsah tloušťky filmu dosažitelné metodou spin coating je 1–200 nm. Chceme-li vytvořit silnější film, je potřeba vysoká viskozita roztoku, nízká rychlost a krátký čas rotace<sup>34</sup>.

### 2.5.2 Metoda dip coating

Principem této metody (Obr. 14) je ponoření substrátu do kapalného roztoku obsahujícího vhodný prekursor. Následuje vyjmutí substrátu z roztoku, kdy volbou vhodné rychlosti je možné upravit tloušťku filmu na povrchu substrátu. Další etapou metody je odpaření rozpouštědla a rozklad prekursoru nebo prekursorů na oxid.

Shrnutí jednotlivých etap dip coating procesu<sup>35</sup>.

- imerze,
- depozice,
- vynoření,
- odkapání a odpaření.



Obr. 14 Schématické znázornění metody dip coating

### 2.5.3 Metoda mikropiezo depozice

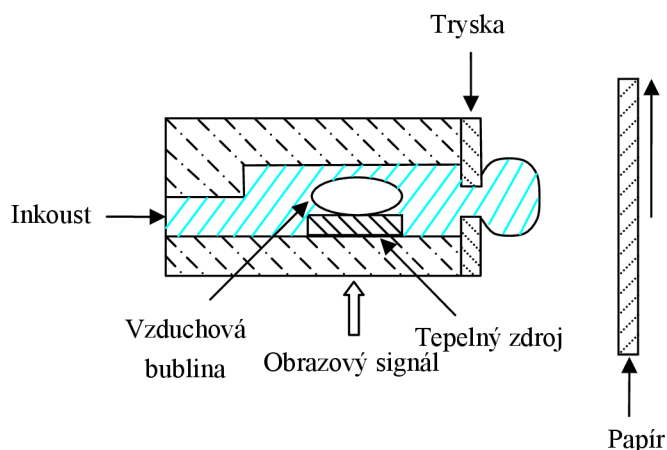
V současnosti velmi populární inkoustové tiskárny pracují na principu bezkontaktního přenášení drobných kapiček inkoustu z tiskové hlavy na potiskované médium. Tyto tiskárny nabízejí velmi široké uplatnění od domácností až po průmyslový tisk velkých formátů<sup>36</sup>.

Princip inkjetového tisku spočívá v kontrolovaném umístění mikrokapek inkoustu, vystřikovaného z trysky, na potiskovaném materiálu. Kontroluje se poloha umístění, počet kapek umístěných na jedno místo a případně i velikost kapek. Velikost kapky, resp. její stopy na potiskovaném materiálu určuje rozlišovací schopnost. Počet kapek umístěných za časovou jednotku spolu s jejich velikostí určují rychlost tisku<sup>37</sup>.

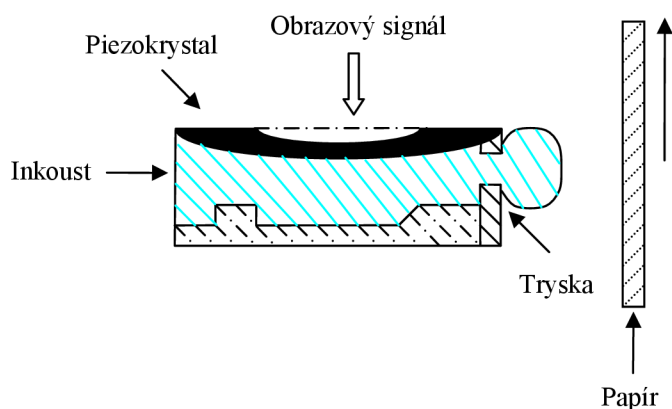
Rozlišujeme dva základní principy tisku: technologie, které spadají do skupiny „Drop on demand,“ jsou charakteristické tím, že jednotlivé kapky inkoustu jsou z tiskové hlavy vypuzovány jen tehdy, mají-li dopadnout na potiskované médium. To znamená, že každá kapka inkoustu, to jeden konkrétní tiskový bod. Naproti tomu technologie kontinuálního inkoustového tisku pracují na zcela odlišném principu. Tiskárny vytvářejí nepřetržitý proud velkého množství kapiček inkoustu. Vybrané kapky (určené pro vytvoření bodu na potiskovém médiu) jsou vychýleny tak, aby dopadly na potiskované médium a ostatní kapky jsou odváděny sběrným systémem zpět do zásobníku. Výhodou této technologie je zejména vysoká rychlost tisku. Kontinuální inkoustový tisk je používán především v zařízeních pro velkoformátový tisk v těch největších rozměrech (tj. tisk v šíři několika metrů).

V praxi jsou nejběžnější dva základní typy inkoustových tiskáren:

- Termální (*Bubble jet*): Tisková hlava je vybavena komůrkami pro inkoust a příslušnými topnými tělisky. Tělísko je prudce zahřáto na teplotu až 400 °C a v komůrce nad ním, která je naplněna inkoustem vznikne bublinka a přetlak, který následně vytlačí inkoust.
- Piezoelektrické: Kapičky jsou vytlačovány piezoelektrickým krystalem obsaženým v tiskové hlavě, který mění svůj tvar a tak funguje jako pumpička. U této technologie nezáleží na chemickém složení inkoustu<sup>36</sup>.



**Obr. 15** Uspořádání systému při inkjetovém tisku technikou Bubble jet (termální)



**Obr. 16** Uspořádání systému při inkjetovém tisku pomocí piezoelektrického krystalu (piezoelektrické)

## 2.6 Metody charakterizace vrstev TiO<sub>2</sub>

### 2.6.1 Interferenční mikroskopie

Interferenční mikroskop je možné použít pro záznam interferenčního obrazce rýhy v odraženém světle analyzované vrstvy. Pomocí programu HarFA lze následně vyhodnotit tloušťku vrstvy a index lomu vrstvy.

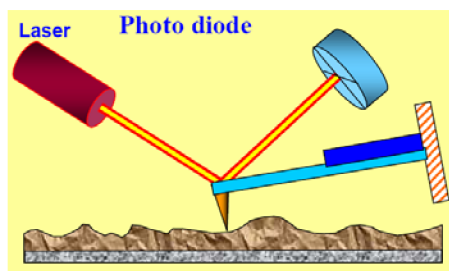
Typickým příkladem reflektančního mikroskopu je mikroskop s konstrukcí EPIVAL, který se skládá z optického mikroskopu s osvětlovací soupravou pro pozorování v odraženém světle a z dvoupaprskového interferometru, který je vložen do optické soustavy mikroskopu před okulár. Světlo přicházející ze zdroje osvětluje předmět přes polopropustnou kostku a objektiv. Stejný objektiv potom zobrazí předmět do předmětové roviny okuláru. Do cesty těmto zobrazovacím paprskům je vložen dvoupaprskový interferometr. První polopropustný hranol interferometru rozdělí amplitudově každý paprsek na dva, které prostupují interferometrem rozdílnými cestami, druhý hranol oba paprsky opět složí. Nastane superpozice obou vln a v okuláru pozorujeme interferenční jev a obraz předmětu.

Interferenční jev závisí na dráhovém rozdílu obou paprsků, na jejich vzájemném úhlu a na jejich vzájemné časové a prostorové koherenci. Pro funkci interferenčního mikroskopu jsou podstatné fázové rozdíly, které jsou způsobeny nerovností povrchu vzorku při rozštěpení obrazu. Další fázové rozdíly vznikají v interferometru působením některých ovládacích prvků, které jsou do interferometru zařazeny. Pro měření interference lze použít bílé světlo nebo zařazením filtrů světlo monochromatické<sup>38</sup>.

## 2.6.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (*Atomic Force Microscopy*) je moderní experimentální metoda, umožňující snadnou charakterizaci povrchů pevných látek. Tato metoda využívá malé sondy, která v těsné blízkosti povrchu mapuje topografii vzorku, čímž se zařazuje do rodiny rastrovacích sondových mikroskopů (*Scanning Probe Microscopy*).

Mikroskopie AFM je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Tyto síly jsou mapovány těsným přiblížením hrotu k povrchu, čímž vzniká přitažlivá nebo odpuzivá síla, která způsobí ohnutí nosníku, na němž je upevněn hrot. Toto ohnutí je snímáno citlivým snímačem a vytváří měronosnou veličinu.



Obr. 17 Schématické znázornění AFM

Detektor ohnutí je tvořen laserovou diodou, která vytváří skvrnu konečné velikosti, jenž dopadá na špičku nosníku a od něj se odráží. Odražené světlo dopadá na světelný detektor, který je rozdělen na dvě citlivé části. Před vlastním měřením se systém mechanicky vyváží tak, aby energie svazku dopadající do obou částí (duantu) byla stejná. Při měření se ohyb projeví posunem odrazu, takže energie v jednotlivých duantech už nebudou stejné a z jejich poměru je možno určit vychýlení nosníku. V současné době se zpravidla využívá kvadrantní detektor, který je rozdělen na čtyři části a umožňuje detekovat pohyb skvrny v dalším kolmém směru, tedy zkrut nosníku. Síly ohýbající nosník mohou být různé fyzikální podstaty, především se však uplatňuje přitažlivá Van der Waalsova síla působící mezi dvěma atomy na větší vzdálenosti a odpuzivá síla plynoucí z Pauliho principu, která působí na menších

vzdálenostech. Celková síla může být jak odpudivá, tak i přitažlivá v závislosti na vzdálenosti hrotu.

Mikroskop může pracovat ve dvou základních režimech: V dotykovém režimu, kde je vzdálenost hrotu a povrchu tak malá, že výsledná síla je odpudivá a snaží se ohýbat nosník od povrchu. Bude-li jeho tuhost menší než efektivní tuhost držící pohromadě atomy povrchu, lze ohnutí nosníku použít k měření sil. V opačném případě se nosník neohne, ale může způsobit poškození vzorku. Tento režim lze provozovat ve dvou modifikacích. S konstantní výškou, při níž je udržována určená hodnota výšky mezi hrotem a vzorkem a měří se ohnutí nosníku a nebo s konstantní silou, kdy se udržuje konstantní hodnota ohnutí nosníku a posunuje se vzorkem (či hrotem). Bezdotykový režim je vibrační technika, při níž je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem udržována ve strmé části vzestupné závislosti Van der Waalsových sil. Výhodou této metody je měření bez mechanického kontaktu, což umožňuje měřit i měkké a elastické vzorky a zabraňuje možnému znečištění. Protože je v této metodě hrot ke vzorku přitahován, musí být dostatečně tuhý, aby nedošlo k přiskočení ke vzorku a jejich poškození. Zároveň však na něj v této vzdálenosti působí malé síly a je tedy ohnutí velmi malé, tudíž i měřicí signál je velmi malý. Z tohoto důvodu se často používá střídavého měření. Celý nosník je rozkmitáván blízko své rezonanční frekvence s rozkmitem jednotek nm, a tak může být měřena změna rezonanční frekvence při přiblížení k povrchu vzorku.

AFM poskytuje informace o povrchové struktuře zaznamenané prostřednictvím 3D snímků s vysokým rozlišením, a to na úrovni atomu. Různé nerovnosti povrchu jsou vyjádřeny příspěvkem různých odstínů jasu<sup>39</sup>.

### 2.6.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pod pojmem skenovací (řádkovací) elektronový mikroskop (SEM) si lze představit přístroj, který postupně vytváří zvětšený obraz vzorku nikoliv optikou světelných paprsků, ale s využitím ostře fokusovaného svazku elektronů. Tento dopadající svazek vyvolává fyzikální signál, který je teprve zdrojem informací o místě dopadu primárního elektronového svazku na povrch vzorku. Elektronový svazek je tedy jakousi sondou, která se pohybuje po povrchu vzorku, po kterém tento svazek přešel.

Elektrony emitované wolframovou katodou jsou urychlovány kladným napětím na anodě a vytvářejí primární svazek, který je elektromagnetickými čočkami ostře fokusován na povrch sledovaného vzorku. Vychylovací cívký řádkovacího systému umožňují, aby tento svazek bod po bodu a řádek po řádku systematicky přejížděl (skenoval) vymezenou, zpravidla čtvercovou plošku. S pohybem primárního elektronového svazku je synchronizován pohyb elektronového svazku obrazovky mikroskopu. Jas obrazovky je potom modulován intenzitou signálu ze snímacího detektoru, odpovídající jednotlivým bodům dopadu primárního svazku. Kontrast na obrazovce se tedy vytváří jako výsledek rozdílné intenzity signálu v jednotlivých bodech dopadu primárního svazku a zvětšení je dáno poměrem strany obrazovky k délce úseku řádkovaného na povrchu vzorku. V závislosti na druhu zpracovávaného signálu (detektoru) je možno získat informace nejen o povrchové topografii útvarů vytvářejících povrchový reliéf, ale také o lokálních změnách v chemickém složení a o některých dalších fyzikálních vlastnostech vzorku.

Elektrony primárního svazku (PE) dopadají v SEM na povrch vzorku s energií několika tisíc eV. Pronikají do určité hloubky pod povrch a jsou látkou rozptylovány a absorbovány. Rozptyl elektronů je pružný a nepružný. Při pružném rozptylu PE v povrchové vrstvě pevné



látky neztrácejí svou energii, mění pouze směr pohybu a pod určitým úhlem jsou odraženy zpět na povrch vzorku (zpětně odražené elektrony). Při nepružném rozptylu jsou PE v krystalovém prostředí bržděny, přičemž předávají svou energii volným elektronům a krystalové mřížce. Pro účely SEM má význam interakce PE s elektrony pevné látky. Elektrony pevné látky jsou předanou energií excitovány, což vede podle způsobu excitace ke vzniku sekundárních elektronů, Augerových elektronů, charakteristického rtg. záření atd.

Tedy fokusovaný svazek PE vyvolá v místě dopadu řadu signálů, ze kterých je třeba vybrat nejvhodnější signál pro zobrazení určitého požadovaného stavu vzorku (topografie, chemické složení, fyzikální vlastnosti, atd.). To lze provést vhodnou volbou detekčního systému. Pro běžné účely je jím nejčastěji polovodičový detektor sekundárních elektronů. Jako sekundární elektrony se označují elektrony emitované z povrchu vzorku, které mají energii menší než 50 eV. Jejich intenzita závisí na atomovém čísle pevné látky, na úhlu dopadu a na energii PE. Sekundární elektrony nesou informace o topografii a o chemickém složení sledovaného vzorku<sup>40</sup>.

## 2.6.4 UV/VIS Spektrofotometrie

Podstatou ultrafialové a viditelné spektrofotometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření (200 až 800 nm) měřeným vzorkem. Nutnou podmínkou pro to, aby látka absorbovala ve viditelné nebo dlouhovlnné části ultrafialové oblasti, ve které se spektra běžně měří, je přítomnost valenčních elektronů o dostatečně nízké excitační energii v její molekule. Pokud molekula neobsahuje funkční skupinu s takovými elektrony (tzv. chromofor), pak v této oblasti záření neabsorbují. Tak je tomu v případě vody, nasycených uhlovodíků, alkoholů, etherů, esterů, kyselin, apod. Tyto látky jsou proto vhodnými rozpouštědly pro měření spekter látek, které v této oblasti absorbují. Při absorpci záření v ultrafialové a viditelné oblasti je energie absorbovaných fotonů spotřebována na přechod valenčních elektronů molekuly ze základního do energeticky bohatšího kvantového stavu.

Kvantitativní analýza roztoků obsahující jednu absorbující látku je založena na Lambert-Beerově zákoně, který říká, že absorbance je přímo úměrná optické dráze a koncentraci absorbující látky:

$$A = \varepsilon_{\lambda} c l \quad (45)$$

kde  $\varepsilon_{\lambda}$  je molární absorpční koeficient, což je veličina charakteristická pro danou látku v daném prostředí a podobně jako absorbance závisí na vlnové délce, při které měření provádíme.

Známe-li pro určitou vlnovou délku hodnotu absorpčního koeficientu  $\varepsilon_{\lambda}$ , můžeme při známé tloušťce květy  $l$  vypočítat koncentraci  $c$  z hodnoty absorbance  $A$  změřené při stejné vlnové délce. Vlnovou délku pro stanovení je zpravidla vhodné zvolit v absorpčním maximu, protože tím zmenšíme chyby působené nepřesnostmi v určení vlnové délky nebo přítomností absorbujících nečistot. Pro vyhodnocení se používá metoda kalibrační křivky<sup>41</sup>.

## 2.7 Aplikace TiO<sub>2</sub> fotokatalýzy

### 2.7.1 Samočisticí efekt

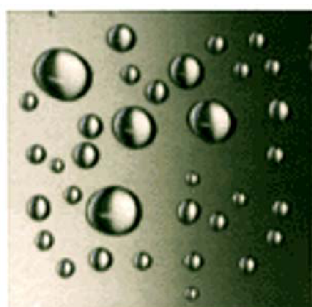
Samočisticí schopnost materiálu pokrytého filmem oxidu titaničitého je podmíněna skutečností, že na tomto povrchu může probíhat fotokatalytická reakce a současně může být



povrch hydrofilní. Tyto dva aspekty, jak již bylo zmíněno dříve, tvoří významnou úlohu zejména z pohledu životnosti samočisticího efektu<sup>5</sup>.

Samočisticí materiály využívají principu dvou zcela odlišných mechanismů. Prakticky nepoužívanější je stav superhydrofilní, kdy je kontaktní úhel vody téměř nulový. V případě, že se úhel smáčení přibližuje ke 180 °, jde o stav superhydrofobní, známý jako lotosový efekt. Při kontaktu superhydrofilního povrchu s vodou, dochází k rozestření kapky za vzniku tenkého filmu. Zatímco na superhydrofobním povrchu voda tvoří sférickou kapku, minimalizující kontakt kapaliny s tuhým látkou<sup>42</sup>.

Na těchto površích dochází působením ultrafialového záření, které je součástí nejen přímého slunečního svitu, ale v menší míře i denního světla v interiérech, k oxidativní mineralizaci usazených organických sloučenin a mikroorganismů, ale také plyných škodlivin obsažených v okolním ovzduší. Navíc anorganické prachové částice na očištěném, vysoce hydrofilním povrchu neulpívají a mohou z něj být snadno odstraněny, např. deštěm. Kromě samočisticích a hygienických povrchových úprav exteriérů (fasády domů, střechy, okenní skla, vozovky a chodníky, betonové, kovové a skleněné konstrukce atd.) a interiérů (desinfekční keramické obklady, nátěry, plastové a textilní povrchy aj.) existuje i řada dalších možných aplikací nanočásticového oxidu titaničitého např. v automobilovém průmyslu (karoserie, skla a neorosující se zpětná zrcátka), medicíně (lékařské nástroje a jiné materiály se zvýšenou sterilitou), textilním, sklářském či potravinářském průmyslu a v neposlední řadě při ochraně životního prostředí (čištění a desinfekce vody i vzduchu, dekontaminace zamořené zeminy, odstraňování ropných a olejových skvrn aj.)<sup>43</sup>.



Před UV ozářením



Po UV ozáření

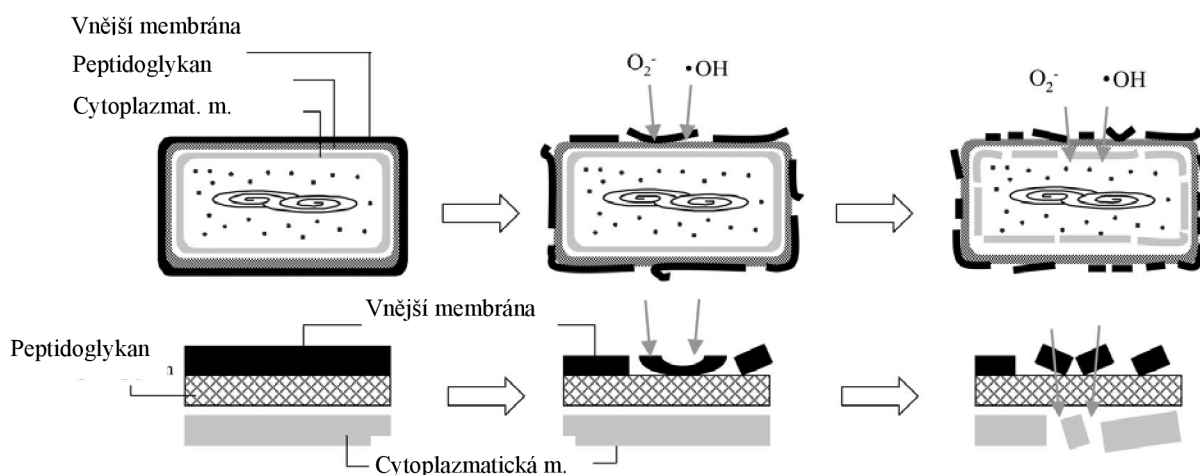
**Obr. 18** Fotoindukovaná změna tvaru kapky vody

### 2.7.2 Antibakteriální efekt

Fotokatalytické procesy probíhající na povrchu oxidu titaničitého představují novou metodu boje proti mikrobiální kontaminaci.

Ozářením titaničitého povrchu vede ke vzniku reaktivních hydroxylových radikálů a dalších oxidačních činidel jako jsou peroxid vodíku a superoxidový radikál<sup>44</sup>. Tyto reaktivní formy kyslíku (ROS) v přímém kontaktu s mikroorganismy způsobují různé změny v živém organismu. Po ataku hydroxylovými radikály je vnější membrána mikroorganismu částečně zničena. Během tohoto procesu však nedochází k výrazné změně v životaschopnosti buněk, ale je změněna propustnost membrány vůči ROS. V této fázi může ROS atakovat cytoplazmatickou membránu mnohem snadněji, což má za následek peroxidaci lipidové membrány a následnou smrt buňky<sup>45</sup>.

Pro zjišťování desinfekční účinnosti vrstev  $\text{TiO}_2$  se používají bakterie *Escherichia coli* představující Gramnegativní ( $G^-$ ) bakterie a *Staphylococcus aureus* zastupující Grampozitivní ( $G^+$ ) bakterie. Tyto dva základní typy bakterií se liší stavbou buněčné stěny. Pro komplexní hodnocení fotokatalytického působení  $\text{TiO}_2$  vrstev se používá modelový virus *Herpes Simplex*. Mikrobiologické testy dokazují jednoznačný antimikrobiální i antivirový účinek  $\text{TiO}_2$  vrstev. Na Gramnegativních ( $G^-$ ) bakteriích *Escherichia coli* byl prokázán 100% baktericidní účinek po 6ti hodinách UVA ozáření za přítomnosti  $\text{TiO}_2$  vrstev. Na Grampozitivních ( $G^+$ ) bakteriích *Staphylococcus aureus* měly stejné vrstvy 100% baktericidní účinek již po 2,5 h ozáření. Fotokatalytické oxidaci tedy snadněji podléhají Grampozitivní ( $G^+$ ) bakterie *Staphylococcus aureus*. V případě viru *Herpes Simplex* byly ve virové struktuře způsobeny tak významné změny, že došlo ke ztrátě schopnosti viru replikovat se v hostitelských buňkách. Samotné UVA záření nemělo na inaktivaci viru bez přítomnosti titaničité vrstvy žádný vliv, čímž bylo jednoznačně dokázáno, že viry byly zničeny pouze účinkem  $\text{TiO}_2$  (cit. <sup>46</sup>).



**Obr. 19** Schématické znázornění fotokatalytické destrukce bakteriální buňky na povrchu  $\text{TiO}_2$

## **3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

### **3.1 Použitá zařízení a chemikálie**

#### **3.1.1 Použité chemikálie**

- 2,6-dichlorindofenol A.C.S. reagent, Aldrich
- Acetylaceton čistý, Lachema, závod Neratovice
- Kyselina sírová p.a, (min. 93%), Lachema, závod Neratovice
- Ethylalkohol absolutní, Penta, Chrudim
- Ethylalkohol denaturovaný
- Titan(IV)isopropoxid čistý, Fluka
- Polyethylenglykol 1500, Merck
- Deionizovaná voda

#### **3.1.2 Použitá zařízení**

- Analytické váhy Scaltec, SPB 32
- Contact Angle System OCA, DataPhysics
- Deskový reaktor
- Digitální fotoaparát Nikon D200
- Kalcinační pec
- Magnetické míchadlo, Lavat MM7
- Elektrický vařič
- UV-VIS Spektrofotometr Helios  $\alpha$
- Vysokotlaká rtuťová výbojka, OSRAM HQL 125 W
- Mikroskop Nikon Eclipse E 200
- Peristaltické čerpadlo PCD 83
- Radiometr X 97, 315–400 nm, UV-3701-4, SN-14524, Gigahertz-Optik
- Tiskárna Epson R220
- Automatický mikro viskozimetr AMVn, Anton Paar
- Měřič hustoty DMA 4500, Anton Paar
- Tenziometr, KSV Sigma 700/701
- Interferenční mikroskop Epival Interphako
- NanoCalc-2000-UV/VIS/NIR

### 3.1.3 Použitý software

- Adobe Photoshop, verze 10.0 CS3
- Microsoft Excel 2003
- Microsoft Word 2003
- OriginPro, verze 8.0
- SCA 20, verze 3.5
- Vision Scan, verze 3.5
- HarFa
- ControlPro

## 3.2 Imobilizace fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub>

### 3.2.1 Předúprava povrchu nosiče fotokatalyzátoru

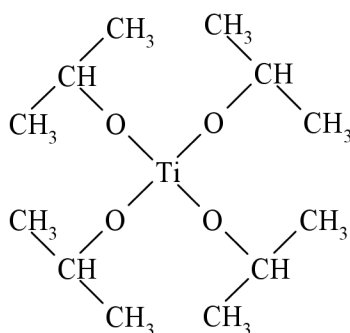
Jako substrát pro ovrstvení titaničitým solem byla zvolena sodnovápenatá sklíčka o rozměrech (50×50×1,1 mm). Vzhledem k tomu, že difúze sodných iontů ze skla do vrstvy TiO<sub>2</sub> zabraňuje vytvoření fotoaktivní anatasové fáze a je příčinou nižší fotokatalytické aktivity vrstev, byla sklíčka před vlastním ovrstvením vyvařena v 50% kyselině sírové po dobu 120 minut. Poté byla skla omyta v saponátu, v deionizované vodě a usušena.

### 3.2.2 Příprava solu

Pro imobilizaci fotokatalyzátoru byla zvolena sol-gel metoda s titan tetraisopropoxidem (TTIP). Nejprve bylo smícháno 40 cm<sup>3</sup> absolutního ethanolu s 3,8 cm<sup>3</sup> acetylacetonu. Vzniklý roztok byl přikapáván k 10,3 cm<sup>3</sup> TTIP, a to za stálého míchání na magnetické míchačce. Poté bylo k výše připravenému roztoku přidáno 45 cm<sup>3</sup> absolutního ethanolu smíchaného s 0,69 cm<sup>3</sup> vody. Připravený sol byl uchovávan v uzavřené skleněné lahvi obalené alobalem při teplotě 5 °C v lednici.

S cílem připravit porézní tenkou vrstvu TiO<sub>2</sub> byl k připravenému solu přidán polyethylenglykol (PEG) s molekulovou hmotností 1500 g mol<sup>-1</sup> o koncentraci (0, 1, 2, 4, 6, 8, 16 g dm<sup>-3</sup> solu). Po rozpuštění PEG 1500 byl sol uchovávan stejným způsobem, v uzavřené skleněné lahvi obalené alobalem při teplotě 5 °C v lednici.

Připravené soly byly následně použity k ovrstvení sodnovápenatých sklíček metodou mikropiezo depozice. Po ovrstvení byla sklíčka nejprve sušena při teplotě 110 °C po dobu 30 minut a poté vypálována v kalcinační peci při teplotě 450 °C po dobu 4 h s rychlostí nárůstu teploty 3 °C min<sup>-1</sup>.



**Obr. 20** Titan tetraisopropoxid

### 3.2.2.1 Měření viskozity a hustoty solu

Automatickým mikro viskozimetrem AMVn, který byl kombinovaný s měřičem hustoty DMA 4500 (Obr. 21) byla měřena hodnota dynamické viskozity a hustoty. Automatický mikro viskozimetr je vybaven skleněnou kapilárou s pohyblivou kovovou kuličkou. Měření je založeno na snímání rychlosti poklesu kovové kuličky, umístěné uvnitř kapiláry v testovaném roztoku, mezi dvěma senzory. Teplota je kontrolována pomocí vestavěného Peltierova termoelektrického systému.

Průměr skleněné kapiláry viskozimetru a kovové kuličky byl 1,6 a 1,5 mm. Měření probíhalo při teplotě 25 °C a sklonu kapiláry pod úhlem 50 ° a 70 °. Výsledná hodnota dynamické viskozity byla vypočtena jako průměr z obou měření.



**Obr. 21** Automatický Mikro Viskozimetr AMVn kombinovaný s měřičem hustoty DMA 4500

### 3.2.2.2 Měření povrchového napětí solu

Tenziometrem KSV Sigma 700/701 (Obr. 22), který využívá metody Du Nouy ring byla měřena velikost povrchového napětí. Du Nouy ring metoda je založena na interakci platinového kroužku s mezifázovým rozhraním testovaného roztoku. Kruh je ponořen pod hladinu roztoku a následně vyzvedáván vzhůru. Výsledná hodnota povrchového napětí je získána na základě měření maximální síly potřebné k odtržení menisku testovaného roztoku. Měření probíhalo 10 minut.



Obr. 22 Tenziometr KSV Sigma 700/701

### 3.2.3 Příprava koloidního TiO<sub>2</sub>

Koloidní TiO<sub>2</sub> byl připraven na VŠCHT v Praze. Příprava koloidního roztoku TiO<sub>2</sub> spočívala v přípravě vodní suspenze TiO<sub>2</sub> srážením roztoku titanylsulfátu roztokem amoniaku, která byla následně převedena na koloidní roztok TiO<sub>2</sub> působením peroxidu vodíku.

Příprava suspenze TiO<sub>2</sub> probíhala následovně: 4,8 g TiOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O bylo za míchání při teplotě 35 °C rozpuštěno ve 150 cm<sup>3</sup> destilované vody. Vzniklý čirý roztok byl vychlazen v lednici tak, aby se vytvořila ledová tříšť. Poté byl za stálého míchání srážen po kapkách 26% vodním roztokem amoniaku. Během srážení bylo kontrolováno pH a teplota. Srážení probíhalo při konstantní teplotě 0 °C. Dávkování amoniaku bylo ukončeno ve chvíli kdy pH reakční směsi dosáhlo hodnoty 8. Reakční směs byla míchána ještě po dobu 30 minut. Vzniklý pevný podíl byl odfiltrován, několikrát dekantován destilovanou vodou a objem suspenze byl upraven na 400 cm<sup>3</sup>. Pro vznik koloidního roztoku TiO<sub>2</sub> bylo ke 400 cm<sup>3</sup> suspenze TiO<sub>2</sub> za stálého míchání přidáno 6 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). Reakční směs byla míchána ještě 60 minut.

Koloidní TiO<sub>2</sub> byl také použit k ovrstvení sodnovápenatých sklíček metodou mikropiezo depozice. Po ovrstvení byla sklíčka nejprve sušena při teplotě 105 °C po dobu 30 minut a poté vypálována v kalcinační peci při teplotě 450 °C po dobu 4 h s rychlostí nárůstu teploty 3 °C min<sup>-1</sup>.

### 3.2.4 Podmínky imobilizace

#### 3.2.4.1 Mikropiezo depozice

Technikou mikropiezo depozice byla ovrstvována sklíčka o rozměrech (50×50×1,1 mm), (26×76×1,1 mm) a (14×14×1,1 mm). Sodnovápenatá sklíčka o rozměrech (50×50×1,1 mm) byla před vlastním ovrstvením titaničitým solem předem upravena vyvařením v 50% kyselině sírové po dobu 120 minut. Tato sklíčka byla následně použita k testování fotokatalytické aktivity. Sodnovápenatá sklíčka o rozměrech (26×76×1,1 mm) a (14×14×1,1 mm) byla používána pro testování fyzikálních vlastností titaničitých vrstev. Všechna sodnovápenatá sklíčka byla ovrstvována solem, který byl připraven sol-gel metodou z prekurzoru TiO<sub>2</sub> titan tetrakisopropoxidu (TTIP), a také koloidním TiO<sub>2</sub>.

Při nanášení tenkých titaničitých vrstev technikou mikropiezo depozice byl připraveným solem naplněn jeden ze zásobníků tiskové hlavy, v našem případě tiskárny Epson R220 (Obr. 23). Ostatní zásobníky zůstaly prázdné. Substrát určený k ovrstvení byl uchycen do upraveného držáku na CD a ten byl umístěn do podavače CD tiskárny. Technika mikropiezo depozice umožňuje libovolně měnit množství naneseného solu. V nastavení tiskárny je možné upravit plošné krytí sklíček solem, rozlišení a také kvalitu tisku. Zvolená hodnota plošného krytí přitom určuje množství naneseného solu na sklíčku v odstínech šedé tištěného obrazce. Plošné krytí 100 % odpovídá úplnému pokrytí solem, respektive absolutní černé tištěného obrazce. Naopak plošné krytí 0 %, a tím bílá barva tištěného obrazce odpovídá nepotištěnému substrátu. Velká výhoda této metody spočívá v možnosti vybrat si a vytvořit vhodný tiskový obrazec, což umožňuje například popis nanesené vrstvy.

Při vlastním tisku byl zvolen mód tiskárny *Rapid*, nebo-li rychlý tisk. Rychlý tisk je charakteristický tím, že tisková hlava probíhá rychle nad povrchem ovrstvovaného sklíčka. K tisku dochází při každém průchodu tiskové hlavy, tedy v obou směrech. K odpaření rozpouštědla ze solu dochází až po nanesení vrstvy. Tímto způsobem je možné vytvořit hladkou, lesklou tenkou vrstvu oxidu titaničitého. Rozlišení při rychlém tisku bylo zvoleno 360 dpi a použité hodnoty plošného krytí byly 70 %, 80 %, 90 %, 100 %.

Metodou mikropiezo depozice, v módu tiskárny *Rapid* byly připraveny vrstvy oxidu titaničitého s polyethylenglykolem PEG 1500 o koncentraci (0, 1, 2, 4, 6, 8, 16 g dm<sup>-3</sup> solu), vždy po dvou sklíčkách pro každé plošné krytí a koncentraci PEG 1500.

**Tabulka 2** Podmínky imobilizace fotokatalyzátoru technikou mikropiezo depozice

Mód depozice	Rozlišení [dpi]	Plošné krytí [%]	Množství PEG 1500 [g dm <sup>-3</sup> ]
Rapid	360	100	0, 1, 2, 4, 6, 8, 16
		90	0, 1, 2, 4, 6, 8, 16
		80	0, 1, 2, 4, 6, 8, 16
		70	0, 1, 2, 4, 6, 8, 16

Dále byl pro tisk zvolen mód tiskárny *Slow*, nebo-li pomalý tisk. Tento způsob tisku je typický tím, že k tisku dochází pouze v jednom směru při průchodu tiskové hlavy nad potiskovaným médiem. K odpaření rozpouštědla ze solu dochází již v průběhu tisku. Tímto způsobem lze připravit značně nehomogenní, matnou tenkou vrstvu oxidu titaničitého. Rozlišení při pomalém tisku bylo zvoleno 720 dpi při hodnotě plošného krytí 100 %.

V módu tiskárny *Slow* byly připraveny vrstvy koloidního TiO<sub>2</sub>. Sklíčka byla potištěna solem v 1–3 vrstvách při 100% plošném krytí.

**Tabulka 3** Podmínky imobilizace fotokatalyzátoru technikou mikropiezo depozice

Mód depozice	Rozlišení [dpi]	Plošné krytí [%]	Počet vrstev solu
Slow	720	100	1 ×
			2 ×
			3 ×



Sklička ovrstvená titaničitým solem s PEG 1500 byla po tisku umístěna do sušárny při teplotě 110 °C po dobu 30 minut a následně vypálena v kalcinační peci při teplotě 450 °C po dobu 4 h s rychlostí nárůstu teploty 3 °C min<sup>-1</sup>. Sklička, která byla ovrstvivána koloidním TiO<sub>2</sub> byla upravována za stejných podmínek, pouze s tím rozdílem, že teplota sušení byla 105 °C.

Sodnovápenatá sklička o rozměrech (26×76×1,1 mm) byla po vysušení, bezprostředně před kalcinací opatřena vrypem. Pro zhotovení vrypů byl použit skalpel. Vryp do vrstvy byl proveden s cílem zjištění tloušťky titaničitých vrstev pomocí interferenčního mikroskopu.



Obr. 23 Tiskárna Epson R220

### 3.3 Fotochemické reakce na povrchu imobilizovaného katalyzátoru TiO<sub>2</sub>

#### 3.3.1 Fotokatalytická oxidace 2,6-dichlorindofenolu

Fotokatalytická aktivita tenkých vrstev TiO<sub>2</sub> byla zjišťována na fotokatalytické degradaci roztoku 2,6-dichlorindofenolu. Pro měření fotokatalytické aktivity byla použita sodnovápenata skla o rozměrech (50×50×1,1 mm). U těchto skel byl účinně blokován transport sodných iontů do vrstvy. K testování byl použit deskový reaktor (Obr. 25). Fotokatalytická degradace probíhala v objemu 150 cm<sup>3</sup> a koncentrace výchozího roztoku 2,6-dichlorindofenolu byla 2·10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>. 2 cm<sup>3</sup> degradovaného roztoku byly odebrány v časových intervalech 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 minut, respektive 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100 minut pro vrstvy připravené z prekursoru TTIP a z koloidního TiO<sub>2</sub>. Úbytek koncentrace 2,6-dichlorindofenolu byl zjišťován spektrofotometricky (UV-VIS spektrofotometr Helios α). Měření absorbance probíhalo při hodnotě vlnové délky 600 nm. 600 nm odpovídá maximu absorbance, což bylo zjištěno proměřením VIS spektra v rozmezí vlnových délek 400–800 nm. Z proměřeného spektra byla vytvořena kalibrační křivka, která byla následně využita při stanovování formální rychlostní konstanty 1. řádu jednotlivých reakcí.



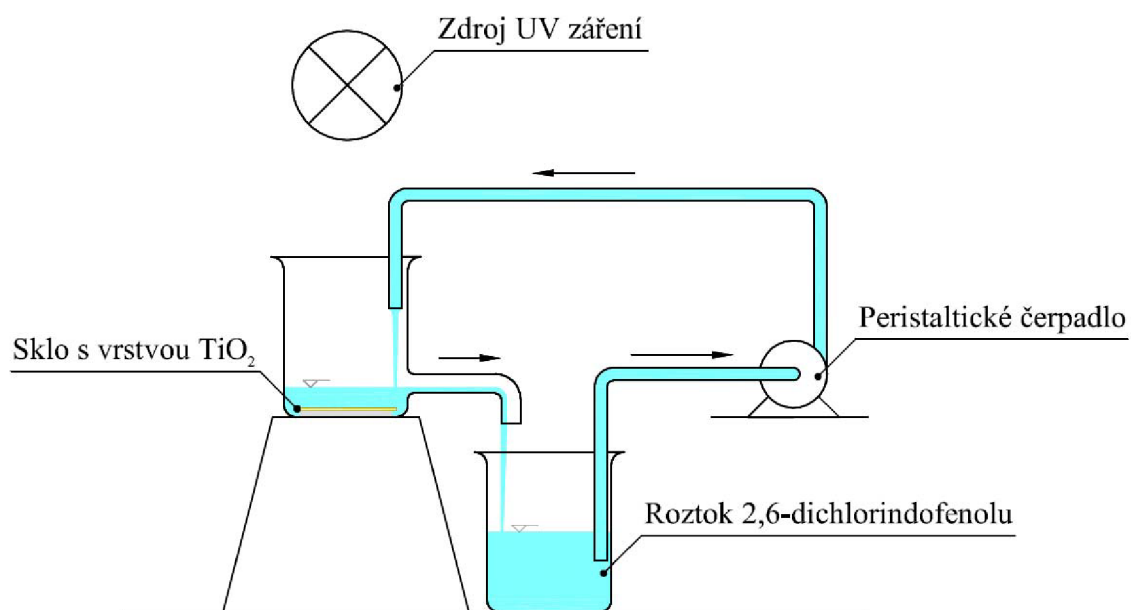


Obr. 24 UV-VIS Spektrofotometr Helios  $\alpha$

### 3.3.1.1 Deskový reaktor

Pro zjišťování fotokatalytické aktivity natištěných vrstev oxidu titaničitého byl použit deskový reaktor (Obr. 25). Reaktor je založen na cirkulaci degradovaného roztoku mezi dvěma kádinkami. Testované sklíčko je nalepeno, pomocí lepicí pasty na dno jedné z kádinek neovrstvenou stranou. Ovrstvená strana sklíčka je tedy vystavena UV záření přímo. Druhá kádinka slouží jako zásobárna degradovaného roztoku, v našem případě 2,6-dichlorindofenolu. Cirkulace roztoku mezi oběma kádinkami je zajištěna pomocí peristaltického čerpadla s průtokem  $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Tento systém umožňuje udržovat nad sklíčkem s vrstvou  $\text{TiO}_2$  konstantní hladinu po celou dobu experimentu. Na začátku reakce byl roztok 2,6-dichlorindofenolu vždy nalit do kádinky s testovaným sklem a bylo spuštěno čerpadlo. Experiment byl započat ve chvíli kdy došlo k ustálení hladiny roztoku nad sklem. Hladina 2,6-dichlorindofenolu dosahovala do vzdálenosti 1 cm nad ovrstvené sklo.

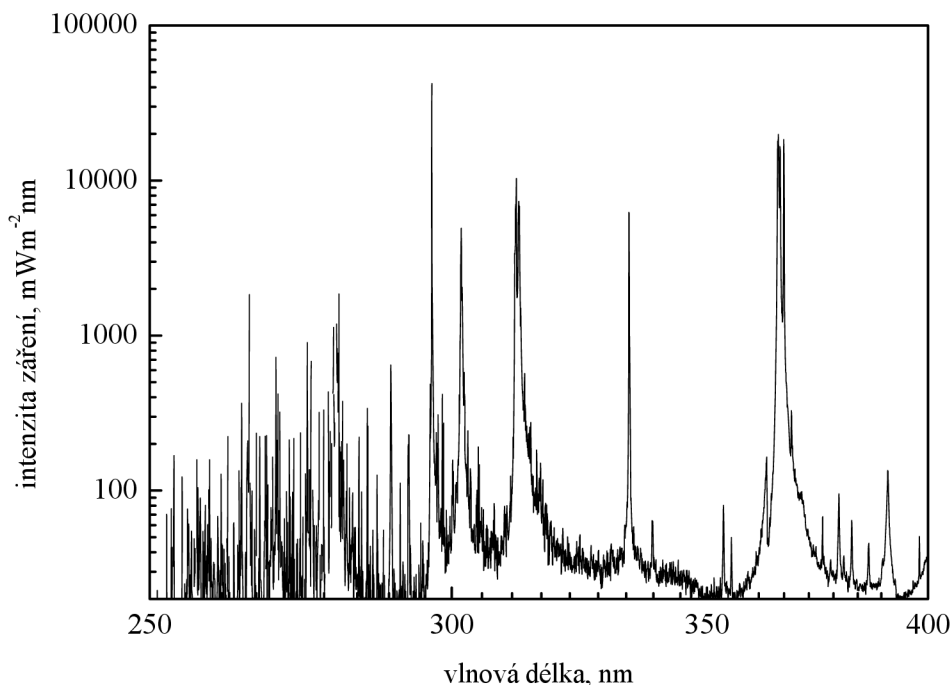
Sklíčka byla ozařována vysokotlakou rtuťovou výbojkou OSRAM HQL 125 W. Vzdálenost výbojky byla zvolena tak, aby intenzita záření byla během testování konstantní. Intenzita UV záření byla udržována na hodnotě  $1000 \mu\text{W cm}^{-2}$  (Radiometr X97).



Obr. 25 Deskový reaktor

### 3.4 Zdroj záření

Potištěná sklíčka byla ozařována vysokotlakou rtuťovou výbojkou, OSRAM HQL s výkonem 125 W. Na obrázku (Obr. 26) je znázorněno její emisní spektrum měřené ze vzdálenosti 1 m emisním spektrofotometrem.



Obr. 26 Emisní spektrum vysokotlaké rtuťové výbojky OSRAM HQL

### 3.5 Metody analýzy TiO<sub>2</sub> tenkých vrstev

#### 3.5.1 Měření kontaktních úhlů

Měření kontaktních úhlů bylo prováděno pomocí přístroje OCA 20 (Dataphysics, Německo). Přístroj je vybaven ručním dávkovačem kapaliny v podobě tenké jehly, ovládacími prvky pro správné umístění kapky na povrch ovrstveného sklíčka, CCD kamerou pro snímání obrazu kapky a softwarem pro jeho digitalizaci a vyhodnocení. Díky kameře je možné vyhodnocovat kontaktní úhel v jakémkoliv časovém intervalu po nakápnutí kapky vody na sklíčko. K určení velikosti kontaktního úhlu kapky byl používán software SCA. Software umožňuje automaticky stanovit základní linii kapky na povrchu substrátu, kontaktní úhel je následně změřen mezi tangentou profilu kapky v bodě styku s pevnou fází.

Kontaktní úhly kapek vody byly snímány vždy na statické kapce. Kontaktní úhly byly zjišťovány na všech potištěných sklíčkách, pro různé koncentrace PEG 1500 v solu (0, 1, 2, 4, 6, 8, 16 g dm<sup>-3</sup> solu) a každou variací plošného krytí (70 %, 80 %, 90 %, 100 %). Kontaktní úhly byly zjišťovány rovněž na vrstvách připravených z koloidního TiO<sub>2</sub>. Objem kapek nanesených na sklíčka byl 5  $\mu$ l a kapka byla snímána po 10 s po nanesení na povrch sklíčka. Ozařování bylo provedeno pod vysokotlakou rtuťovou výbojkou OSRAM HQL 125 W, s intenzitou záření 1500  $\mu$ W cm<sup>-2</sup>. Nejprve byl zjišťován kontaktní úhel kapek vody na čerstvě připravených vrstvách TiO<sub>2</sub>, tzn. že kontaktní úhel byl proměřen na těchto vrstvách do 24 h po vypálení. Následně byla na připravených vrstvách zjišťována časová závislost velikosti úhlu smáčení kapky vlivem prodlužující se doby, po kterou byly sklíčka umístěny ve

tmě. Měření změny velikosti úhlu smáčení kapky probíhalo každý den, celkem 7 dní. Po této době byl opět zjišťován kontaktní úhel kapek vody, a to zpočátku na neozářených potištěných sklíčkách a následně byla nasnímána časová závislost změny kontaktního úhlu vody vlivem prodlužující se doby ozařování. Kontaktní úhel byl snímán v časech ozařování 0, 1, 3, 5, 10 min. V každém čase ozařování byla určena velikost kontaktního úhlu kapek umístěných na pěti různých místech na povrchu jednoho vzorku sklíčka. Výsledná hodnota kontaktního úhlu byla vypočítána jako průměr z těchto pěti měření.



**Obr. 27** *Contact Angle System OCA*

### **3.5.2 Měření tloušťky $\text{TiO}_2$ tenkých vrstev**

Tloušťka připravených tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  byla zjišťována přístrojem NanoCalc-2000 (Obr. 28).

NanoCalc systém můžeme zařadit do skupiny optických metod, určených pro měření tloušťky tenkých vrstev. Přístroj umožňuje snadno a rychle proměřit transparentní i semi-transparentní tenké vrstvy. Měření je založeno na optických vlastnostech tenkých vrstev. NanoCalc využívá metody odrazu a vyhodnocuje množství odraženého světla od testované vrstvy. Tímto systémem lze analyzovat tloušťky optických vrstev od 10 nm do 250  $\mu\text{m}$ , jednovrstevný či vícevrstevný film, a to ve velmi krátkém časovém intervalu (méně než 1 s). Přístroj měří s přesností 0,1 nm.

Měření byla prováděna na VŠCHT v Praze. Každé sklíčko bylo proměřeno na deseti různých místech na povrchu vrstvy. Výsledná hodnota byla vypočtena jako průměr z těchto deseti měření.



Obr. 28 *NanoCalc-2000-UV/VIS/NIR*

### 3.5.3 Interferenční mikroskopie

Interferenční mikroskop Epival Interphako (Obr. 29) byl použit za účelem zjištění jednak tloušťky připravených tenkých vrstev a také indexu lomu. Na základě znalosti indexu lomu je možné stanovit porozitu povrchu.

Pro vlastní funkci interferenčního mikroskopu jsou podstatné fázové rozdíly, které vznikají na základě nerovnosti povrchu vzorku. Proto vrstvy, které byly pozorovány pod interferenčním mikroskopem byly opatřeny vrypem. Pro zhotovení vrypů byl použit skalpel. Zlepšení odrazivosti povrchu pro pozorování v interferenčním mikroskopu bylo dosaženo napařením tenkých vrstev hliníkem. Vrypy byly pozorovány objektivem se zvětšením  $6,3\times$  a snímky interference byly pořizovány fotoaparátem Nikon D200, který byl s mikroskopem propojen pomocí nástavce. Pozorované vrypy byly vyfotografovány nejprve ze strany vrstvy a poté na stejném místě ze strany skla. Tento způsob umožňuje zjištění indexu lomu. Pořízené fotografie byly vyhodnocovány v programu HarFA vlnovou analýzou 1D.



Obr. 29 *Interferenční mikroskop Epival Interphako*

### 3.5.4 Optická mikroskopie

Pro zhodnocení kvality titaničitých vrstev byl použit optický mikroskop Nikon Eclipse E200. Připravené vrstvy byly pozorovány v polarizovaném světle, objektivem s desetinasobným zvětšením. Pozorované vrstvy byly vyfotografovány fotoaparátem Nikon D200, který byl s mikroskopem propojen pomocí nástavce.

Za stejných fotografických podmínek (použitý nástavec, zvětšení objektivu 10×) bylo vyfotografováno i kalibrační sklíčko s vrypem o velikosti 1000  $\mu\text{m}$  a bylo zjištěno, že za daných podmínek odpovídá 1000  $\mu\text{m}$  2370 obrazových bodů.

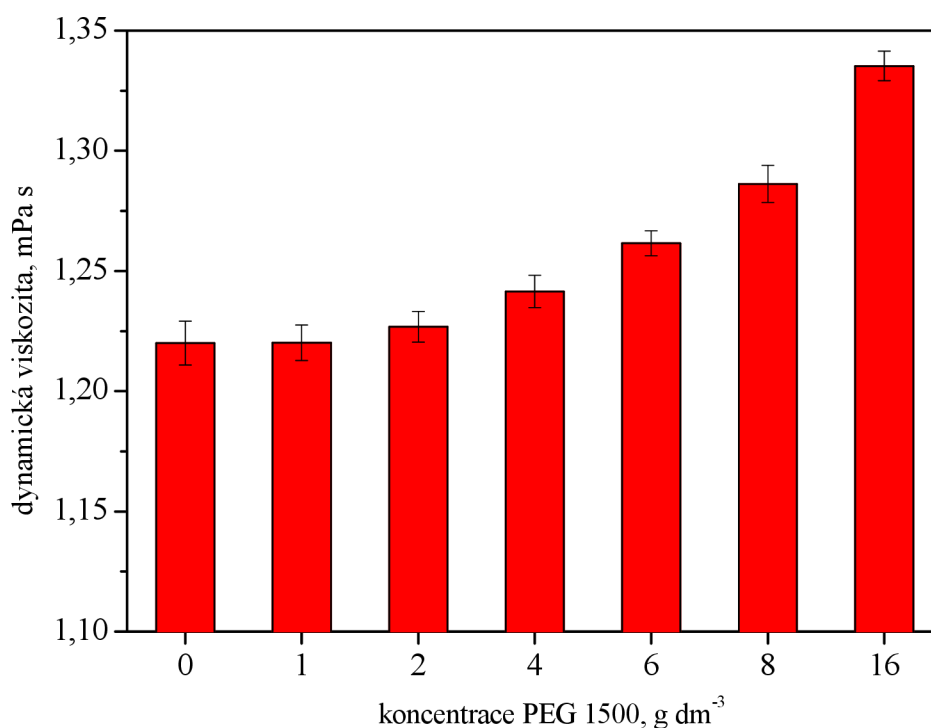
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Charakterizace připravených solů $\text{TiO}_2$

Nejprve byly zkoumány základní fyzikální vlastnosti připravených titaničitých solů. Sol připravený z prekursoru TTIP s různým množstvím PEG 1500 a koloidní  $\text{TiO}_2$ . Byla zjišťována jejich viskozita, hustota a povrchové napětí. Následně byly soly použity k ovrstvování sklíček metodou mikropiezo depozice. Připravené tenké vrstvy oxidu titaničitého byly podrobeny dalšímu zkoumání.

#### 4.1.1 Určení viskozity a hustoty

Dynamické viskozity a hustoty solů  $\text{TiO}_2$  připravených z prekursoru TTIP s PEG 1500 byly zjišťovány pomocí automatického mikro viskozimetru AMVn, který je kombinovaný s měřičem hustoty DMA 4500. Výsledná hodnota dynamické viskozity byla vypočítána jako průměr z dvojice měření, při nastaveném sklonu kapiláry  $50^\circ$  a  $70^\circ$ , pro každou koncentraci PEG 1500. Hodnoty byly vyneseny do grafu v závislosti na koncentraci PEG 1500 (Obr. 30) a současně byly určeny směrodatné odchylky měření. Směrodatná odchylka byla vypočítána pomocí funkce SMODCH. VÝBĚR v programu MS Excel. V grafu je uvedena prostřednictvím chybových úseček.



**Obr. 30** Graf závislosti dynamické viskozity solů připravených z prekursoru TTIP na koncentraci PEG 1500

Porovnáván byl vliv přídavku PEG 1500 do solu na velikost dynamické viskozity. Z grafu (Obr. 30) je patrné, že dynamická viskozita narůstá lineárně s koncentrací PEG 1500.

Dále byly naměřeny hustoty solů  $\text{TiO}_2$  s přídavkem PEG 1500, které jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 4).

**Tabulka 4** Tabulka hustot solí připravených z prekursoru TTIP s různou koncentrací PEG 1500

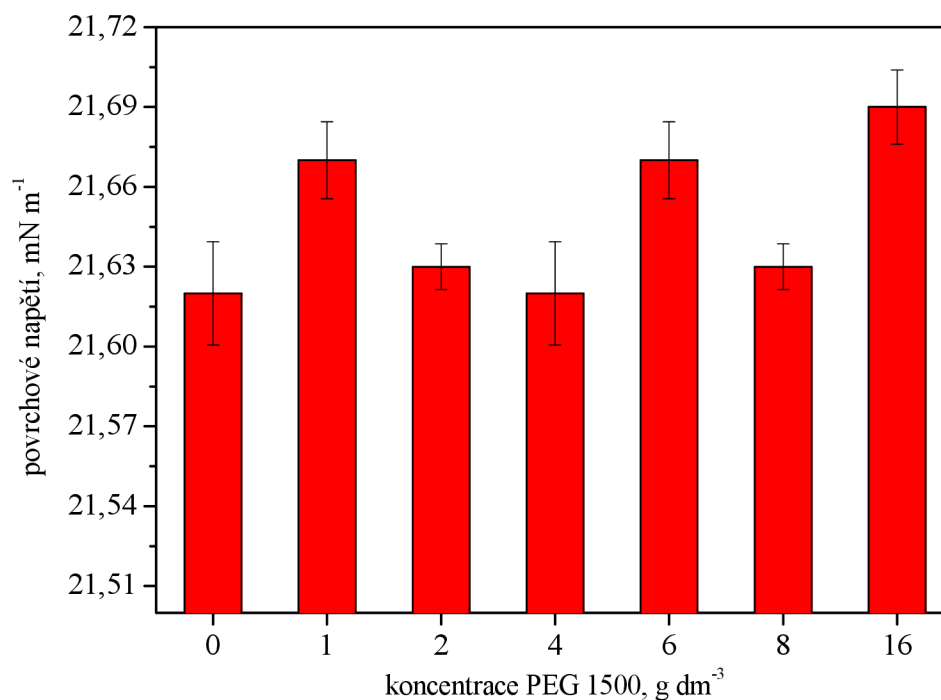
Koncentrace PEG 1500 [g dm <sup>-3</sup> ]	Hustota [g cm <sup>-3</sup> ]
0	0,8194
1	0,8197
2	0,8200
4	0,8208
6	0,8215
8	0,8224
16	0,8263

Z výsledků vyplývá, že hustota solu opět narůstá lineárně a koncentrací PEG 1500.

Stejným způsobem jako u solí z prekursoru TTIP byla proměřena dynamická viskozita a hustota solu koloidního TiO<sub>2</sub>. Dynamická viskozita koloidního TiO<sub>2</sub> byla 0,8767 mPa s a hustota 0,9977 g cm<sup>-3</sup>.

#### 4.1.2 Určení povrchového napětí

Velikosti povrchového napětí solí TiO<sub>2</sub> připravených z prekursoru TTIP s PEG 1500 byla určována pomocí tenziometru KSV Sigma 700/701. Velikost povrchového napětí byla určena pro každou koncentraci PEG 1500. Výsledné hodnoty byly vyneseny do grafu v závislosti na koncentraci PEG 1500 (Obr. 31). Chybové úsečky, vyjadřující směrodatnou odchylku byly rovněž vypočítány pomocí funkce SMODCH. VÝBĚR v programu MS Excel.



**Obr. 31** Graf závislosti povrchových napětí solí připravených z prekursoru TTIP na koncentraci PEG 1500

Porovnáme-li velikosti povrchového napětí vůči koncentraci PEG 1500, je zřejmé že koncentrace PEG 1500 nemá na velikost povrchového napětí vliv.

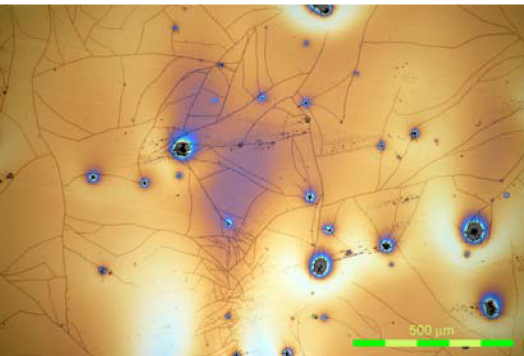
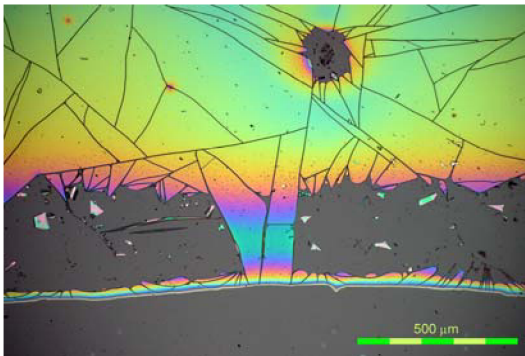
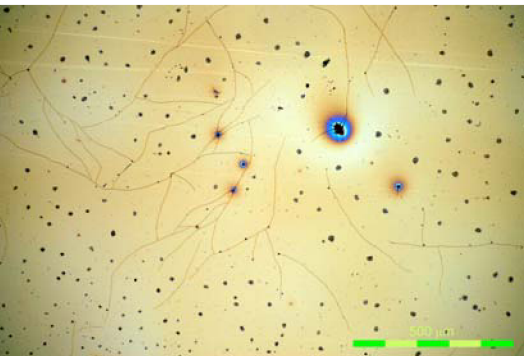
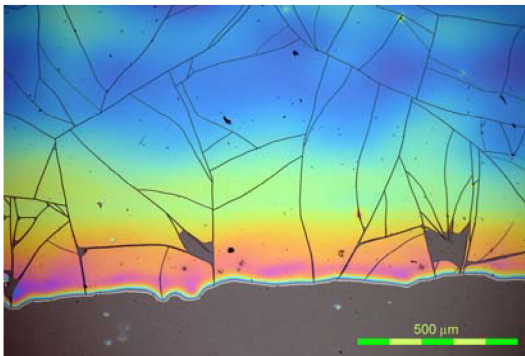

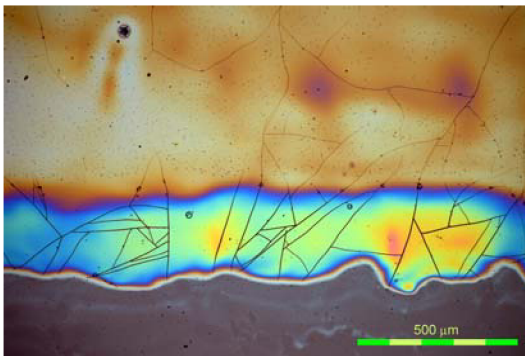

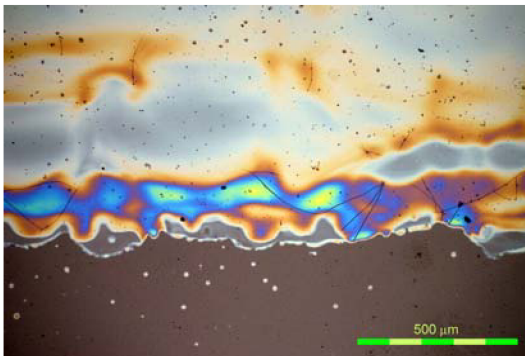
## 4.2 Charakterizace připravených tenkých vrstev $\text{TiO}_2$

### 4.2.1 Zhodnocení kvality tenkých vrstev $\text{TiO}_2$ optickou mikroskopií

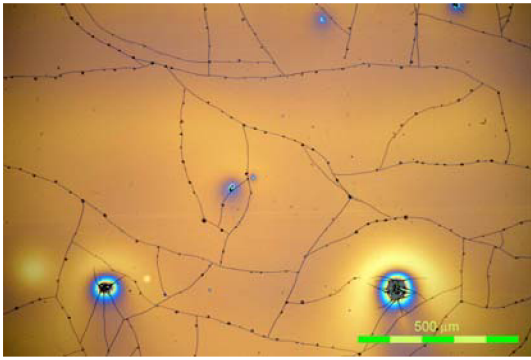
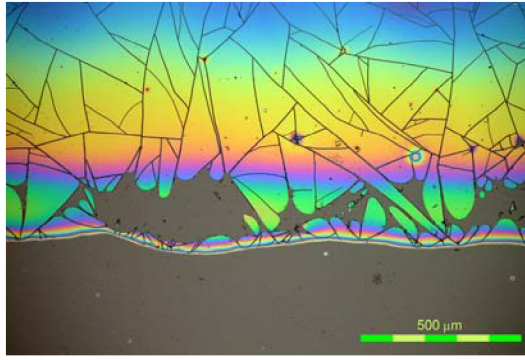
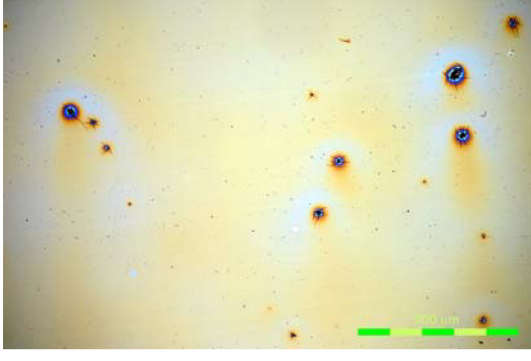
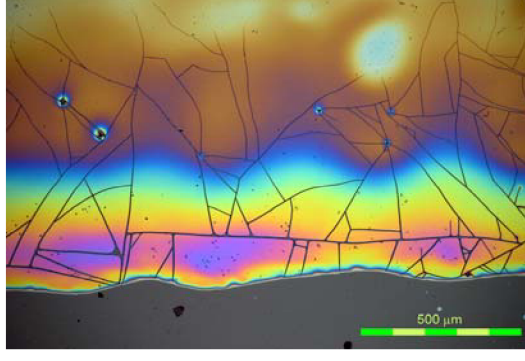
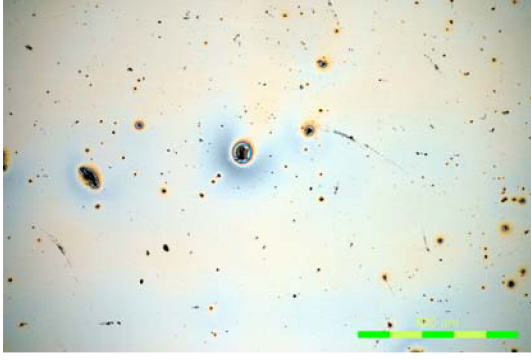
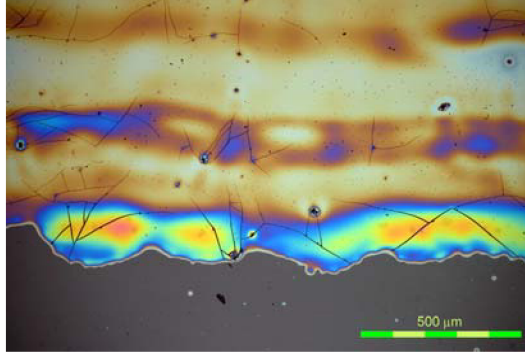
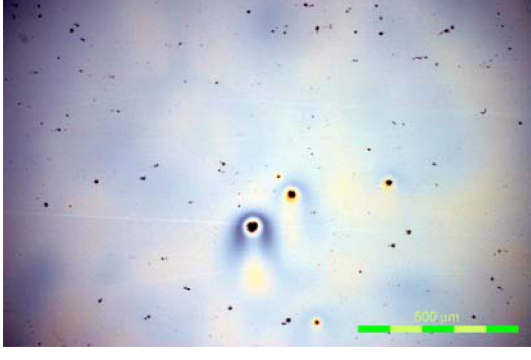
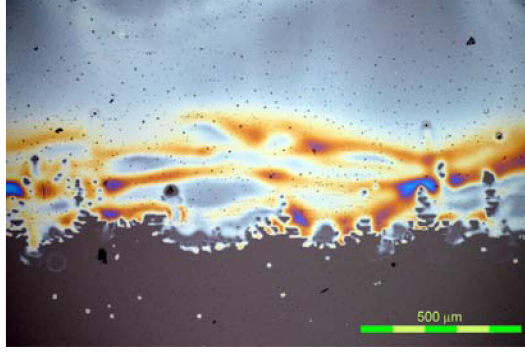
Tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  připravené z prekurzoru TTIP s PEG 1500 byly pozorovány pod optickým mikroskopem, v polarizovaném světle, objektivem s desetinasobným zvětšením. U připravených titaničitých vrstev byl porovnáván zejména vliv přídavku PEG 1500 do solu, a také vliv plošného krytí na kompaktnost tenkých vrstev (Obr. 32–Obr. 38). Pro tisk těchto vrstev byl zvolen mód depozice *Rapid*.

Mód depozice *Rapid* je charakteristický tím, že k odpaření rozpouštědla ze solu dochází až poté co je vrstva nanесena. Tento způsob tisku tak zaručuje vznik hladké, lesklé, homogenní a kompaktní vrstvy oxidu titaničitého. Pokud bylo při tisku vrstev použito plošné krytí 100 % a 90 % byly pozorovány na vrstvách praskliny. Ke vzniku prasklin dochází v důsledku zvětšujícího se tahového napětí, které se projevuje zvláště při tepelných úpravách vrstev, což se stává markantní v procesu kalcinace. V případě, že byl do solu přidán PEG 1500 docházelo postupně, v souladu s jeho koncentrací ke zmírnění četnosti prasklin. Pokud byla koncentrace PEG 1500  $4 \text{ g dm}^{-3}$  a více (Obr. 35–Obr. 38), došlo k úplnému odstranění prasklin z vrstvy  $\text{TiO}_2$ . Přídavek PEG pravděpodobně může zlepšit termickou stabilitu gelu  $\text{TiO}_2$ , čímž dochází k potlačení tvorby prasklin v průběhu tepelných úprav. Kromě toho všechny připravené vrstvy  $\text{TiO}_2$  byly transparentní.




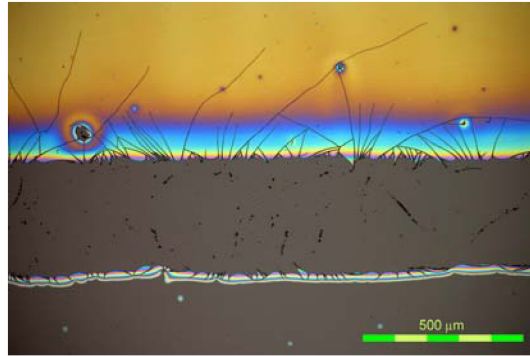
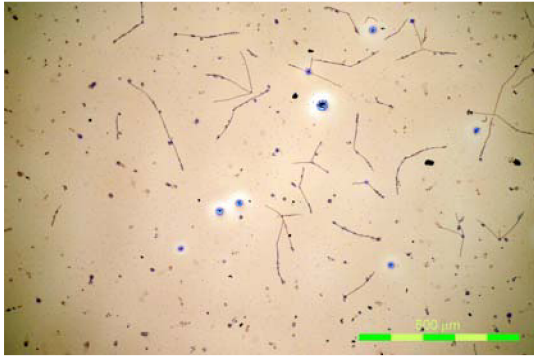
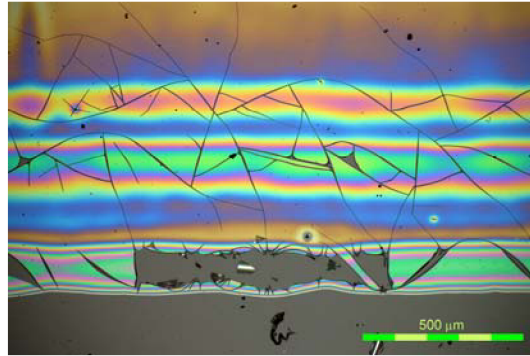
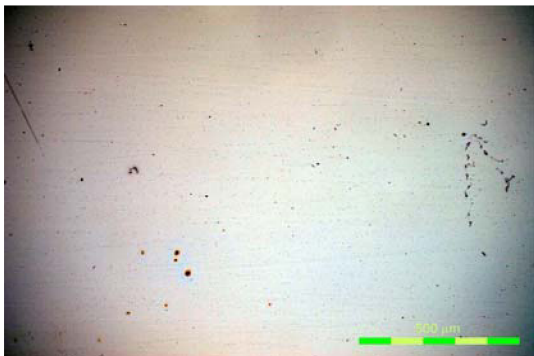
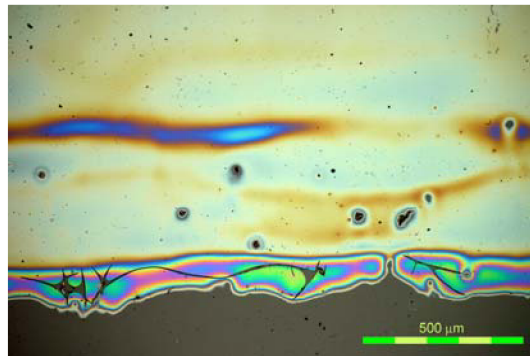
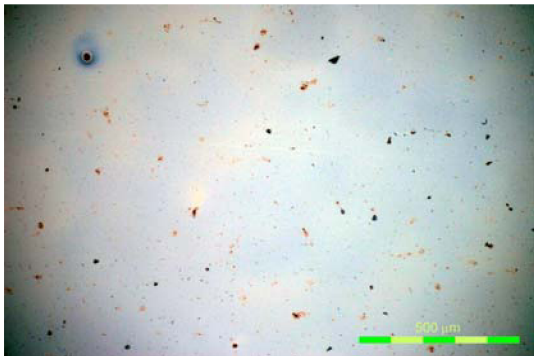
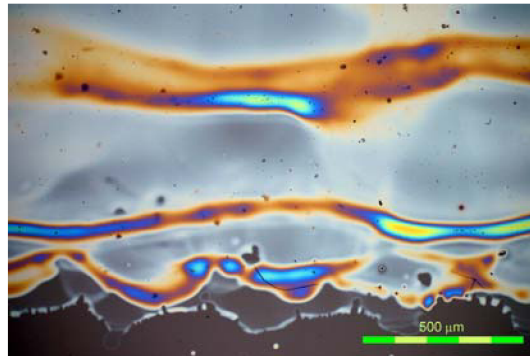
Plošné krytí [%]	Tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> z prekurzoru TTIP bez PEG	
100		
90		
80		
70		

**Obr. 32** Snímky vrstev TiO<sub>2</sub> připravených z prekurzoru TTIP bez PEG; ze středu vrstvy (sloupec vlevo), z okraje vrstvy (sloupec vpravo)

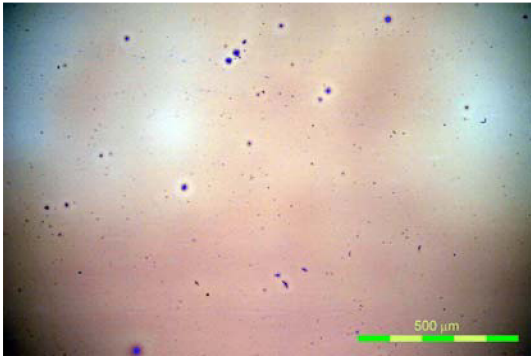
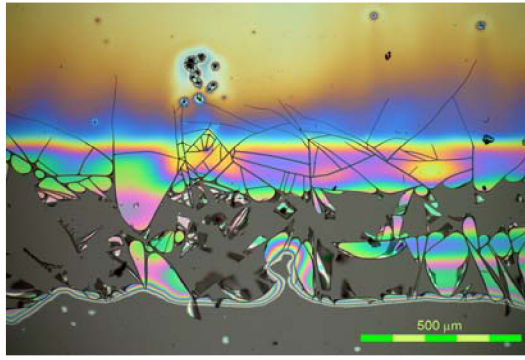
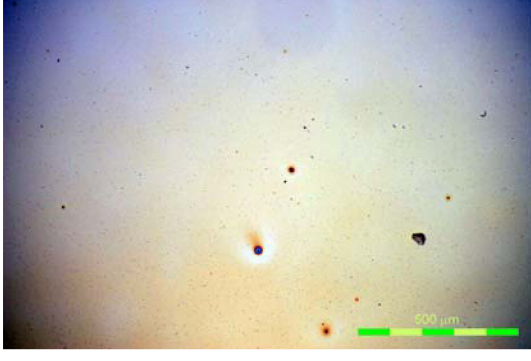
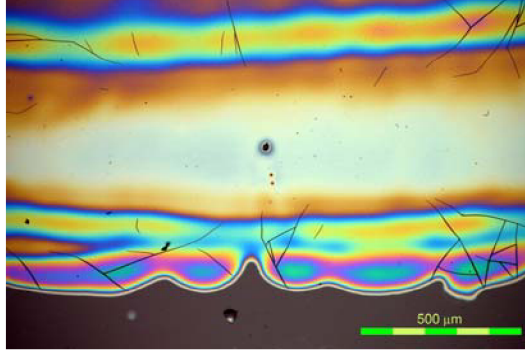
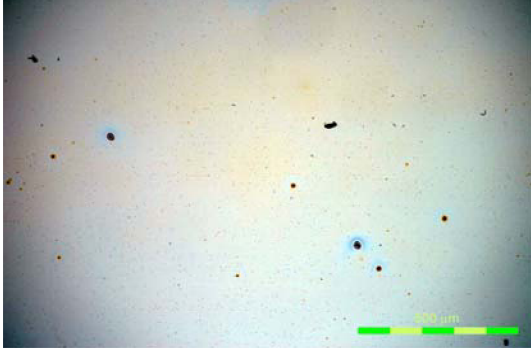
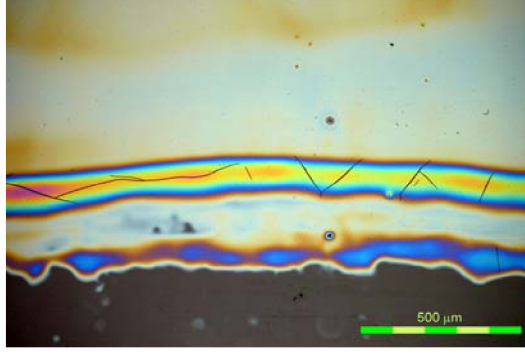

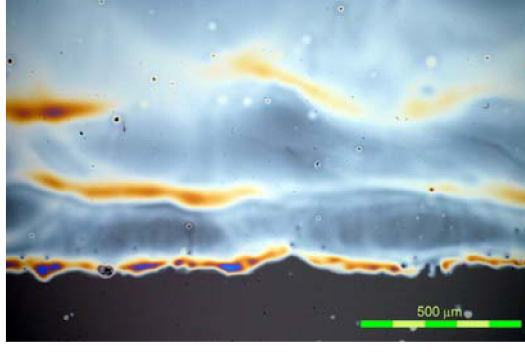
Plošné krytí [%]	Tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> z prekursoru TTIP s PEG 1	
100		
90		
80		
70		

**Obr. 33** Snímky vrstev TiO<sub>2</sub> připravených z prekursoru TTIP s PEG 1500 o koncentraci 1 g dm<sup>-3</sup>; ze středu vrstvy (sloupec vlevo), z okraje vrstvy (sloupec vpravo)



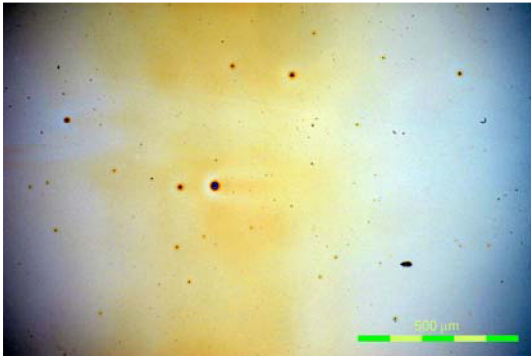
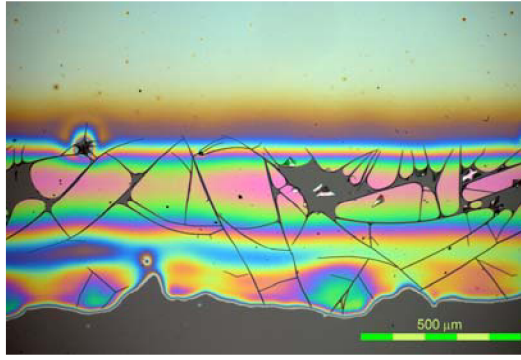
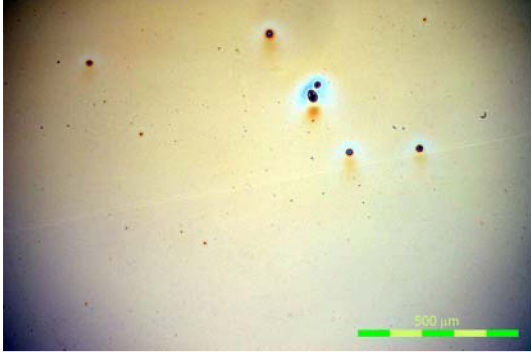
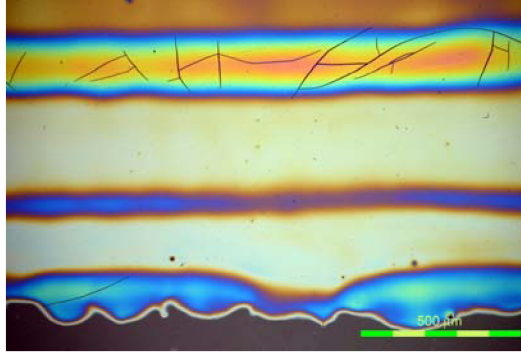

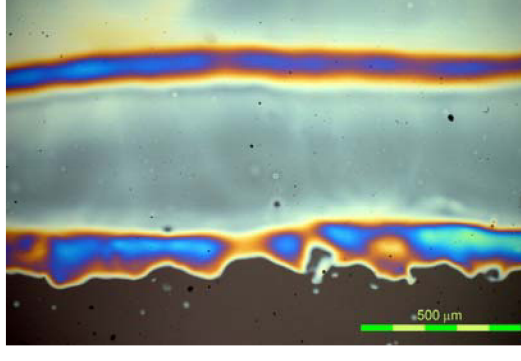

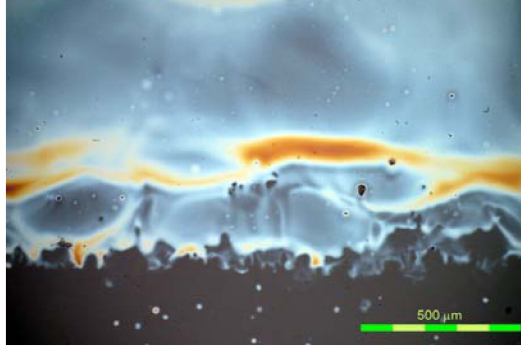
Plošné krytí [%]	Tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> z prekursoru TTIP s PEG 2	
100		
90		
80		
70		

**Obr. 34** Snímky vrstev TiO<sub>2</sub> připravených z prekursoru TTIP s PEG 1500 o koncentraci 2 g dm<sup>-3</sup>; ze středu vrstvy (sloupec vlevo), z okraje vrstvy (sloupec vpravo)

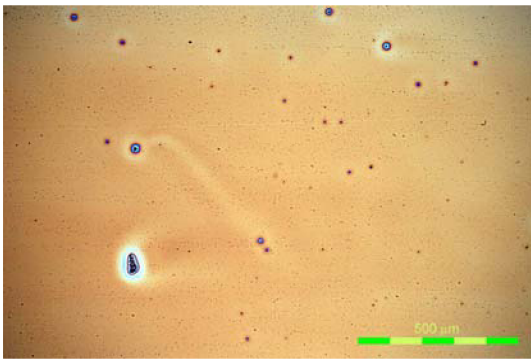
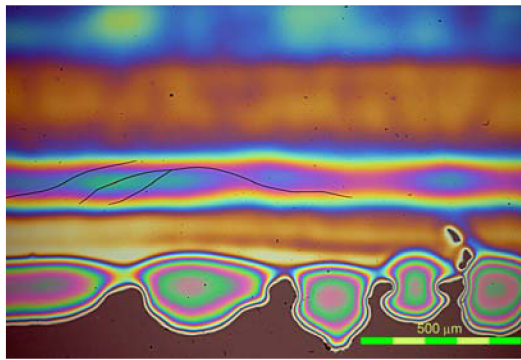
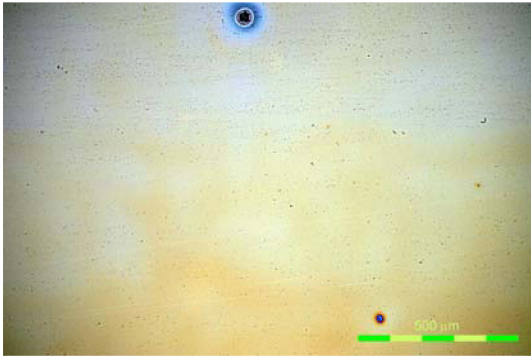
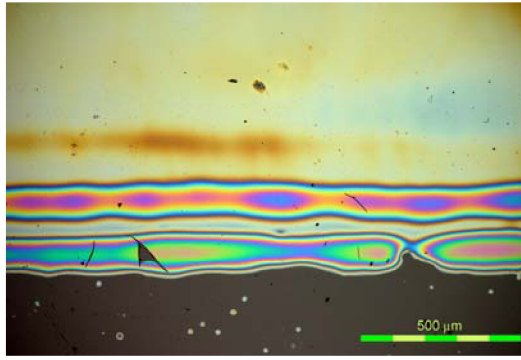

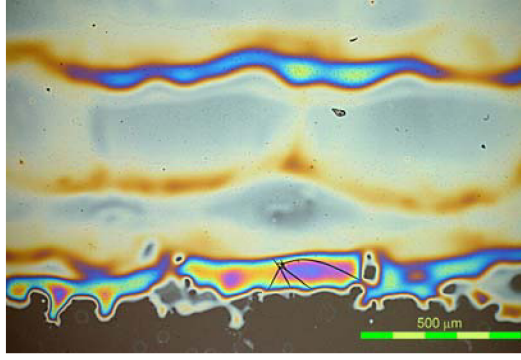

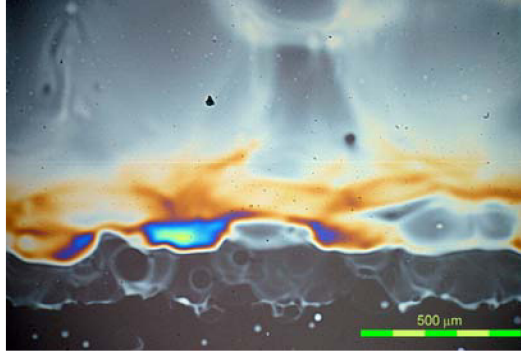
Plošné krytí [%]	Tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> z prekursoru TTIP s PEG 4	
100		
90		
80		
70		

**Obr. 35** Snímky vrstev TiO<sub>2</sub> připravených z prekursoru TTIP s PEG 1500 o koncentraci 4 g dm<sup>-3</sup>; ze středu vrstvy (sloupec vlevo), z okraje vrstvy (sloupec vpravo)



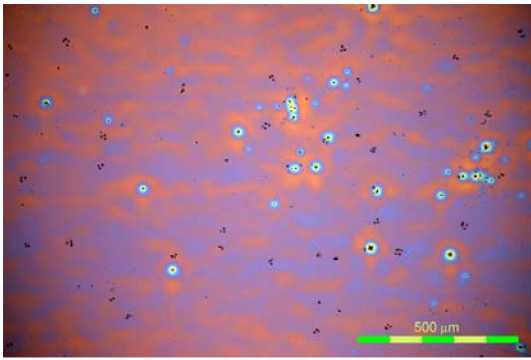
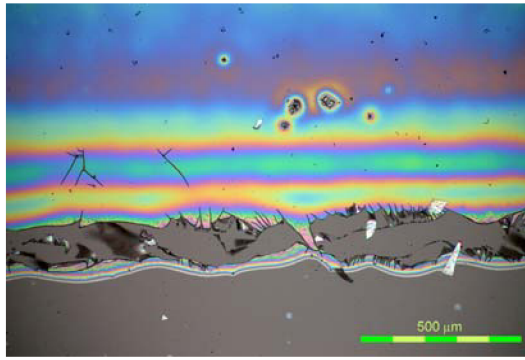
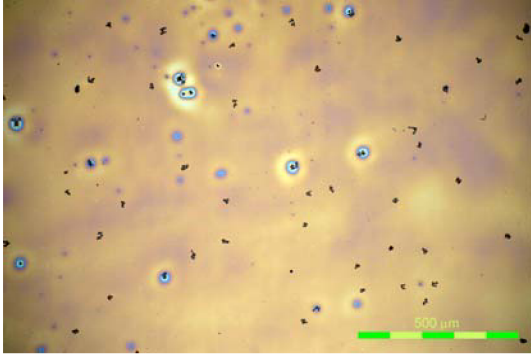
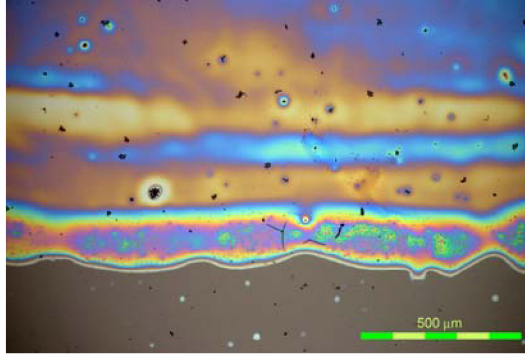
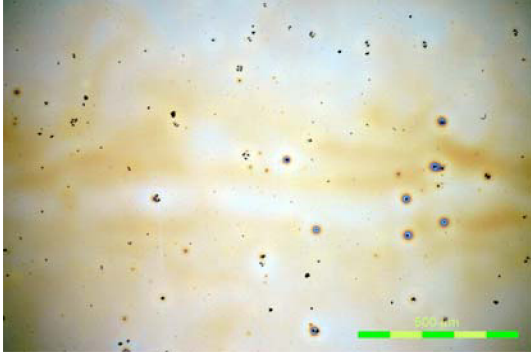
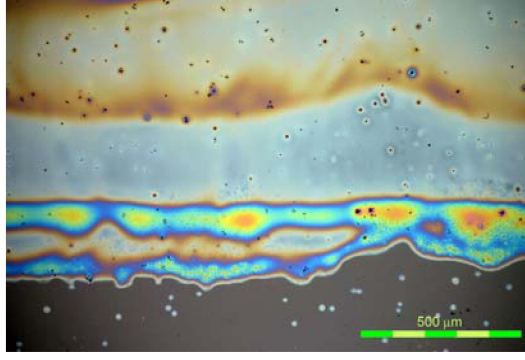
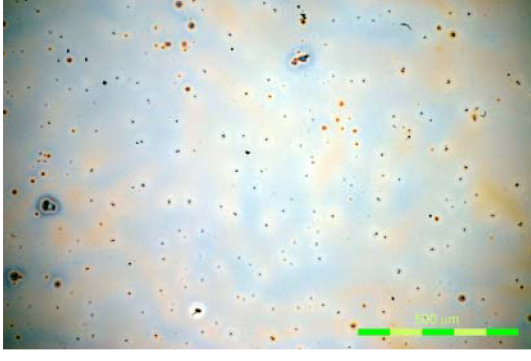
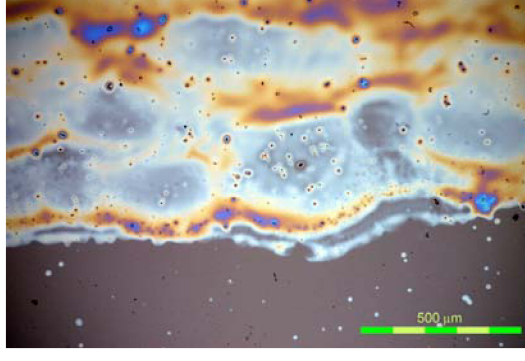
Plošné krytí [%]	Tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> z prekursoru TTIP s PEG 6	
100		
90		
80		
70		

**Obr. 36** Snímky vrstev TiO<sub>2</sub> připravených z prekursoru TTIP s PEG 1500 o koncentraci 6 g dm<sup>-3</sup>; ze středu vrstvy (sloupec vlevo), z okraje vrstvy (sloupec vpravo)

Plošné krytí [%]	Tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> z prekursoru TTIP s PEG 8	
100		
90		
80		
70		

**Obr. 37** Snímky vrstev TiO<sub>2</sub> připravených z prekursoru TTIP s PEG 1500 o koncentraci 8 g dm<sup>-3</sup>; ze středu vrstvy (obrázek vlevo), z okraje vrstvy (obrázek vpravo)

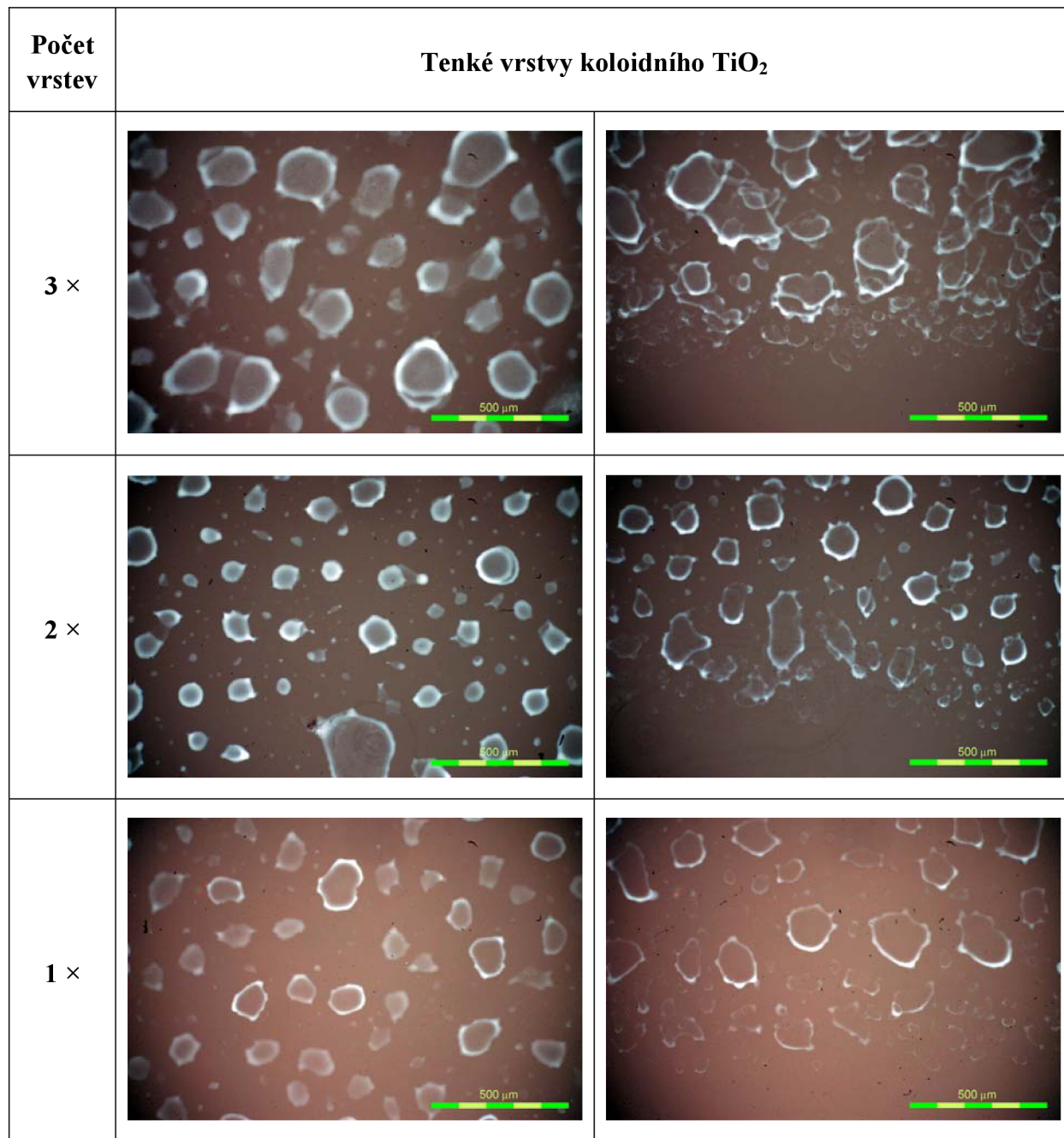


Plošné krytí [%]	Tenké vrstvy TiO <sub>2</sub> z prekurzoru TTIP s PEG 16	
100		
90		
80		
70		

**Obr. 38** Snímky vrstev TiO<sub>2</sub> připravených z prekurzoru TTIP s PEG 1500 o koncentraci 16 g dm<sup>-3</sup>; ze středu vrstvy (sloupec vlevo), z okraje vrstvy (sloupec vpravo)

Tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  připravené ze solu koloidního  $\text{TiO}_2$  byly rovněž pozorovány pod optickým mikroskopem (Obr. 39). Snímky vrstev byly pořizovány za stejných fotografických podmínek jako výše diskutované vrstvy. Sklíčka byla potištěna solem v 1–3 vrstvách při 100% plošném krytí. Pro přípravu těchto tenkých vrstev byl použit mód depozice *Slow*.

Mód depozice *Slow* se vyznačuje tím, že k odpařování rozpouštědla ze solu dochází již v průběhu tisku, neboť tisk probíhá při průchodu tiskové hlavy v obou směrech nad potiskovaným sklem, což vyžaduje delší dobu potřebnou pro vytvoření vrstvy. Tímto způsobem byly připraveny matné, nehomogenní a nekompaktní vrstvy ostrůvkovitého charakteru.



**Obr. 39** Snímky vrstev  $\text{TiO}_2$  připravených ze solu koloidního  $\text{TiO}_2$ ; ze středu vrstvy (sloupec vlevo), z okraje vrstvy (sloupec vpravo)



## 4.2.2 Fotokatalytická aktivita tenkých vrstev TiO<sub>2</sub>

Fotokatalytická aktivita tenkých vrstev TiO<sub>2</sub> byla zjišťována prostřednictvím formální rychlostní konstanty 1. řádu fotokatalytické degradace 2,6-dichlorindofenolu.

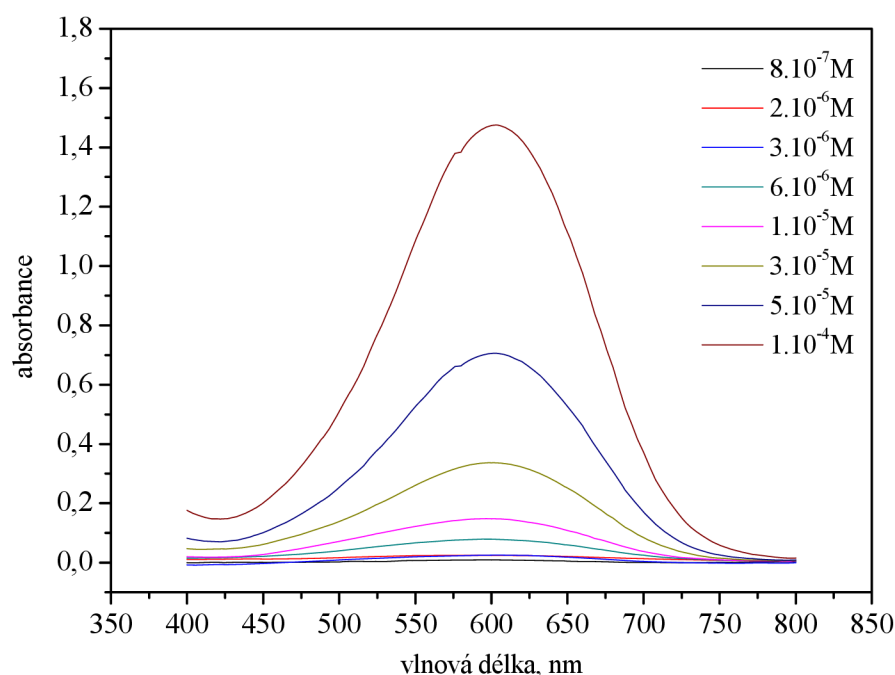
Fotokatalytická degradace 2,6-dichlorindofenolu byla prováděna v deskovém reaktoru. Před začátkem reakce byla nejprve vrstva po dobu 10 minut ozařována pod vysokotlakou rtuťovou výbojku, pod kterou byla uskutečněna i samotná reakce rozkladu 2,6-dichlorindofenolu. Ozařování tenkých vrstev před reakcí bylo prováděno za účelem aktivace povrchu titaničité vrstvy. Hodnota intenzity záření byla zvolena tak, aby bylo dosaženo co nejlepší homogenity záření v oblasti, kde byl umístěn vzorek při testování.

Homogenita ozáření reaktoru je závislá na vzdálenosti rtuťové výbojky. Proměřením závislosti intenzity ozáření na ploše pod reaktorem s průměrem 9 cm, byl stanoven nejvhodnější interval vzdálenosti pro provedení reakce. Hledala se taková vzdálenost výbojky, při které by v celém průměru 9 cm plochy pod reaktorem byla stejná intenzita ozáření. Vzdálenost výbojky byla poté měněna ve stanoveném intervalu tak, aby hodnota intenzity záření byla během reakce konstantní, a to 1000  $\mu\text{W cm}^{-2}$ .

Na titaničitých vrstvách připravených z prekurzoru TTIP s PEG 1500 byl posuzován především vliv přídavku PEG do solu, a také vliv použitého plošného krytí. U vrstev, které byly připraveny z koloidního TiO<sub>2</sub> byl studován vliv počtu vrstev na výslednou rychlost fotokatalytické degradace.

### 4.2.2.1 Metoda kalibrační křivky

Byla připravena sada 8 roztoků o známé koncentraci, jejichž absorpční spektra byla snímána UV-VIS spektrofotometrem v rozsahu vlnových délek 400–800 nm (Obr. 40). Bylo zjištěno maximum absorpce při vlnové délce 600 nm. Následně byla sada vzorků proměřena při nastavené hodnotě vlnové délky 600 nm a ze získaných hodnot byla vytvořena kalibrační křivka. Byla vypočítána kalibrační rovnice  $y = 14\,601x$  s koeficientem spolehlivosti  $R^2 = 0,999$ .



Obr. 40 VIS Spektrum 2,6-dichlorindofenolu

#### 4.2.2.2 Vliv přídavku PEG

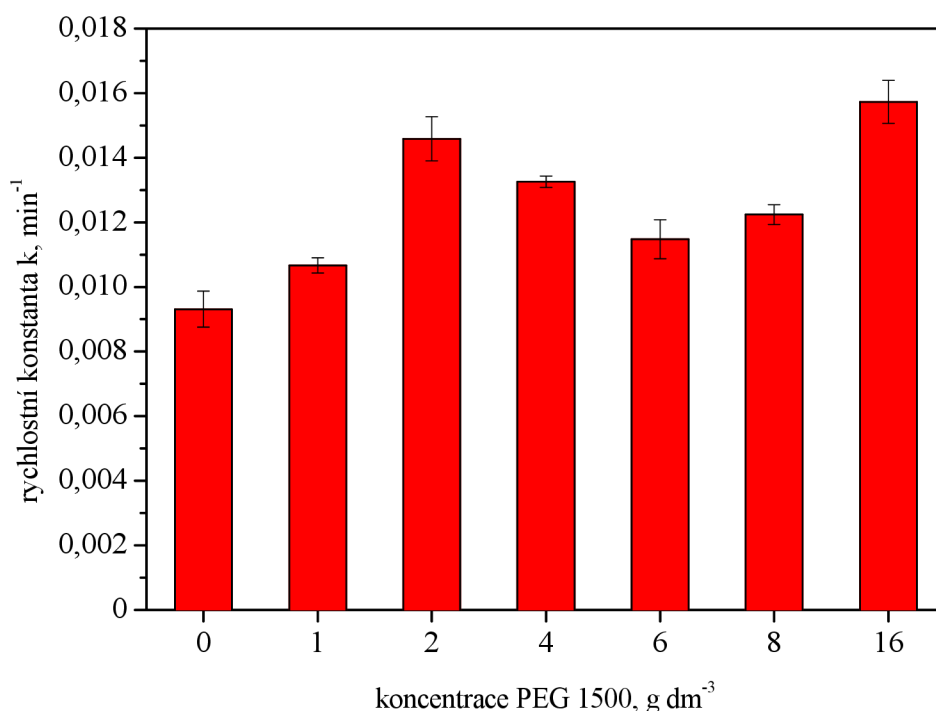
Nejprve byl zkoumán vliv přídavku PEG 1500 na fotokatalytickou aktivitu vrstev, a to prostřednictvím rychlosti degradace 2,6-dichlorindofenolu. Fotokatalytická degradace 2,6-dichlorindofenolu byla vyhodnocována podle kapitoly 3.3.1

Následující grafy (Obr. 41–Obr. 44) znázorňují výsledky reakcí jako závislost formální rychlostní konstanty prvního řádu na koncentraci PEG 1500, pro 100%, 90%, 80% a 70% plošné krytí. V tabulce (Tabulka 5) jsou uvedeny hodnoty příslušných formálních rychlostních konstant prvního řádu, jejich středních kvadratických chyb, a také procentuální odchylka intenzity záření od střední hodnoty. Střední hodnota intenzity záření byla vypočtena na základě měření intenzit na počátku a na konci každé reakce. Velikost odchylky popisuje míru variability naměřených hodnot. V tomto případě jsme dospěli k závěru, že odchylka intenzity záření od střední hodnoty nebyla významná.

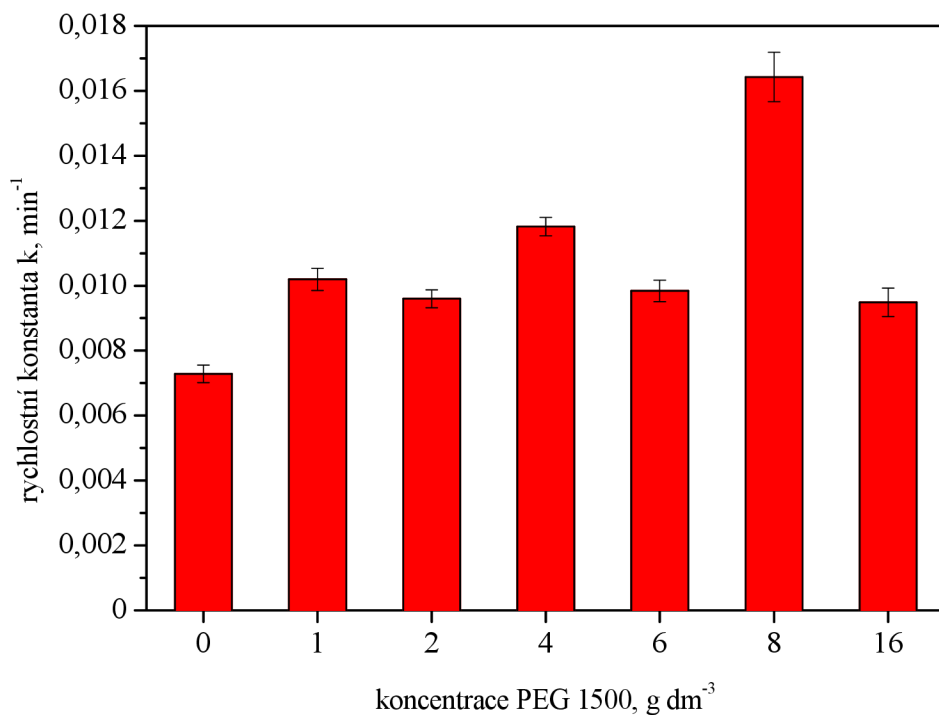
Formální rychlostní konstanta prvního řádu byla stanovena pomocí funkce LINREGRESE v programu MS Excel. V grafu znázorněné chybové úsečky vyjadřují střední kvadratickou chybu rychlostních konstant a byly vypočteny podle rovnice:

$$s = \frac{\sqrt{(x_1^2 + x_2^2)}}{2} \quad (46)$$

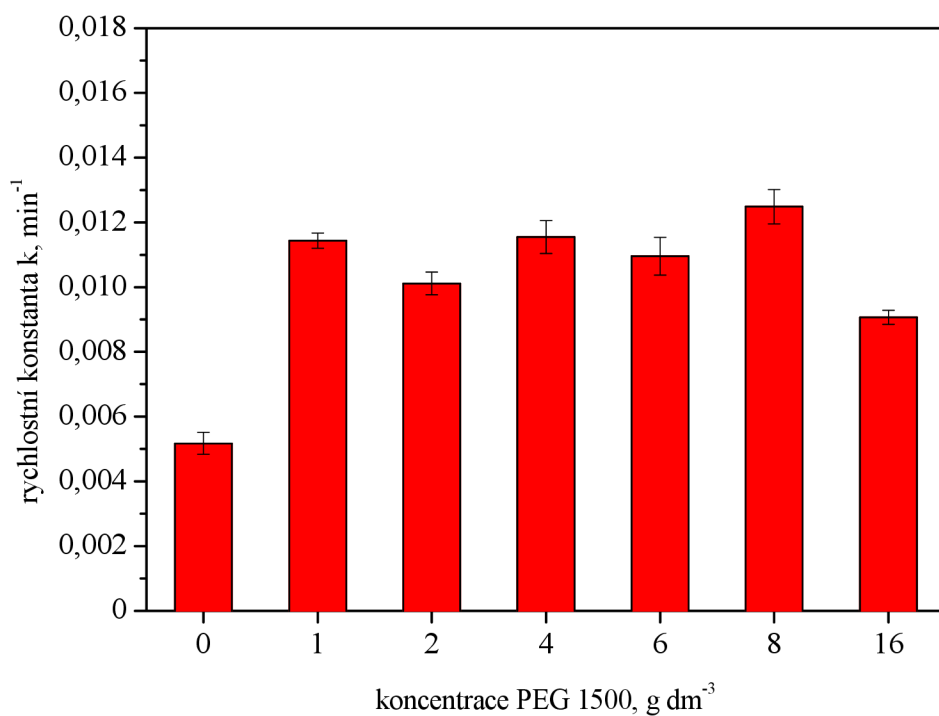
kde  $x_1$  a  $x_2$  představují standardní chyby rychlostních konstant pro dvojici testovaných vrstev. Standardní chyby rychlostních konstant pro jednotlivé reakce byly stanoveny spolu s formální rychlostní konstantou prvního řádu pomocí funkce LINREGRESE v programu MS Excel.



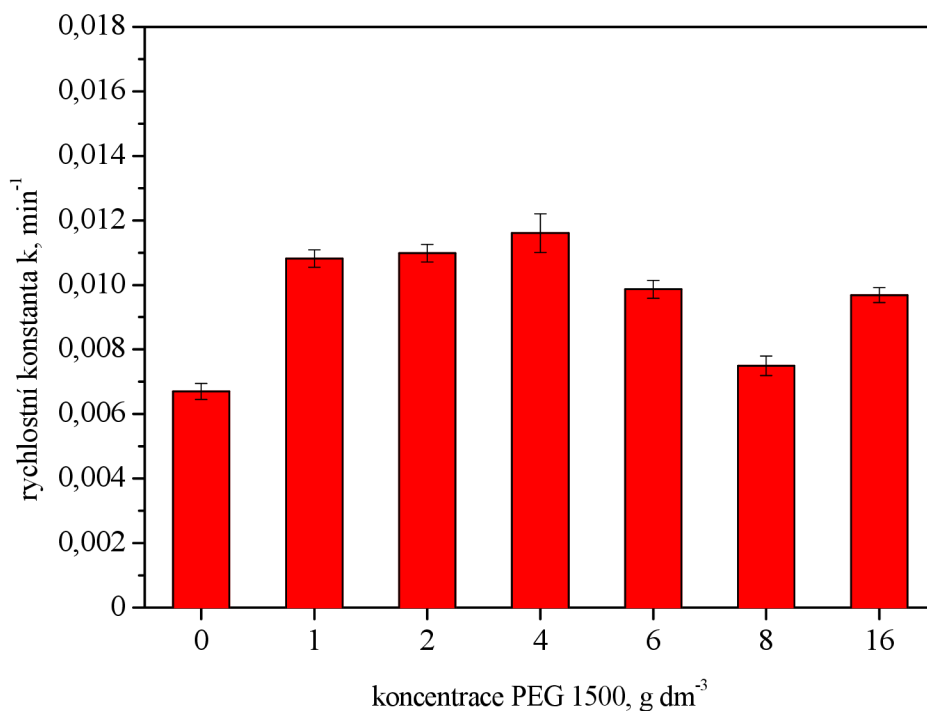
**Obr. 41** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na koncentraci PEG 1500 pro 100% plošné krytí



**Obr. 42** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na koncentraci PEG 1500 pro 90% plošné krytí



**Obr. 43** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na koncentraci PEG 1500 pro 80% plošné krytí



**Obr. 44** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na koncentraci PEG 1500 pro 70% plošné krytí

Z uvedených grafů (Obr. 41–Obr. 44) je patrný významný vliv přídavku PEG 1500 na rychlost fotokatalytické degradace 2,6-dichlorindofenolu a tím i na fotokatalytickou aktivitu titaničitých vrstev.

Mechanismus přídavku PEG do solu spočívá ve vzniku anorganicko-organické sítě, kde PEG zaujímá funkci strukturu řídicího činidla. Během vysokoteplotních úprav je PEG z vrstvy odstraněn, což má zásadní vliv na výslednou strukturu tenké vrstvy. Odstraněním PEG během procesu kalcinace vznikají póry a vrstva získává porézní charakter.

Je tedy pravděpodobné, že právě použitím PEG 1500 došlo ke vzniku porézní struktury. Porozita povrchu vede ke zvětšení reakční plochy. Tato skutečnost má ve výsledku vliv na urychlení fotodegradační reakce. Co se týče koncentrace použitého PEG 1500, nebyla z uvedených závislostí (Obr. 41–Obr. 44) vyzorovaná žádná tendence. Pouze pokud v přípravě titaničité vrstvy nebyl použit PEG 1500 došlo ke zpomalení rychlosti fotokatalytické degradace 2,6-dichlorindofenolu. Tento závěr je shodný pro všechny hodnoty plošného krytí.

**Tabulka 5** Tabulka hodnot formálních rychlostních konstant 1. řádu, jejich středních kvadratických chyb a odchylek intenzity záření v čase  $t = 30$  min pro 100%, 90%, 80% a 70% plošné krytí

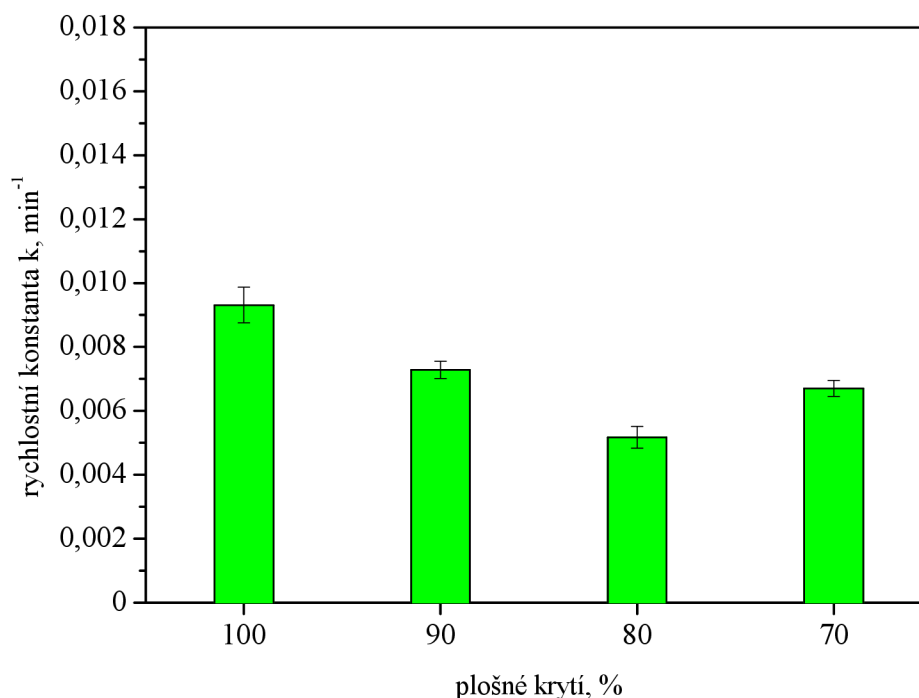
Plošné krytí [%]	Koncentrace PEG 1500 [g dm <sup>-3</sup> ]	Rychlostní konstanta k [min <sup>-1</sup> ]	Střední kvadratická chyba [min <sup>-1</sup> ]	Odchylka intenzity záření (t = 30 min) [%]
<b>100</b>	0	0,00931	0,0006	1,8
	1	0,01067	0,0002	2,9
	2	0,01459	0,0007	1,4
	4	0,01326	0,0002	3,6
	6	0,01148	0,0006	0,6
	8	0,01225	0,0003	4,3
	16	0,01573	0,0007	0,7
<b>90</b>	0	0,00728	0,0003	0,3
	1	0,01019	0,0003	0,7
	2	0,00959	0,0003	2,4
	4	0,01182	0,0003	1,7
	6	0,00984	0,0003	0,4
	8	0,01643	0,0008	1,0
	16	0,00949	0,0004	0,3
<b>80</b>	0	0,00517	0,0003	0,6
	1	0,01144	0,0002	1,2
	2	0,01011	0,0003	1,8
	4	0,01155	0,0005	0,6
	6	0,01096	0,0006	1,3
	8	0,01249	0,0005	0,7
	16	0,00907	0,0002	1,6
<b>70</b>	0	0,00670	0,0003	1,1
	1	0,01082	0,0003	1,4
	2	0,01099	0,0003	0,6
	4	0,01161	0,0006	1,1
	6	0,00987	0,0003	1,0
	8	0,00749	0,0003	1,8
	16	0,00968	0,0002	3,3

#### 4.2.2.3 Vliv plošného krytí

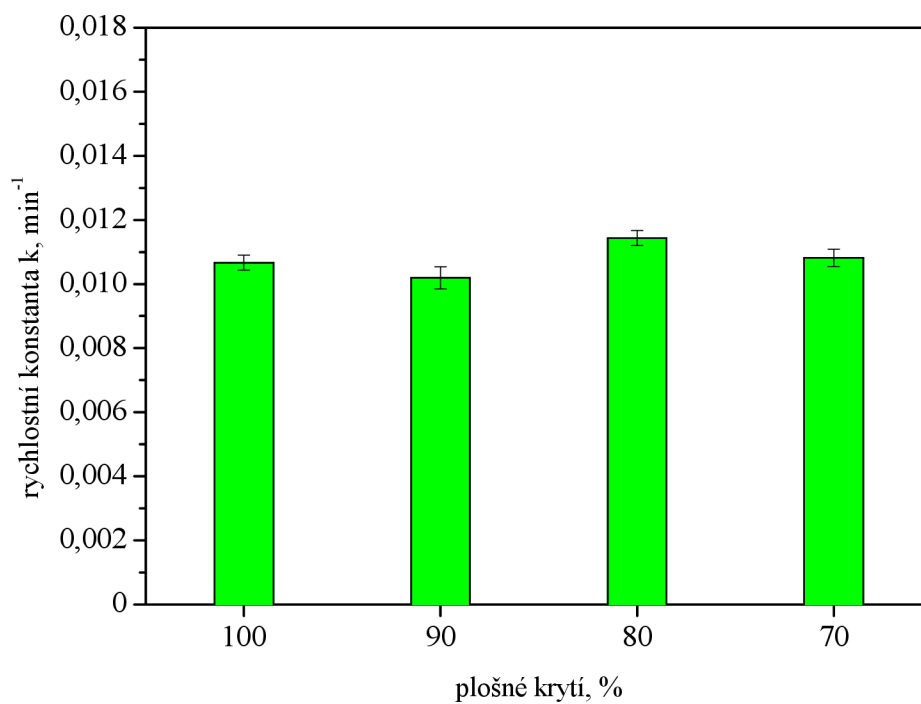
Dále byl zkoumán vliv plošného krytí na fotokatalytickou aktivitu titaničitých vrstev, vyjádřenou opět jako rychlost fotokatalytické degradace 2,6-dichlorindofenolu (Obr. 45–Obr. 51).

Z uvedených grafů (Obr. 45–Obr. 51) je zřejmé, že nejvyšší fotodegradační rychlosti dosahovaly vrstvy natištěné se 100% plošným krytím a nejpomaleji běžela degradace na vrstvách s plošným krytím 70 %. Vrstvy natištěné s 90% a 80% plošným krytím nevykazují výrazný rozdíl v rychlosti degradace 2,6-dichlorindofenolu v porovnání s vrstvou se 70% plošným krytím.

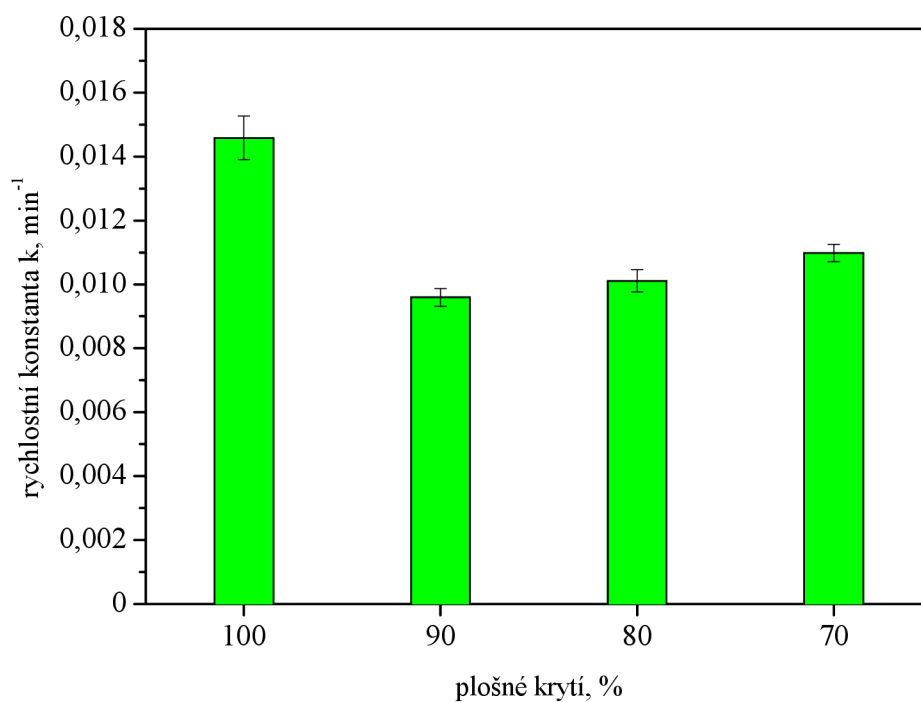
Vyšší fotokatalytickou aktivitu vrstev se 100% plošným krytím si vysvětlujeme tím, že s vyšší hodnotou plošného krytí, vzrůstá tloušťka titaničité vrstvy (Obr. 53) a tím roste i množství  $\text{TiO}_2$  přítomného ve vrstvě. Větší množství fotokatalyzátoru v tenké vrstvě následně může způsobit zvýšení fotokatalytické aktivity dané vrstvy.



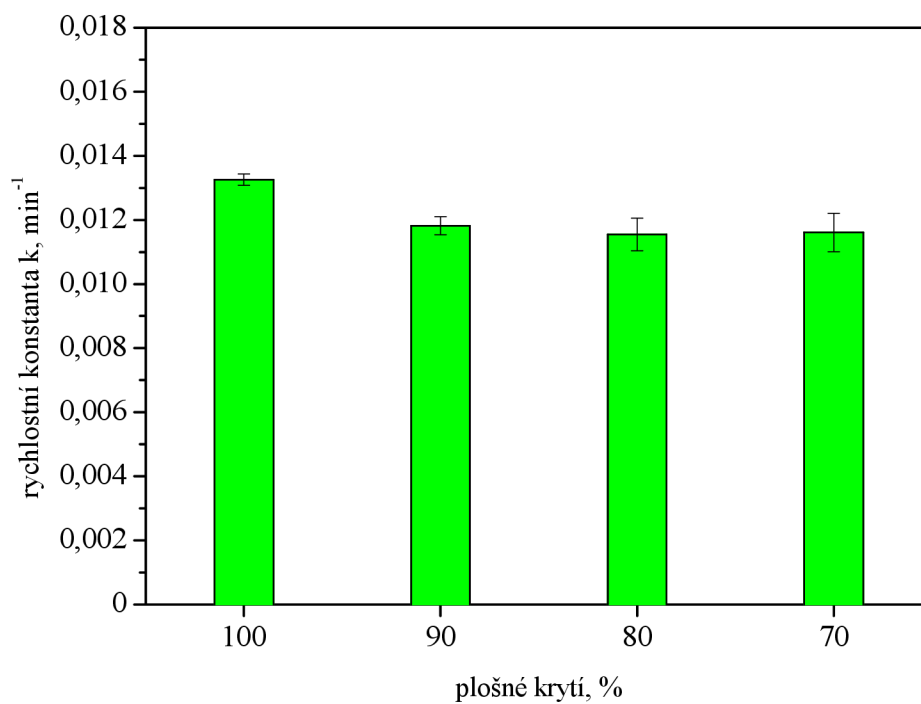
**Obr. 45** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na hodnotě plošného krytí pro vrstvu neobsahující PEG 1500,  $0 \text{ g dm}^{-3}$



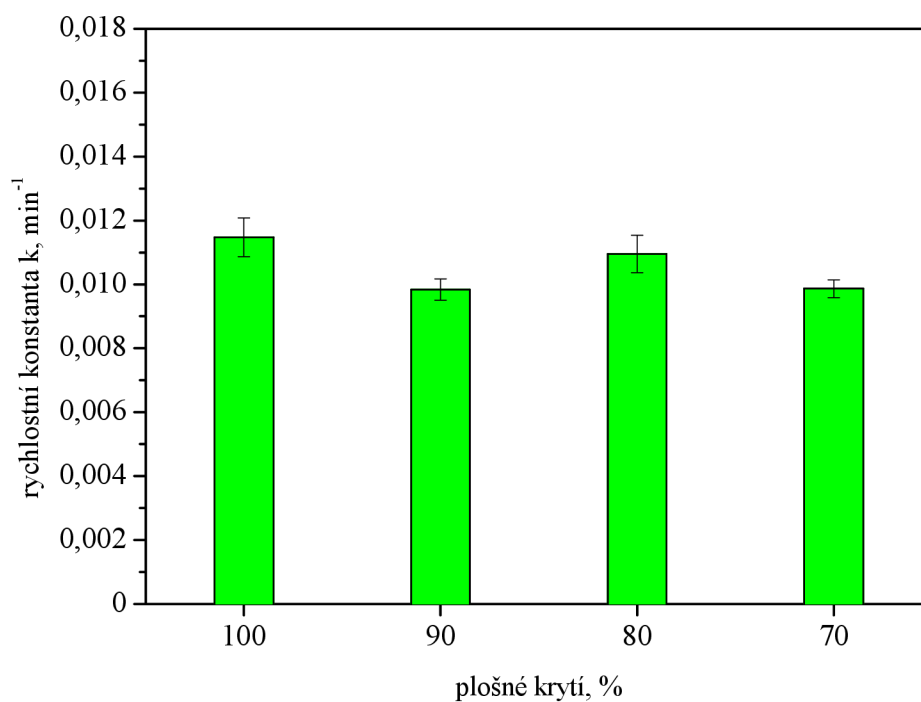
**Obr. 46** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na hodnotě plošného krytí pro vrstvu obsahující PEG 1500 o koncentraci  $1 \text{ g dm}^{-3}$



**Obr. 47** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na hodnotě plošného krytí pro vrstvu obsahující PEG 1500 o koncentraci  $2 \text{ g dm}^{-3}$

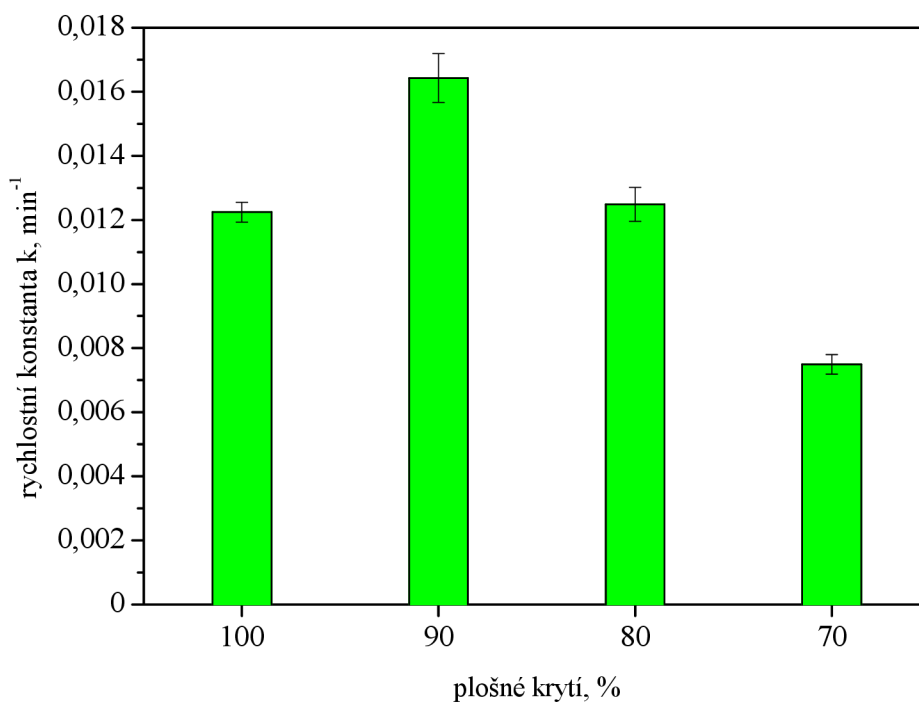


**Obr. 48** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na hodnotě plošného krytí pro vrstvu obsahující PEG 1500 o koncentraci  $4 \text{ g dm}^{-3}$

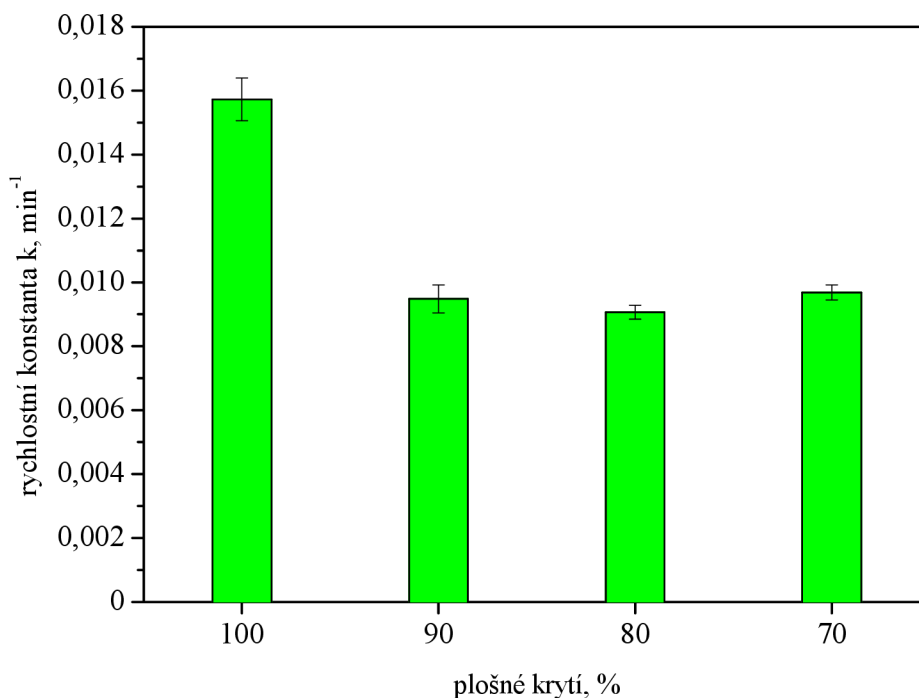


**Obr. 49** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na hodnotě plošného krytí pro vrstvu obsahující PEG 1500 o koncentraci  $6 \text{ g dm}^{-3}$





**Obr. 50** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na hodnotě plošného krytí pro vrstvu obsahující PEG 1500 o koncentraci  $8 \text{ g dm}^{-3}$



**Obr. 51** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na hodnotě plošného krytí pro vrstvu obsahující PEG 1500 o koncentraci  $16 \text{ g dm}^{-3}$

Na základě získaných výsledků jsme dospěli k závěru, že nejlepší fotokatalytické vlastnosti vykazují vrstvy natištěné se 100% plošným krytím. Pokud v přípravě této vrstvy použijeme optimální množství strukturu řídicího činidla jako je PEG 1500, získáme transparentní tenkou vrstvu bez prasklin a s vylepšenými fotodegradačními vlastnostmi.

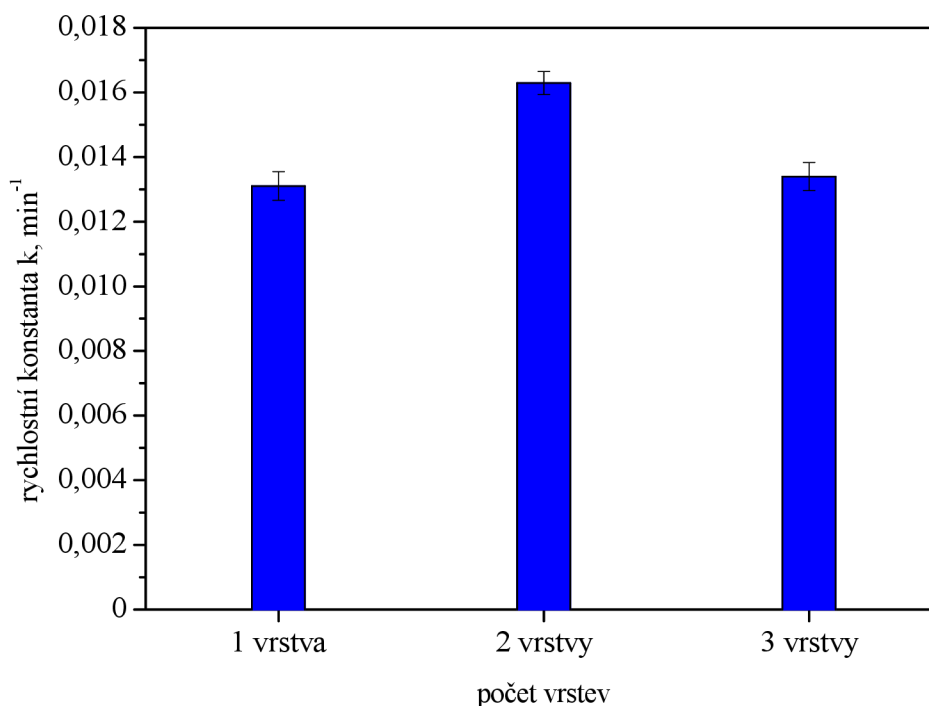
#### 4.2.2.4 Tenké vrstvy koloidního TiO<sub>2</sub>

U tenkých vrstev připravených ze solu koloidního TiO<sub>2</sub> byl zjišťován vliv počtu nanesených vrstev na fotokatalytickou aktivitu, vyjádřenou opět jako rychlost fotokatalytické degradace 2,6-dichlorindofenolu (Obr. 52). V tabulce (Tabulka 6) jsou uvedeny hodnoty formálních rychlostních konstant prvního řádu, jejich středních kvadratických chyb a hodnota odchylky intenzity záření od střední hodnoty. Jednotlivé hodnoty byly získány stejným způsobem jako v kapitole 4.2.2.2. Odchylka intenzity záření od střední hodnoty nebyla významná ani v tomto případě.

**Tabulka 6** Tabulka hodnot formálních rychlostních konstant 1. řádu, jejich středních kvadratických chyb a odchylek intenzity záření v čase  $t = 100$  min pro vrstvy připravené ze solu koloidního TiO<sub>2</sub>

Počet vrstev	Rychlostní konstanta $k$ [min <sup>-1</sup> ]	Střední kvadratická chyba [min <sup>-1</sup> ]	Odchylka intenzity záření ( $t = 100$ min) [%]
1	0,01310	0,0004	0,6
2	0,01629	0,0004	0,6
3	0,01340	0,0004	1,9

Na grafu (Obr. 52) je možné pozorovat nárůst fotokatalytické aktivity po nanesení druhé vrstvy solu. Po nanesení třetí vrstvy fotokatalytická aktivita opět poklesla.



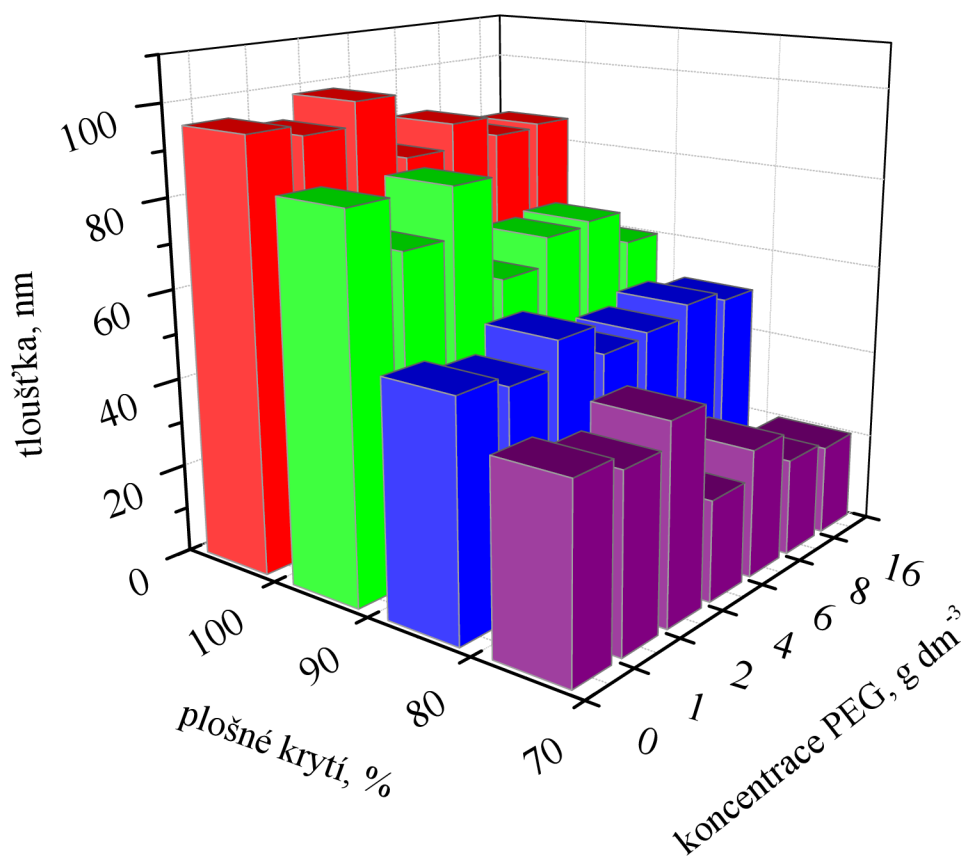
**Obr. 52** Graf závislosti formální rychlostní konstanty 1. řádu na počtu nanesených vrstev připravených ze solu koloidního TiO<sub>2</sub>

Porovnáme-li fotodegradační rychlosti tenkých vrstev z prekurzoru TTIP s PEG 1500 a vrstev ze solu koloidního TiO<sub>2</sub> natištěných se 100% plošným krytím, dospějeme k závěru, že hodnoty rychlostních konstant si přibližně odpovídají. Příčina pravděpodobně spočívá v rozdílné struktuře povrchu tenkých vrstev, která vychází ze zvolené techniky depozice. Pro vrstvy, které byly připraveny ze solu koloidního TiO<sub>2</sub> byl použit mód depozice *Slow*. Tento způsob tisku zajišťuje vznik nekompaktních tenkých vrstev ostrůvkovitého charakteru, což má za následek zvětšení reakční plochy a může vést k urychlení degradační reakce. Naproti tomu vrstvy z prekurzoru TTIP s PEG 1500 byly připraveny v módu tiskárny *Rapid*. Tento způsob tisku vede ke vzniku kompaktních tenkých vrstev s menší reakční plochou. Pokud byl ale v přípravě tenké titaničité vrstvy použit PEG 1500 došlo zřejmě ke zvětšení této reakční plochy vlivem přítomnosti pórů ve vrstvě a tím ke zvýšení rychlosti fotokatalytické degradace 2,6-dichlorindofenolu.

Je zajímavé, že k tomuto závěru jsme dospěli i přes velmi nízkou tloušťku vrstev koloidního TiO<sub>2</sub>. Tloušťka vrstev připravených ze solu koloidního TiO<sub>2</sub> je znázorněna v grafu (Obr. 55).

#### 4.2.3 Tloušťka tenkých vrstev TiO<sub>2</sub>

Přístrojem *NanoCalc-2000* byla stanovena tloušťka na všech připravených vrstvách. U vrstev připravených z prekurzoru TTIP s PEG 1500 byl zjišťován vliv přídavku PEG 1500 a vliv použitého plošného krytí. U vrstev koloidního TiO<sub>2</sub> byla posuzována velikost tloušťky vzhledem k počtu nanesených vrstev.



**Obr. 53** Graf závislosti tloušťky vrstvy TiO<sub>2</sub> na množství PEG 1500 pro 100%, 90%, 80% a 70% plošné krytí

#### 4.2.3.1 Tenké vrstvy $\text{TiO}_2$ z prekurzoru TTIP

Na připravených vzorcích byl zkoumán vliv přídavku PEG 1500 a vliv plošného krytí na velikost tloušťky vrstvy (Obr. 53). Výsledné hodnoty a jejich směrodatné odchylky byly zaznamenány do tabulky (Tabulka 7). Hodnota směrodatné odchylky byla zjištěna pomocí funkce SMODCH. VÝBĚR v programu MS Excel. Z grafu (Obr. 53) je jasně vidět, že přídavek PEG 1500 významně neovlivňuje tloušťku námi připravených tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$ . Tento závěr se však neshoduje s naměřenými hodnotami dynamické viskozity, které byly diskutovány v kapitole 4.1.1. Kde bylo zjištěno, že hodnota dynamické viskozity narůstá lineárně s koncentrací PEG 1500. Vzhledem k tomuto zjištění, jsme dospěli k závěru, že viskozita připravených solů při depozici vrstev technikou mikropiezo depozice nemá, v rozmezí našich hodnot, až takový vliv. Narozdíl od depozice vrstev metodou dip coating, kde můžeme očekávat, že s rostoucí hodnotou viskozity bude narůstat i tloušťka titaničité vrstvy. Naše výsledky spíše naznačují opačnou tendenci. Tedy s rostoucí hodnotou viskozity mírně klesá tloušťka titaničité vrstvy. Kapičky solu jsou vytlačovány z tiskové hlavy pohybem piezoelektrického krystalu, který funguje jako pumpička. Je možné, že nárůst viskozity může zkomplikovat vypuzení solu, protože zvýšená viskozita klade větší odpor proti pohybu solu.

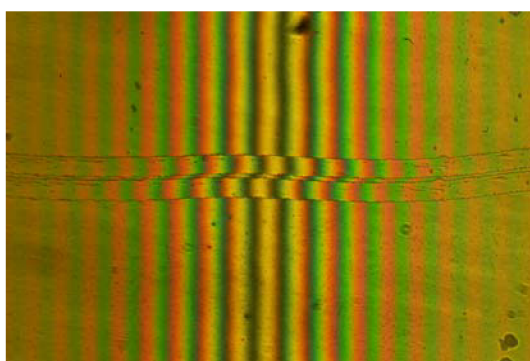
Při posuzování vlivu plošného krytí se ukázalo, že zvolená hodnota plošného krytí má na tloušťku titaničité vrstvy značný vliv. S nárůstem hodnoty plošného krytí rostla i tloušťka dané vrstvy. Největší tloušťku měly vrstvy se 100% plošným krytím. Tenké vrstvy se 100% plošným krytím dosahovaly rovněž i nejlepších výsledků při fotokatalytické degradaci 2,6-dichlorindofenolu. Na základě této skutečnosti lze předpokládat, že s rostoucí tloušťkou dané vrstvy roste i obsah přítomného  $\text{TiO}_2$  ve vrstvě a tím i její fotokatalytické vlastnosti.

*Tabulka 7 Tloušťka tenkých vrstev TiO<sub>2</sub> a jejich směrodatné odchylky*

<b>Plošné krytí [%]</b>	<b>Koncentrace PEG 1500 [g dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Tloušťka [nm]</b>	<b>Směrodatná odchylka</b>
<b>100</b>	0	95	5
	1	93	3
	2	99	3
	4	84	2
	6	90	5
	8	85	3
	16	86	4
<b>90</b>	0	84	3
	1	72	7
	2	83	4
	4	60	6
	6	67	5
	8	68	6
	16	60	5
<b>80</b>	0	52	2
	1	49	2
	2	55	2
	4	48	2
	6	49	3
	8	52	2
	16	50	3
<b>70</b>	0	42	4
	1	39	6
	2	44	4
	4	22	1
	6	29	6
	8	22	1
	16	20	1

Na základě uvedených výsledků se domníváme, že vliv přídavku PEG 1500 by se mohl významněji projevit, pokud bychom při depozici vrstev použili jinou metodu, například metodu dip coating.

Stanovení tloušťky a indexu lomu pomocí *interferenčního mikroskopu* nevedlo ke spolehlivým výsledkům. Příčina spočívala patrně v nedostatečné kvalitě vrypu. Vryp mnohdy nedosahoval až na sklo nebo byl příliš tenký. V programu HarFA lze správně vyhodnotit pouze kvalitní vrypy, dostatečně široké a bez otřepů. To mohlo být další příčinou nesprávnosti výsledků. Snímek interference na obrázku (Obr. 54) dokumentuje nedostatečný vryp. Tento vryp zjevně nedosahoval až na sklo.

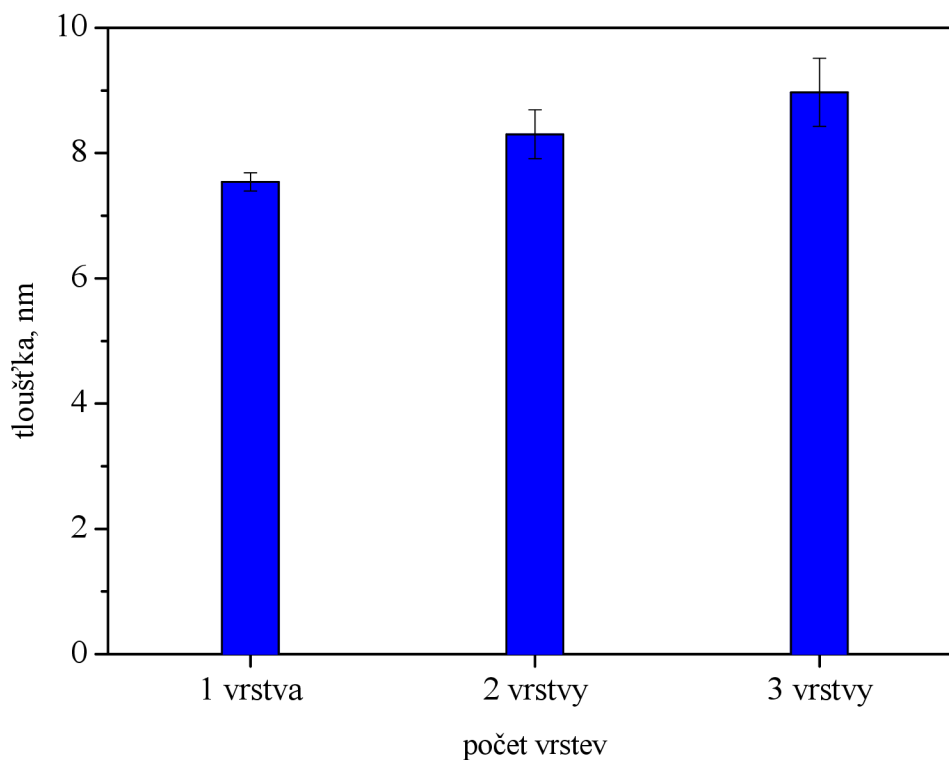


**Obr. 54** Snímek interference na vrstvě připravené z prekursoru TTIP s PEG 1500 o koncentraci  $8 \text{ g dm}^{-3}$  s 80% plošným krytí

#### 4.2.3.2 Tenké vrstvy koloidního $\text{TiO}_2$

Tenké vrstvy připravené ze solu koloidního  $\text{TiO}_2$  byly rovněž posuzovány z hlediska jejich tloušťky. Porovnáván byl v tomto případě vliv počtu vrstev na jejich velikost. Následující graf (Obr. 55) znázorňuje zjištěné hodnoty spolu s chybovými úsečkami, které byly vypočteny pomocí funkce SMODCH. VÝBĚR v programu MS Excel.

Vliv počtu vrstev je zřejmý. S rostoucím počtem vrstev roste i jejich velikost. Ovšem, je nutné podotknout, že tloušťka, kterou tyto vrstvy dosahují je velmi nízká. Příčinou je patrně značný počet neovrstvených míst v ostrůvkovité struktuře vrstvy (Obr. 39).



**Obr. 55** Graf závislosti tloušťky vrstvy  $\text{TiO}_2$  na počtu nanesených vrstev připravených ze solu koloidního  $\text{TiO}_2$

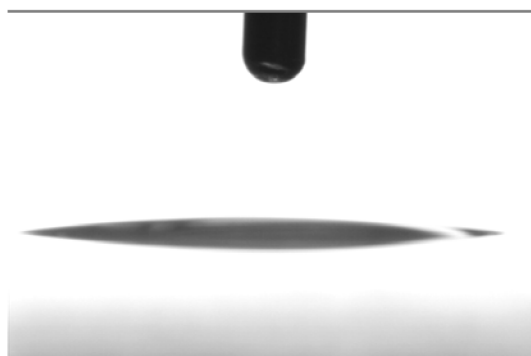
#### 4.2.4 Smáčecí vlastnosti tenkých vrstev $\text{TiO}_2$

Smáčecí vlastnosti titaničitých vrstev byly zjišťovány pomocí měření kontaktních úhlů kapek vody. Velikost kontaktních úhlů byla měřena jednak na tenkých vrstvách z prekurzoru TTIP s PEG 1500 o koncentraci 0, 1, 2, 4, 6, 8, 16  $\text{g dm}^{-3}$  a s plošným krytím 100 %, 90 %, 80 % a 70 %, a také na vrstvách ze solu koloidního  $\text{TiO}_2$ .

##### 4.2.4.1 Tenké vrstvy $\text{TiO}_2$ z prekurzoru TTIP

Měření probíhalo nejprve na čerstvě připravených tenkých vrstvách  $\text{TiO}_2$ . Velikost kontaktních úhlů kapek vody byla zjišťována na povrchu vrstev do 24 h po jejich vypálení.

Nasnímané kontaktní úhly (Obr. 56) vypovídaly o superhydrofilním charakteru připravených titaničitých vrstev. Zjištěná velikost kontaktních úhlů kapek vody byla vždy méně než  $10^\circ$ , přičemž mnohdy byl kontaktní úhel takřka nezměřitelný ( $0^\circ$ ). Takové vrstvy mohou být považované za superhydrofilní.

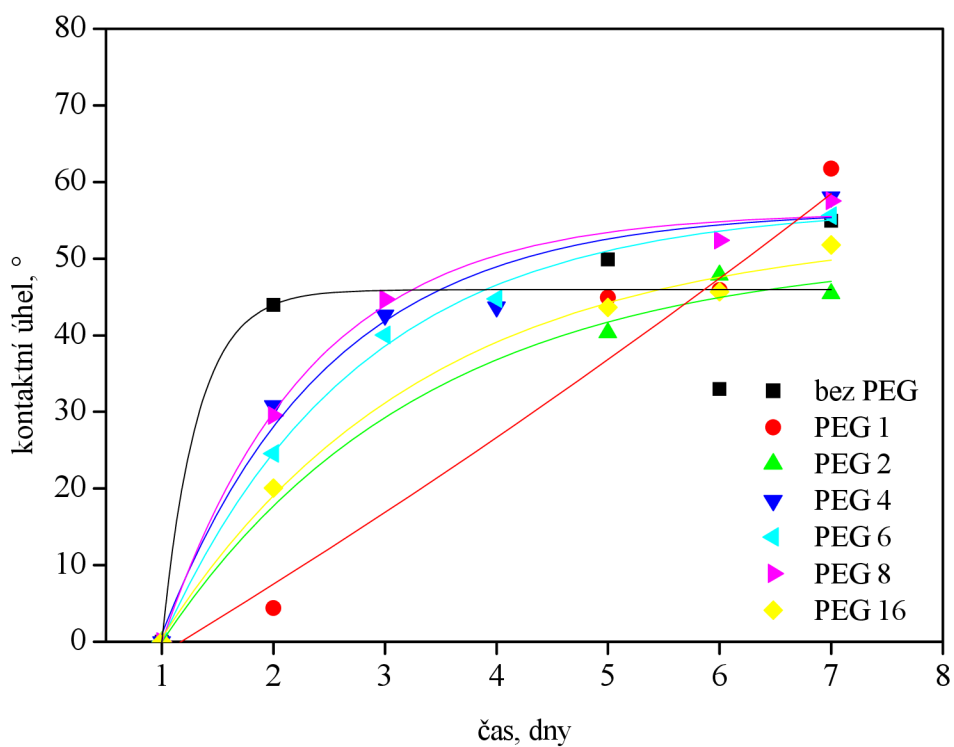


Obr. 56 Tenký film kapky vody na čerstvě připravené vrstvě  $\text{TiO}_2$

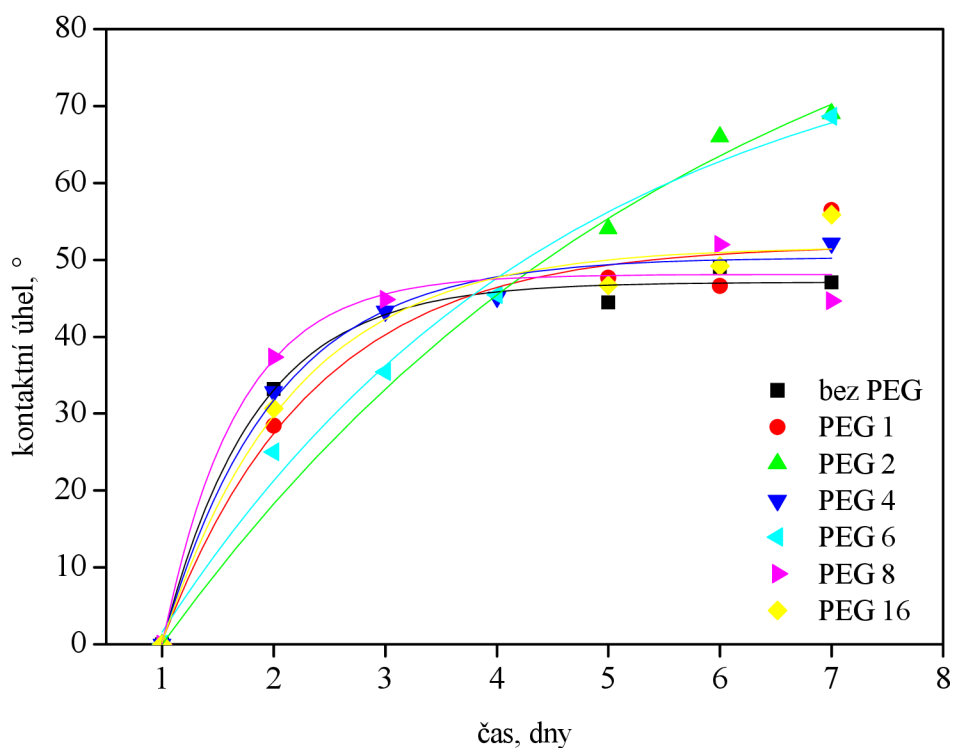
Poté byly tenké vrstvy umístěny do tmy a byla zjišťována časová závislost velikosti kapky vody. Nejdříve byl změřen kontaktní úhel kapky na čerstvě připravené vrstvě a pak každý další den, celkem 7 dní. Naměřené hodnoty byly vyneseny do grafu (Obr. 57–Obr. 60).

Na tenkých vrstvách  $\text{TiO}_2$  nebyl zjištěn vztah mezi koncentrací PEG 1500 a velikostí kontaktního úhlu a rovněž nebyla zjištěna závislost velikosti kontaktního úhlu na plošném krytí.

Bylo však zjištěno, že již druhý den po tisku dochází k vymizení superhydrofilních vlastností na daném povrchu. Pátý den po tisku dosahuje velikost kontaktního úhlu maximální hodnoty, ve všech studovaných případech blízke  $50^\circ$ . Od této doby už nedochází k jeho výrazné změně.

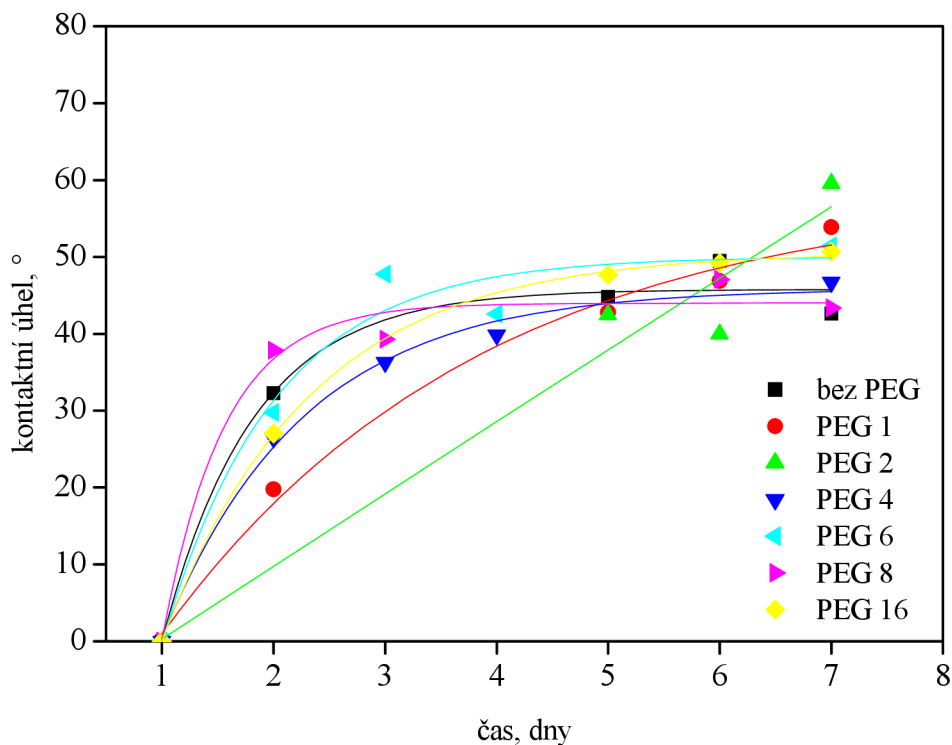


**Obr. 57** Kontaktní úhel kapky vody na povrchu tenkých vrstev  $TiO_2$ , které byly umístěny do tmy pro 100% plošné krytí a každou koncentraci PEG 1500

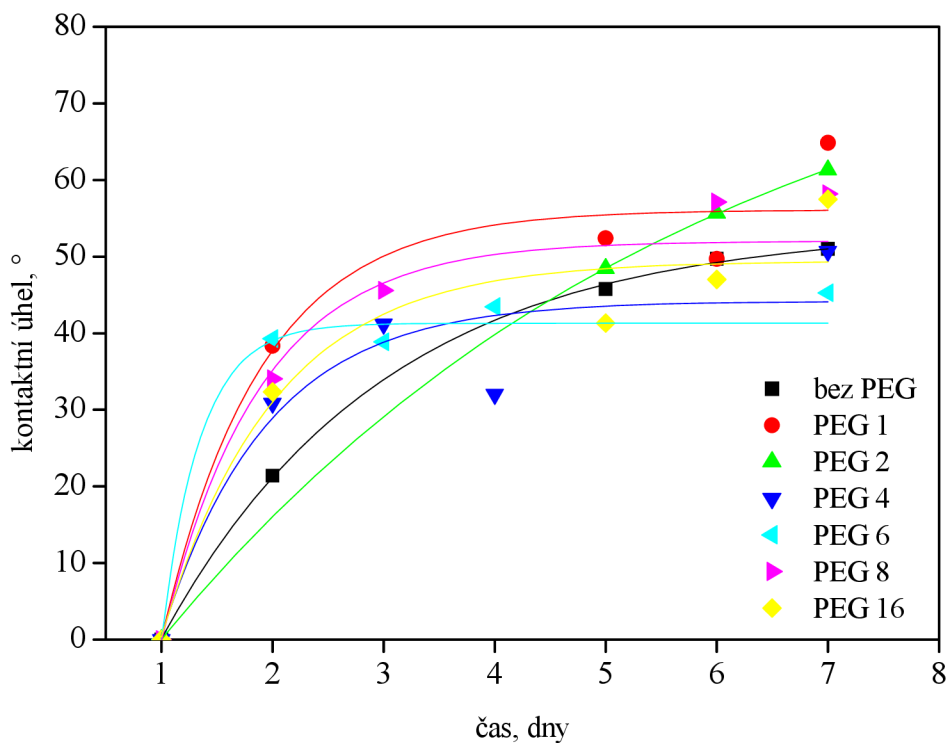


**Obr. 58** Kontaktní úhel kapky vody na povrchu tenkých vrstev  $TiO_2$ , které byly umístěny do tmy pro 90% plošné krytí a každou koncentraci PEG 1500





**Obr. 59** Kontaktní úhel kapky vody na povrchu tenkých vrstev  $TiO_2$ , které byly umístěny do tmy pro 80% plošné krytí a každou koncentraci PEG 1500



**Obr. 60** Kontaktní úhel kapky vody na povrchu tenkých vrstev  $TiO_2$ , které byly umístěny do tmy pro 70% plošné krytí a každou koncentraci PEG 1500

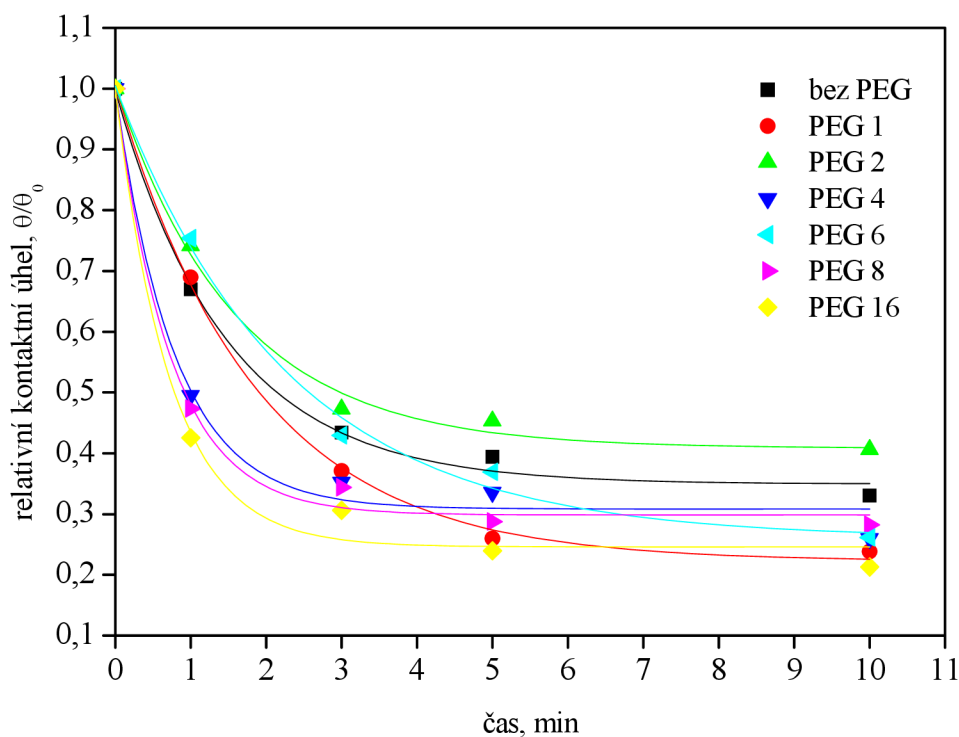
Dále byla na titaničitých vrstvách zjišťována časová závislost změny velikosti kapky vody na době ozařování. Nyní bylo posuzováno, za jak dlouho dojde na daném povrchu k obnově superhydrofilních vlastností (Obr. 65). Měření bylo uskutečněno po sedmi dnech, kdy byly tenké vrstvy ve tmě. Nejdříve byla zjišťována velikost kontaktních úhlů na neozářených vrstvách. Tyto hodnoty byly zaznamenány do tabulky (Tabulka 8) spolu s hodnotou jejich směrodatné odchylky. Směrodatná odchylka byla zjištěna pomocí funkce SMODCH. VÝBĚR v programu MS Excel. Směrodatné odchylky se pohybovaly v rozmezí hodnot 1 až 9. Na základě průměrné směrodatné odchylky můžeme říci, že měření kontaktních úhlů proběhlo s přesností  $\pm 3^\circ$ .

**Tabulka 8** Tabulka hodnot kontaktních úhlů a jejich směrodatných odchylek na povrchu neozářených tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  po 7 dnech ve tmě, pro všechny koncentrace PEG 1500 a 100%, 90%, 80% a 70% plošné krytí

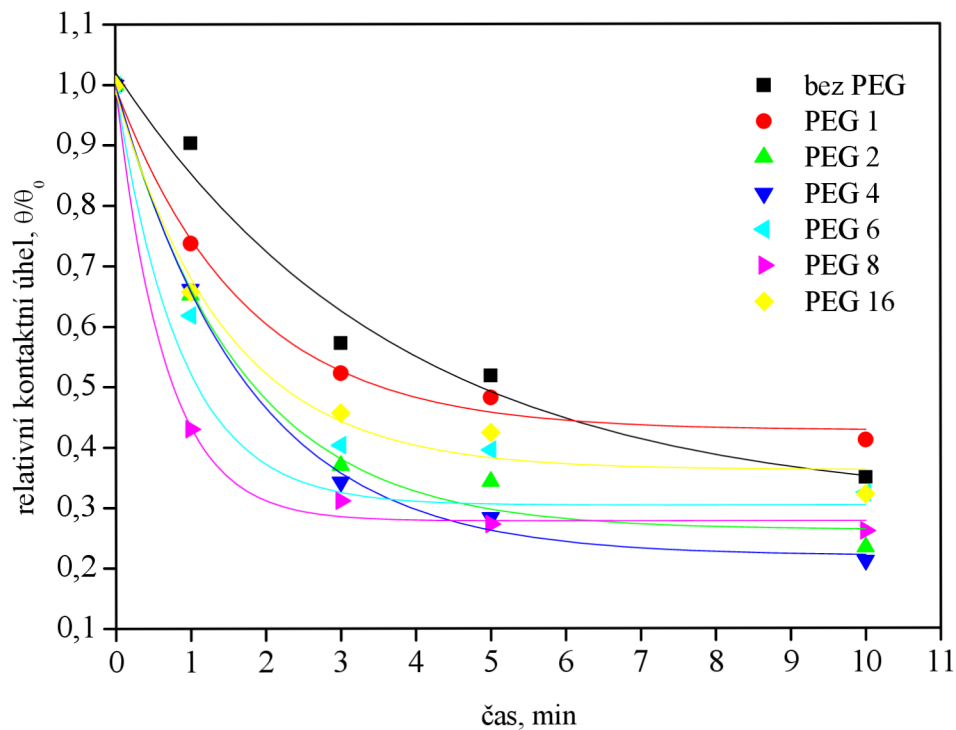
Plošné krytí [%]	Koncentrace PEG 1500 [g dm <sup>-3</sup> ]	Kontaktní úhel [°]	Směrodatná odchylka
100	0	47	2
	1	51	3
	2	41	4
	4	48	6
	6	51	2
	8	39	1
	16	38	2
90	0	43	2
	1	40	1
	2	45	8
	4	46	4
	6	37	7
	8	44	1
	16	37	2
80	0	57	3
	1	42	1
	2	47	6
	4	32	2
	6	52	2
	8	37	1
	16	42	3
70	0	53	1
	1	41	9
	2	61	6
	4	44	4
	6	52	3
	8	46	1
	16	41	3

Následně byla posuzována změna velikosti kontaktního úhlu smáčení na době ozařování. Tenké vrstvy byly ozařovány pod vysokotlakou rtuťovou výbojkou s intenzitou záření  $1500 \mu\text{W cm}^{-2}$  (Radiometr X 97, UVA 315–400 nm). Celková doba ozařování byla 10 minut a dávka ozáření byla  $9 \text{ kJ/m}^2$ . Změny ve velikosti kontaktního úhlu byly zjišťovány v časech 1, 3, 5, 10 minut.

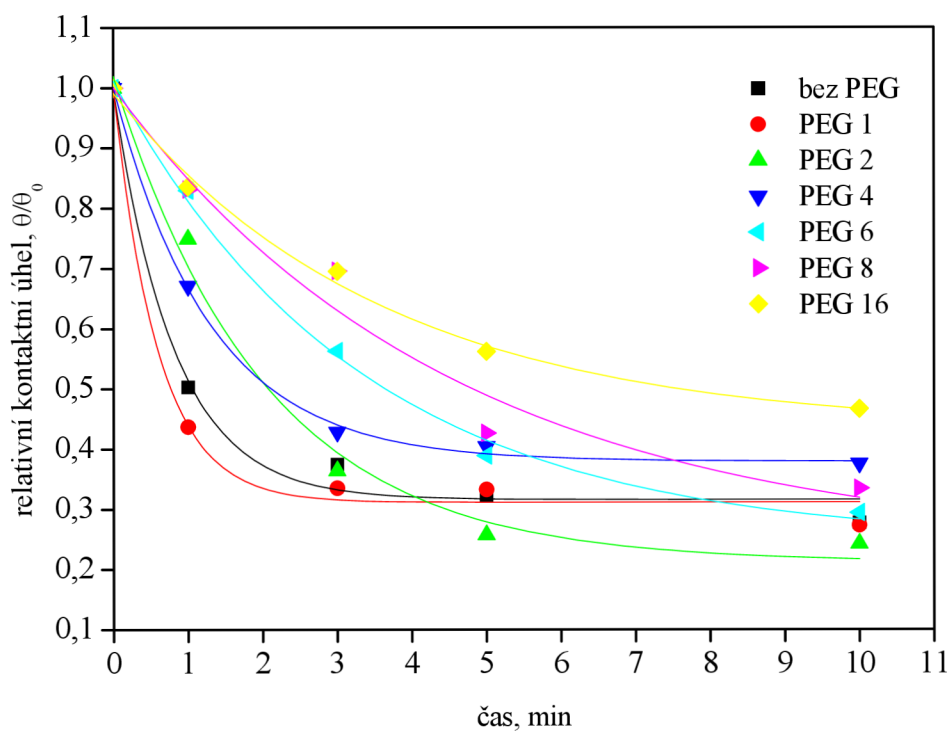
Následující grafy (Obr. 61–Obr. 64) znázorňují průběh experimentu, jako závislost relativního kontaktního úhlu  $\theta/\theta_0$  na čase ozařování. V tabulce (Tabulka 9) jsou uvedeny kontaktní úhly a jejich směrodatné odchylky naměřené na vrstvách po 10 minutách ozařování.



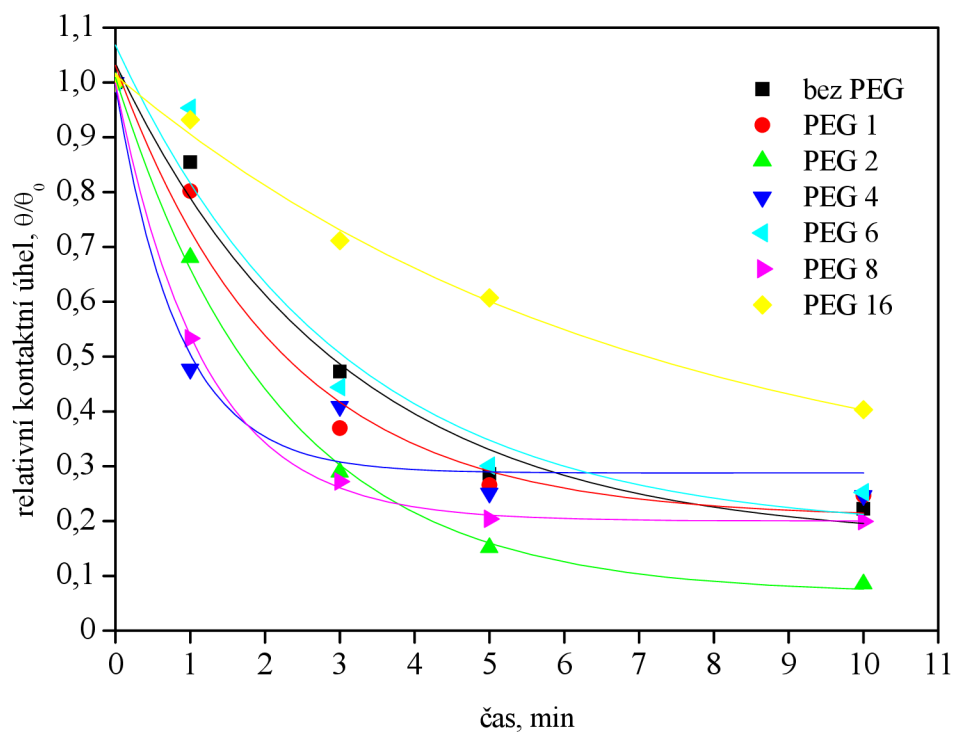
**Obr. 61** Relativní kontaktní úhel kapky vody na povrchu tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  s různou koncentrací PEG 1500 a 100% plošným krytím; intenzita záření  $1500 \mu\text{W cm}^{-2}$



**Obr. 62** Relativní kontaktní úhel kapky vody na povrchu tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  s různou koncentrací PEG 1500 a 90% plošným krytím; intenzita záření  $1500 \mu\text{W cm}^{-2}$



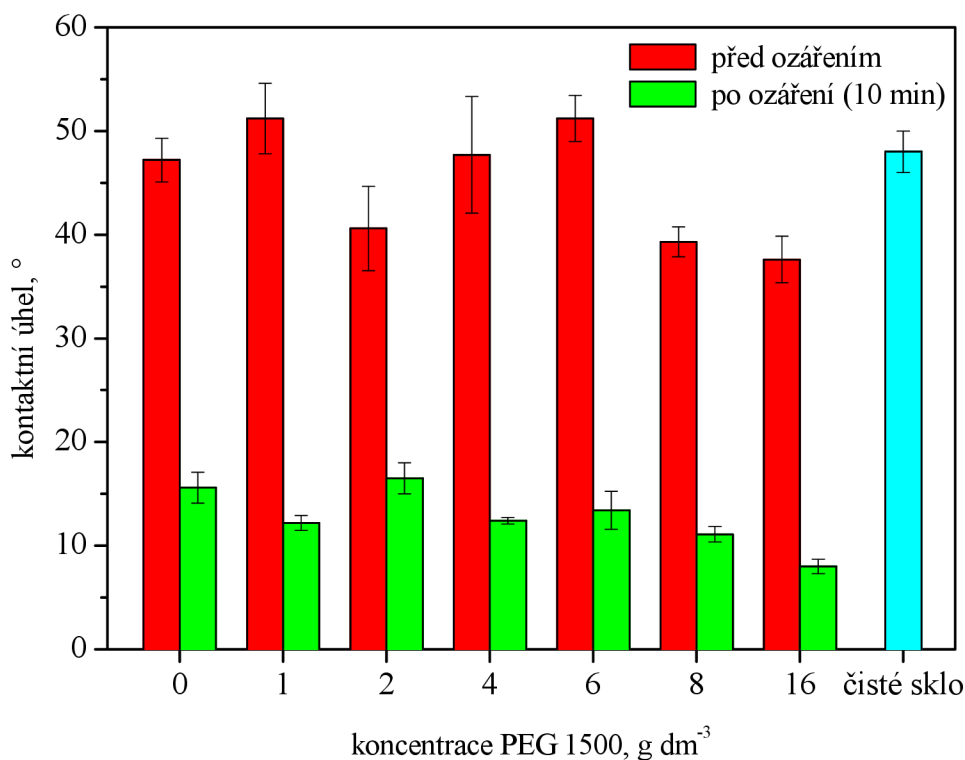
**Obr. 63** Relativní kontaktní úhel kapky vody na povrchu tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  s různou koncentrací PEG 1500 a 80% plošným krytím; intenzita záření  $1500 \mu\text{W cm}^{-2}$



**Obr. 64** Relativní kontaktní úhel kapky vody na povrchu tenkých vrstev  $TiO_2$  s různou koncentrací PEG 1500 a 70% plošným krytím; intenzita záření  $1500 \mu W cm^{-2}$

**Tabulka 9** Tabulka hodnot kontaktních úhlů a jejich směrodatných odchylek na povrchu vrstev TiO<sub>2</sub> po 10 minutách ozařování, pro všechny koncentrace PEG 1500 a 100%, 90%, 80% a 70% plošné krytí; intenzita záření 1500 μW cm<sup>-2</sup>

<b>Plošné krytí [%]</b>	<b>Koncentrace PEG 1500 [g dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Kontaktní úhel [°]</b>	<b>Směrodatná odchylka</b>
<b>100</b>	0	16	2
	1	12	1
	2	17	2
	4	12	1
	6	13	2
	8	11	1
	16	8	1
<b>90</b>	0	15	3
	1	16	1
	2	11	1
	4	10	1
	6	12	1
	8	11	1
	16	12	3
<b>80</b>	0	10	4
	1	12	1
	2	11	2
	4	12	1
	6	15	1
	8	12	3
	16	20	1
<b>70</b>	0	12	2
	1	10	2
	2	5	1
	4	11	2
	6	13	2
	8	9	1
	16	17	3



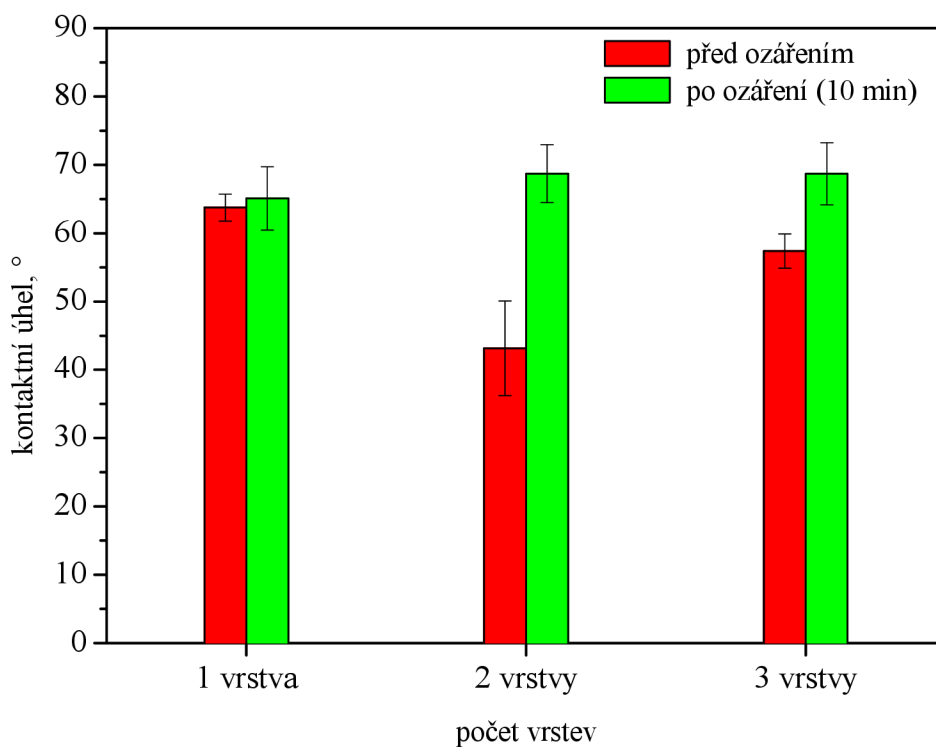
**Obr. 65** Velikost kontaktního úhlu kapky vody na povrchu neozářených a ozářených tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  pro různé koncentrace PEG 1500 a 100% plošné krytí; intenzita záření  $1500 \mu\text{W cm}^{-2}$ , doba ozařování 10 minut

Po 10 minutách ozařování (Tabulka 9) došlo na všech titaničitých vrstvách k poklesu kontaktního úhlu. Na základě naměřených hodnot (Tabulka 9) lze považovat námi připravené povrchy za superhydrofilní.

Souvislost mezi koncentrací PEG 1500 nebo plošným krytím a velikostí kontaktního úhlu nebyla z uvedených závislostí (Obr. 61–Obr. 64) patrná.

#### 4.2.4.2 Tenké vrstvy koloidního $\text{TiO}_2$

V případě tenkých vrstev připravených ze solů koloidního  $\text{TiO}_2$  byl hodnocen vliv působení záření na změnu velikosti kontaktního úhlu kapky vody. Nejdříve byla velikost kontaktního úhlu stanovena na neozářených sklíčkách ovrstvených 1, 2 a 3 vrstvami. Poté byly vrstvy vystaveny záření o intenzitě  $1500 \mu\text{W cm}^{-2}$ . Po 10 minutách ozařování byl opět zjištěn kontaktní úhel. Získané hodnoty byly vyneseny do grafu (Obr. 66) spolu s chybovými úsečkami.



**Obr. 66** Velikost kontaktního úhlu kapky vody na povrchu tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  připravených ze solu koloidního  $\text{TiO}_2$  před ozářením a po ozáření 10 minut, intenzita záření  $1500 \mu\text{W cm}^{-2}$

Z grafu je patrné (Obr. 66), že ozařování vrstev po dobu 10 minut nevedlo k poklesu kontaktního úhlu. Příčinou byl patrně značný počet neovrstvených míst v ostrůvkovité struktuře (Obr. 39) spolu s velmi nízkou hodnotou tloušťky vrstev a tím i obsahem  $\text{TiO}_2$ .



## 5 ZÁVĚR

Výsledky této diplomové práce je možné shrnout do několika bodů:

- Byly připraveny transparentní tenké vrstvy oxidu titaničitého na sodnovápenatá skla sol-gel procesem. Pro zamezení nežádoucí difúze sodných iontů do vrstvy  $\text{TiO}_2$  byla skla před vlastním ovrstvením vyvařena v kyselině sírové. Připraveny byly dva druhy solů. Sol z prekurzoru TTIP s PEG 1500, který zajišťuje vznik porézní struktury připravovaných vrstev a koloidní  $\text{TiO}_2$ . Pro nanášení vrstev byla zvolena nová metoda mikropiezo depozice.
- Byly zjišťovány následující fyzikální vlastnosti solů. Viskozita, hustota a povrchové napětí. Viskozita a hustota se zvyšovaly lineárně s koncentrací PEG. Povrchové napětí nebylo ovlivněno koncentrací PEG (kap. 4.1).
- Kvalita titaničitých vrstev byla hodnocena pomocí optické mikroskopie (kap. 4.2.1). Vrstvy připravené z prekurzoru TTIP s PEG byly transparentní a kompaktní. Navíc bylo zjištěno, že vlivem přídavku PEG roste termická stabilita vrstev. Pokud byla koncentrace PEG 1500  $4 \text{ g dm}^{-3}$  a více (Obr. 35–Obr. 38) došlo k úplnému odstranění prasklin z vrstvy. Tenké vrstvy připravené z koloidního  $\text{TiO}_2$  byly transparentní, ale nekompaktní. Struktura těchto vrstev (Obr. 39) se podobala izolovaným ostrůvkům. Rozdíly ve struktuře mezi oběma typy vrstev byly způsobeny volbou parametrů při tisku.
- Fotokatalytická aktivita titaničitých vrstev byla zkoumána pomocí rychlosti fotokatalytické degradace 2,6-dichlorindofenolu v deskovém reaktoru pod vysokotlakou rtuťovou výbojkou (kap. 4.2.2). Nejvyšší fotokatalytickou aktivitu vykazovaly vrstvy se 100% plošným krytím a s přídavkem PEG. Přídavek PEG do solu vede ke zvětšení specifické povrchové plochy a tím i zvýšení počtu reakčních míst ve vrstvě  $\text{TiO}_2$ . Vliv koncentrace PEG na fotoaktivitu nebyl prokázán. Tenké vrstvy připravené bez přídavku PEG vykazovaly výraznější zpomalení fotodegradací reakce. Fotokatalytická aktivita na vrstvách koloidního  $\text{TiO}_2$  (Obr. 52) po nanesení druhé vrstvy vzrostla a s další vrstvou se opět snížila
- Tloušťka titaničitých vrstev byla stanovována jednak pomocí interferenční mikroskopie, a také přístrojem NanoCalc-2000 využívající metody odrazu záření od testované vrstvy. Stanovení pomocí interferenční mikroskopie však nevedlo ke spolehlivým výsledkům. Všechny uváděné hodnoty byly stanoveny přístrojem NanoCalc-2000 (kap. 4.2.3).
- Tloušťka vrstev z prekurzoru TTIP (Obr. 53) rostla s hodnotou plošného krytí. Největší tloušťku měly vrstvy natištěné s plošným krytím 100 %, hodnoty blízké 90 nm a nejmenší byly vrstvy se 70% plošným krytím, a to okolo 30 nm. Koncentrace PEG tloušťku tenkých vrstev výrazně neovlivnila. Navzdory vzrůstu viskozity solu, tloušťka vrstev mírně klesala, což bylo způsobeno zvolenou technikou depozice. Tloušťka vrstev koloidního  $\text{TiO}_2$  (Obr. 55) rostla současně s jejich počtem.
- Byly zjišťovány smáčecí vlastnosti připravených vrstev (kap. 4.2.4). Tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  byly hodnoceny pomocí měření kontaktních úhlů kapek vody. Kontaktní úhel na čerstvě připravených vrstvách z prekurzoru TTIP dosahoval hodnot menších než

10 °, a to dokonce i bez UV ozáření. Tenké vrstvy pozbyly superhydrofilní charakter již po 2 dnech ve tmě, po 5 dnech dosahoval kontaktní úhel hodnot blízkých 50 ° a od této doby se již výrazně neměnil (Obr. 57–Obr. 60). Po 10 minutách ozařování, při dávce ozáření 9 kJ/m<sup>2</sup> (měřeno v rozsahu UV-A záření 315–400 nm) došlo opět k poklesu kontaktního úhlu a obnově superhydrofilních vlastností titaničitého povrchu (Obr. 65). Souvislost mezi koncentrací PEG nebo plošným krytím a velikostí kontaktního úhlu nebyla zjištěna (Obr. 61–Obr. 64). U vrstev koloidního TiO<sub>2</sub> 10 minut ozařování nevedlo k poklesu kontaktního úhlu (Obr. 66).

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- <sup>1</sup> 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.
- <sup>2</sup> Devilliers, D.: Semiconductor Photocatalysis, *Energeia*, 2006, vol. 17, p. 3.
- <sup>3</sup> Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.: *TiO<sub>2</sub> PHOTOCATALYSIS, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., 1999, ISBN 4-969051-03-X.
- <sup>4</sup> Dostupné z:  
<<http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/popielarski/index.html>>.
- <sup>5</sup> Guan, K.: Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films, *Surface & Coatings Technology*, 2005, vol. 191, p. 155-160.
- <sup>6</sup> Schiavello, M.: *Heterogeneous photocatalysis*, ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 1997. ISBN 0-471-96754-8.
- <sup>7</sup> Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W.: Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 1995, vol. 95, p. 69-96.
- <sup>8</sup> Tang, J., Quan, H., Ye, J.: Photocatalytic properties and photoinduced hydrophilicity of surface-fluorinated TiO<sub>2</sub>, *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 116-122.
- <sup>9</sup> Martovská, L., Chuchvalec, P.: *Kinetika a katalýza příklady a úlohy*, Ediční středisko VŠCHT, Praha, 1991.
- <sup>10</sup> Zita, J.: *Studium fotokatalytické redukce kovů na oxidu titaničitém*, Brno, 2004. Pojednání k disertační práci. Vedoucí disertační práce Doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
- <sup>11</sup> Štengl, V., Bakardjieva, S.: Nátěrové hmoty s obsahem fotokatalytického pigmentu, *Povrchové úpravy*, 2008. Dostupné z: <[http://files.andula.webnode.cz/200000060-4b40e4c3ae/PU\\_1\\_2008.pdf](http://files.andula.webnode.cz/200000060-4b40e4c3ae/PU_1_2008.pdf)>.
- <sup>12</sup> Bartlovská, L., Šišková, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, 4. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002. ISBN 80-7080-475-0.
- <sup>13</sup> Buršíková, V., Sřahel, P., Navrátil, Z., Buršík, J., Janča, J.: *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*, Masarykova Univerzita v Brně, 2004, ISBN 80-210-3563-3.
- <sup>14</sup> Bico, J., Thiele, U., Quéré, D.: Wetting of textured surfaces, *Physicochemical and Engineering Aspects A, Colloids and Surfaces*, 2002, vol. 206, p. 41-46.
- <sup>15</sup> Bico, J., Marzolin, C., Quéré, D.: Pearl drops, *Europhysics letters*, 1999, vol. 47, p. 220-226.
- <sup>16</sup> Takeuchi, M., Sakamoto, K., Martra, G., Coluccia, S., Anpo, M.: Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> photocatalyst surface, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, p. 15422-15428.
- <sup>17</sup> Paz, Y., Heller, A.: Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of podium contamination and its prevention, *J. Mater. Res.*, 1997, vol. 12, p. 2759.
- <sup>18</sup> Hata, S., Kai, Y., Yamanaka, I., Oosaki, H., Sirota K., Yamazaki, S.: Development of hydrophilic outsider mirror coated with titania photocatalyst, *JSAE Review*, 2000, vol. 21, p. 97-102.

- 
- <sup>19</sup> Gao, B., Ma, Y., Cao, Y., Zhao, J., Yao, J.: Effect of ultraviolet irradiation on crystallization behavior and surface microstructure of titania in the sol-gel process, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, p. 41-48.
- <sup>20</sup> Mellor, J., E.: Investigation of a sol-gel coating technique for polarized he target cells, *Virginia*, April 2001.
- <sup>21</sup> Dostupné z: <<http://www.upce.cz/priloha/kant-modernimaterialy>>.
- <sup>22</sup> Choi, H., Stathatos, E., Dionysiou, D. D.: Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films and particles using sol-gel method modified with nonionic surfactants, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 510, p. 107-114.
- <sup>23</sup> Yoon, H. K., Noh, J. S., Kvon, Ch. H., Muhammed, M.: Photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel process, *Materials Chemistry and Physics*, 2006, vol. 95, p. 79-83.
- <sup>24</sup> Bu, S. J., Jin, Z. G., Liu, X. X., Yang, L. R., Cheng, Z. J.: Synthesis of TiO<sub>2</sub> porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, p. 673-679.
- <sup>25</sup> Guo, B., Liu, Z., Hong, L., Jiang, H.: Sol-gel derived photocatalytic porous TiO<sub>2</sub> thin films, *Surface & Coatings Technology*, 2005, vol. 198, p. 24-29.
- <sup>26</sup> An, T., Liu, J., Li, G., Zhang, S., Zhao, H., Zeng, X., Sheng, G., Fu, J.: Structural and photocatalytic degradation characteristics of hydrothermally treated mesoporous TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 350, p. 237-243.
- <sup>27</sup> Bu, S., Cui, Ch., Liu, X., Bai, L.: Preparation of nanocrystalline porous titania films on titanium substrates by a sol-gel method with polyethylene glycol as a template, *J Sol-Gel Sci Techn*, 2007, vol. 43, p. 151-159.
- <sup>28</sup> Chen, Y., Lunsford, S., Dionysiou, D. D.: Photocatalytic activity and electrochemical response of titania film with macro/mesoporous texture, *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, p. 7930-7936.
- <sup>29</sup> Yu, J. C., Yu, J., Tang, H. Y., Zhang, L.: Effect of surface microstructure on the photoinduced hydrophilicity of porous TiO<sub>2</sub> thin films, *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, p. 81-85.
- <sup>30</sup> Grandcolas, M., Du, M. K., Bosc, F., Louvet, A., Keller, N., Keller, V.: Porogen template assisted TiO<sub>2</sub> rutile coupled nanomaterials for improved visible and solar light photocatalytic applications, *Catal Lett*, 2008, vol. 123, p. 65-71.
- <sup>31</sup> Górska, P., Zaleska, A., Kowalska, E., Klimczuk, T., Sobczak, J. W., Janusz, W., Hupka, J.: TiO<sub>2</sub> photoactivity in vis and UV light: The influence of calcination temperature and surfaces properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, vol. 84, p. 440-447.
- <sup>32</sup> Calleja, G., Serrano, D. P., Sanz, R., Pizarro, P.: Mesostructured SiO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced thermal stability prepared by a soft-templating sol-gel route, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 111, p. 429-440.
- <sup>33</sup> Yamashita, H., Nishio, S., Katayama, I., Nishiyama, N., Fujii, H.: Photo-induced super-hydrophilic property and photocatalysis on transparent Ti-containing mesoporous silica thin films, *Catalysis Today*, 2006, vol. 111, p. 254-258.
- <sup>34</sup> Birnie, D. P.: *The basic processes that control spin coating* [online]. University of Arizona, 1998, poslední revize: červenec 2000, dostupné z: <<http://www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/Coatings/KeyStages.htm>>.

- 
- <sup>35</sup> Boire, P., Talpaert, X.: Substrate with a photocatalytic coating, U.S. Patent 6,103,363.
- <sup>36</sup> Dostupné z: <[http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace\\_2003/24\\_inkoustove\\_a\\_voskove\\_tiskarny.pdf](http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/24_inkoustove_a_voskove_tiskarny.pdf)>
- <sup>37</sup> Panák, J., Čeppan, M., Dvonka, V., Karpinský, L., Kordoš, P., Mikula, M., Jakucewicz, S.: *Polygrafické minimum* 1. vyd. TypoSet, Bratislava 2000, s. 256, ISBN 80-967811-2-X.
- <sup>38</sup> Dostupné z: <[http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/prednasky\\_2005/03\\_interferencni\\_mikroskop.pdf](http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/prednasky_2005/03_interferencni_mikroskop.pdf)>.
- <sup>39</sup> Mironov, V. L., Fundamentals of Scanning Probe Microscopy, The Russian academy of sciences, Institute of physics of microstructures, Nizhniy Novgorod, 2004.
- <sup>40</sup> Dostupné z: <<http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/418a.pdf>>.
- <sup>41</sup> Dostupné z: <[http://www.vscht.cz/anl/lach1/6\\_LC.pdf](http://www.vscht.cz/anl/lach1/6_LC.pdf)>.
- <sup>42</sup> Gould, P.: Smart clean surfaces, *Materialstoday*, 2003, p. 44-48.
- <sup>43</sup> Dostupné z: <[http://www.nanopin.cz/cz/cz\\_page01.html](http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01.html)>.
- <sup>44</sup> Pal, A., Pehkonen, O. S., Yu, E. L., Ray, B. M.: Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria using fluorescent light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006,
- <sup>45</sup> Veselý, M., Dzik, P., Veselá, M., Chomoucká, J., Šupinová, L.: Antimicrobial Effect of Inkjet-Printed Thin Layers of Titanium Dioxide, *SPEA5 – Sicilia*, 2008
- <sup>46</sup> Hájková, P., Špatenka, P., Horský, J., Horská, I., Müllerová, J., Kolouch, A.: Antibakteriální a antivirové účinky TiO<sub>2</sub> vrstev. *1. seminář centra NANOPIN: Konferenční centrum AV ČR – Třešť u Jihlavy, 9-11. května 2007*. Ed. Josef Krýsa: Sborník příspěvků, VŠCHT Praha 2007. ISBN 978-80-7080-005-8.

---

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

vb	valenční pás
cb	vodivostní pás
$E_{bg}$	šířka zakázaného pásu
$e^-$	elektron
$h^+$	díra
D	donor
A	akceptor
UV	ultrafialové
OH	hydroxylová skupina
k	formální rychlostní konstanta 1.řádu
$\tau_{1/2}$	poločas rozpadu
$c_A$	koncentrace výchozích látek
$\gamma_{SL}$	mezifázové napětí tuhá látka-kapalina
$\gamma_{LV}$	mezifázové napětí kapalina-plyn
$\gamma_{SV}$	mezifázové napětí pevná látka-plyn
$\sigma_{SV}$	mezifázová energie pevná látka-plyn
$\sigma_{SL}$	mezifázová energie tuhá látka-kapalina
$\sigma_{LV}$	mezifázová energie kapalina-plyn
$W_a$	adhezní práce
$W_k$	kohezní práce
S	Harkinsův rozestírací koeficient
$\theta$	kontaktní úhel smáčení na hladkém povrchu
$\theta^*$	kontaktní úhel smáčení na porézním povrchu
$\phi_s$	molární zlomek kontaktu pevná látka-kapalina
dx	vzdálenost posunu kapky
dF	změna povrchové energie
r	Wenzelův parametr drsnosti povrchu
$\theta_a$	postupující dynamický kontaktní úhel
$\theta_r$	ustupující dynamický kontaktní úhel
$\theta_c$	kritický kontaktní úhel
TBOT	titan tetrabutoxid
DEA	diethanolamin
PEG	polyethylenglykol
M-TiO <sub>2</sub>	mezoporézní nanočástice TiO <sub>2</sub>
TTIP	titan tetraisopropoxid
AFM	mikroskopie atomárních sil
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
PE	elektrony primárního svazku
l	tloušťka vrstvy
c	koncentrace
$\varepsilon_\lambda$	molární absorpční koeficient

---

$A$	absorbance
UV-VIS	ultrafialová-viditelná
$\theta/\theta_0$	relativní úhel smáčení
$\lambda$	vlnová délka záření
PEG 1	polyethylenglykol o koncentraci $1 \text{ g dm}^{-3}$
PEG 2	polyethylenglykol o koncentraci $2 \text{ g dm}^{-3}$
PEG 4	polyethylenglykol o koncentraci $4 \text{ g dm}^{-3}$
PEG 6	polyethylenglykol o koncentraci $6 \text{ g dm}^{-3}$
PEG 8	polyethylenglykol o koncentraci $8 \text{ g dm}^{-3}$
PEG 16	polyethylenglykol o koncentraci $16 \text{ g dm}^{-3}$