



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**KINETIKA FOTOKATALYTICKÉ A
FOTOELEKTROKATALYTICKÉ DEGRADACE
MODELOVÝCH POLUTANTŮ BAZÉNOVÝCH VOD**

KINETICS OF PHOTOCATALYTIC AND ELECTROPHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF SWIMMING
POOL WATER MODEL POLLUTANTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Eva Morávková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1618/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Eva Morávková**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

Název diplomové práce:

Kinetika fotokatalytické a fotoelektrokatalytické degradace modelových polutantů bazénových vod

Zadání diplomové práce:

1. Vypracujte rešerši na téma fotokatalytická a elektrofotokatalytická degradace polutantů v bazénových vodách a jejich stanovení pomocí HPLC.
2. Prostudujte možnosti stanovení vybraných polutantů metodou HPLC, případně UV–VIS spektroskopii.
3. Prostudujte kinetiku fotokatalytické a elektrofotokatalytické degradace vybraného polutantu na vrstvách oxidu titaničitého na PET fólii. Použijte vsádkový fotoreaktor.
4. Výsledky vyhodnoťte a diskutujte.

Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

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

Bc. Eva Morávková
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá nanášením a tiskem tenkých vrstev na bázi nanočástic oxidu titaničitého a organokřemičitého pojiva na různé substráty. Byl zkoumán vliv poměru obou složek na aktivitu připravených imobilizovaných vrstev. Bylo připraveno 5 kompozic s různými poměry TiO_2 ku pojivu. Práce se soustředí především na studium fotokatalytických a fotoelektrokatalytických vlastností připravených vrstev. Důležité bylo také charakterizovat mechanické vlastnosti vrstvy jako je tvrdost či přilnavost. Fotokatalytická i fotoelektrokatalytická aktivita byla stanovena pomocí sledování degradace modelových polutantů ve vodných roztocích. Bylo použito barvivo Acid Orange 7 a UV filtr 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon ve spojení s technikami UV/VIS spektroskopie nebo vysokoúčinné kapalinové chromatografie. Fotokatalytická i fotoelektrokatalytická aktivita byla vyjádřena pomocí kinetických charakteristik.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the coating and printing of thin layers based on nanoparticles of titanium dioxide and organosilica binder on various substrates. The influence of the ratio of the both components on the activity of the prepared immobilized layers was studied. Five compositions with different ratios of TiO_2 and binder were prepared. The work focuses mainly on the study of photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of prepared layers. It was also important to characterize the mechanical properties of the layer such as hardness or adhesion. Both photocatalytic and photoelectrocatalytic activity were determined by monitoring the degradation of the model pollutants in aqueous solutions. The dye Acid Orange 7 and UV filter 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone were used in conjunction with UV/VIS spectroscopy or high performance liquid chromatography techniques. Both photocatalytic and photoelectrocatalytic activity were expressed using kinetic characteristics.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Fotokatalýza, fotoelektrokatalýza, oxid titaničitý, fotokatalytická aktivita, hybridní vrstvy, Acid Orange 7, Benzofenon-3, ošetření bazénových vod

KEY WORDS:

Photocatalysis, photoelectrocatalysis, titanium dioxide, photocatalytic activity, hybrid layers, Acid Orange 7, Benzophenone-3, pool water treatment

MORÁVKOVÁ, Eva. *Kinetika fotokatalytické a fotoelektrokatalytické degradace modelových polutantů bazénových vod*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131528>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.

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:

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

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Oxid titaničitý	8
2.2	Fotokatalýza	9
2.3	Fotoelektrokatalýza	11
2.4	Metody nanášení vrstev TiO ₂	12
2.5	UV/VIS spektrofotometrie	21
2.6	Elektromagnetické záření.....	21
2.7	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie	23
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	24
3.1	Hybridní vrstvy oxidu titaničitého	24
3.2	Polutanty bazénových vod a jejich stanovení.....	25
3.3	Použitelné modelové látky	30
3.4	Nestandardizované metody pro zjišťování fotokatalytické aktivity	33
3.5	Standardizované metody pro určení fotokatalytické účinnosti	34
3.6	Vedlejší produkty dezinfekce bazénové vody pomocí chlóru	37
3.7	Technologie používané k dezinfekci bazénových vod	39
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
4.1	Chemikálie a použité přístroje.....	40
4.2	Použité roztoky	41
4.3	Příprava tiskových směsí.....	42
4.4	Nanášení a tisk připravených kompozic	43
4.5	Úpravy vrstev TiO ₂	45
4.6	Použité přístroje a jejich nastavení	45
4.7	Stanovení mechanické tvrdosti vrstev	48
4.8	Stanovení přilnavosti nátěru	49
5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	50
5.1	Nanášení tenkých vrstev kompozitu.....	50
5.2	Určení přilnavosti nátěru	50
5.3	Určení mechanické tvrdosti vrstev	51
5.4	Určení fotokatalytické aktivity rozkladem AO7 – PET fólie	51

5.5	Určení fotokatalytické aktivity rozkladem AO7 – FTO sklo	56
5.6	Určení fotoelektrokatalytické aktivity rozkladem AO7 – FTO sklo	62
5.7	Určení fotoelektrokatalytické aktivity rozkladem Benzofenonu-3.....	69
6	ZÁVĚR.....	72
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	74
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	79

1 ÚVOD

Princip fotokatalýzy je v dnešním světě aplikován stále častěji, především s využitím oxidu titaničitého. V současné době je kladen velký důraz na ekologii a životní prostředí, právě na tuto problematiku může být TiO_2 využit, jelikož jeho aplikace se často dotýkají problémů znečišťování životního prostředí těžce odbouratelnými látkami jako jsou hormony, léčiva, textilní barviva, bakterie a další látky jak biologického, tak průmyslového původu. Využití tedy nachází například při čištění pitných, bazénových či odpadních vod. Při čištění bazénových vod je často využívána desinfekce pomocí chlóru, což vede k tvorbě mnohých vedlejších produktů chlorace, které mohou být v mezích případech až karcinogenní nebo genotoxické, dále se mohou v bazénových vodách vyskytovat složky kosmetických výrobků, částice kůže, metabolity, moč či bakterie a viry. Pro čištění je tedy vhodné využít technologie, které nevedou ke vzniku chlorovaných vedlejších produktů, například dnes komerčně využívanou ozonizaci, střednětlakou UV technologii nebo pokročilou oxidační technologii. Účinná by také mohla být degradace bazénových polutantů pomocí fotokatalýzy pomocí oxidu titaničitého, avšak specializované aplikace s použitím fotokatalyzátoru mají často nízkou fotonickou účinnost, toto omezení je částečně způsobeno polovodičem nebo chemickou povahou látky, ale hlavně rychlou rekombinací nosičů náboje. Proto je výhodné využít techniku, která kombinuje fotochemické a elektrochemické metody, jde o elektrochemicky asistovanou fotokatalýzu, kdy je na celý systém vloženo napětí, které potlačí právě rekombinaci nosičů náboje. Roli fotokatalyzátoru plní fotoelektroda, často polovodič, který je nanesen v tenké vrstvě na transparentním, elektricky vodivém substrátu. Obvykle je vrstva imobilizována pomocí pojiva, aby nedocházelo k jeho uvolňování do roztoku, jelikož metody na odfiltrování nanočástic fotokatalyzátoru jsou složité a cenově nákladné. Charakter a množství použitého pojiva je také klíčovým parametrem pro výsledný vzhled a adhezní vlastnosti hybridní vrstvy. Pojivo zlepšuje mechanické vlastnosti vrstvy, ale i tak je nutná úprava nebo aktivace vrstvy pomocí UVC záření nebo kalcinací. Hlavním cílem do budoucna je nalézt optimální poměr oxidu titaničitého ku pojivu, který bude disponovat optimální fotokatalytickou aktivitou a dále vhodný systém pro efektivní provedení reakcí.

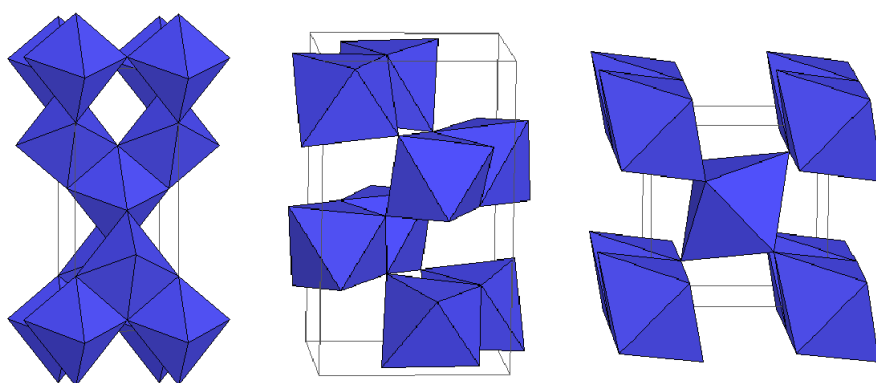
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý patří mezi nejslibnější fotokatalyzátory, důvodem jsou jeho výjimečné vlastnosti jako chemická inertnost, fotostabilita, netoxicitá, korozivzdornost, vysoká fotokatalytická účinnost a nízká cena. Tyto vlastnosti zajišťují široký rozsah technologického využití.

Jde o nejdůležitější a nejrozšířenější sloučeninu titanu. Vyskytuje se ve třech základních krystalových modifikacích: anatas, rutil a brookit. Jednotlivé modifikace se od se odlišují uspořádáním jednotlivých atomů v jejich struktuře a vlastnostmi.

Anatas se vyznačuje tetragonální strukturou a jeho makrokristaly se vyskytují v přírodě v hnědém až šedočerném zbarvení. Za vysokých teplot se nevratně transformuje na rutil. Rutil má také tetragonální strukturu a je stabilní za vysokých teplot, jeho makrokristaly obvykle mají žlutohnědou až černou barvu. Brookit má na rozdíl od anatasu a rutilu strukturu orthorhombickou a jeho krystaly mají v přírodě červenohnědý až červenočerný odstín.¹⁻⁴



Obrázek 1: Základní modifikace TiO_2 – anatas, brookit, rutil⁵

2.1.1 Využití oxidu titaničitého

Jde o jeden z nejdůležitějších používaných pigmentů. Má širokou škálu aplikací, jelikož účinně rozptyluje viditelné světlo a absorbuje UV záření. Oxid titaničitý je komerčně dostupný ve dvou krystalických strukturách – anatas a rutil. Pigmenty z rutilu jsou výhodné, protože účinněji rozptylují světlo a jsou stabilnější i odolnější než anatasové pigmenty.

Tento polovodič se nejčastěji využívá jako fotokatalyzátor například při čištění životního prostředí jako jsou různé vodní zdroje nebo vzduch, může být také využit při přeměně energie, senzorech plynů, kosmetice a povlacích. Byly také prokázány jeho antibakteriální vlastnosti proti grampozitivním i gramnegativním bakteriím, ale je nutná jeho fotoaktivace UV zářením. Přidává se do řady produktů, od krémů na opalování až po potravinářská barviva a barvy. Jeho přidáním získá produkt specifické efekty jako například fungicidní, antivirový, antibakteriální, samočistící, protirakovinotvorný či fotoindukovaný superhydrofilní efekt.^{6,7}

V současné době se využívají dvě formy úpravy oxidu titaničitého – suspenze částic v kapalném prostředí nebo jeho imobilizovaná forma na substrátu.

2.2 Fotokatalýza

Reakce iniciované světlem, ke kterým dochází na povrchu polovodiče. Jak už napovídá spojení slov fotochemie a katalýza, pro průběh fotochemické reakce je nezbytná přítomnost světla a katalyzátoru. Fotokatalyzátor plní funkci akceleratoru, tedy urychluje průběh reakce při jeho interakci se substrátem, molekulami v excitovaném stavu anebo s primárním fotoproduktem.⁷

Fotokatalyzátor je nutné aktivovat pomocí elektromagnetického záření o vlnové délce odpovídající energii stejné nebo vyšší, než je energie zakázaného pásu, tato vlnová délka je specifická pro každý fotokatalyzátor. Dochází tedy k absorpci fotonů molekulou polovodiče, díky čemuž dojde ke vzniku elektronově excitovaného stavu. Jelikož tento stav disponuje vysokou energií, může dojít k její přeměně na energii elektrickou nebo chemickou. Pokud dojde ke kontaktu s reaktantem může docházet také k oxidačně-redukčním dějům, avšak ve většině případů dochází k fotofyzikálním deaktivacím procesům, mezi které se řadí vyzáření energie ve formě tepla, rekombinaci nosičů náboje nebo zánik reaktivní částice na stěně reaktoru.^{8,9}

Z pohledu použitého katalyzátoru a prostředí můžeme rozlišovat katalýzu homogenní a heterogenní. V případě heterogenní fotokatalýzy probíhá reakce na rozhraní pevného adsorbentu a plynné fáze, čisté organické kapaliny nebo vodného roztoku. Obecný průběh katalytických reakcí může být rozepsán do 7 nezávislých kroků:¹⁰

- 1) Difúze reaktantů v tekuté fázi na povrch katalyzátoru
- 2) Difúze reaktantů póry katalyzátoru k jeho vnitřnímu povrchu
- 3) Adsorpce alespoň jednoho z reaktantů na povrch katalyzátoru
- 4) Povrchová reakce adsorbovaných látek
- 5) Desorpce produktů z povrchu katalyzátoru
- 6) Transport produktů póry katalyzátoru k jeho vnitřnímu povrchu
- 7) Transport produktů od vnějšího povrchu částice do tekuté fáze

Heterogenní katalytické reakce mohou být popsány pomocí Langmuir-Hinshelwoodova mechanismu, který předpokládá homogenní povrch katalyzátoru posetý aktivními centry, jejichž koncentrace je konstantní a specifická pro každý katalyzátor. Langmuirova-Hinshelwoodova kinetika předpokládá ustálený stav a krok určující rychlost reakce. S postupným zaplňováním aktivních míst se mění energie vzájemného působení tuhé látky a adsorbující se sloučeniny. Mechanismus očekává dvě molekuly adsorbované na

sousedních místech povrchu fotokatalyzátoru a reakce probíhá prostřednictvím aktivovaného komplexu za vzniku produktů.

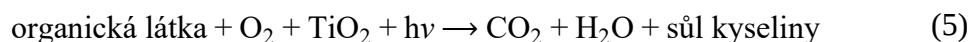
2.2.1 Fotokatalytické procesy na povrchu TiO₂

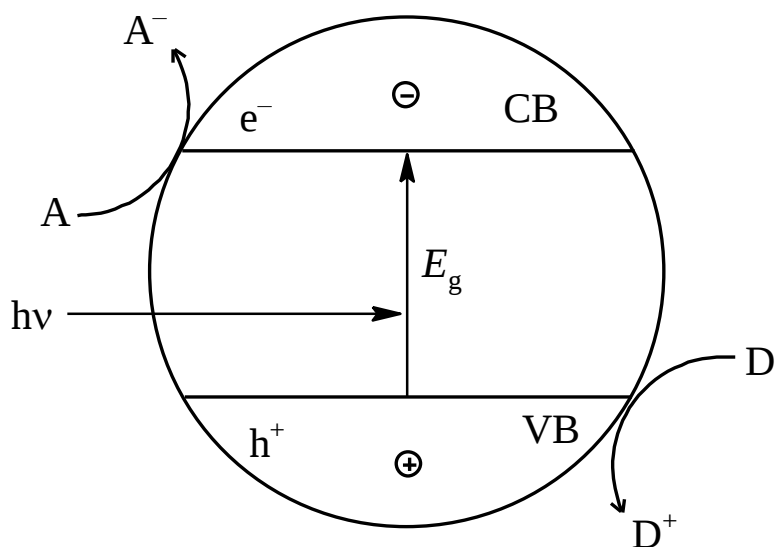
Základním principem fotokatalytických reakcí je přeměna světelné energie na chemickou, kdy současně může docházet k redoxním procesům při kontaktu s reaktantem.

V polovodiči jako je oxid titaničitý jsou energetické hladiny elektronů seskupeny do energetických pásů. Některé z energetických pásů mají specifické názvy, jako valenční, který označuje nejvyšší zaplněný pás nebo vodivostní, jež označuje nejnižší neobsazený. Jedním z nejdůležitějších parametrů, které definují vlastnosti polovodiče je šířka zakázaného pásu E_{bg} , jenž představuje energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu. Jestliže je zakázaný pás menší než 3 eV, jde o polovodič, pokud je šířka větší než 3 eV, mluvíme o izolantech.

Pokud je polovodič ozářen světlem o energii stejné nebo větší, než je jeho zakázaný pás, dojde k excitaci elektronů e^- z valenčního pásu do vodivostního za současné generace díry h^+ ve valenčním pásu. Dojde k vytvoření páru elektron-díra. Pokud reakce probíhá za přítomnosti vhodného akceptoru schopného zachytit elektron či díru, nedojde k rekombinaci nábojů a na povrchu může proběhnout redoxní reakce. Není-li přítomen vhodný akceptor je energie do několika nanosekund disipována, nejčastěji rekombinací elektron-díra.⁸

Díry z valenčního pásu jsou silnými oxidanty a elektrony vodivostního pásu jsou silnými reduktanty. Redukce bude probíhat, pouze pokud je energie na spodním okraji valenčního pásu větší než redukční potenciál redukovaných částic. Pro oxidaci je nutné splňovat podmínku, že horní okraj valenčního pásu bude níže než energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic. Právě oxid titaničitý, díky poloze energetických pásů a vhodné šířce zakázaného pásu, nejlépe vyhovuje pro použití ve fotokatalytických reakcích.¹¹





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

Bylo prokázáno, že fotokatalytická aktivita tenkých vrstev oxidu titaničitého silně závisí na fyzikálních vlastnostech TiO_2 jako je krystalová struktura (amorfni, anatasová, rutilová, brookitová), plocha povrchu, velikost částic. Právě zmíněná struktura se jeví jako rozhodující parametr pro stanovení fotokatalytické aktivity. Anatas je zdá se neaktivnější modifikací, kdežto amorfni TiO_2 vykazuje zanedbatelnou aktivitu.¹²⁻¹⁴

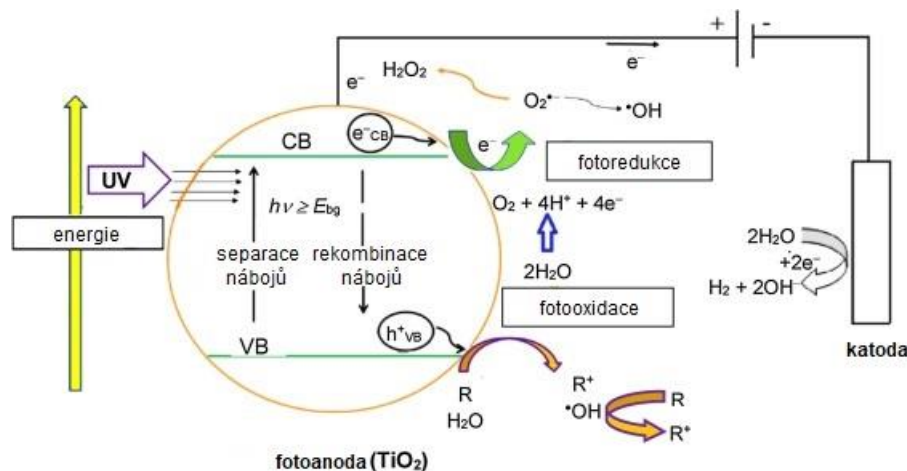
Důležitou roli při určování fotokatalytické aktivity hraje také specifický povrch, menší nanočástice TiO_2 mají větší povrch a tím i vyšší aktivitu.

2.3 Fotoelektrokatalýza

Působení UV záření může tedy vést k redoxním procesům na povrchu fotokatalyzátoru při kontaktu s reaktantem. Dochází ke vzniku reaktivních částic, které jsou schopny mineralizovat přítomné organické látky. Ve většině případů však dochází k fotofyzikálním deaktivacím procesům, mezi něž patří hlavně rekombinace nosičů náboje nebo vyzáření energie ve formě tepla. Kvůli těmto skutečnostem existuje značná motivace k separaci nosičů náboje tak, aby se zabránilo jejich rekombinaci. Právě použití elektrického předpětí lze rekombinaci potlačit, je však nutné polovodič imobilizovat na elektricky vodivý substrát, tím se také eliminují komplikované postupy pro případnou separaci katalyzátoru z reakční směsi. Takto připravený katalyzátor funguje jako fotoanoda. Proces elektrofotokatalýzy TiO_2 zvyšuje účinnost a rychlost fotodegradace pomocí aplikace potenciálu k separaci nosičů náboje generovaných UV zářením, jejichž případná rekombinace snižuje fotonickou účinnost konvenční katalýzy. Tímto procesem lze dosáhnout vyšších kvantových výtěžků reakce, elektrony procházejí elektrickým obvodem na kovovou katodu.¹⁵⁻¹⁷

Mezi nejčastěji používané vodivé materiály, které slouží jako podklad pro nanesení fotokatalyzátoru, patří transparentní vodivé oxidy (TCOs) jako ITO (indiem dopovaný oxid

cinický) nebo FTO (fluorem dopovaný oxid cinický). Jako transparentní substrát se používá nejčastěji sklo. Materiál protielektrody není klíčový, nejčastěji se používá materiál odolný proti vnějším vlivům s dostatečnou vodivostí.



Obrázek 3: Mechanismus elektrofotokatalýzy s využitím fotokatalyzátoru TiO_2 a reakce, ke kterým dochází na jeho povrchu¹⁸

Elektrofotokatalytické články jsou články, ve kterých vzniká současně proud i napětí díky absorpci ultrafialového, viditelného nebo infračerveného záření jednou nebo více elektrodami, jednou z elektrod je tedy polovodič. Náboj je přenášen jak pomocí elektronů, tak pomocí děr.

2.4 Metody nanášení vrstev TiO_2

Metody nanášení je možno z hlediska přípravy rozdělit do dvou skupin – nanášení pomocí laboratorních přístrojů nebo tisk na poloprovozních strojích. Při výběru vhodné techniky je nutné brát zřetel na všechny parametry, mezi nejdůležitější patří například vlastnosti inkoustu a ovrstvovaného materiálu, velikost plochy, která má být ovrstvena či tloušťka vrstvy, která má být vytvořena.

Nejčastějším postupem pro přípravu tenkých vrstev TiO_2 je nanášení z kapalně fáze nebo materiálový tisk. Mezi výhody nanášení tzv. mokrou cestou patří především energetická nenáročnost.

2.4.1 Princip metody sol-gel

Proces sol-gel je univerzální a nejvhodnější metoda pro přípravu tenkých vrstev TiO_2 . Obecně jde o přechod z kapalného systému „solu“, který je v koloidní formě, na pevnou fázi „gel“. Sol je stabilní suspenze koloidních pevných částic v kapalně fázi, tyto částice mají větší hustotu než okolní prostředí a jsou dostatečně malé na to, aby disperzní síly byly větší než gravitační. Pokud dojde k jeho destabilizaci, dojde ke gelaci a vzniku prostorové sítě.¹⁹

Prekurzory při přípravě solu jsou organické sloučeniny kovů jako alkoxidy kovů nebo anorganické soli kovů ve vodném roztoku. V případě oxidu titaničitého jde například o isopropoxid titaničitý. Následná série hydrolyz po přidavku vody a polykondenzace zapříčiňuje vznik solu a následně gelu. Nakonec je nutná přeměna gelu na skelný nebo keramický povlak za vysokých teplot (400 °C).^{19,20}

Zájem právě o tuto techniku je způsoben několika výhodami – poskytuje homogenitu, snadná kontrola složení a procesu, nízká teplota procesu, velkoplošné úpravy povrchu nebo dobré fotokatalytické vlastnosti. Obecně metodou sol-gel lze připravit širokou škálu keramických nebo skleněných materiálů ve formě ultra jemných nebo sférických prášků, tenkých vrstev, keramických vláken, mikroporézních anorganických membrán, monolitickou keramiku a skla, nebo také vysoce porézní aerogelové materiály.^{19,21}

2.4.2 Princip metody “Brick and Mortar“

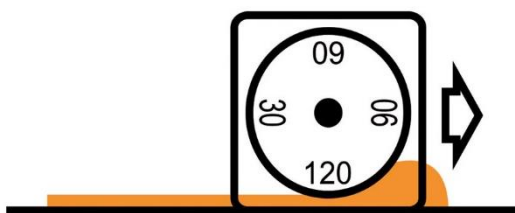
Strategie tzv. „cihly a malty“ představuje zajímavý alternativní způsob tvorby vysoce účinných transparentních vrstev oxidu titaničitého pro fotokatalytické a fotovoltaické aplikace. K dosažení potenciálu těchto aplikací jsou kladeny na připravené filmy vyšší nároky, je nutné, aby současně disponovaly velkým snadno přístupným povrchem a vysoce krystalickými stěnami pórů. Krystalické vrstvy oxidu titaničitého jsou nejčastěji připravovány slinováním krystalků. Tento postup sice poskytuje kontrolu nad fázovým složením a stupněm krystalinity, ale chybí možnost vyladění struktury a pórovitosti. Právě k překonání těchto nedostatků se využívají oligomerní prekurzory (soly) v sol-gel procesech.²²

Byla představena nová metoda přípravy, která kombinuje silné stránky obou zmíněných technik, ale také rozšiřuje funkčnost materiálu. Principem této metody je fúze prefabrikovaných nanokrystalů oxidu titaničitého, které zde vystupují jako „cihly“ a amorfního pojiva na bázi oxidu křemičitého představujícího „malty“. Amorfní pojivo „malta“ zde vystupuje jako strukturu určující matrice a také jako chemické lepidlo, je schopno zlepšit jak mechanické, tak fyzikálně-chemické vlastnosti vrstev. Vyjma tyto výhody může koloidní oxid křemičitý také zlepšit adhezi, zvýšit přirozenou hydrofilitu materiálu, podpořit adsorpci reaktantů či ovlivnit tepelnou stabilitu.^{22,23}

Během tepelného opracování působí „cihly“ jako krystalová zrna pro nadcházející krystalizaci mezoporézní vrstvy, takto vytvořené filmy vykazují vysokou průhlednost, pórovitost, silnou přilnavost k podkladu a laditelnou tloušťku v rozsahu od desítek nanometrů až po několik mikrometrů. Díky vnitřní krystalinitě prekurzorů nanočástic jsou změny objemu a hustoty při zahřívání drasticky sníženy. Podobné chemické složení použitých cihel a malty vede k výrazné synergii při interakcích krystalických a amorfních složek, dochází ke zvýšení krystalizace při tepelném opracování a vzniku vysoce porézních krystalických struktur. Tato synergie snižuje teplotu potřebnou ke krystalizaci. Vhodná kombinace míry krystalinity a pórovitosti zvyšuje aktivitu povlaků ve fotokatalytických procesích jako je například fotooxidace NO.^{22,24}

2.4.3 Natahovací pravítko dle Bakera

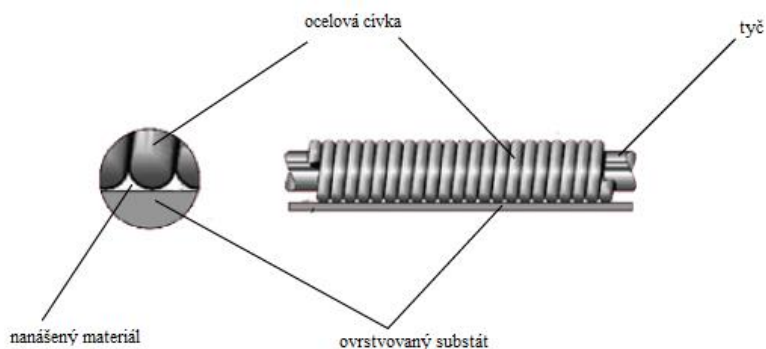
Ovrstvování pomocí natahovacího pravítka dle Bakera patří mezi nejzákladnější techniky nanášení vrstev. Jde o válcovitý aplikátor filmu vyrobený z nerezové oceli se čtyřmi aplikačními stranami o rozdílné předdefinované tloušťce nebo s nastavitelnými bočními stěnami. Díky použitému materiálu je aplikátor pevný, odolný a vhodný k použití v širokém rozsahu hodnot pH. Výhodou je jeho použití v kombinaci s automatickým aplikátorem TQC, který zajistí opakovatelnost a rovnoměrnost vrstvy. Tento způsob nanášení je vhodný převážně pro viskóznější roztoky a je nutné pracovat pouze s plošnými rovnými materiály, v opačném případě by mohlo docházet ke vzniku nehomogenity vrstvy.



Obrázek 4: Schéma nanášení pomocí Bakerova pravítka²⁵

2.4.4 Mayerova tyč

Mayerova tyč, stejně jako natahovací pravítko dle Bakera, slouží spíše k aplikaci filmů v laboratorním měřítku. Jde o tyč s navinutým nerezovým drátem, tloušťku vrstvy určuje pak jeho průměr. Mezi drážkami drátu protéká kompozice, jejíž povrchové napětí zajistí homogenitu vrstvy. Tuto techniku je vhodné použít pro kompozice s nižší viskozitou, jelikož u viskóznějších kompozic nemusí docházet ke slítí proužků, které vznikají za tyčí, v homogenní film. Stejně jako v případě pravítka dle Bakera je výhodné tuto techniku automatizovat pomocí laboratorních přístrojů, jako je automatický aplikátor filmu TQC.



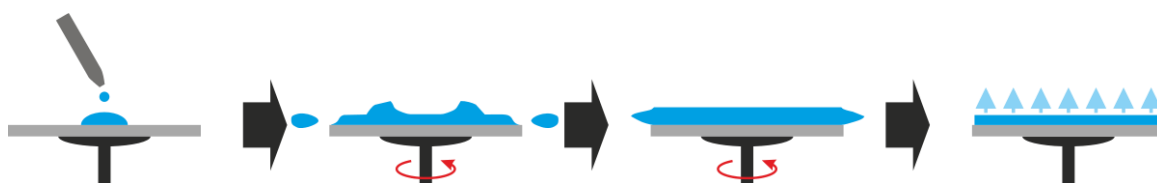
Obrázek 5: Mayerova tyč²⁶

2.4.5 Spin coating

Spin-coating je technika nízkonákladové depozice tenkých vrstev z roztoku. Principem této metody je tvorba rovnoměrných vrstev pomocí odstředivé síly. Tloušťka připravených filmů se

pohybuje v rozsahu od desítek nanometrů až po stovky mikrometrů. Nejprve je na rovný substrát umístěn roztok, dále je substrát roztočen vysokou rychlostí a odstředivá síla rozprostírá kapalinu směrem ven. Povrchové napětí je hlavní příčinou vytvoření homogenní vrstvy. Fáze odpařování probíhá během celého procesu, díky vysoké rotační rychlosti dochází k rovnoměrnému odpařování rozpouštědla, a tím k vytvoření tenkého filmu. Tloušťka připravených vrstev je řízena vlastnostmi nanášené kompozice, například její viskozitou, dále pak rychlostí rotace. Lze říci, že čím vyšší je rychlost odstředování, tím tenčí vrstva vznikne.

Jednou z hlavních nevýhod je velikost substrátu, čím větší plocha má být ovrstvena, tím je odstředování obtížnější. Také lze říct, že se jedná o metodu nešetrnou, jelikož až 95 % materiálu je odstředeno pryč a na substrát je naneseno pouze kolem 5 % materiálu. Tento postup přípravy vrstev je vhodný pro polymerní vrstvy, funkční anorganické filmy včetně těch amorfních či krystalických chalkogenů.^{27,28}

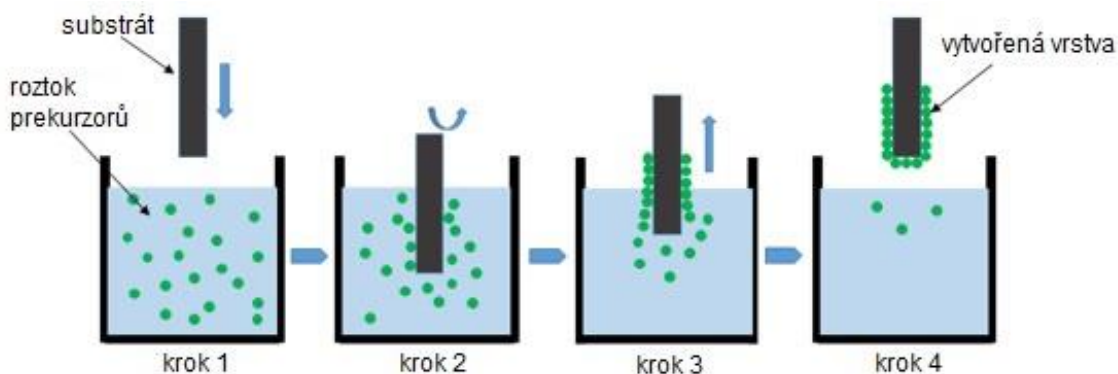


Obrázek 6: Schématické znázornění spin coatingu²⁹

2.4.6 Dip coating

Metoda dip-coating je založena na principu vytahování substrátu z roztoku prekursoru určitou konstantní rychlostí za přesně definovaných podmínek – tlaku a teploty. Roztok prekursoru musí být stabilní, musí vykazovat homogenitu po celou dobu ovrstvování. Snadná metoda, která je široce využívána k imobilizaci fotokatalyzátorů.

Proces sestává z několika po sobě jdoucích kroků. V prvním kroku je substrát ponořen konstantní rychlostí do roztoku prekursoru, kde je ponechán po definovanou dobu. Poté je substrát vytahován konstantní rychlostí. Při vytahování dochází k odtoku přebytečného roztoku, odpaření rozpouštědla a vytvoření tenké vrstvy. Vlastnosti a tloušťka vytvořeného filmu závisí na řadě parametrů, mezi které patří především složení roztoku a jeho viskozita, doba ponoření substrátu, rychlost vytahování, počet namáčecích cyklů, teplota a vlhkost prostředí. Výhodou této metody je bezesporu fakt, že ji lze využít pro substráty, které nejsou plošné.³⁰⁻³²

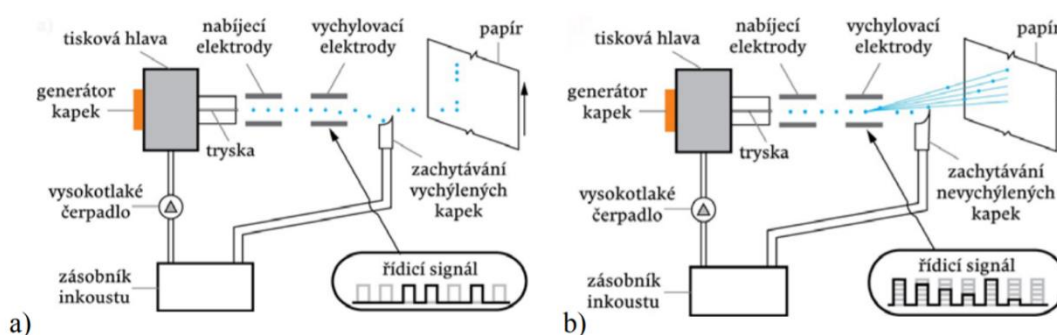


Obrázek 7: Schématické znázornění dip-coatingu³³

2.4.7 Inkjetový tisk

Inkjetový neboli inkoustový tisk patří mezi nejjednodušší digitální tiskové techniky. Inkoust je z tiskové hlavy vystřikován přímo na substrát, jde o přímou tiskovou techniku, kdy je tisková hlava umístěna nad potiskovaným materiálem. Profil proudu je z počátku spojitý, ale časem dochází k rozdělení do jednotlivých kapek. Podle tvorby proudu kapiček se rozlišují dva principy tisku – kontinuální a tzv. drop-on-demand.

V případě kontinuálního tisku se vytváří souvislý proud kapiček o definovaném objemu. Inkoust je veden ze zásobníku do generátoru kapek, kde dochází vlivem periodického tlakového působení piezoelektrického krystalu ke tvorbě kapek, které jsou následně vystřikovány mezi dva páry elektrod. Vzniklé kapky mohou být nabitý či nenabitý. Nabité kapky jsou vychýleny z přímého směru, dále zachyceny a následně vráceny zpět do zásobníku inkoustu, tento proces je označován jako binární vychylování. Naproti tomu nenabité kapky dopadají na potiskovaný materiál a vytváří obraz. Může být využito také vícenásobného vychylování, kdy jsou nenabité kapky přímo vráceny zpět do zásobníku, kdežto kapky nesoucí různě velký náboj jsou vychylovány podle velikosti náboje a dopadají tak na různá místa substrátu.



Obrázek 8: Schéma binárního (a) a vícenásobného (b) kontinuálního tisku³⁴

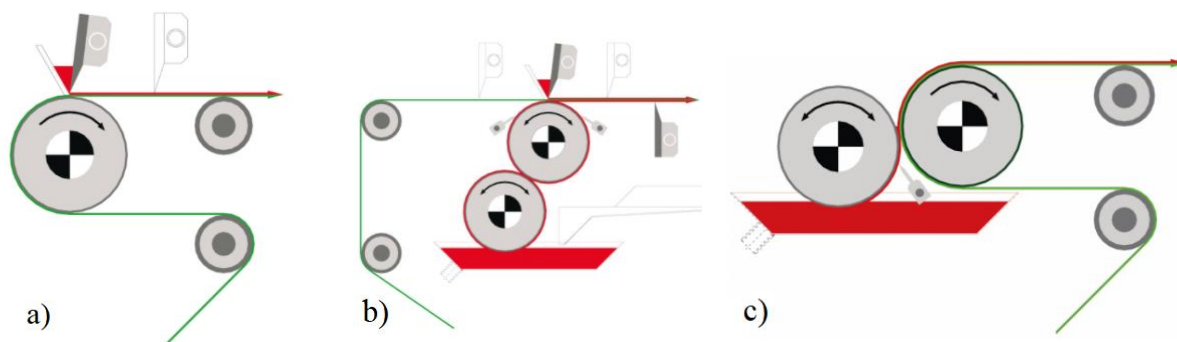
Technologie drop-on-demand funguje na principu vystřelování jednotlivých kapek, které jsou generovány pomocí elektrických impulzů. Dochází tedy k vystřelování pouze těch kapek, které následně vytvoří obraz. Podle viskozity použitého inkoustu a objemu kapky je tisková hlava schopna vystřelit až 20 tisíc kapek za sekundu.³⁴



Obrázek 9: Schéma funkce inkjetové tiskové hlavy pro technologii drop-on-demand³⁴

2.4.8 Ovrstvování R2R

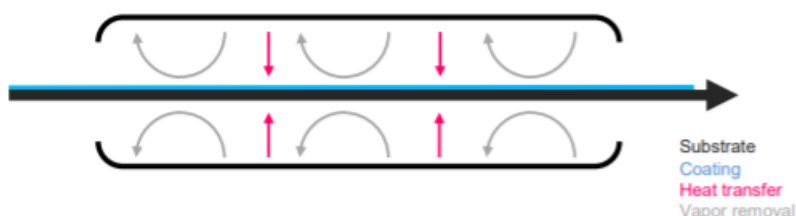
Ovrstvování roll-to-roll (R2R) je nadřazeným pojmem pro výrobní techniky, které zahrnují práci s flexibilními substráty pomocí různých druhů otáčejících se válců. R2R se často využívá v kombinaci s dalšími tiskovými technikami, jako je nožové ovrstvování, oboustranné ovrstvování, dvojválnové či tříválnové ovrstvování, slot-die systém, hlubotisk, flexotisk atd., výsledkem je efektivní produkce ovrstveného materiálu navinutého na roli. Typický systém R2R sestává z odvíjecího válce, měřicího a napínacího válce, ovrstvovacího modulu, sušícího nebo vytvrzovacího zařízení a konečného navíjecího válce.^{35,36}



Obrázek 10: Schéma kombinace roll-to-roll s dalšími tiskovými technikami a) nožové ovrstvování, b) oboustranné ovrstvování, c) dvouválnový systém³⁷

Flexibilním substrátem může být jakýkoliv materiál, který lze navinout na roli například papír, textil, polymerní fólie (polyethylentereftalát, polyimid nebo polyethylen-naftalát), kovové fólie, ale i speciální skleněné fólie. Flexibilní substrát je kontinuálně přiváděn z jednoho válce na druhý, v průběhu toho dochází k jeho ovrstvování například broděním válce v nádobě s tiskovou směsí, která je přenášena na substrát umístěný na tlakovém válci, dále clonou tiskové směsi volně padající na substrát či tiskem – hlubotisk, flexotisk atd.^{35,38}

Další fází je sušení, kdy je možno použít horkovzdušné sušárny. Dalším typem sušícího systému je IR technologie, kdy sušení povlaků probíhá pomocí absorpce IR záření. Absorpce je závislá na vlnové délce záření. Aby se zabránilo přehřátí, je nutné na povrch umístit teplotní senzor. Posledním typem jsou mikrovlnné sušárny, které mají stejné klady a zápory jako IR technologie. Jde o komplexní systém, který poskytuje výhody jen pro velmi silné vrstvy. Důležité je však zvolit takovou teplotu, která žádným způsobem nepoškodí substrát, je nutné zamezit deformacím – smrštění či roztažení.³⁹



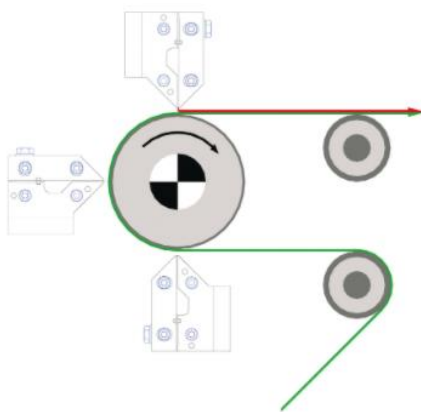
Obrázek 11: Průběh sušení tenkých vrstev³⁹

Rychlost posunu substrátu v procesu ovrstvování je nejvýznamnější faktor ovlivňující tloušťku vytvořené vrstvy, proto musí být přesně řízena. Jelikož je zpracování kontinuální, jde pracovat s mnohem vyššími rychlostmi tisku. Nedochází ke vzniku problémů souvisejících se spouštěním a zastavováním procesu, jak k tomu dochází u tisku sheet-to-sheet (archový tisk). Výhodou této techniky je bezesporu velký objem a rychlost produkce ovrstveného materiálu, který je navinut na roli.³⁸

Tato technika nachází využití při výrobě tištěné elektroniky, organických flexibilních solárních článků, OLED diod, polymerní a perovskitové fotovoltaiky, elektrod, fotografických filmů nebo separačních membrán.³⁵

2.4.9 Štěrbínové ovrstvování (slot-die)

Ovrstvovací technika slot-die poskytuje homogenní vrstvy díky přesnému dávkování tiskové kapaliny. Mezi výhody této metody patří zejména široký rozsah použitelných substrátů, od pevných až po flexibilní. Ovrstvit lze, jak maloformátové, tak velkoformátové substráty. Může také pracovat s širokým rozmezím viskozit nanášených kapalin, od 0,1 až po 30 000 mPa·s.



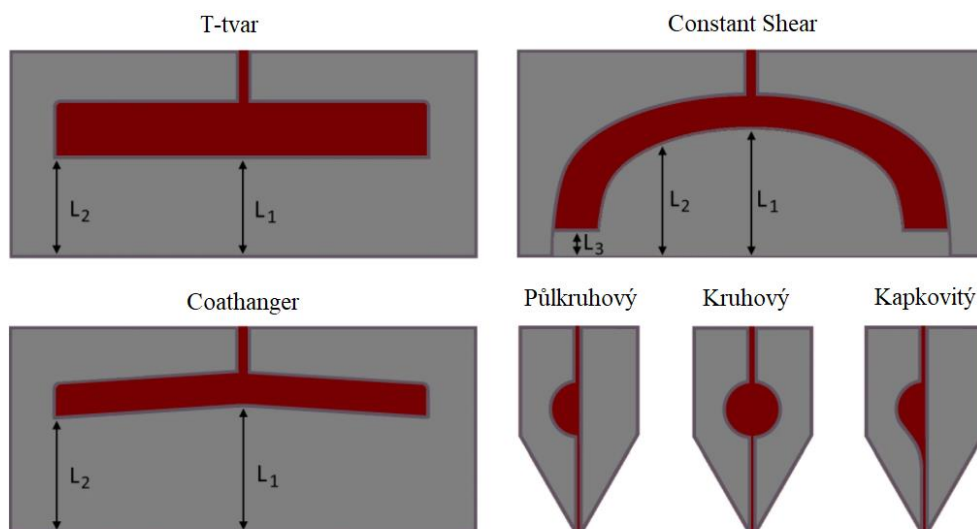
Obrázek 12: Ovrstvovací technika slot-die³⁷

Principem této techniky je nasátí ovrstvovací kapaliny do slotu, jakmile se nádržka ve slotu naplní, dojde k vytlačování kapaliny (volně padá) na substrát, který se nachází přímo pod slotem. Flexibilní substrát (nejčastěji PET fólie) je odvíjen z hladkého válce, ze slotu na něj dopadá kapalina ve formě clony, vrstva dále pokračuje do sušícího či vytvrzovacího zařízení. Rychlost průtoku ovlivňuje vlastnosti vrstvy, tudíž jsou kladeny vysoké nároky na dávkování funkční kapaliny, nesmí docházet k pulzacím. Ovrstvovací postupy, kdy je tisková směs přesně dávkována pomocí dávkovacího mechanismu, se označují jako „pre-metered“ systémy. Dávkování kapaliny do slotu je zajištěno pomocí čerpadla. Hydraulická či pneumatická čerpadla mohou mít problémy s roztoky o různých viskozitách. Pro malé objemy a nízké průtoky jsou vhodná jednoduchá peristaltická čerpadla. Oproti tomu pro větší objemy a rychlosti průtoku se využívá rotačních čerpadel.

Konečná tloušťka filmu závisí tedy na rychlosti, kterou nanášený roztok pochází systémem, rychlosti posuvu substrátu, viskozitě roztoku a šířce štěrbin. Může připravovat vrstvy o šířce

až 3 m a o tloušťkách od 0,1 až 200 μm s přesností 1–5 %. Rychlost tisku se pohybuje v rozmezí 0,1–100 m/min.^{40,41}

Tisková hlava (slot) se skládá ze dvou stejných částí z nerez oceli, mezi kterými se nachází nádrž. Nádrž může mít několik tvarů, jak lze vidět na obrázku (Obrázek 13), nejjednodušší konstrukcí je nádrž ve tvaru písmene T. Tento tvar zaručuje konstantní vzdálenost $L_1=L_2$, také dochází k poklesu tlaku směrem od vstupu tiskové směsi do slotu, což zapříčiňuje nižší průtok na okrajích a tím i ztenčení vrstvy v těch místech. Tvar „Coathanger“ zajišťuje stejné průtoky po celé šířce tiskové hlavy. I když je rychlost průtoku rovnoměrnější v celé šířce slotu, stále je nutné tento tvar optimalizovat pro různé rychlosti průtoku a viskozity roztoku. Modifikace tvaru „Coathanger“ se nazývá „Constant Shear“, u kterého není snížení vzdálenosti mezi spodním okrajem nádrže a výstupem ze slotu lineární. Počáteční snížení vzdálenosti je malé, zatímco blíže k vnějším okrajům nádrže se vzdálenost signifikantně zmenšuje ($L_1>L_2>>L_3$). Tato konstrukce umožňuje konstantní průtok po celé šířce tiskové hlavy, a to nezávisle na viskozitě roztoku a průtoku. Dále může mít nádrž v průřezu tvar kruhu, půlkruhu nebo kapky. Mezi 2 částmi slotu se vkládá vložka, která určuje tloušťku připravované vrstvy.⁴⁰



Obrázek 13: Tvary nádrží tiskové hlavy⁴⁰

Jak bylo řečeno, u nádrže ve tvaru písmene T dochází na okrajích k poklesu tlaku a tato tlaková ztráta lze vypočítat pomocí rovnice:

$$\Delta p = \frac{12\mu LV}{b^3} \quad (6)$$

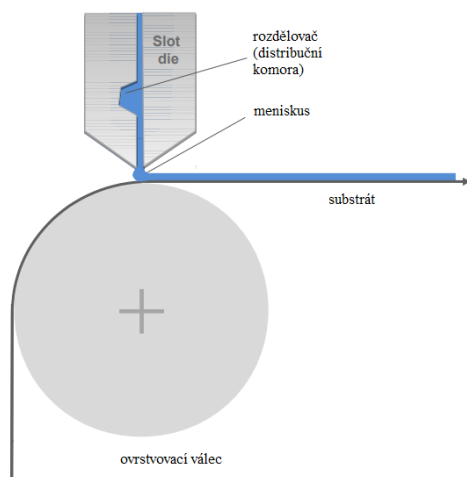
V rovnici se vyskytuje veličina V , což představuje rychlost průtoku roztoku, μ je viskozita roztoku, L je délka kanálku nádržky a b je jeho šířka.⁴⁰

Štěrbínové ovrstvování se tedy vyznačuje těmito rysy – tvoří tenké homogenní vrstvy nepřetržitě po celé ploše, jde o dávkovací (měřitelný), bezkontaktní (výjimku tvoří impregnační režim) a uzavřený systém. Jedině štěrbinové ovrstvování kombinuje všechny uvedené rysy. Ačkoliv má štěrbinové ovrstvování řadu výhod, patří mezi složitější techniky a kvalita nanášení

může být vysoce citlivá na parametry zpracování. Ve velkovýrobních provozech se často využívá v kombinaci s R2R stroji.^{35,41}

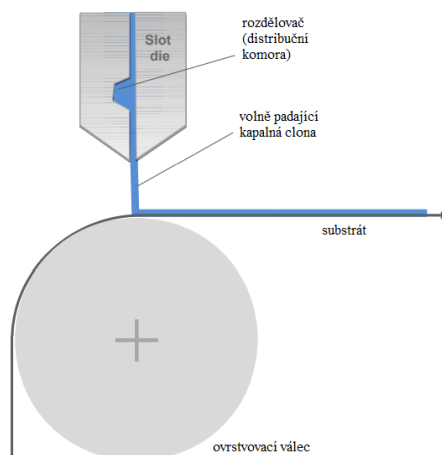
Rozměry vnitřní dutiny slotu určují distribuci tiskové směsi po celé šíři povlaku. Výška hlavy vzhledem k substrátu má také silný dopad na kvalitu vytvořené tenké vrstvy. Většina systémů je řízena mikrometry nebo pomocí motorizovaných stolků, pokročilé systémy umožňují naklonění hlavy směrem k substrátu. Dále hraje roli, jak se pohybuje substrát vzhledem ke slotu. V systému roll-to-roll je pohyb substrátu zajišťován válci, které podávají pružný substrát určitou rychlostí. V systému sheet-to-sheet neboli při archovém tisku se využívá lineárního stupně, nedochází tedy k ohybu substrátu, a právě díky této skutečnosti se používá právě pro pevné neohebné substráty.⁴⁰

Štěrbínové nanášení může pracovat 3 režimech – meniskový, clonový a impregnační. Meniskový režim, jak napovídá jeho název, využívá tvorby menisku mezi štěrbinou a substrátem. Dochází k adhezní stabilizaci menisku štěrbinou slotu. Je možné pracovat s velmi nízkými průtoky, vhodné pro nízkou rychlost nanášení. Rozsah reologických parametrů je omezen kvůli stabilitě.⁴¹



Obrázek 14: Meniskový režim techniky slot-die⁴¹

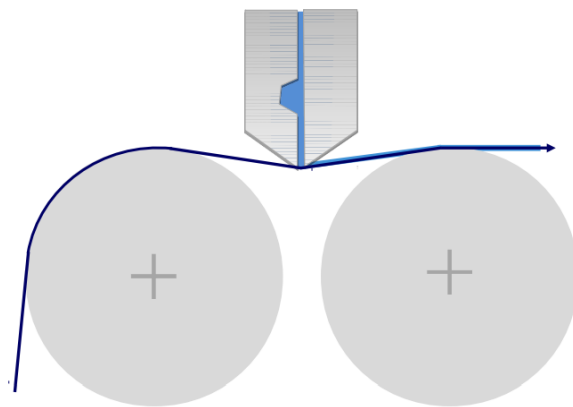
Clonový režim je charakterizován volně padající kapalnou clonou. Na rozdíl od režimu menisku nedochází k adhezní stabilizaci pomocí štěrbin ve slotu. Šíře clony se při pádu zmenšuje a je



Obrázek 15: Clonový režim techniky slot-die⁴¹

nutné udržovat minimální průtok nezbytný pro stabilní clonu. Vhodný režim pro vysokou rychlost ovrstvování.

Při impregnačním režimu funguje štěrbina slotu jako impregnátor s definovaným uvolňováním kapaliny. Sací síla pásu musí být menší než síla uvolnění slotu. Musí být použit slot s vysokou retenční schopností. Tento režim je vhodný především pro netkané textilie s nízkou pórovitostí.⁴¹



Obrázek 16: Impregnační režim techniky slot-die⁴¹

2.5 UV/VIS spektrofotometrie

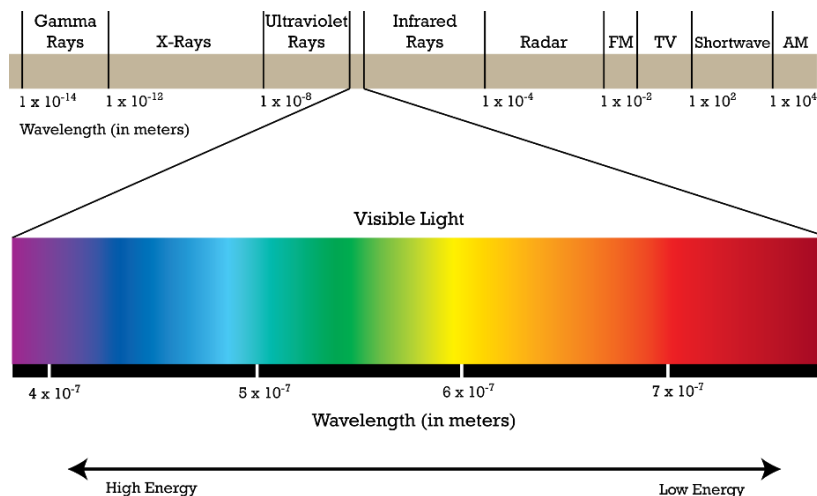
Principem UV/VIS spektrometrie je absorpce elektromagnetického záření o vlnové délce od 200 nm až do 800 nm zředěnými roztoky. Než dojde k absorpci, molekuly se nachází na základních energetických hladinách. Excitace valenčních elektronů z molekulových orbitalů je zapříčiněna absorpcí fotonů. Dochází k přechodům elektronů mezi dvěma či více energetickými hladinami S_0 (E_0), S_1 (E_1) nebo S_2 (E_2). Pokud má molekula vyšší energii, přechází zpět do základního stavu deexcitací, která je doprovázena vyzářením tepelné energie, nebo ve výjimečných případech emitováním nového záření, zpravidla o nižší energii.⁴²

2.6 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření má vlnově-částicový charakter, jde o formu energie s nulovou klidovou hmotností. Každá vlna záření je složena z elektrické a magnetické složky, které jsou navzájem kolmé. Rychlost šíření záření ve vakuu je $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a nezávisí na hodnotě energie. Elektromagnetické záření lze charakterizovat vlnovou délkou, kmitočtem či vlnočtem.

Elektromagnetické spektrum má široký rozsah vlnových délek, od rádiových vln, mikrovln, infračerveného záření přes viditelné světlo, ultrafialové a rentgenové záření až po nejkratší gama záření. Záření s kratší vlnovou délkou má spíše částicový charakter, kdežto záření s delší vlnovou délkou, jako mikrovlnné, zase vlnový. Mezi oblasti záření s přechodným charakterem

můžeme zařadit oblasti IR/UV/VIS, kde se záření chová současně jako částice i jako vlna, v důsledku toho dochází jak k interferenci světla, tak k fotoelektrickému jevu.⁴³



Obrázek 17: Elektromagnetické spektrum⁴³

Energie fotonů je dána součinem Planckovy konstanty a frekvence záření podle rovnice (7), přičemž je energie přímo úměrná frekvenci.^{42,43}

$$E = h \cdot \nu \quad (7)$$

2.6.1 UV záření

Ultrafialové záření se dělí na tři různé části podle vlnových délek – UVC (100–290 nm), UVB (290–320 nm) a UVA, která je dále dělena na UVA2 (320–340 nm) a UVA1 (340–400 nm). UVA záření má malou energii, a tudíž je poměrně neškodné. Záření UVB má střední obsah energie a jedná se o nejškodlivější záření, které dopadá na povrch Země. UVC záření je germicidní a má schopnost generovat ozón, ale je odfiltrováno ozonovou vrstvou ve stratosféře, a tudíž nedopadá na povrch země.

Množství UVA a UVB je ovlivněno zeměpisnou šířkou, nadmořskou výškou, ročním obdobím, denní dobou i oblačností nebo ozonovou vrstvou. Akutní reakce na interakci UVB záření s lidskou pokožkou zahrnuje erytém, otoky, tmavnutí pigmentu následované opálením, syntéza vitamínu D, zhuštění epidermis a dermis. Mezi chronické účinky vystavování pokožky slunečnímu záření patří stárnutí pokožky, nadměrná pigmentace, fotokarcinogeneze, imunosuprese či rakovina kůže. UVA ve srovnání s UVB může snáze proniknout hlouběji do kůže a není odfiltrováno průchodem skla. Odhaduje se, že 50 % UVA záření dopadá i ve stínu.⁴⁴

2.6.2 Transmittance

Transmittance T vyjadřuje propustnost vzorku. Jde o relativní záření, které prošlo vzorkem, tedy nebylo vzorkem pohlceno ani odraženo. Je definována poměrem intenzity světla Φ , které prošlo

vzorkem a intenzity světla Φ_0 , které dopadlo na vzorek. Jakožto relativní veličina, může nabývat pouze hodnot 0 až 1, nebo je možno ji udávat v procentech 0–100 %.⁴²

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100 \% \quad (8)$$

2.6.3 Absorbance

Absorbance A je definována jako záporný dekadický logaritmus transmitance. Tato aditivní veličina udává, kolik záření vzorek pohltí. Pokud je absorpce elektromagnetického záření nulová, nulová je i absorbance. Pokud se hodnota transmitance blíží k nule, hodnota absorbance se blíží naopak nekonečnu.⁴²

$$A = -\log T = -\log \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (9)$$

2.6.4 Bouguer-Lambert-Beerův zákon

Udává vztah mezi intenzitou dopadajícího a prošlého elektromagnetického záření, koncentrací stanovované látky a délkou absorbující vrstvy. Z Lambert-Beerova zákona vyplývá, že absorbance A je přímo úměrná, jak látkové koncentraci, tak tloušťce absorbující vrstvy a molárnímu absorpčnímu koeficientu. Závislost absorbance na koncentraci analytu je zpravidla přímková, směrnici této závislosti je molární absorpční koeficient. Molární absorpční koeficient ε_λ je konstanta, specifická po každou látku za určitých podmínek.

Lambert-Beerův zákon je použitelný pouze u zředěných roztoků (do $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).⁴²

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (10)$$

2.7 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie

HPLC neboli vysokoúčinná kapalinová chromatografie umožňuje separaci složek vzorku a jejich identifikaci, je vhodná ke stanovení vysokého počtu organických i anorganických látek. Pracuje s širokým rozsahem molekulových hmotností stanovovaných látek, od jednotek po stovky tisíc. Separční metoda založená na rozdělování sloučenin mezi dvě navzájem nemísitelné fáze – pohyblivou (mobilní) a nepohyblivou (stacionární). Na rozdíl od plynové chromatografie je mobilní fází kapalina. Podle retenčního mechanismu stacionární fáze lze dělit kapalinovou chromatografií na absorpční, rozdělovací a gelovou permeační. Látka je nadávkována do systému a v závislosti na afinitách k jednotlivým fázím se rozdělí.

Podle geometrie chromatografického systému hovoříme o kolonovém uspořádání, jelikož systém obsahuje trubici – kolonu naplněnou stacionární fází, přes kterou prochází fáze mobilní. Chromatograf sestává ze zásobních lahví mobilní fáze, odplynovače a čerpadla mobilní fáze, dávkovací smyčky, předkolony, náplňové HPLC kolony, termostatu, detektoru a jímače frakcí. Mobilní fází je rozpouštědlo nebo směs mísitelných rozpouštědel. Odplynovače slouží k tomu,

aby se předešlo vzniku bublin v mobilní fázi, které se mohou tvořit v důsledku různých tlaků před kolonou. V současné době se nejčastěji uplatňuje vakuové odplynění.

Mobilní fáze je pumpována skrz kolonu za vysokého tlaku. Čerpadel mobilní fáze existuje celá řada, například reciprokační čerpadlo, čerpadlo s velkým objemem pístu nebo čerpadlo se dvěma písty v paralelním/sériovém uspořádání. Eluce může být izokratická, kdy je složení konstantní nebo gradientová, kdy dochází ke změně. Dávkování vzorků se uskutečňuje pomocí automatického dávkovače.

Stacionární fáze homogenně vyplňuje kolonu, jelikož obsahuje malé částice pravidelného tvaru a jednotné velikosti, a tím lze dosáhnout vysokých účinností separace. Právě HPLC kolona rozhoduje o úspěchu separace, ale protože je cenově nákladná využívá se předkolon. Funkcí předkolony je zachytávání nečistot, které by mohly poškodit kolonu, co se týče náhrady, nejsou tak cenově náročné. Částice používané k plnění kolon se dělí do několika skupin – klasické, pelikulární, povrchově porézní a mikropartikulární (1,7–10 μm), které jsou dnes nejpoužívanější. Mezi běžně používané materiály se řadí silikagel – neupravovaný či modifikovaný (oktyl-, oktadecyl- atd.), který získá modifikací nepolární charakter. Zvláštním případem jsou monolitické kolony, které nejsou plněny částicemi, ale porézním materiálem syntetizovaným in-situ (silikagel). Detektor kontinuálně sleduje složení eluátu a převádí vlastnosti analytu na elektrický signál. Nejpoužívanějším, prakticky univerzálním detektorem je UV/VIS detektor.

Často se využívá systému s obrácenými fázemi, kde má mobilní fáze polárnější charakter a stacionární fáze zase nepolární. Mobilní fázi jsou nejčastěji binární směsi organického rozpouštědla (acetonitril, methanol, tetrahydrofuran) a vody. Dnes se běžně používají stacionární fáze s oktadecylovými C18, oktylovými C8 nebo fenolovými skupinami, které jsou navázány na pevném nosiči (silikagel, kopolymer styrenu a divinylbenzenu).⁴⁵

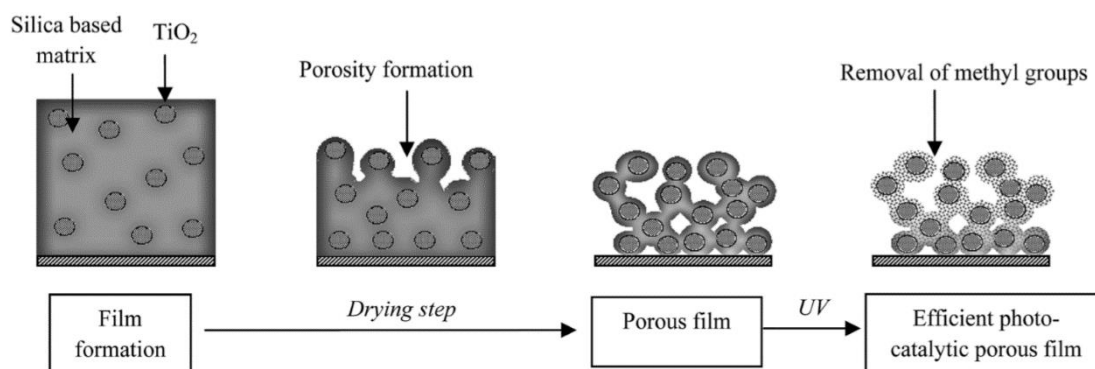
3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Hybridní vrstvy oxidu titaničitého

Fotokatalytické polovodičové materiály jsou velice zajímavé a oblíbené především pro účely odstraňování znečišťování nebo přímo samočištění. Fotokatalyzátor se většinou využívá ve formě prášku, nebo ve formě povlaků na tvrdých podkladech, jako je křemenné sklo. V současné době se věnuje velká pozornost aplikacím povlaků na flexibilní organické substráty, mezi které se řadí polyurethan, polyethylen, polyvinylchlorid či polymethylmetakrylát. Tenké flexibilní vrstvy nacházejí využití především ve fotovoltaice, textilním nebo papírenském průmyslu. Povlaky pouze z čistého TiO_2 jsou často poměrně nestabilní, jelikož nanočástice oxidu titaničitého mají tendenci se uvolňovat do prostředí a jejich stabilizace by vyžadovala tepelné ošetření, které není vhodné pro termosenzitivní organické substráty. Proto je nutné zajistit ochranu substrátu před UV a fotokatalytickou degradací, zachovat jeho pružnost a také zajistit přístup k absorpčním centrům fotokatalyzátoru.⁴⁶

3.1.1 Příprava hybridních vrstev SiO₂–TiO₂ metodou sol-gel

Porézní filmy s fotokatalytickou aktivitou se připravují disperzí nanočástic oxidu titaničitého v hybridních sol-gel matricích. Oxid křemičitý může být tedy připraven metodou sol-gel, kdy



Obrázek 18: Proces tvorby porézní vrstvy⁴⁶

dochází ke vzniku organokřemičitého kondenzátu z organokřemičitých výchozích látek. Tato matrice se používá jako pojivo stabilizující disperzi nanočástic nebo jako ochranná vrstva pro organické substráty. Organické skupiny zavedené do matrice zajišťují flexibilitu tenké vrstvy nebo také vytváří mikrostruktury, které umožňují zlepšení fotokatalytických vlastností.⁴⁶

Hybridizace TiO₂ s jinými oxidy zvětšuje plochu povrchu tenké vrstvy, což je výhodné, jelikož dochází ke zvýšení počtu interakcí mezi TiO₂ a molekulami degradované látky, například organického barviva. Hybridní vrstvy TiO₂/SiO₂ vykazují více adsorpčních míst pro organické molekuly, čímž může dojít ke zvýšení fotokatalytické účinnosti a kontrole morfologie povrchu.⁴⁷

Bylo také zjištěno, že přítomnost SiO₂ v přesně definovaném množství zabraňuje tvorbě trhlin v tenkých vrstvách, tedy pozitivně ovlivňuje jejich strukturu, dále fotokatalytickou aktivitu, přilnavost k substrátu nebo superhydrofilitu způsobenou zvýšením kyselosti povrchu.⁴⁸

3.2 Polutanty bazénových vod a jejich stanovení

3.2.1 UV filtry opalovacích krémů

UV filtry jsou sloučeniny, které se používají k ochraně lidské kůže před škodlivým zářením. Principem je absorpce, rozptyl nebo odraz záření použitým UV filtrem. Nacházejí uplatnění v kosmetice, zejména v opalovacích krémech. Různé kosmetické matrice vyžadují UV filtry s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, zejména kvůli zajištění chemické kompatibility (tzn. žádné reakce mezi sloučeninami matrice), ale také fyzikální stability.

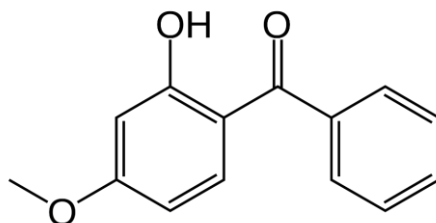
Filtry se dělí podle své povahy do dvou skupin – chemické a fyzikální. Fyzikální UV filtry, někdy označované jako anorganické, zabezpečují ochranu pokožky tím, že dopadající UV záření odrážejí a rozptylují, ačkoliv ho mohou také absorbovat. Obecně také poskytují vyšší ochranu než chemické. Mezi fyzikální UV filtry se řadí především oxid titaničitý nebo zinečnatý. Chemické nebo také organické UV filtry fungují na principu absorpce UV záření,

které dále přeměňují na tepelnou energii. Jde o sloučeniny s vysokým molárním absorpčním koeficientem v UV oblasti, které obvykle obsahují jeden či více aromatických kruhů, nebo systém konjugovaných dvojných vazeb.

Podle chemické struktury mohou být rozděleny do různých skupin: deriváty benzofenonu, deriváty kyseliny p-aminobenzoové, salicyláty, cinnamáty, deriváty benzotriazolu, deriváty triazinu atd. Tyto skupiny mohou být dále klasifikovány jako UVA nebo UVB filtry v závislosti na záření, které tlumí. Za zmínku také stojí, že UV filtry se mohou lehce dostat do životního prostředí, a to buď přímo (koupání) nebo nepřímo (čističky odpadních vod, bazénové vody, sprchování), což vede k jejich hromadění v mořských nebo říčních vodách, kde mohou mít negativní dopad na flóru a faunu.⁴⁹

3.2.1.1 Benzofenon-3

Benzofenon-3 neboli oxybenzon je nejčastěji používaný derivát benzofenonu. Systematicky se jedná se o 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon (Obrázek 19). Absorbuje nejvíce v rozsahu UVB a UVA2 se dvěma absorpčními maximy (288 a 325 nm). Je fotolabilní, může rychle oxidovat. Vzhledem k tomu, že je fotolabilní, je často kombinován s oktokrylenem, salicyláty, ZnO a/nebo s TiO₂, aby se zvýšila jejich fotostabilita.⁴⁴



Obrázek 19: Strukturní vzorec benzofenonu-3⁵⁰

Byla vyvinuta a ověřena přesná, jednoduchá a reprodukovatelná metoda HPLC pro stanovení benzofenonu-3 a avobenzonu v kosmetice. Analýzy byly provedeny při laboratorní teplotě na koloně C18 s obrácenými fázemi (Inerstil ODS-3) (250×4,6 mm, 5 μm). Mobilní fáze, která sestávala z methanolu a vody v objemovém poměru 95:5 (izokratická eluce) a pH 3,2 upraveného 85% kyselinou fosforečnou, byla čerpána při konstantním průtoku 1 ml/min. Bylo použito reciprokační čerpadlo se dvěma písty. Objem nástriku byl 20 μl (Rheodyne injektor). Retenční čas pro benzofenon-3 byl 4,9 min. Zásobní roztok byl připraven v koncentraci 1 mg/ml benzofenonu-3, rozpouštědlem byla směs methanolu a vody v poměru objemovém 95:5. Standardní roztok byl získán ředěním zásobního na koncentraci 0,2 mg/ml. Detekce byla provedena pomocí UV detektoru při vlnové délce 315 nm. Kalibrační řada byla získána zředěním zásobního roztoku na koncentrace 80, 120, 160, 200 a 240 μg/ml. Metoda byla ověřena z hlediska linearit a přesnosti. Odezva byla lineární v rozmezí 0,08 až 0,24 mg/ml a 0,04 až 0,12 mg/ml pro benzofenon-3 ($r_2=0,9984$), respektive pro avobenzon ($r_2=0,9925$).⁴⁴

Popsána byla také metoda, která se zabývala simultánním stanovením látek v opalovacích krémech. Cílem uvedeného výzkumu bylo vyvinout osvědčenou metodu pro HPLC pro současné stanovení 5 látek běžně se vyskytujících v opalovacích krémech (benzofenon-3,

butylmethoxydibenzoylmethan, oktylmethoxycinamát, oktylsalicylát, homosalát). Separace a kvantitativní stanovení bylo provedeno při teplotě 40 ± 1 °C s gradientovou elucí od 10% do 100% mobilní fáze B v mobilní fázi A. Mobilní fázi A byla směs acetonitrilu a vody v objemovém poměru 10:90. Mobilní fáze B byla opět směs acetonitrilu a vody, ale v opačném poměru, tedy 90:10. Průtok byl nastaven na 1 ml/min. Separace byla provedena na koloně C18 (NovaPack 150×3,9 mm, 4 μm a Symmetry 75×4,6 mm, 3,5 μm). Detekce byla provedena pomocí UV detektoru při vlnové délce 310 nm.⁵¹

V další studii byla popsána metoda chromatografického stanovení UV filtrů v bazénových vodách. Chromatografické separace benzofenonu-3 bylo dosaženo na koloně Kinetex C18 (100×2,1 mm, 2,6 μm, 100 Å). Teplota kolony byla nastavena na 30 °C. Mobilní fáze se skládala z vody (A) a methanolu (B), obě s 0,1% kyselinou mravenčí a 3 mM mravenčanem amonným. Eluovaný gradient začal s 50 % B a byl udržován konstantní po dobu 1 minuty. Poté byl gradient B zvýšen na 100 % během 9 minut a čisté organické podmínky byly udržovány po dobu 1 minuty. Nakonec byly opět dosaženy počáteční podmínky během 3 minut. Objem nástriku byl 10 μl a průtok mobilní fáze byl udržován na 0,2 ml/min. Celková doba trvání každého nástriku byla 17 minut, k úplné separaci sloučenin došlo za méně než 10 minut.⁵²

3.2.2 Metabolity

Lidská kůže je největším lidským orgánem, který produkuje celou řadu metabolitů. Pot může být produkován apokrinními nebo ekrinními žlázami. Oba typy žláz vytvářejí odlišný typ potu, jehož hlavní složkou je v obou případech voda. Ekrinní pot obsahuje především vodu, glykoproteiny, kyselinu mléčnou (laktát), cukry, aminokyseliny a různé množství iontů. Apokrinní žlázy produkují pot obsahující vodu, bílkoviny, tuky a těkavé organické látky (VOCs). Těkavé organické látky vznikají interakcí sekretu potních žláz s kožními bakteriemi. Většina VOCs v apokrinním potu byla popsána jako organické kyseliny s počtem uhlíků od C2 do C20. Nejrozšířenějšími organickými kyselinami, které se nacházejí na kůži jsou však nasycené, nenasycené a mononenasycené kyseliny C16 až C18, které nejsou při tělesné teplotě těkavé.⁵³

3.2.2.1 Laktát a pyruvát

Pyruvát je aniontem a zároveň konjugovanou bází kyseliny pyrohroznové. Jde o konečný produkt glykolýzy. Laktát je konjugovaná báze kyseliny mléčné, vzniká při anaerobní glykolýze přeměnou pyruvátu. Ve svalech se během námahy redukuje pyruvát na laktát, který se během odpočinku opět reoxiduje a částečně přemění na glykogen. Koncentrace laktátu v krvi je obvykle 1–2 mmol/l v klidu, ale během intenzivní námahy může dojít ke vzrůstu až na 20 mmol/l. Jakmile je však dosaženo určité úrovně koncentrace laktátu, dochází k vyčerpání a rychlému poklesu cvičební kapacity, proto se ve sportovním lékařství využívá ke sledování maximální úrovně výkonnosti. Stanovení laktátu probíhá především z krve, avšak tyto odběry jsou invazivní a náklady na vybavení a školený personál jsou vysoké, proto je vhodné jako analytický vzorek použít pot.

Studie uvádí metodu simultánního stanovení laktátu a pyruvátu v potu pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie s obrácenými fázemi (RP-HPLC). Bylo použito HPLC gradientové čerpadlo spojené s odplynovacím systémem, injektorem, 20 µl injekční smyčkou a detektorem. Separace byla provedena pomocí HPLC kolony Hydra RP C18 (Phenomenex 250×4,6 mm, 4 µm). Stanovení proběhlo s izokratickou elucí v 99 % 0,05 M fosfátového pufru (pH 2,5) a 1 % methanolu. Průtok byl nastaven na 0,8 ml/min. Detekce pomocí UV detektoru (UV6000 diodové pole) při vlnové délce 220 nm. Celkový běh přístroje trval 20 minut, včetně propláchnutí kolony 100% methanolem. Laktát byl eluován za 6,54 minut a pyruvát za 4,52 minut. Kalibrační křivky byly lineární ve zkoumaném rozmezí 0,3–350 mM laktátu a 0,003–1 mM pyruvátu. Citlivost byla dobrá s mezí detekce 0,03 mM pro laktát a 0,001 mM pro pyruvát. Kalibrační křivky byly získány lineární regresní analýzou plochy píků vynesené proti příslušné koncentraci. V daných elučních podmínkách byly identifikovány další sloučeniny, které se nacházejí v potu, jako kyselina močová, kyselina octová a thyrosin. Tato metoda se jeví jednoduchá, přesná, lineární a nevyžaduje složitý postup manipulace se vzorky ani nákladné vybavení.⁵⁴

3.2.3 Hormony

Hormony jsou organické látky, které v těle vystupují jako cílené chemické přenašeče. Sloučeniny vylučované jak rostlinami, tak zvířaty se uplatňují především při fyziologických procesech. Hormony vznikají ve žlázách s vnitřní sekrecí, ve specializovaných tkáních nebo buněčném systému, odkud jsou transportovány pomocí krevního řečiště k cílovým buňkám, kde se projeví jejich specifický regulační účinek.

3.2.3.1 Estrogeny

Estrogeny tvoří skupinu pohlavních hormonů, mezi které patří nejvýznamnější estradiol, estron či estriol. Jejich přítomnost v těle je esenciální pro zdravý vývoj v dospívání. Nadměrný vstup těchto hormonů do těla může způsobit předčasný nástup puberty, onemocnění vaječníků či varlat, neplodnost, rakovinu prsu nebo dělohy. Nicméně studie také prokázaly pozitivní účinky estrogenů na omlazení pleti žen. Kvůli jejich stabilitě, uvedeným škodlivým účinkům a schopnosti se absorbovat kůží je nutná pravidelná identifikace těchto hormonů v bazénových vodách. Právě plavecké bazény jsou často prostředím, kde může docházet k jejich hromadění, díky rozpouštění krémů či léčiv používaných plavci apod.

Dalším vstupem hormonů do vodních zdrojů je močí nebo likvidací farmaceutického odpadu jako jsou léky na spaní, antikoncepční pilulky či hormonální léky. V některých případech může docházet ke změně kombinací těchto hormonů v moči, ale při jejich reakci s bakteriemi ve vodním prostředí mohou být převedeny zpět do původní podoby. I když mají hormony ze skupiny estrogenů velmi nízkou rozpustnost, jsou v prostředí téměř všudypřítomné a mohou pronikat do těla v podobě koloidního roztoku.⁵⁵

Nejčastěji používanými metodami pro analýzu estrogenů je plynová a vysoce účinná kapalinová chromatografie, ale problémem je jejich limit citlivosti a selektivity, který omezuje

jejich přímé využití pro stanovení těchto kontaminantů při velmi nízkých koncentracích. Před chromatografickou analýzou je tedy nutné zařadit vhodný krok předúpravy, vhodnou prekoncentrační techniku.

Byla popsána metoda pro stanovení 4 druhů estrogenů (estriol, 17 β -estradiol, estron a progesteron) ve vodě pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie s UV detekcí. Metoda se opírá o problematiku extrakce pomocí teploty zákalu micelárních roztoků CPE. Standardní zásobní roztoky (1000 μ g/ml) obsahující analyzované sloučeniny byly připraveny rozpuštěním daného množství těchto sloučenin v methanolu. Pracovní roztoky byly připraveny vhodným ředěním. Extrakčním rozpouštědlem byl neiontový surfaktant Triton X-114. Pro extrakci a prekoncentraci estrogenů se část vzorku, 0,25% Triton X-114 a 0,4 M Na₂SO₄ uchovávala po dobu 60 minut v termostatické lázni při teplotě 45 °C. Poté proběhla fázová separace, která byla urychlena centrifugací po dobu 5 minut při 3500 otáčkách za minutu. Po oddělení fází bylo odebráno 20 μ l z fáze bohaté na povrchově aktivní látku, tento objem byl následně použit pro HPLC analýzu. Systém HPLC sestával z binárního čerpadla Agilent 1100, VWD detektoru řady Agilent 1100 a injektoru Rheodyne 7225i. Separace se uskutečnila na koloně Inertsil ODS-C18 (250 $\times$ 4,6 mm, 5 μ m). Objem nástřiku vzorku činil 20 μ l. Mobilní fáze se skládala z acetonitrilu (A) a vody (B), byla nastavena gradientová eluce, kdy po dobu 4,5 minuty byl udržován objemový poměr 45:55. Od 5. minuty byl objemový poměr změněn na 75:25 a udržován až do 20. minuty. Průtok mobilní fáze byl nastaven na 1 ml/min. Estriol, estron a 17 β -estradiol byly detekovány při vlnové délce 200 nm v čase 0–10 min, progesteron při vlnové délce 240 nm v čase 11–20 min. K vyhodnocení byly použity plochy píků jednotlivých kontaminantů. Navrhovaná metoda byla úspěšně použita ke stanovení stopového množství estrogenů v odpadních vodách.⁵⁶

3.2.4 Léčiva/drogy

Vzhledem k tomu, že se farmaceutický trh stále velice rozrůstá, rostou také obavy veřejnosti z přítomnosti farmaceutických výrobků v životním prostředí. Různé druhy léčivých přípravků jako jsou protinádorové léky, antidepresiva, analgetika či antibiotika byly již dříve detekovány například v povrchových nebo podzemních vodách, půdě, vzduchu či biotě. Do bazénových vod se farmaceutika mohou dostat močí, potem nebo z povrchu těla či plavek. Voda z vodovodu, která se běžně používá k plnění bazénů, může být také zdrojem kontaminace, jelikož farmaka se mohou nacházet i v pitné vodě. Chronické vystavení těmto léčivům představuje problém, jelikož účinky na lidské zdraví při nízkých dávkách expozice nejsou známy.⁵⁷

3.2.4.1 Diclofenac

Diclofenac je hojně využívané analgetikum, antiartritikum a antirevmatikum. Systematicky se jedná o kyselinu 2-[2-(2,6-dichlorofenylamino)fenyl]octovou, ve většině případů se užívá jeho sodná sůl, tedy diclofenac-Na. Patří do skupiny nesteroidních protizánětlivých léků. Používá se po celém světě a jeho spotřeba se odhaduje na stovky tun ročně. Užívá se ve formě tablet,

čipků, intravenózně či ve formě mastí nebo gelů pro aplikaci na kůži. Při perorálním podání se snadno metabolizuje, při dermální aplikaci je jeho asimilace nižší.⁵⁸

Jeho přítomnost byla zjištěna v přírodních vodních zdrojích jako jsou řeky či jezera, data naznačují, že původcem této kontaminace odpadních vod jsou především používaná léčiva, která projdou přes čistírny odpadních vod. Zajímavá byla informace, že koncentrace diclofenaku na hlavním přítoku švýcarského jezera Greifensee byla výrazně vyšší (až 370 ng/l) než na odtoku (až 12 ng/l) uvedeného jezera. Odhaduje se, že více než 90 % diclofenaku vstupujícího do jezera bylo eliminováno, nejpravděpodobněji fotolytickou degradací. Jezerní voda obohacená o diclofenak nevykazovala ve tmě degradaci, což naznačuje minimální chemický či biologický rozklad. Pokud však byla obohacená voda vystavena slunečnímu záření, byla pozorována rychlá fotodegradace kinetiky pseudoprvního řádu. Diclofenak se tedy na rozdíl od mnoha jiných kontaminantů životního prostředí rychle rozkládá, a nejpravděpodobnější cestou jeho degradace je fotodekompozice.⁵⁸

Pro stanovení protizánětlivých léčiv byla vyvinuta analytická metoda založená na LC a UV detekci. Použití systému HPLC a UV detekce s vhodným prekoncentračním krokem umožnilo vyvinout jednoduchý a citlivý postup pro analýzu farmaceutik (diclofenac, ketoprofen, ibuprofen, naproxen atd.). Jednotlivé standardní roztoky (3 mg/l) byly připraveny rozpuštěním uvedených sloučenin v methanolu a před použitím skladovány ve tmě při teplotě 48 °C. Analýza byla provedena na systému HPLC řady Agilent Technologies 1050, který sestával z autosampleru, čerpadla, detektoru a odplynovače mobilní fáze. Separace bylo dosaženo na koloně Zorbax Eclipse XDB-C18 (150×4,6 mm, 5 µm). Mobilní fáze sestávala z 6,9 mmol/l kyseliny octové (pH 4,0) a 35% (v/v) acetonitrilu pro izokratickou eluci. Průtok byl nastaven na hodnotu 1 ml/min. Pro gradientovou eluci byl acetonitril vybrán jako fáze A a ACN/6,9 mmol/l kyselina octová o hodnotě pH 4,0 (30:70%, v/v) jako fáze B. Eluce byla prováděna postupným zvyšováním obsahu organického modifikátoru z 3 % (18 minut), poté 12 % (22 minut) až na 40 % (40 minut). V obou režimech eluce byl objem nástřiku 20 µl a UV detekce byla provedena při 230 nm. Koncentrace analyzovaných látek byly vypočteny z ploch jednotlivých píků. Obohacení analytu ve vzorcích bylo dosaženo metodou SPE, tedy extrakcí na tuhou fázi s použitím polymerní cartridge Strata-X. Vzorky byly upraveny na pH 2,0 pomocí kyseliny chlorovodíkové a následně nadávkovány do cartridge SPE rychlostí průtoku 20 ml/min. Analyty byly eluovány 10 ml acetonitrilu. Vzniklý extrakt byl vysušen dusíkem a opět rozpuštěn ve 2 ml ACN, dále následovala samotná chromatografická separace.⁵⁹

3.3 Použitelné modelové látky

Vhodnou modelovou látkou by měl být nějaký lehce stanovitelný polutant, který se běžně může vyskytovat v bazénových vodách. Mezi tyto látky mohou být zvažovány výše uvedené organické kyseliny, které jsou součástí potu, metabolity, které se vytvářejí na pokožce nebo složky různých druhů kosmetiky jako například opalovacích krémů, dále drogy či léčiva. Jako vhodný modelový polutant byl vybrán benzofenon-3, jelikož jeho stanovení je relativně snadné a není potřeba zařazovat prekoncentrační krok.

3.3.1 Degradace benzofenonu-3 fotokatalýzou

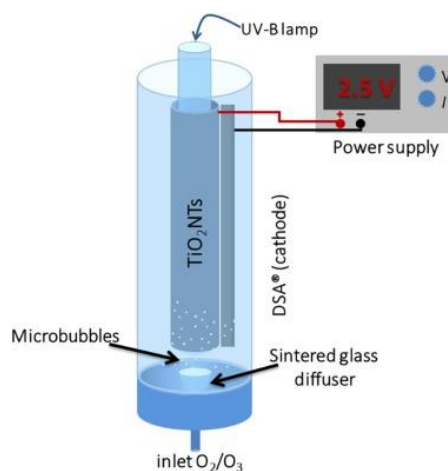
Tradiční metody čištění odpadních vod jako je adsorpce, filtrace či flokulace přestávají být dostačující k úplnému odstranění některých organických kontaminantů. V posledních letech dochází k rozvoji pokročilých oxidačních procesů AOP, které vykazují slibnou schopnost odstranění organických látek, tato technologie sází na produkci vysoce reaktivních hydroxylových radikálů. N. Moradi a spol. ve své práci popsali vylepšení metody AOP pro degradaci benzofenonu-3 v odpadních a bazénových vodách. Na syntézu nanočástic TiO_2 byla využita metoda sol-gel. Pět křemenných trubek bylo kompletně ponořeno do připraveného roztoku solu TiO_2 po dobu 30 minut a následně byly 10 minut sušeny, tento postup byl opakován 6krát, aby bylo dosaženo rovnoměrné a silné vrstvy. Konečnou úpravou je sušení při $105\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin a 2 hodiny kalcinace při $550\text{ }^\circ\text{C}$. Experimenty byly prováděny v kubickém reaktoru o objemu 750 ml. Zdroj UV záření (250 W, 360–400 nm) se nacházel nad reaktorem. Zásobní roztok obsahoval 1 g/l BP3, požadovaných koncentrací bylo dosaženo ředěním. Byl zkoumán vliv počáteční koncentrace BP3 (1–5 mg/l), povrchu katalyzátoru ($45\text{--}225\text{ cm}^2$) a pH (3–10) na degradaci. Výsledky ukázaly, že nanočástice polovodiče se jeví jako účinný fotokatalyzátor pro vodné roztoky s nízkým zákalem. Oproti tomu u roztoků s vysokou turbiditou jako surová odpadní voda byla degradace omezena. Byly optimalizovány parametry experimentu, nejvhodnější počáteční koncentrací BP3 byla 1 mg/l, pH 10 a povrch katalyzátoru 225 cm^2 . Ze syntetické odpadní vody bylo po 15 minutách odstraněno 98 % BP3, degradace byla popsána kinetikou 1. řádu. Z bazénové vody bylo odstraněno 88 % BP3 po uplynutí 25 minut.⁶⁰

Další ze studií zabývajících se degradací benzofenonu-3 pomocí fotokatalýzy představuje simultánní oxidaci 3 UV filtrů – ensulizolu (PBSA), benzofenonu-4 (BP4) a benzofenonu-3 (BP3) v koncentracích několika mikrogramů na litr ze syntetických a skutečných bazénových vod. Experimenty AOP byly provedeny v laboratorním trubkovém fotoreaktoru ozářeném UVA ($\lambda = 360\text{ nm}$) nebo UVB ($\lambda = 254\text{ nm}$) zářením. Experimenty byly provedeny s několika různými koncentracemi BP3 ($\sim 0,04$, $\sim 0,4$, $\sim 2,2$ nebo $\sim 4,4\text{ }\mu\text{mol/l}$). Monolitické struktury acetátu celulózy potažené tenkými filmy nanočástic TiO_2 byly použity jako fotokatalyzátor. Posouzeno bylo více kombinací AOP, šlo o systémy UVC/ H_2O_2 , $\text{TiO}_2(\text{P25})/\text{UVA}$ a $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$. Nejvyšší účinnosti degradace bylo dosaženo při použití oxidu titaničitého P25, došlo až k 91% odstranění BP3 za dobu 30 minut. Přidání peroxidu podstatně zlepšilo reakční rychlost a vybraný polutant byl odstraněn za méně než 6 minut. Použití systému UVC/ H_2O_2 s optimální koncentrací peroxidu vedlo k 95% degradaci benzofenonu-3 již za 6 minut. Fotodegradace zkoumaných UV filtrů byla popsána kinetikou pseudoprvního řádu. Během oxidačních procesů docházelo ke vzniku vedlejších produktů včetně několik chlorovaných sloučenin, jejich množství se s dobou reakce podstatně snižovalo.⁵²

3.3.2 Degradace benzofenonu-3 elektrofotokatalýzou

Studie popisuje účinnou kombinaci fotoelektrokatalýzy a ozonace ($\text{PEC} + \text{O}_3$) pro úpravu simulované i skutečné kontaminované vody z bazénu. Pro degradační reakce byl využit jednoduchý fotoelektrochemický reaktor o objemu 1 litru, který se skládal z válcové

elektrody – nanotrubičky TiO_2 ozařované UVB lampou (36 W) s přívodem O_3/O_2 . Nanotrubičky TiO_2 byly připraveny elektrochemickou anodizací Ti. Jako katoda byla použita DSA fólie, umístěná mimo reaktor. Byla sledována degradace složky opalovacích krémů – BP3. Experimenty byly prováděny s roztokem benzofenonu-3 o koncentraci 10 mg/l v 0,01 M Na_2SO_4 . Analýza odebíraných vzorků byla analyzována pomocí UV/VIS spektroskopie, metody celkového organického uhlíku a HPLC/MS.



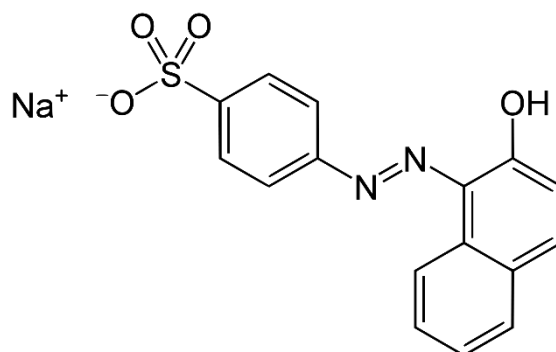
Obrázek 20: Schématické znázornění použitého fotoelektrochemického reaktoru⁶¹

Spojení ozonizace a fotokatalýzy vede k synergii mezi oběma technikami, kdy fotogenerované elektrony na povrchu TiO_2 reagují s ozonem, čímž se zrychlí tvorba hydroxylových radikálů a minimalizuje rekombinace párů elektron/díra, což také zvyšuje účinnost fotoelektrokatalýzy. Také interakce UV záření s ozonem může vést ke zvýšené tvorbě hydroxylových radikálů. Jak samotná technika O_3 , tak spojení technik O_3 + PEC podpořilo účinnou degradaci BP3 sledovanou UV/VIS spektroskopií při vlnové délce 286 nm. V obou případech bylo dosaženo úplného odstranění UV filtru mezi 20 až 30 minutami, vysoká rychlost degradace je způsobena přímou interakcí O_3 a molekuly BP3. Avšak samotná ozonizace se ukázala jako méně účinná, pokud jde přímo o mineralizaci, tedy odstranění organického uhlíku. Ozonizace vedla k odstranění pouze 22 % celkového organického uhlíku (TOC) za dobu 20 minut, tato hodnota zůstala téměř konstantní i po uplynutí 120 minut. Oproti tomu při spojení postupů O_3 + PEC docházelo k poklesu TOC po celou dobu experimentu, po uplynutí 120 minut bylo dosaženo 83% mineralizace, k poklesu TOC na téměř stejnou hodnotu došlo také při prosté fotoelektrokatalýze. Hydroxylové radikály mohou vést k úplné mineralizaci BP3 na CO_2 a vodu, na rozdíl od ozonizace, kdy O_3 útočí přímo na dvojné vazby a dochází ke vzniku karboxylových kyselin. Mimo tyto 2 způsoby úpravy, byla provedena také samotná PEC, fotokatalytická oxidace PC a také fotolýza UVB zářením. Úplné oxidace BP3 po uplynutí 120 minut bylo dosaženo také u systému PEC, při samotné fotokatalýze bylo dosaženo 88% degradace. Separace nábojů byla závislá na vloženém napětí. Rychlejší a účinnější degradace i mineralizace BP3 bylo dosaženo při vloženém napětí 2,0 V, avšak i při nižších hodnotách napětí (1,0 a 1,5 V) byla pozorována relativně dobrá degradace, lze tedy říci, že tato proměnná nehraje tak významnou roli v konečném výkonu systému.⁶¹

3.4 Nestandardizované metody pro zjišťování fotokatalytické aktivity

3.4.1 Rozklad Acid Orange 7 jako modelového barviva

Acid Orange 7 neboli Orange 2 se řadí mezi azobarviva, jejichž charakteristickou funkční skupinou je $-N=N-$. Z důvodu jeho častého využití v textilním průmyslu, jde také o častý kontaminant odpadních vod, také proto se právě tato sloučenina jeví jako vhodné modelové barvivo.



Obrázek 21: Strukturní vzorec Acid Orange 7⁶²

Hlavní výhodou egacidové oranži je skutečnost, že její absorpční maximum se nachází při vlnové délce $\lambda_{max} = 485$ nm a minimum při $\lambda_{min} = 350$ nm, proto absorbuje pouze malou část emitovaného záření a většina je absorbována samotným fotokatalyzátorem. Za zmínku také stojí informace, že žádný ze stabilních degradačních meziproduktů neabsorbuje záření o vlnové délce delší než 300 nm. Z tohoto důvodu lze změny koncentrace AO7 v průběhu degradačních reakcí sledovat pomocí absorpční spektroskopie.⁶³

3.4.1.1 Fotokatalytická degradace AO7 na tenké vrstvě

Studie představila test na určení fotokatalytické aktivity TiO_2 vrstev sledováním degradace Acid Orange 7. Tenké vrstvy polovodiče byly připraveny na skleněný substrát a následně byly kalcinovány při teplotě 300 °C po dobu 2 hodin. Množství naneseného oxidu titaničitého odpovídalo 0,5 mg TiO_2/cm^2 , přičemž ozařovaná plocha vrstvy byla 8,75 cm². Počáteční koncentrace použitého roztoku AO7 byla $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³. Aktuální koncentrace AO7 v průběhu fotokatalytické degradace byla sledována pomocí absorpční spektroskopie. Absorbance byla sledována při vlnové délce $\lambda = 485$ nm. Samotný experiment se odehrával v sadě 4 vsádkových reaktorů vyrobených ze skla, které propouští světlo o vlnových délkách delších než 330 nm. Homogenizaci roztoku zajišťovalo magnetické míchadlo. Po celou dobu experimentu byla udržována teplota 20 °C. Zdroj UV záření zajišťovala 11 W lampa Sylvania Lynx-S. Koncentrace AO7 v čase exponenciálně klesala, což odpovídalo kinetice prvního řádu. Fotokatalytická aktivita katalyzátoru byla určena formální rychlostní konstantou 1. řádu.⁶⁴

V jedné z dalších studií byly tenké mezoporézní vrstvy fotokatalyzátoru TiO_2 připraveny z kompozitu, který obsahoval ethoxid titaničitý, butan-1-ol, kyselinu chlorovodíkovou a Pluronic P123. Filmy byly vytvořeny technikou dip-coating. Podložní sklíčka byla vytahována z roztoku konstantní rychlostí 1 mm/s při relativní vlhkosti 20 %. Připravené vrstvy byly ponechány 24 hodin při pokojové teplotě a poté byly kalcinovány při teplotě 350 °C po

dobu 3 hodin. Pro fotodegradační reakce byl použit zdroj UV záření s intenzitou 2 mW/cm^2 . Pro měření absorbance roztoku barviv byla využita fluorescenční cela a odstraněnou stěnou, místo které byl umístěn vzorek. Absorpční spektrum kontinuálně míchaného roztoku bylo zaznamenáváno jako funkce času. Rychlost fotokatalytického bělení AO7 řízeného UV zářením přímo souvisela s povrchem vrstvy, z výsledků vyplývá, že kinetika byla přímo závislá na celkové ploše vrstvy. Kvantová účinnost fotokatalytické degradace se pohybovala okolo 0,08 %.⁶⁵

3.4.1.2 Elektrofotokatalytická degradace AO7 na tenké vrstvě

P.S. Shinde a spol. uvádí ve svém článku přípravu tenkých vrstev TiO_2 a stavbu celého fotoelektrochemického reaktoru. Tenkovrstvé polovodičové elektrody byly připraveny rozprašovací pyrolýzou na FTO/sklo o velikosti $10 \times 10 \text{ cm}$. Jednotlivé skleněné fotoanody byly namontovány do elektrofotochemických reaktorů, buněk. Devět takových buněk bylo sloučeno do jednoho modulu. Protielektroda byla z nerezové oceli. Aktivní plocha, která byla vystavena záření měla velikost 64 cm^2 , celkově tedy 576 cm^2 a mezera mezi elektrodami byla 1 mm. Roztok obsahující polutant byl pomocí peristaltického čerpadla recirkulován mezi elektrodami. Napětí vložené na tento systém odpovídá 1,5 V, což lze dosáhnout buď pomocí baterie nebo sady křemíkových fotovoltaických článků. Systém nutno ozařovat ze zadní strany, tedy záření nejprve dopadlo na skleněný substrát. Fotoproud byl měřen po celou dobu experimentu.

Experimenty byly prováděny s 1 mM roztokem AO7 v 10 mM kyselině chloristé pro udržení konstantního pH roztoku a iontové síly. Během experimentů docházelo k odebírání vzorků v různých časových intervalech. Odebrané vzorky byly analyzovány absorpční spektroskopií. Bylo zjištěno, že do 250 minut bylo degradováno 98 % použitého modelového polutantu AO7.⁶⁶

3.5 Standardizované metody pro určení fotokatalytické účinnosti

Polovodičová fotokatalýza je stále se rozvíjející odvětvím fotochemie s širokým polem využití například pro mineralizaci těkavých i netěkavých organických látek, v menší míře také anorganických látek, dále pak jsou zajímavé aplikace týkající se fotosterilizace nebo fotoindukované hydrofilicity. Široká škála aplikací je způsobena také tím, že lze použít k tomuto účelu několik významných polovodičů jako je právě oxid titaničitý, který je fotochemicky stabilní a relativně levný. Z principu fotokatalýzy vzešla řada produktů od samočisticích skel, dlaždic a betonů přes barvy odstraňující zápach nebo oxidy dusíku NO_x , dále pak fotoindukované sterilní povrchy, materiály na čištění vody nebo vzduchu. Pro uvedené komerční výrobky jsou také zavedeny ISO normy, které slouží ke standardizaci testování funkčnosti těchto materiálů, tedy k porovnávání jejich účinnosti.⁶⁷

3.5.1 ISO test 10678: 2010

Standardizovaná metoda sloužící k určení fotokatalytické aktivity povrchů ve vodných roztocích pomocí degradace methylenové modři. Methylenová modř MB^+ patří mezi hojně

využívané modelové polutanty vodných roztoků při fotokatalytických reakcích. Její obliba spočívá převážně v jednoduchosti jeho stanovení pomocí UV/VIS spektrofotometrie.

Principem uvedeného testu je schopnost tenkých vrstev TiO_2 kompletně mineralizovat MB^+ podle rovnice (11).



Další výhodou methylenové modři je bezesporu vysoká hodnota molárního absorpčního koeficientu ϵ_{MB} , která se pohybuje v rozmezí od $(4,0-9,5) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ při $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$, což zajišťuje snadnou identifikaci barevné změny barviva.

Nejprve byl vzorek o velikosti 10 cm^2 kondicionován vystavením UVA záření po dobu 24–72 hodin. Do válce nad vzorkem se umístí 35 ml kondicionálního roztoku o koncentraci $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M MB}^+$, tento roztok je zde ponechán po dobu 12 hodin. Pokud po uplynutí této doby klesne koncentrace methylenové modři pod 10^{-5} M , je třeba tento krok opakovat. Pokud se tak nestane, může dojít samotnému experimentu, který probíhá v objemu 35 ml roztoku MB^+ o koncentraci 10^{-5} M . Připravený systém je ozařován zdrojem UVA záření o intenzitě $1,0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a míchán každých 20 minut. Změna koncentrace MB^+ jako funkce doby ozáření se sleduje spektrofotometricky při vlnové délce 665 nm buď přímo, nebo odběrem vzorků, které se po změření vrátí zpět. Proces ozařování se provádí po dobu 3 hodin nebo méně, pokud dojde k odbarvení roztoku dříve. Nakonec je proveden slepý experiment ve tmě.

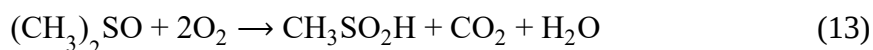
Pro tento test je stanovena teplota laboratoře na $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5,5 a velmi vysoká čistota barviva s $\epsilon_{\text{MB}} = 7,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ při 664/5 nm. Procentuální fotonickou účinnost vzorku lze určit z rychlosti odbarvení MB^+ a intenzity UVA záření v jednotkách (počet fotonů $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) podle rovnice (12).⁶⁷

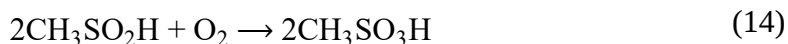
$$\xi_{\text{MB}} = \frac{100 \cdot r(\text{MB}^+)}{I_{\text{UV}}} \quad (12)$$

3.5.2 ISO test 10676: 2010

Testovací metoda navržená ke stanovení účinnosti čištění vody za přítomnosti polovodivých fotokatalytických materiálů měřením schopnosti tvorby aktivního kyslíku. Tato norma se především vztahuje k úpravě odpadních vod.

Polutantem vodného roztoku je organické rozpouštědlo dimethyl sulfoxide (DMSO), který je bezbarvý, vysoce hygroskopický, teplotně a chemicky stabilní. Využívá se taky při výrobě mikroelektroniky, polymerů nebo barviv, používá se také jako biokonzervační prostředek. Polutant DMSO byl vybrán hlavně kvůli jeho rychlé reakci s hydroxylovými radikály. Uvedená reakce vede ke vzniku methylsulfinové kyseliny, která se rychle oxiduje přes kyselinu methylsulfonovou až nakonec na kyselinu sírovou podle rovnic:





Před provedením testu musí být každý vzorek fotokatalyticky vyčištěn vystavením UV záření o intenzitě $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, a to po dobu minimálně 5 hodin. Vzorek o velikosti 10 cm^2 je ozařován UV zářením o intenzitě $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, nad vzorkem cirkuluje voda obsahující polutant DMSO a průtok je zajištěn peristaltickým čerpadlem. Test trvá 5 hodin při neustálém ozařování systému, koncentrace polutantu je sledována pomocí plynové nebo iontové chromatografie. Pro tento test je stanovena teplota laboratoře na $20\text{--}25^\circ\text{C}$ a pH 5,5. Měřením získáme graf závislosti koncentrace neadsorbovaného DMSO na době ozáření, z něhož lze určit rychlostní konstantu prvního řádu k_1 a poločas fotoreakce.

Test se jeví jako přímočarý a počet vznikajících meziproduktů je omezený a snadno sledovatelný. Významná adsorpce testované znečišťující látky se jeví být nepravděpodobná, což nelze tvrdit u některých testů barviv (methylenová modř, Acid Orange 7).⁶⁷

3.5.3 ISO test 27448: 2009

Standardizovaný test sloužící ke stanovení samočisticích vlastností polovodivých fotokatalytických materiálů pomocí měření kontaktního úhlu vody. Organickým materiálem je v tomto testu kyselina olejová $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ a změna smáčivosti polovodičového substrátu je zjišťována prostřednictvím změny kontaktního úhlu kapek vody. Právě změna kontaktního úhlu je funkcí doby ozáření UVA. Ve chvíli, kdy je kontaktní úhel $<5^\circ$, měření je ukončeno a hodnota kontaktního úhlu s časem potřebným k jeho dosažení je zaznamenána. Lze říci, že test současně hodnotí rozklad organické látky a změnu afinity k vodě.

Zásadní vlastností samočisticích povlaků na bázi fotokatalyzátorů, je schopnost vylepšit svou smáčivost při ozáření. Tento proces se označuje jako fotoindukovaný superhydrofilní účinek, který je důsledkem jednoduché fotokatalytické destrukce náhodného hydrofobního organického materiálu na tenké vrstvě oxidu titaničitého. Principem uvedeného testu je fotokatalytická mineralizace organické vrstvy podle rovnice (16).



Poté se očekává, že kontaktní úhel kapiček vody bude snížen na $\leq 5^\circ$ pro většinu fotokatalytických materiálů používaných v samočisticích systémech.

Před provedením testu je doporučeno každý vzorek o ploše 10 cm^2 vyčistit vystavením UV záření o intenzitě $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ po dobu 24 hodin. Změřený kontaktní úhel v tomto momentě slouží k posouzení stupně fotokatalytické mineralizace kyseliny olejové. Nanášení kyseliny olejové může být prováděno manuálně nebo namáčením. Při provedení manuálně se vzorek nejprve zváží, poté se do středu vzorku umístí $200 \mu\text{l}$ kyseliny olejové a zajistí se rovnoměrné rozprostření po celém povrchu. Při volbě dip coatingu se vzorek umístí do 0,5% roztoku

kyseliny olejové v n-hexanolu a vytahuje se rychlostí $60 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Problémem je ale skutečnost, že není udána délka doby namáčení, což může způsobit rozdíly u mezoporézních filmů. Nakonec se vzorek suší 15 minut při teplotě 70°C . Po ovrstvení se změří kontaktní úhel nanesené kapky vody v 5 místech vzorku před a po ozáření. Intenzita UVA ozáření se liší podle zvoleného způsobu nanesení vrstvy kyseliny olejové. Proces musí být pětkrát zopakován s 5 identickými vzorky.

Test se na první pohled jeví jako jednoduchý a efektivní, avšak podmínky testu nejsou přesně definovány. Není jasné, proč jsou navrhovány 2 postupy ovrstvování, jelikož dip coating se jeví jako reprodukovatelnější metoda. Rovněž není jasné, proč je nutné použít rozdílné intenzity UVA ozáření. Navrhuje se, aby bylo ozařování ukončeno a vzorek považován za fotokatalyticky samočistící, pokud je kontaktní úhel snížen na $\leq 10^\circ$ za stanovenou dobu, například za 72 hodin. Také se navrhuje s cílem zlepšení opakovatelnosti standardu stanovení objemu kapiček vody, použití jednotné intenzity UVA záření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, sjednocení způsobu nanesení vrstvy organického polutantu, pracovat při relativní vlhkosti 50 % a teplotě 25°C . Test se považuje za dokončený, když je hodnota kontaktního úhlu $\leq 10^\circ$ zaznamenána ve 3 po sobě jdoucích měřeních s odstupem 1 hodiny.⁶⁷

3.6 Vedlejší produkty dezinfekce bazénové vody pomocí chlóru

Bazény jsou obvykle naplněny sladkou pitnou vodou, která obsahuje několik mg/l rozpuštěné organické hmoty. Plavci vnášejí do bazénů látky jim vlastní jako jsou vlasy, moč, částice kůže, pot nebo kosmetické výrobky především opalovací krémy, ale také viry a bakterie. Kromě toho je bazénová voda recyklována, aby se minimalizovala ztráta vody a energie. Kvůli uvedeným skutečnostem je nutné bazénovou vodu pravidelně desinfikovat, ošetřovat a po určité době nahrazovat. Ve veřejných bazénech je voda běžně nepřetržitě filtrována a chlorována, což vede k tvorbě mnohých vedlejších produktů. Tyto produkty mohou být v krajních případech karcinogenní nebo genotoxické.⁶⁸

3.6.1 Trichloramin

Jedním z vedlejších produktů, které vznikají během dezinfekce je těkavý trichloramin. Tato anorganická sloučenina dráždí kůži, oči a dýchací cesty. Předpokládá se, že vzniká reakcí volného chlóru s dusíkatými prekurzory, které se mohou běžně vyskytovat v bazénové vodě, například ve formě močoviny. Jelikož nebylo popsáno mnoho vhodných analytických metod, byla jen zřídka kdy měřena jeho koncentrace v bazénových vodách. Některé studie nicméně zkoumaly také možnosti, jak koncentraci v bazénové vodě snížit. UV ošetření se jeví jako slibná možnost, protože trichloramin je citlivý na UV záření a prochází účinnou fotolýzou.

Fabian Soltermann se v jedné ze svých prací zabývá kolorimetrickou metodou založenou na extrakci sloužící k analýze trichloraminu. Tato metoda je nízkonákladová a snadno použitelná, byla ověřena na vzorcích bazénové vody pomocí membránové hmotnostní spektrometrie (MIMS). Měření ukázalo, že koncentrace trichloraminu v bazénové vodě může dosáhnout až

hodnoty 0,5 μM a silně korelovala s koncentrací volného chlóru a HOCl . Technika MIMS byla taktéž využita při zkoumání reaktivity trichloraminu s modelovými sloučeninami (primární a sekundární aminy, amidy atd.). Obvykle má volný chlor vyšší reaktivitu než trichloramin. Chlorace mnoha látek vede k nižší reaktivitě trichloraminu s těmito látkami. Snížením vedlejších produktů dezinfekce, včetně trichloraminu, ve vodě v bazénu lze dosáhnout snížením dávky chlóru. Takové snížení je však omezeno předepsanou koncentrací volného chlóru, která je nutná k zajištění dezinfekce. Koncentrace trichloraminu tedy silně závisí na koncentraci zbytkového volného chlóru.

Běžný způsob, jak zmírnit koncentraci trichloraminu a dalších chloraminů je UV ošetření, které se provádí především pomocí střednětlakých rtuťových výbojek, výjimečně pomocí nízkotlakých. Tato práce potvrdila, že pomocí UV záření střednětlaké výbojky došlo k degradaci trichloraminu o 30–50 %. Avšak 50% degradace trichloraminu v UV reaktoru vedla ke snížení jeho koncentrace v bazénové vodě jen o 10 % (závodní bazény) a 20 % (brodivé bazény), tento účinek lze vysvětlit rychlou tvorbou trichloraminu ve vodě, což vede k téměř stejné koncentraci v ustáleném stavu jako bez UV ošetření. Účinek UV ošetření závisí na koncentraci trichloraminu v bazénech, na velikosti bazénu a rychlosti recirkulace vody. V případě brodivého bazénu došlo k mírnému snížení koncentrace, avšak účinek byl výraznější než v případě závodního bazénu. Proto UV ošetření účinně snižuje koncentraci trichloraminu pouze v bazénech s krátkou dobou zdržení vody. Snížení koncentrace trichloraminu se zdá být účinná pouze v plaveckých bazénech s krátkou dobou zdržení vody, a dokonce ani vyšší dávka UV záření výrazně nesnížila jeho koncentraci v bazénové vodě. V důsledku toho může být účinnější strategií ke snížení obsahu trichloraminu v bazénové vodě snížení koncentrace volného chlóru.⁶⁹

3.6.2 Nitrosaminy

Nitrosaminy také patří mezi karcinogenní vedlejší produkty desinfekce. Mohou vznikat například reakcí sekundárních aminů s chloraminy přítomnými ve vodě. Studie prokázaly, že nitrosaminy, jako je N-nitrosodimethylamin (NDMA) jsou fotodegradovány UV zářením z nízkotlakých a střednětlakých rtuťových výbojek. Avšak současné výzkumy prokázaly, že UV ošetření bazénových vod také zvyšuje tvorbu NDMA. Tato skutečnost je připisována tvorbě reaktivních prekurzorů NDMA z fototransformace chlorovaných substrátů. Nejprve byla koncentrace NDMA zvýšena při nízkých dávkách UV záření, když byla tvorba NDMA dominantní. Vrchol byl pozorován, když byla rychlost tvorby a degradace NDMA stejná. Poté se koncentrace NDMA snížila, protože se snížila tvorba NDMA z fotolýzy prekurzorů v důsledku jejich vyčerpání a došlo pouze k jeho fotolytické degradaci. Zda UV záření snižuje koncentraci NDMA v bazénové vodě závisí na počáteční koncentraci NDMA, koncentraci jeho prekurzorů a dávce UV záření. UV ošetření může být vhodným prostředkem pro degradaci N-nitrosaminů, pokud voda obsahuje relativně vysoké koncentrace N-nitrosaminů ve srovnání s chloraminy a chlorovanými sekundárními aminy.⁷⁰

3.7 Technologie používané k dezinfekci bazénových vod

3.7.1 Ozón

Ozonizace je jedním z nejpokročilejších způsobů úpravy vody v bazénu. Hlavní výhodou použití tohoto silného oxidačního činidla je, že při oxidaci škodlivých látek, mikroorganismů a pachů nedochází ke vzniku dalších škodlivin nebo chlorovaných vedlejších produktů – jde o ekologicky čisté oxidační činidlo. Význam má jeho účinnost proti chlóru odolným organismům, řasám, bakteriím a virům. Oxiduje močovinu, která je odpovědná za produkci chloraminu.

Ozon se využívá jak pro desinfekci a flokulaci, tak pro zlepšení vizuálních vlastností vody. Použití ozonu omezuje tvorbu haloformových prekurzorů, snižuje obsah železa, manganu a organických polutantů, podporuje ničení mikroorganismů. Tuto metodu lze také využít pro dezinfekci kalné vody, kde použití UV záření není možné.

Nevýhodami této technologie je vyšší spotřeba energie, složitější instalace a vyšší cena, ale poskytuje čistou netoxickou vodu bez chloraminů. Použití ozonu je až několiksetkrát účinnější než chemická úprava vody chlórem.⁷¹

3.7.2 Střednětlaká UV technologie

Použití středotlakých UV systémů zajišťuje trvalou dezinfekci bazénových vod, díky použitému polychromatickému UV záření totiž nedochází k reaktivaci bakterií a mikroorganismů, ale k nevratnému fotochemickému poškození buňky. Současně dochází také k eliminaci vázaného chlóru, který zapříčiňuje zarudnutí očí, podráždění a vysoušení kůže, také zhoršuje alergie či astma.

Jedná se o ekologickou metodu, jelikož není nutné používat chemikálie. Vhodná technologie pro úpravu bazénové vody pro plavání batolat nebo lidí s astmatem.⁷²

3.7.3 Pokročilá oxidační technologie (AOP)

Jedná se o nejmodernější dostupnou technologii úpravy vody, kde dochází ke spojení několika technologií – ozon, nízkotlaké nebo středotlaké UV systémy a peroxid vodíku. Díky tomuto spojení s UV zářením nebo přidavkem peroxidu vodíku se již vysoký oxidační potenciál ozonu výrazně zvýší. Tím lze dosáhnout nejvyššího oxidačního potenciálu ze všech technologií. V ošetřované vodě vznikají OH radikály s vysokým oxidačním potenciálem, které jsou daleko účinnější než samotný ozon či peroxid vodíku a dochází tedy k extrémně rychlé desinfekci a oxidaci. Samotné čištění probíhá v UV reaktoru velkou rychlostí, jelikož životnost radikálů je velice krátká a voda vystupující z reaktoru už neobsahuje žádné OH radikály, což jiné technologie nezaručují.

Tato technologie je schopna odstranit toxické a perzistentní sloučeniny jako jsou léčiva (ibuprofen, diclofenac, karbamazepin), biocidy (atrazin), kosmetika, hormony atd. Odstraňuje také vázaný chlór, který způsobuje podráždění očí a kůže nebo astma.⁷³

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Chemikálie a použité přístroje

4.1.1 Chemikálie

Deionizovaná voda, FCH VUT

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

Acid Orange 7, Syntesia a. s.

Dowanol PM, Sigma Aldrich

Isobutanol, Sigma Aldrich

Ethanol absolutní p.a., Penta s.r.o.

Benzofenon-3, Sigma Aldrich

Kyselina mravenčí, Sigma Aldrich

Mravenčan amonný, Sigma Aldrich

Methanol HPLC, Sigma Aldrich

MilliQ voda, FCH VUT

4.1.2 Přístroje a materiál

Vsádkový fotochemický reaktor

Analytické digitální váhy Sartorius Entris 224I-IS

Míchačka magnetická s ohřevem, MR Hei-Standard, Heidolph, Verkon

Míchadlo hřidelové Eurostar 20 digital, IKA

Automatický aplikátor filmu TQC, Gamin s.r.o.

Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25 l Powersonic

Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o.

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

UVC lampa, 80 BQI7 UV, Ultralight AG

UVA zdroj – lampa Sylvania LYNX-S

Vláknový spektrometr Red Tide USB650, Ocean Optics

Wolfram halogenová lampa LS-1-LL (Tungsten Halogen Source), Ocean Optics

Fluorescenční křemenná kyveta pro UV 40 mm, 40 ml

Kapalinový chromatograf HPLC, Ultimate 3000, Thermofisher

Radiometr X1-1 Optometer

pH metr Orion Star A221, Thermofisher

Konduktometr laboratorní, WTW inoLab Cond Level 2

Materiálová R2R tiskárna SmartCoater SC 17, Coatema

Peristaltické čerpadlo PCD 83, Merci s.r.o.

PET fólie Tenolan BOPET (150 μm), Fatra a.s.

Mayerova tyč (30 μm)

Skleněné kuličky ($d = 1,3 \text{ mm}$ a 3 mm), Merci

Laboratorní sklo

Sada pro mřížkovou zkoušku podle normy ČSN EN ISO 2409:2007, Elcometer 1542

Sada pro tužkový test podle ISO normy 15184:1998(E)

Mikrosklo podložní, $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}$, Marienfeld

FTO sklo, $300 \times 300 \times 2,2 \text{ mm}$, povrchová rezistivita $\sim 7 \Omega/\text{sq}$

4.1.3 Software

Microsoft Office Word 365

Microsoft Office Excel 2016, 365

Ocean View 2.0.7.

Origin 2019b

ACD/Chemsketch

Chromeleon 7

4.2 Použité roztoky

4.2.1 Roztok Acid Orange 7 použitý při fotokatalytických reakcích

Zásobní roztok organického barviva pro fotokatalytické reakce byl připraven navážením potřebného množství azobarviva tak, aby jeho výsledná absorbance při vlnové délce $\lambda = 484 \text{ nm}$ byla rovna 1. Navážka egacidové oranži 0,0196 g byla kvantitativně převedena do odměrné baňky o objemu 1000 ml a rozpuštěna v destilované vodě. Výsledná molární koncentrace roztoku činila $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro měření bylo nutné zásobní roztok zředit 4 $\times$, jelikož byla použita kyveta s optickou dráhou v délce 40 mm. Zředěný roztok byl připraven do 1000 ml odměrné baňky a jeho konečná koncentrace byla $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

4.2.2 Roztok Acid Orange 7 použitý při elektrofotokatalytických reakcích

Zásobní roztok barviva Acid Orange 7 byl připraven navážením potřebného množství krystalické látky tak, aby výsledná dosažená absorbance při vlnové délce $\lambda = 484 \text{ nm}$ byla rovna 1. Navážka azobaviva 0,0196 g byla kvantitativně převedena do odměrné baňky o objemu 1000 ml a rozpuštěna v destilované vodě. Neředěný roztok byl obohacen o 0,9 g hydrogensíranu draselného kvůli zvýšení měrné vodivosti roztoku. Výsledná molární koncentrace roztoku činila $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Následně bylo nutné zásobní roztok $4\times$ zředit, kvůli délce optické dráhy kyvety. Ředěný roztok byl připraven do 1000 ml odměrné baňky a konečná koncentrace byla $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, výsledná měrná vodivost roztoku činila $800 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Takto připravený roztok byl využit při všech elektrofotochemických reakcích.

4.2.3 Roztok Benzofenonu-3 (BP3)

Zásobní roztok 2-hydroxy-4-methoxybenzofenonu byl připraven navážením 0,01004 g uvedeného UV filtru a jeho rozpuštěním v 10 ml methanolu HPLC čistoty. Roztok byl obohacen o 0,6 g hydrogensíranu draselného, aby došlo ke zvýšení měrné vodivosti roztoku. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku vodovodní vodou. Výsledná molární koncentrace zásobního roztoku BP3 činila $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Měrná vodivost roztoku byla $1500 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4.2.4 Mobilní fáze pro kapalinovou chromatografii

Mobilními fázemi pro analýzu látek vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií byly MilliQ voda (A) a methanol (B). Obě mobilní fáze byly připraveny do odměrných lahví o objemu 500 ml. Jednotlivé roztoky byly obohaceny o navážku 0,0946 g mravenčanu amonného, tak aby jeho výsledná koncentrace v roztoku činila 3 mM. Dále bylo přidáno 0,4182 ml kyseliny mravenčí, aby bylo dosaženo koncentrace 0,1 % hm.

4.3 Příprava tiskových směsí

4.3.1 Příprava 20 % suspenze oxidu titaničitého v Dowanolu PM

Suspenze oxidu titaničitého byla připravena v reagenční lahvi, kde bylo smíseno 24 g TiO_2 (PK20) a 96 g Dowanolu PM (1-methoxy-2-propanol). Kvůli snadnějšímu protřepávání, a tím i zajištění homogenity suspenze, bylo přidáno 10 g skleněných kuliček (3 mm). Směs byla homogenizována v ultrazvuku po dobu 10 minut.

4.3.2 Syntéza organokřemičitého pojiva SiBi

Prekurzorem syntézy byl n-methyltriethoxysilan. Ke 131,2 ml n-methyltriethoxysilanu bylo za stálého intenzivního míchání pomocí magnetického míchadla přikapáváno 46,4 ml kyseliny chlorovodíkové o pH 1. Po přidání veškerého objemu HCl byl roztok zakryt a ponechán při stálém míchání zrát po dobu 30 minut. Bylo nutné zjistit přesnou hmotnostní koncentraci

pojiva, což bylo provedeno pomocí gravimetrické analýzy, kdy byla sušena kapka pojiva na Petriho misce při 120 °C v horkovzdušné sušárně po dobu 3 hodin. Poté byla určena hmotnostní koncentrace a pomocí přidavku absolutního ethanolu byla koncentrace upravena na 20 %.

4.3.3 Příprava jednotlivých kompozic k tisku

Bylo připraveno celkem 5 různých tiskových kompozic, které se lišily poměrem jednotlivých složek – fotokatalyzátoru, pojiva a rozpouštědla. Jako katalyzátor byl tedy použit oxid titaničitý PK20. Použitým rozpouštědlem byl izobutylalkohol. Suspenze oxidu byla před navážením ultrazvukována po dobu 10 minut, aby byla zajištěna její homogenita. Do reagenční lahve bylo naváženo 90 g skleněných kuliček (1,3 mm), následně byla přidána suspenze TiO_2 , organokřemičité pojivo SiBi a nakonec rozpouštědlo isobutanol. Kompozice v reagenčních lahvích byly mlety po dobu 4 hodin na míchačce se sklonem 30° a rychlostí mletí 90 rpm. Jednotlivé poměry a objemy jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1). Hmotnostní koncentrace zásobního roztoku TiO_2 i organokřemičitého kondenzátu byla 20 %.

Následně byly kompozice nanесeny na zvolené substráty. Kvůli manipulaci se vzorky a designu fotoreaktoru pro fotoelektrokatalytické reakce bylo účelné místo PET fólie použít jako nosič sklo s FTO vrstvou. Také kvůli skutečnosti, že byla vyžadována kalcinace nanесené vrstvy, což by u PET fólie nebylo možné. Vodivou vrstvou na PET fóliích je vrstva ITO, což se liší od vodivých vrstev využívaných pro skleněné substráty, toto by také znesnadnilo porovnání účinností s jinými systémy.

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

Označení kompozice	Objemový poměr suspenze TiO_2 a pojiva SiBi	Objem zásobního roztoku TiO_2 [ml]	Objem pojiva SiBi [ml]	Objem rozpouštědla [ml]
1	1:0,8	36	28	48
2	1:0,9	34	30	
3	1:1	32	32	
4	1:1,1	30	34	
5	1:1,2	29	35	

4.4 Nanášení a tisk připravených kompozic

4.4.1 Tisk vrstev na PET fólie

Namleté kompozice byly homogenizovány v ultrazvuku po dobu 10 minut. Homogenní suspenze již byla připravena k tisku na poloprovozním tiskovém R2R stroji od společnosti Coatema. Použitou tiskovou technikou pro vytvoření tenké vrstvy na PET fólii byla technika

slot die, pro kterou je charakteristický bezkontaktní způsob nanášení. Ovrstvování probíhalo následujícím způsobem, použitá PET fólie byla definovanou rychlostí převíjena z role na roli, z tiskové hlavy o dané tloušťce štěrby padala kompozice ve formě clony na substrát. Dále ovrstvená fólie pokračovala do sušárny, kde se usušila, a nakonec došlo k jejímu opětovnému navinutí. Z ovrstvené fólie byly následně připraveny vzorky, jejichž aktivní plocha byla 25 cm².

Tělo slotu bylo z nerezové oceli s nádržkou v T-tvaru, mezi jednotlivé poloviny slotu se vkládala nerezová vložka o tloušťce 100 μm. Dávkování tiskové směsi bylo zajištěno peristaltickým čerpadlem, jehož průtok byl nastaven v jednotkách promile (‰). Tento průtok je možno přepočíst na jednotky objemu za minutu podle následující rovnice (17):

$$V = \dot{s} \cdot d \cdot \frac{h}{w} \cdot 10^{-4}, \quad (17)$$

kde veličina $\dot{s}$ představuje šířku tištěné vrstvy v centimetrech, d je délka tištěné vrstvy za minutu (cm/min), h představuje tloušťku suché vrstvy v mikrometrech, w je sušina kompozice (odpovídá hodnotě 0,11) a 10^{-4} zajišťuje převod mikronů na centimetry.

Všechny nastavené parametry tisku a nanesené vrstvy jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 2).

Tabulka 2: Parametry tisku a vrstvy

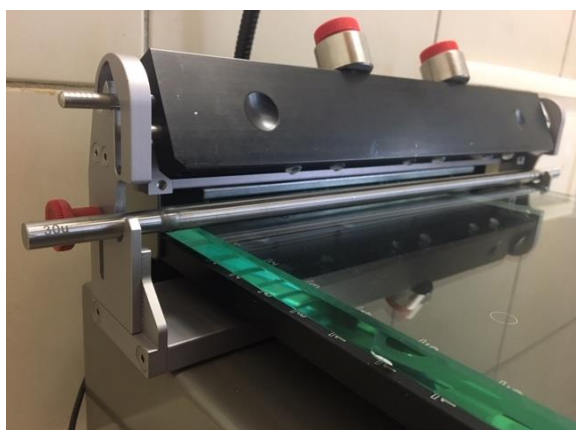
parametry tisku	hodnoty	parametry vrstvy	hodnoty
výška slotu nad fólií, mm	0,3	šířka tisku, m	0,195
rychlost tisku, m/min	1,0	šířka fólie, m	0,28
průtok, ml/min	2,2	tloušťka suché vrstvy, μm	1,2–1,4
průtok peristaltického čerpadla, ‰	5,5	drsnot, μm	0,15
teplota sušárny, °C	140	tloušťka PET fólie Tenolan, μm	150



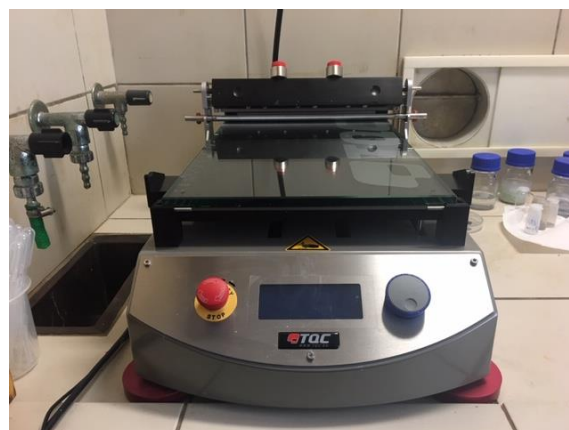
Obrázek 22: R2R materiálová tiskárna Coatema

4.4.2 Nanášení vrstev na skleněný substrát

Vrstvy na skleněný substrát byly nanášeny pomocí Mayerovy tyče v kombinaci s automatickým aplikátorem filmu TQC, který zajišťuje přesnost, rovnoměrnost a reprodukovatelnost. Substrátem bylo sklo s vrstvou FTO o velikosti 76×26×2 mm. Sklíčka byla nejprve čištěna v Dowanolu PM v ultrazvukové čističce po dobu jedné minuty. K nanášení jednotlivých kompozic byla použita 30 µm Mayerova tyč a rychlost nanášení byla nastavena na 10 cm·s⁻¹. Suché připravené vzorky byly uchovány v Petriho miskách až do doby, než následovala jejich další úprava. Aktivní plocha jednotlivých vzorků byla 15 cm² a tloušťka suché vrstvy v rozmezí od 1,4 do 1,6 µm.



Obrázek 24: Mayerova tyč



Obrázek 23: Automatický aplikátor TQC

4.5 Úpravy vrstev TiO₂

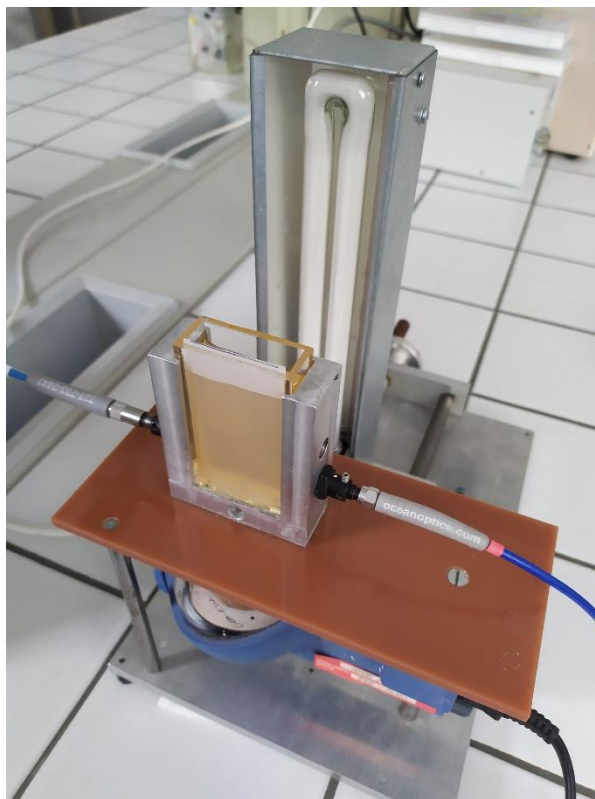
Úprava vzorků se odvíjela od skutečnosti, na jakém substrátu byly vrstvy naneseny. Vrstvy nanesené na PET fólii byly vytvrzeny pod UVC lampou po dobu 6 hodin. Aktivace probíhala v Petriho misce ve vodní lázni, destilovaná voda byla během vytvrzování doplňována, jelikož docházelo k jejímu odpařování. Také intenzita záření výbojky nebyla rovnoměrná ve všech místech, vzorky byly tedy nutně každou hodinu otáčet po směru hodinových ručiček, tak aby byla zajištěna rovnoměrnost ozáření. Vrstvy nanesené na skle s vrstvou FTO byly upraveny buďto kalcinací v muflové peci po dobu 30 minut při teplotě 450 °C nebo vytvrzením pod UVC lampou po dobu 6 hodin.

4.6 Použité přístroje a jejich nastavení

4.6.1 Vsádkový reaktor

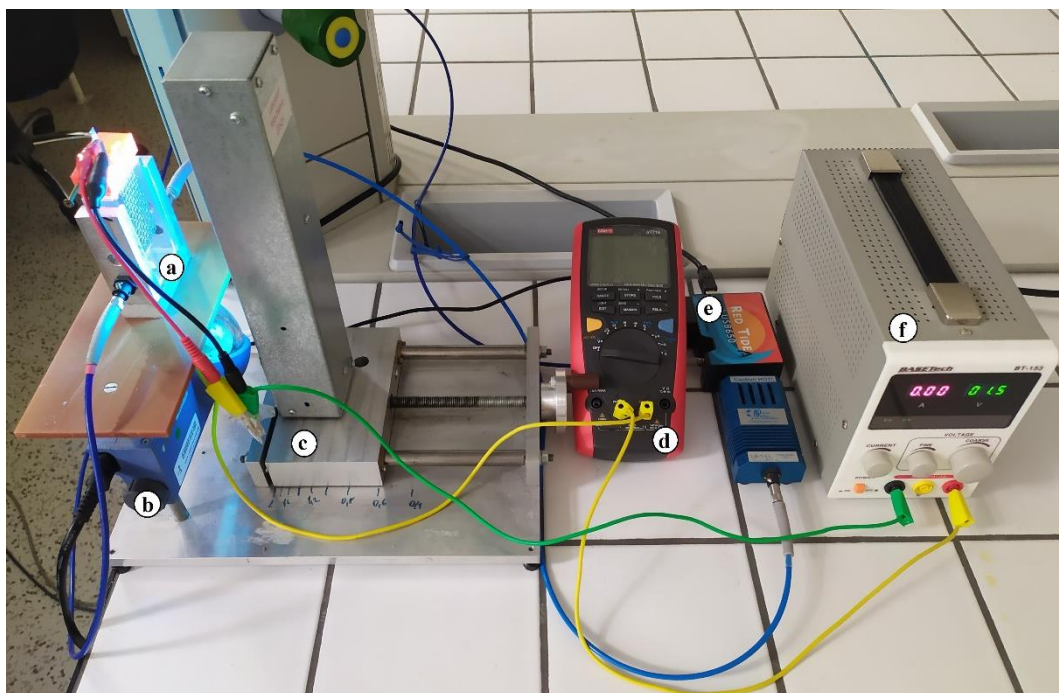
Aparatura pro fotokatalytické degradační experimenty sestávala z křemenné kyvety, UVA zdroje záření, vláknového spektrofotometru Red Tide, kolimátoru a magnetického míchadla, které zajišťovalo neustálou homogenizaci roztoku v kyvetě. Zdroj UVA záření poskytovala

lampa Sylvania LYNX-S. Vzorek byl umístěn k zadní straně kyvety a to tak, že aktivní vrstva směřovala ke zdroji UVA záření viz. Obrázek 25. Po celou dobu trvání experimentů byl fotoreaktor zakryt, aby nedošlo k případnému ovlivnění výsledků okolním zářením.



Obrázek 25: Aparatura pro fotokatalytické degradační reakce AO7

Aparatura používaná pro elektrofotokatalytické degradační experimenty byla stejná jako aparatura použitá při fotokatalytických reakcích s tím rozdílem, že na celý systém bylo vloženo napětí 1,5 V a procházející fotoproud byl zaznamenáván pomocí multimetru (Obrázek 26). Fotoanodu elektrochemického článku tvořil oxid titaničitý na vodivém substrátu a protielektrodou byla nerezová síťka. Po celou dobu trvání experimentů byl fotoreaktor taktéž zakryt, aby nedošlo k případnému ovlivnění výsledků okolním zářením.



Obrázek 26: Aparatura pro elektrofotokatalytické degradační reakce AO7 a BP3 (a – kyveta s elektrochemickým článkem, b – míchadlo, c – ampérmetr, d – spektrofotometr se zdrojem, f – zdroj napětí)

4.6.2 Měření pomocí vláknového spektrofotometru Red Tide

Absorbance roztoku Acid Orange 7 byla zaznamenávána, jak u fotokatalytických reakcí, tak u elektrochemických reakcí, pomocí vláknového spektrofotometru Red Tide USB650. Veškerá data absorbance v závislosti na čase byla zaznamenána softwarem Ocean View. Před jednotlivými experimenty byl světelný zdroj spektrofotometru nahříván po dobu 10 minut, dále bylo nastaveno světelné a temnostní spektrum na blanku (destilovaná voda). Absorbance byla snímána v rozsahu vlnových délek od 480–490 nm a byla sledována, dokud nedošlo k jejímu poklesu na polovinu. Zaznamenán byl každý 5. scan. U každého vzorku se měření opakovalo, dokud nedošlo k ustálení jeho délky, zpravidla šlo o 5 měření.

4.6.3 Stanovení koncentrace BP3 pomocí HPLC

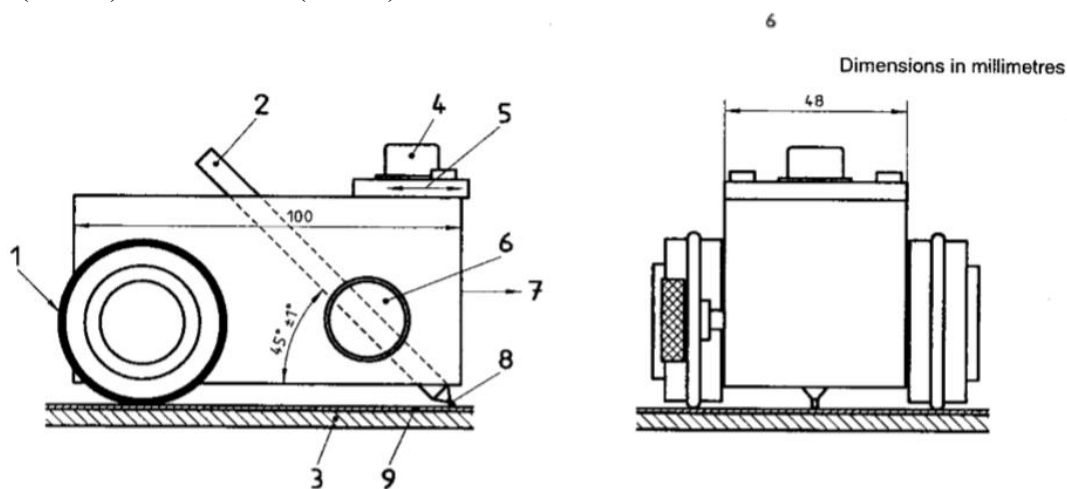
V průběhu degradačních reakcí benzofenonu-3 byly odebírány vzorky o objemu 300 μ l v daných časových intervalech: 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 minut. Po odběru byly vzorky uchovávány ve tmě, bezprostředně po konci degradace byla provedena analýza pomocí HPLC.

Separace byla provedena na koloně C18 (ZORBAX Eclipse Plus, 150×2,1 mm, 3,5 μ m). Použitá mobilní fáze sestávala z vody (A) a methanolu. Pro analýzu odebíraných vzorků byla nastavena gradientová eluce tak, aby se retenční čas pohyboval okolo 6–7 minut. Po dobu 1. minuty od nástřiku byl držen poměr mobilních fází A/B 40/60. Během devíti minut byly dosaženy zcela organické podmínky, které byly udržovány 1 minutu. Do 12. minuty se poměr

opět vrátil na hodnotu 40/60, na které se držel do 13. minuty, kdy byla analýza ukončena. Celková doba trvání každého nástřiku byla 13 minut, k úplné separaci analytu došlo za méně než 7 minut. Průtok mobilní fáze byl udržován na hodnotě 0,4 ml/min, tato hodnota nebyla měněna v celém průběhu analýzy. Objem nástřiku vzorku byl určen na 10 μ l. Teplota termostatu kolony byla nastavena na 30 °C. Byla využita detekce pomocí UV/VIS detektoru, který sledoval složení eluátu při vlnových délkách 250, 288, 300, 350 nm. Jelikož se absorpční maximum benzofenonu-3 nachází při $\lambda_{\text{max}} = 288$ nm, vyhodnocena byla právě data poskytnutá detektorem při této vlnové délce.

4.7 Stanovení mechanické tvrdosti vrstev

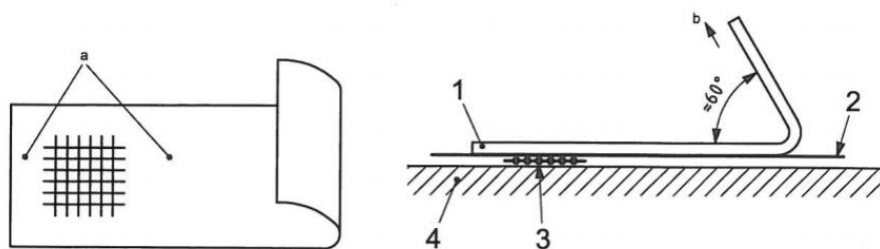
Určení tvrdosti tenkých vrstev může být provedeno pomocí tužkového testu z normy ISO 15184:1998(E). Jde o metodu stanovení mechanické stability filmu pomocí tužek o známé tvrdosti, od nejměkčí po nejtvrďší 9B – 9H. Každá tužka musí být ořezána a zabroušena pomocí abrazivního papíru č. 400 na délku tuhy 5 mm do úhlu 90°. Jednotlivé tužky jsou uchyceny do speciálního zařízení, které je udržuje přesně pod úhlem 45° a zajišťuje konstantní tlak na stanovovanou vrstvu. Pomocí zařízení s vloženou tužkou se hrot udržuje při konstantní síle 750 g, poté se přejede po testované vrstvě, přičemž je sledováno, zda tužka zanechá na povrchu vryp. V negativním případě se krok opakuje s tužkou o stupeň vyšší tvrdosti. Tvrdost vrstvy je určena právě tou tvrdostí tužky, která ještě neudělá vryp do povrchu. Pro tento test je předepsána teplota (23 ± 2) °C a vlhkost (50 ± 5) %.⁷⁴



Obrázek 28: Zařízení pro tužkový test⁷⁴

4.8 Stanovení přilnavosti nátěru

Přilnavost nátěru byla stanovena mřížkovou zkouškou podle normy ČSN EN ISO 2409:2007. Princip testu je ten, že je nátěr proříznut speciálním řezákem do tvaru pravoúhlé mřížky. Řez je proveden za konstantního přitlaku na řezný nástroj a rovnoměrnou řeznou rychlostí. Je nutné, aby všechny řezy mřížky pronikly až k podkladu. Po provedení řezu se potřeba kartáčem očistit mřížku podél úhlopříček. Samolepicí páska o stanovené přilnavosti se umístí na mřížku rovnoběžně k jednomu z řezů. Páska se přitlačí konečky prstů k mřížce, musí ji překrývat minimálně o 20 mm z každé strany. Páska se strhne pod úhlem 60° za 0,5 s až 1,0 s. Schéma postupu odstranění je znázorněno na Obrázek 29.



Obrázek 29: Umístění samolepicí pásky a postup jejího odstranění⁷⁵

Vyhodnocení se provádí podle druhu podkladu – měkkého či tvrdého. Řezná plocha se prozkoumá pomocí lupy. Podle vzhledu povrchu plochy mřížky po stržení samolepicí pásky se určí stupeň poškození podle tabulky (Tabulka 3) uvedené v normě. Pro tento test je stanovena teplota $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ a vlhkost $(50 \pm 5) \%$.⁷⁵

Tabulka 3: Klasifikace výsledků mřížkové zkoušky⁷⁵

Klasifikace	Popis	Vzhled mřížky
ISO 0	Hrany řezů jsou zcela hladké, žádný čtverec mřížky není poškozen.	-
ISO 1	Malé kousky povlaku odloupnuty v místech křížení řezů. Poškozená plocha je menší jak 5 %.	
ISO 2	Povlak se odlupuje podél řezů a/nebo v místech křížení řezů. Poškozená plocha je větší než 5 % ale menší než 15 %.	
ISO 3	Povlak se odlupuje podél řezů ve velkých pásek, částečně nebo zcela, a/nebo se odlupuje částečně nebo zcela na různých místech čtverců. Poškozená plocha je větší než 15 %, ale menší než 35 %.	
ISO 4	Povlak se odlupuje podél řezů ve velkých pásech zcela a/nebo některé čtverce jsou odloupnuty částečně nebo zcela. Poškozená plocha je větší než 35 %, ale menší než 65 %.	
ISO 5	Jakýkoliv stupeň odlupování, který nemůže být klasifikován stupněm 4.	-

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Nanášení tenkých vrstev kompozitu

Nanášeno bylo celkem 5 kompozic, které se lišily v obsahu pojiva SiBi, ostatní parametry přípravy byly u všech kompozic stejné. Jak vrstvy tištěné na PET fóliích, tak vrstvy nanesené na skleněném substrátu byly homogenní, bílé a neprůhledné.

5.2 Určení přilnavosti nátěru

Zkouška byla provedena u všech nanesených kompozic po jejich vytvrzení pod UVC lampou po dobu 6 hodin či po kalcinaci při 450 °C po dobu 30 minut. Při testu byly použity lepicí pásky o různých silách přilnavosti (0,8; 2,3; 3,2; 3,6; 4,0; 6,0 N·cm⁻¹). Pásky byly použity vzestupně podle síly přilnavosti až do chvíle, kdy některá z pásek narušila řezy mřížky ve vrstvě. Podle stupně poškození byla určena přilnavost nátěru, popis jednotlivých klasifikačních viz. Tabulka 3. Tabulka 4 uvádí použité kompozice a sílu přilnavosti pásky, která jako první způsobila poškození řezů mřížky a příslušná ISO hodnota.

Z výsledků vyplývá, že vrstvy opracované kalcinací vykazovaly zdaleka nejvyšší přilnavost bez ohledu na použitý poměr fotokatalyzátoru ku pojivu, i při použití lepicí pásky s nejvyšší přilnavostí, nedošlo k žádnému poškození mřížky. Filmy vytvrzené UVC zářením nevykazovaly téměř žádnou přilnavost k substrátu, k částečnému stržení vrstvy došlo ihned při použití pásky s nejnižší přilnavostí. Z výsledků provedené mřížkové zkoušky na vrstvách nanesených na skle a PET fóliích s UVC úpravou, lze konstatovat, že se zvyšujícím se obsahem pojiva se zvyšuje i přilnavost vrstvy k substrátu. Vliv použitého substrátu na přilnavost vrstvy při UVC opracování není prakticky žádný.

Tabulka 4: Výsledky mřížkové zkoušky

Objemový poměr suspenze TiO ₂ a pojiva SiBi v kompozici	PET, UVC		sklo FTO, UVC		sklo FTO, kalcinace	
	přilnavost pásky [N·cm ⁻¹]	ISO	přilnavost pásky [N·cm ⁻¹]	ISO	přilnavost pásky [N·cm ⁻¹]	ISO
1:0,8	0,8	3	0,8	3	6,0	0
1:0,9		2		3		
1:1		2		2		
1:1,1		2		1		
1:1,2		1		1		

5.3 Určení mechanické tvrdosti vrstev

Vzorky byly také charakterizovány pomocí tužkového testu popsaného ISO normou 15184:1998(E). I v tomhle případě byl test na jednotlivých vzorcích proveden až po jejich celkové úpravě. Vrstvy byly charakterizovány postupně, od tužky s nejnižší tvrdostí 8B, až po tu, která udělala vryp do vrstvy. Mechanická tvrdost nanesených tenkých vrstev byla určena právě tou tvrdostí tuhy, která ještě nezpůsobila vryp. K dispozici byly tužky v rozsahu tvrdosti tuhy od 8B po 10H.

Zkouška potvrdila, že vrstvy kalcinované v muflové peci opět vykazovaly vyšší mechanickou tvrdost v porovnání s vrstvami, které byly opracované UVC zářením. U všech substrátů i opracování rostla tvrdost a robustnost vrstvy s obsahem pojiva, z čehož lze vyvozovat, že vyšší obsah pojiva zlepšuje mechanické vlastnosti vrstvy. Jako nejméně robustní se jevily vrstvy nanesené na PET fóliích, vrstvy nanesené na skle a také upravené UVC zářením vykazovaly vyšší tvrdost, což může být způsobeno vrstvou FTO nanesenou na skle. Tabulka 5 uvádí použité poměry, substráty a ošetření a jim odpovídající tvrdosti.

Tabulka 5: Výsledky tužkového testu

Objemový poměr suspenze TiO ₂ a pojiva SiBi v kompozici	PET ošetření UVC	sklo FTO ošetření UVC	sklo FTO kalcinace
1:0,8	6B	3B	2H
1:0,9	5B	3B	2H
1:1	5B	2B	5H
1:1,1	4B	2B	5H
1:1,2	3B	2B	5H

5.4 Určení fotokatalytické aktivity rozkladem AO7 – PET fólie

Všechny vrstvy nanesené na PET fóliích určené pro fotokatalytické experimenty byly aktivovány po dobu 6 hodin pod UVC zářením. Experimentální měření probíhalo v promíchávaném vsádkovém reaktoru s připraveným roztokem AO7 o koncentraci $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Během experimentů byla zaznamenávána absorbance, jako funkce koncentrace, až do 50% poklesu původní hodnoty. Experiment byl opakován, dokud nedošlo k ustálení jeho délky, zpravidla šlo o 5 opakování s jedním vzorkem. Z naměřených dat byla vynesena závislost $A_0 - A$ na čase. Vynesené závislosti byly v programu Origin proloženy nejvhodnějším přibližným modelem, tedy lineární regresí popsanou rovnicí (18).

$$y = b \cdot x \quad (18)$$

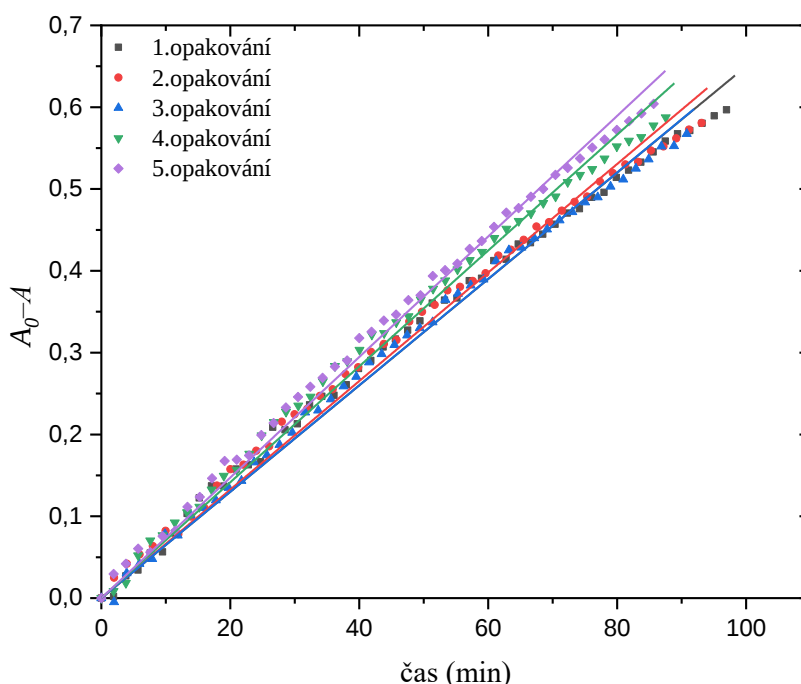
Z rovnice regrese byla zjištěna formální rychlostní konstanta 0. řádu, která odpovídala hodnotě parametru b. Určená rychlostní konstanta vypovídala o fotokatalytické aktivitě použitého fotokatalyzátoru.

5.4.1 Kompozice 1 – objemový poměr složek 1:0,8

S vrstvou na PET fólii bylo provedeno celkem 5 experimentů, tedy 5 opakování. První z experimentů byl nejdelší a trval 93 minut, následující reakce byly již rychlejší a poslední byla ustálena na 87 minutách. Skutečnost, že dochází ke zrychlování reakcí je nejspíše způsobena postupným rozrušováním vrstvy, převážně tedy pojiva, a tím k většímu „zpřístupnění“ mezoporézní vrstvy. Malý rozdíl v délce trvání první a poslední reakce byl nejspíš způsoben nižším obsahem pojiva, proto došlo k rychlejší aktivaci a rozrušení vrstvy. Vrstva se po ukončení experimentu jevila méně stabilní, byla méně odolná vůči otěru, ale nedocházelo k žádnému viditelnému uvolňování TiO_2 do roztoku AO7.

Tabulka 6: Výsledky pro kompozici 1 (poměr 1:0,8) na PET fólii, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$6,499 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
2	$6,632 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
3	$6,502 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
4	$7,080 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$
5	$7,367 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$



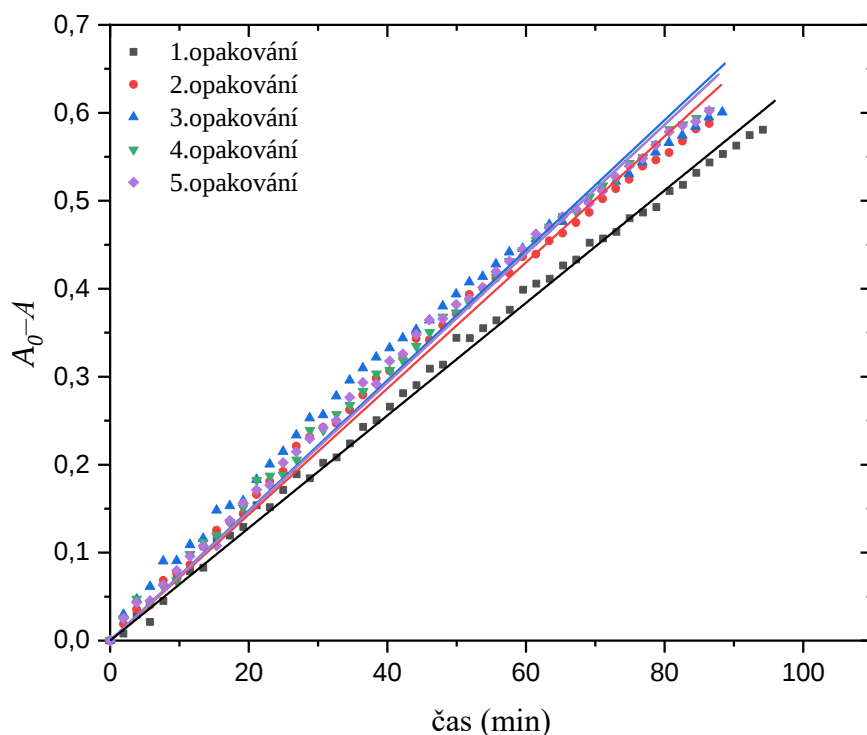
Obrázek 30: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:0,8 na PET fólii, UVC úprava, fotokatalýza

5.4.2 Kompozice 2 – objemový poměr složek 1:0,9

Roztok AO7 byl celkem 5× degradován vzorkem připraveným z kompozice o objemovém poměru složek 1:0,9. Dokonce 4 z 5 měření dosahují konstantní doby degradace do poloviny původní absorbance. Délka první reakce byla 95 minut, délka ustálené reakce 87 minut. Opět došlo k rychlému narušení vrstvy, tedy k její aktivaci, a tím i k rychlému ustálení délky reakce. Délka ustálené reakce je srovnatelná s délkou poslední reakce u vzorku s kompozicí 1, tedy s objemovým poměrem složek 1:0,8. Po provedení série měření byla zkontrolována mechanická odolnost vrstvy, nedocházelo k uvolňování fotokatalyzátoru do měřeného roztoku, ale vrstva vykazovala nižší odolnost proti otěru než před začátkem experimentů.

Tabulka 7: Výsledky pro kompozici 2 (poměr 1:0,9) na PET fólii, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$6,390 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$
2	$7,165 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$
3	$7,396 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-6}$
4	$7,332 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
5	$7,329 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$



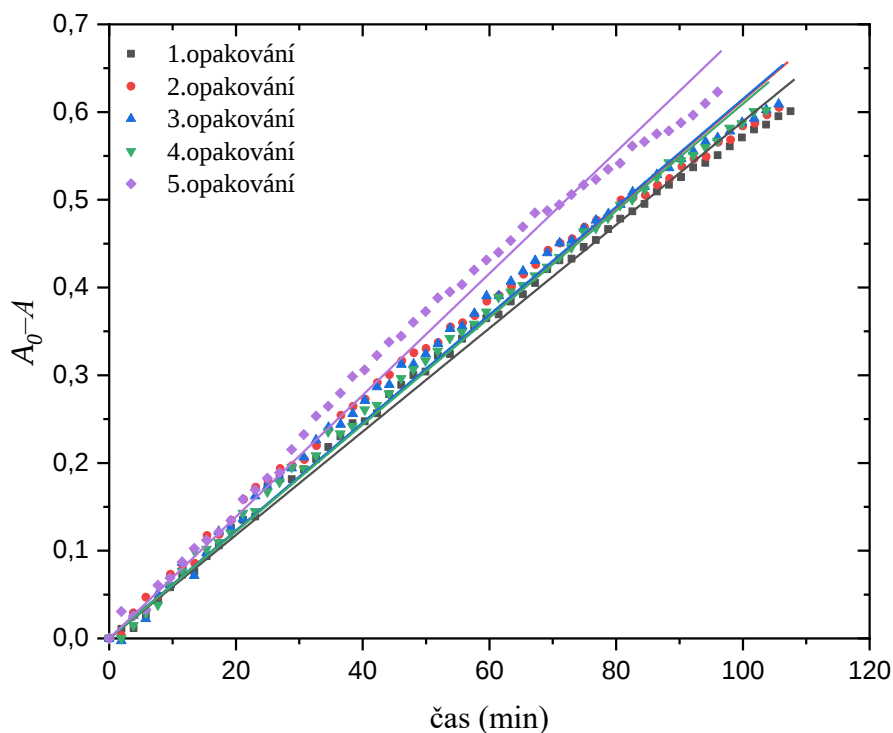
Obrázek 31: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:0,9 na PET fólii, UVC úprava, fotokatalýza

5.4.3 Kompozice 3 – objemový poměr složek 1:1

Vzorek s ekvivalentním obsahem oxidu titaničitého a pojiva byl opět proměřen celkem 5×. K 50% poklesu počáteční koncentrace došlo po 108 minutách, s opakováním docházelo ke zkracování délky reakce a poslední reakce trvala 96 minut. Dochází k prodlužování intervalu mezi první s poslední reakcí, což je pravděpodobně způsobeno zvyšujícím se obsahem pojiva ve vrstvě, dochází tedy pomalejší aktivaci a pomalejšímu rozrušování vrstvy. Po provedení série experimentů se vrstva jevila stabilní, nedocházelo k výraznějšímu otěru a taktéž nedocházelo k uvolňování TiO_2 do roztoku.

Tabulka 8: Výsledky pro kompozici 3 (poměr 1:1) na PET fólii, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$5,893 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
2	$6,135 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$
3	$6,149 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
4	$6,093 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
5	$6,932 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$



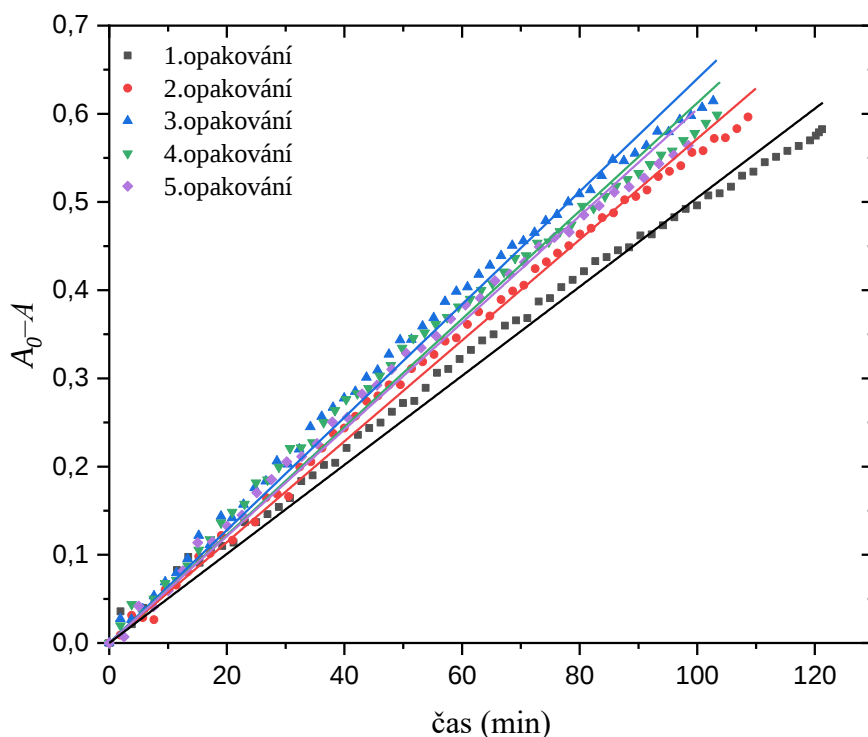
Obrázek 32: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:1 na PET fólii, UVC úprava, fotokatalýza

5.4.4 Kompozice 4 – objemový poměr složek 1:1,1

Vzorek s poměrem složek 1:1,1 byl vystaven sérii 5 po sobě jdoucích reakcí. První reakce sledovaná do 50 % původní hodnoty absorpance trvala 121 minut, došlo tedy k výraznějšímu prodloužení délky reakce oproti předchozím použitým poměrům. Poslední dvě reakce se již jevily ustálené, doba trvání reakce byla 99 minut. Opět dochází k prodlužování intervalu mezi začátkem a ustálením délky reakce. Po ukončení experimentů byla vrstva stále stabilní.

Tabulka 9: Výsledky pro kompozici 4 (poměr 1:1,1) na PET fólii, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$5,049 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$
2	$5,717 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
3	$6,397 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
4	$6,123 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
5	$6,052 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$



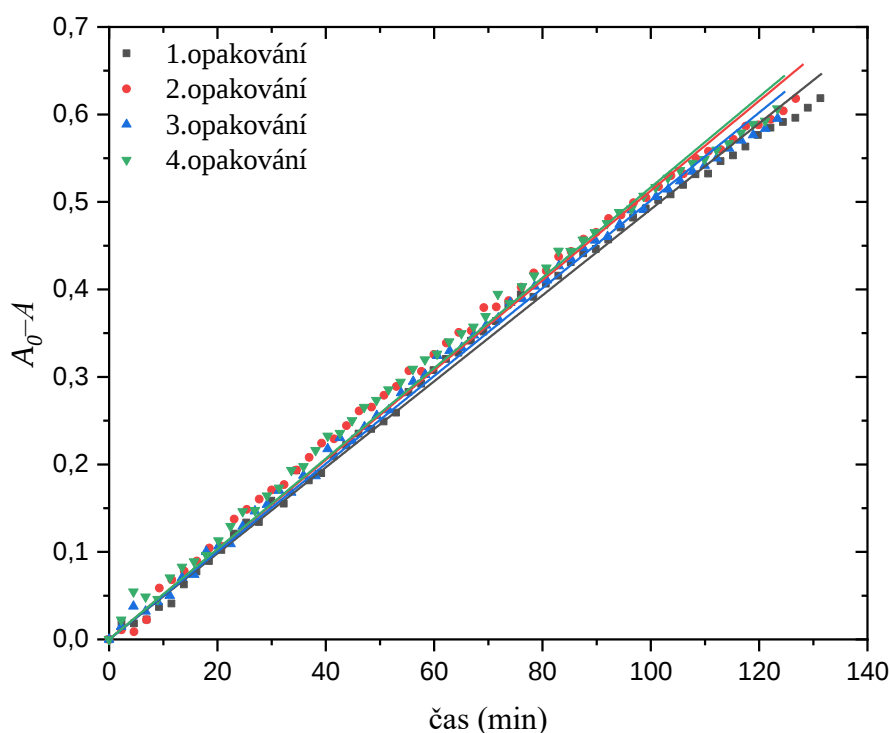
Obrázek 33: Závislost rozdílu absorpance na čase pro poměr 1:1,1 na PET fólii, UVC úprava, fotokatalýza

5.4.5 Kompozice 5 – objemový poměr složek 1:1,2

Vzorek s nejvyšším použitým obsahem pojiva byl podroben pouze 4 měřením, jelikož došlo k ustálení téměř hned po 2. opakování měření. První reakce trvala 131 minut a poslední dvě reakce netrvaly déle než 124 minut. Opět se prodloužila doba degradace do 50 % počáteční hodnoty absorbance, což se dalo očekávat, jelikož vrstva obsahuje více pojiva než předchozí vzorky. Narušení vrstvy, a tedy její aktivace vyžadovala delší časový interval. Mechanické vlastnosti vrstvy nebyly sérií experimentů nijak narušeny.

Tabulka 10: Výsledky pro kompozici 5 (poměr 1:1,2) na PET fólii, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$4,916 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
2	$5,129 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
3	$5,017 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
4	$5,167 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$



Obrázek 34: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:1,2 na PET fólii, UVC úprava, fotokatalýza

5.5 Určení fotokatalytické aktivity rozkladem AO7 – FTO sklo

Vzorky na skleněném substrátu s FTO vrstvou určené pro fotokatalytické experimenty byly aktivovány UVC zářením po dobu 6 hodin. Aparatura měření byla totožná s aparaturou

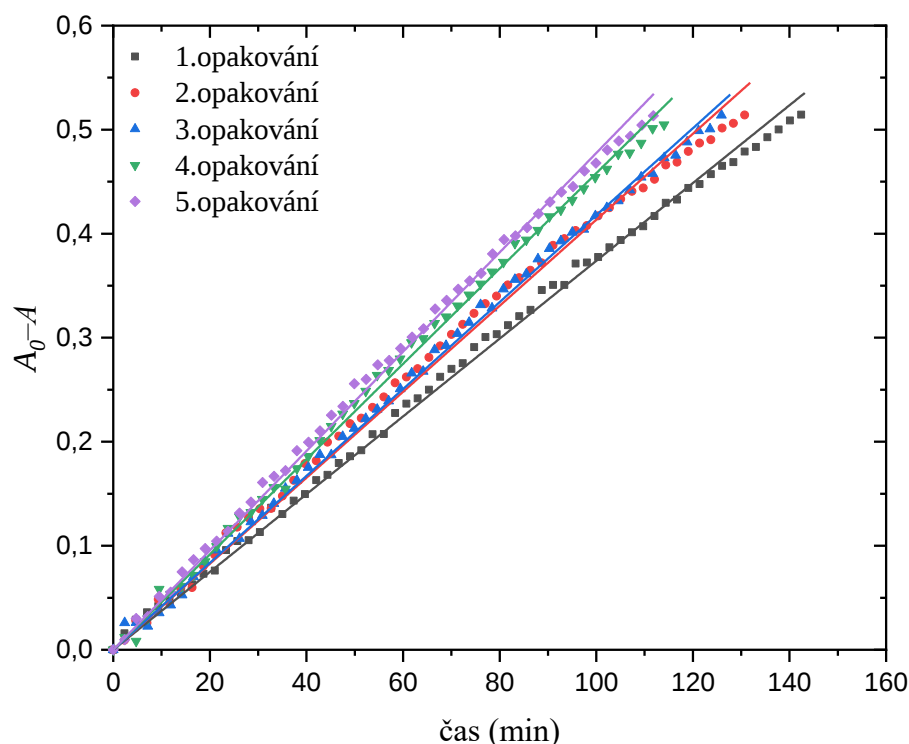
použitou při stanovování fotokatalytické aktivity vrstev nanesených na PET fóliích. Opět byla zaznamenávána absorbance, jako funkce koncentrace, až do 50% poklesu její počáteční hodnoty. Vyhodnocování dat bylo totožné jako pro PET fólie viz. kapitola 5.4.

5.5.1 Kompozice 1 – objemový poměr 1:0,8

Vzorek nanesený na skle o objemovém poměru složek 1:0,8 byl podroben 5 po sobě následujícím reakcím. Nejdelší reakce trvala 143 minut, postupně docházelo ke zkracování délky degradace, poslední reakce trvala již jen 111 minut. Proces ustalování je způsoben opět aktivací vrstvy. Po ukončení opakování byla vrstva stabilní a během experimentů nedocházelo k uvolňování nanočástic TiO_2 do roztoku.

Tabulka 11: Výsledky pro kompozici 1 (poměr 1:0,8) na FTO skle, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$3,739 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
2	$4,133 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
3	$4,178 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
4	$4,581 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
5	$4,775 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$



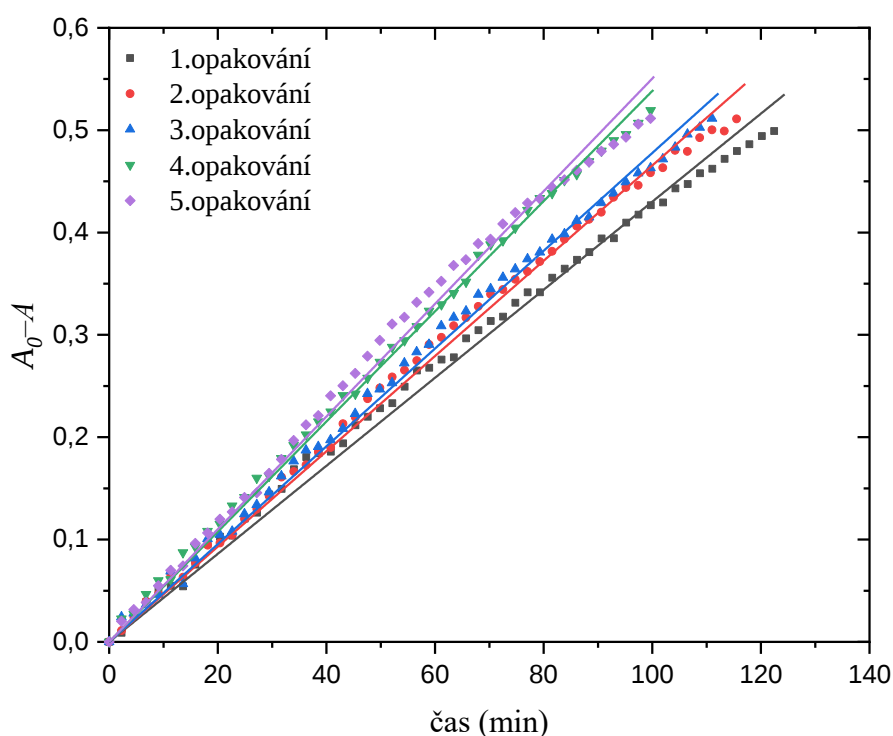
Obrázek 35: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:0,8 na FTO skle, UVC úprava, fotokatalýza

5.5.2 Kompozice 2 – objemový poměr 1:0,9

Vzorek s kompozicí 2 byl opět proměřen celkem 5×. Počáteční reakce experimentu trvala 124 minut, postupným „zpřístupňováním“ mezoporezní vrstvy se další reakce zkracovaly. Experiment byl ukončen poté, co došlo k ustálení délky 2 po sobě jdoucích reakcí, délka poslední reakce byla 100 minut, což je delší než v případě vzorku s nižším obsahem pojiva ve vrstvě. Tato skutečnost může být způsobena vrstvou FTO. Po skončení experimentu byla vrstva stabilní, robustní a nedocházelo k uvolňování nanočástic TiO_2 do roztoku.

Tabulka 12: Výsledky pro kompozici 2 (poměr 1:0,9) na FTO skle, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$4,301 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
2	$4,655 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
3	$4,777 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
4	$5,383 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
5	$5,504 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$



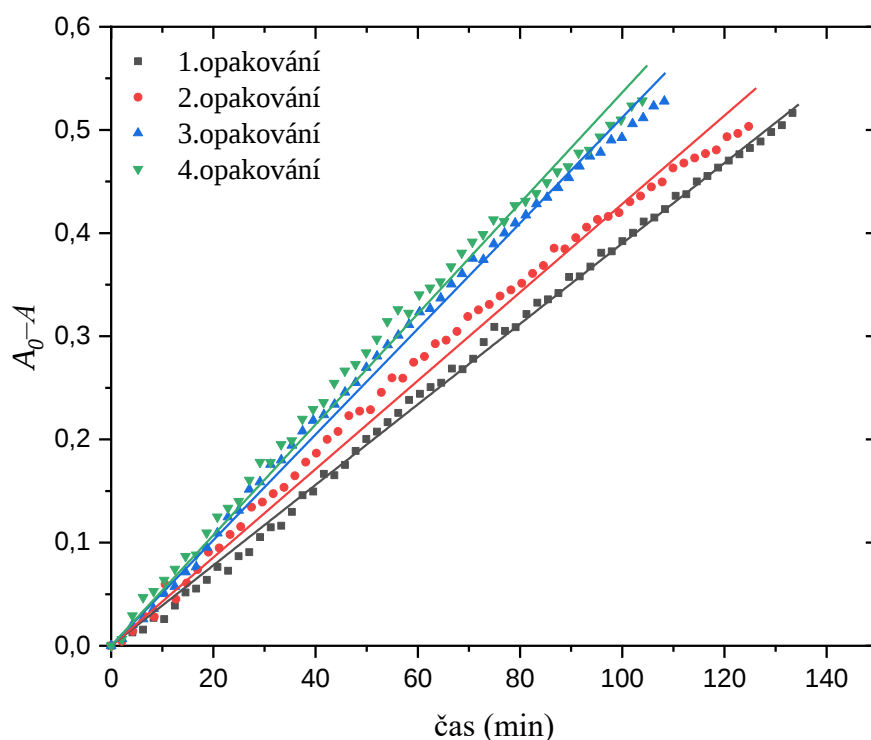
Obrázek 36: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:0,9 na FTO skle, UVC úprava, fotokatalýza

5.5.3 Kompozice 3 – objemový poměr 1:1

Vzorek s ekvivalentním obsahem oxidu titaničitého a pojiva byl opět proměřen celkem 4×. První opakování bylo nejdelší a trvalo 134 minut, následující reakce byly rychlejší a poslední 2 reakce byly již ustáleny. Poslední reakce trvala 104 minut. Oproti vzorku s poměrem 1:0,9, jehož délka ustálené reakce byla kratší než u vzorku s poměrem 1:0,8, u tohoto vzorku došlo opět k prodloužení délky poslední reakce, jak se dá očekávat při zvýšení obsahu pojiva ve vrstvě, ačkoliv tomu hodnota rychlostní konstanty poslední reakce neodpovídá. Po ukončení experimentu se jevila vrstva stále stabilní, nedocházelo k jejímu otírání či oddrolování.

Tabulka 13: Výsledky pro kompozici 3 (poměr 1:1) na FTO skle, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$1,737 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
2	$4,293 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
3	$3,844 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
4	$4,685 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$



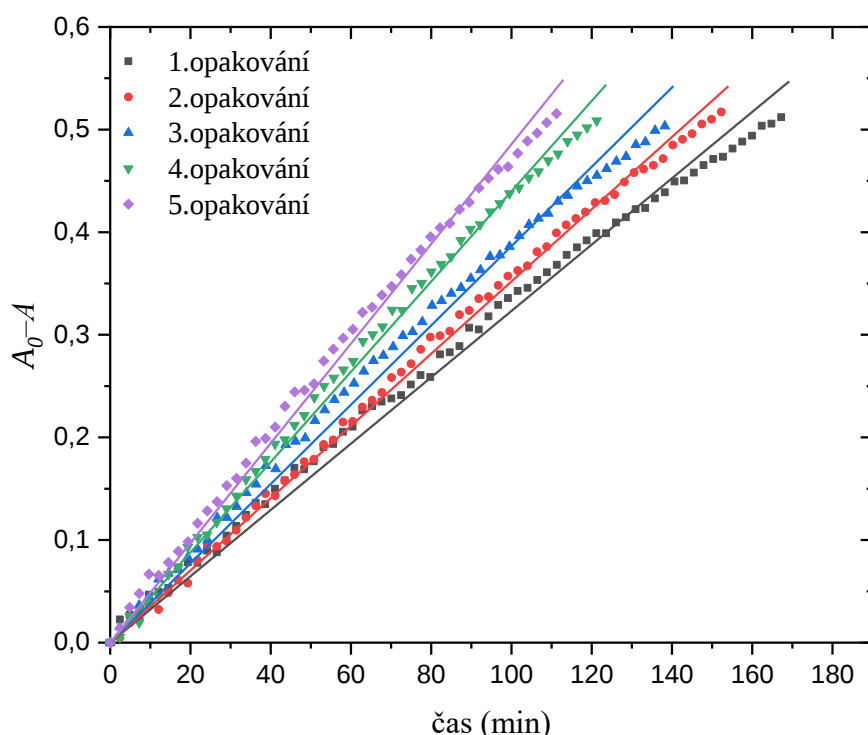
Obrázek 37: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:1 na FTO skle, UVC úprava, fotokatalýza

5.5.4 Kompozice 4 – objemový poměr 1:1,1

U vzorku, který obsahoval větší množství pojiva, než fotokatalyzátoru bylo provedeno celkem 5 reakcí. Kvůli delší době trvání jednotlivých reakcí, byl experiment ukončen po 5. reakci, která byla brána již jako ustálená, jako tomu bylo v předchozích případech. První reakce sledovaná do 50 % počáteční hodnoty absorpance trvala 169 minut, došlo tedy k výraznějšímu prodloužení délky první reakce oproti předchozím použitým poměrům. Délka ustálené reakce byla 112 minut, což je delší čas než u poměru 1:1, což opět prokazuje, že vyšší obsah pojiva znesnadňuje „zprístupnění“ a aktivaci vrstvy. Mechanická stabilita mezoporezní vrstvy po provedení experimentu byla nezměněna.

Tabulka 14: Výsledky pro kompozici 4 (poměr 1:1,1) na FTO skle, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$3,232 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
2	$3,520 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
3	$3,864 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
4	$4,399 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
5	$4,857 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$



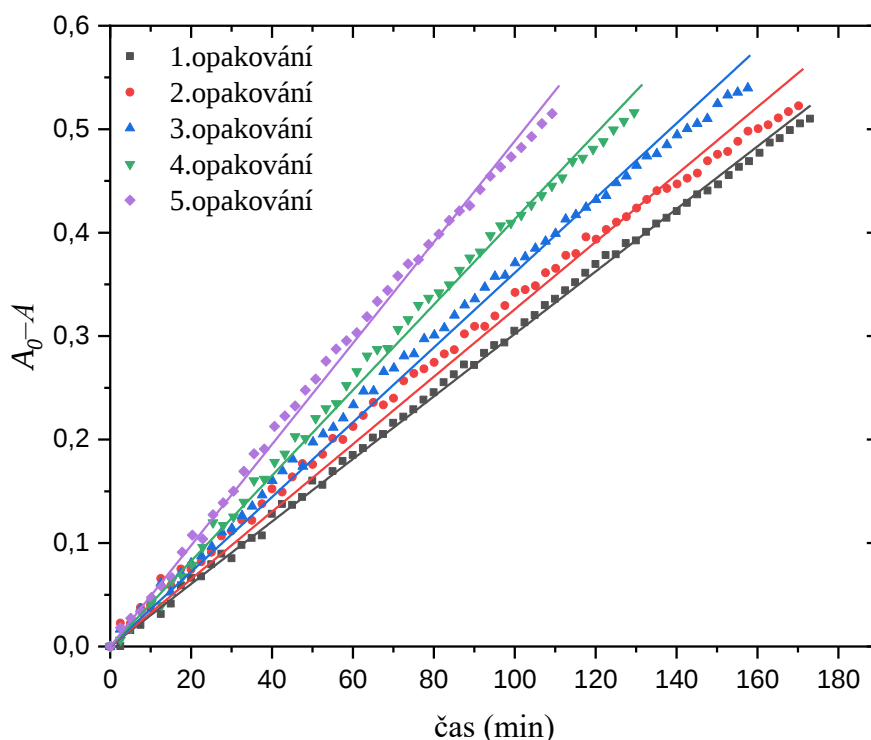
Obrázek 38: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:1,1 na FTO skle, UVC úprava, fotokatalýza

5.5.5 Kompozice 5 – objemový poměr 1:1,2

Vzorek s nejvyšším použitým množstvím pojiva byl vystaven sérii 5 po sobě jdoucích měření. První reakce trvala 173 minut, došlo tedy opět k prodloužení a byla nejdelší ze všech zkoumaných poměrů složek. Pátá reakce již byla brána jako ustálená a trvala celkem 110 minut, což je téměř stejná délka reakce jako u poměru 1:1,1. Znovu byla podpořena myšlenka, že s rostoucím obsahem pojiva, roste také obtížnost aktivace a rozrušení vrstvy. Po ukončení série opakování se vrstva jevila jako stabilní a robustní.

Tabulka 15: Výsledky pro kompozici 5 (poměr 1:1,2) na FTO skle, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$1,050 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
2	$2,392 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
3	$2,668 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
4	$2,855 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
5	$3,609 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$



Obrázek 39: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:1,2 na FTO skle, UVC úprava, fotokatalýza

5.6 Určení fotoelektrokatalytické aktivity rozkladem AO7 – FTO sklo

Vrstvy určené pro fotoelektrokatalytické experimenty byly nanесeny na sklo s vodivou vrstvou FTO a kalcinovány při teplotě 450 °C po dobu 30 minut. Pro srovnání byl také proveden experiment se vzorkem o poměru 1:0,8 aktivovaným UVC zářením po dobu 6 hodin. Poměr 1:0,8 byl vybrán právě proto, že poskytoval nejkratší čas ustálené reakce na PET fólii. S kalcinovanými vzorky byly taktéž provedeny fotokatalytické experimenty, nedocházelo však k výrazné degradaci (po uplynutí 3 hodin od počátku experimentu došlo pouze ke 3% snížení počáteční hodnoty absorbance), proto byly experimenty zastaveny a při fotokatalytických reakcích byla použita právě úprava UVC zářením, což je důvodem jejího použití i při fotoelektrofotokatalýze, pro srovnání aktivit vrstev.

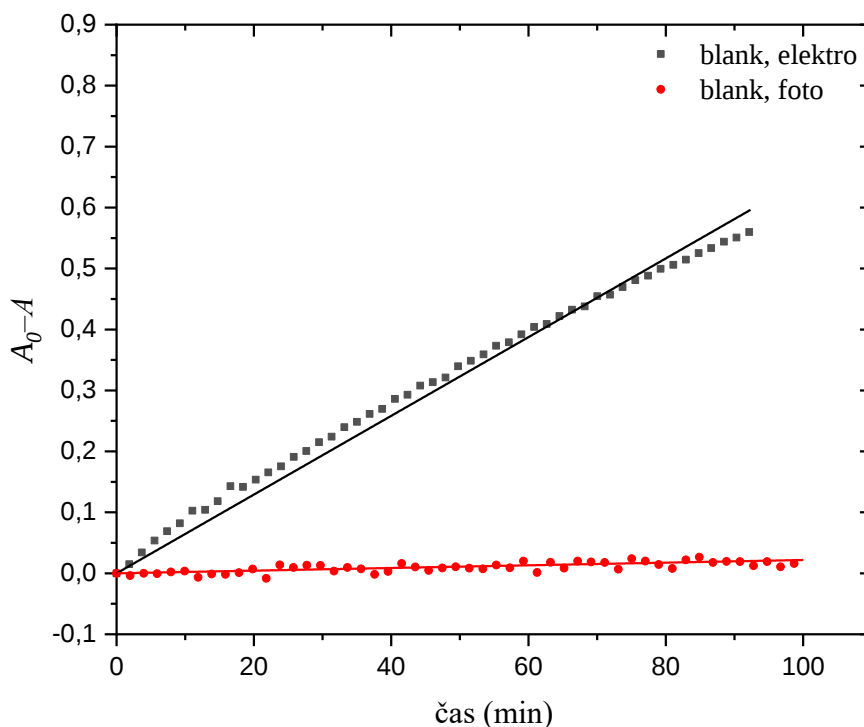
Experimenty probíhaly v promíchávaném vsádkovém reaktoru uzpůsobeném pro fotoelektrokatalytická měření viz. Obrázek 26 s připraveným roztokem AO7 o koncentraci $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a se zvýšenou iontovou silou. Na systém bylo vloženo napětí 1,5 V. Během experimentů byla opět zaznamenávána absorbance, která je funkcí koncentrace, až do 50% poklesu počáteční hodnoty. Experiment byl opakován, dokud nedošlo k ustálení délky jednotlivých reakcí na jedné hodnotě, zpravidla byl experiment opakován $5 \times$ s jedním vzorkem. Ze získaných dat byla vynesena závislost $A_0 - A$ na čase. Vyhodnocování dat bylo totožné jako pro fotokatalytická měření viz. kapitola 5.4.

5.6.1 Slepý vzorek

Pro porovnání účinností fotoelektrokatalytických degradačních reakcí byl proveden slepý pokus, kdy místo vzorku byl použit pouze samotný substrát – tedy FTO sklo. Pro srovnání je v grafu (Obrázek 40) uveden i slepý pokus provedený u fotokatalýzy, tedy prostá fotolýza roztoku Acid Orange 7. Jak lze vidět ve zmíněném grafu, k přímé fotolýze AO7 nedochází ani po uplynutí 100 minut od počátku reakce. Oproti tomu slepý pokus u fotoelektrokatalýzy vykazoval degradaci do 50 % počáteční hodnoty absorbance za 93 minut. Reakce byla provedena pouze jedna, jelikož není přítomen žádný fotokatalyzátor, který by bylo nutné aktivovat. Opakování reakce by tedy mělo poskytnout stejné výsledky.

Tabulka 16: Výsledky pro slepý vzorek

	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
blank, elektro	$6,457 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$
blank, foto	$2,187 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$



Obrázek 40: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro slepý vzorek

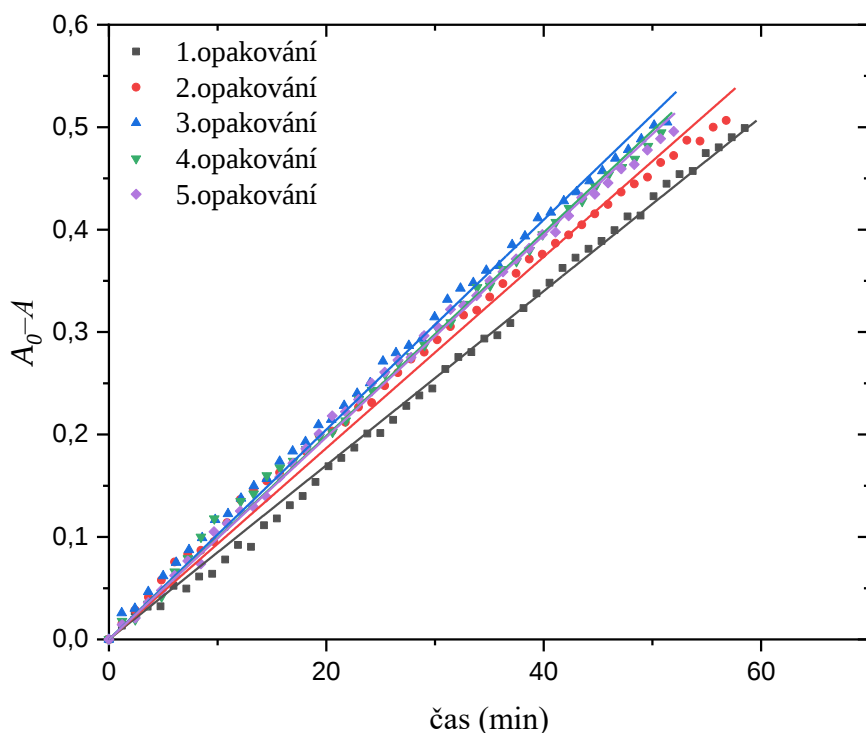
5.6.2 Kompozice 1 – objemový poměr složek 1:0,8

5.6.2.1 Vzorek 1:0,8 upravený kalcinací

Kalcinovaný vzorek s nejnižším obsahem pojiva byl proměřen celkem 5×. První reakce trvala 59 minut, k ustálení délky reakce došlo již při 3. opakování, kdy reakce trvala 52 minut, stejně jako poslední 2 reakce. Rozdíl mezi délkou trvání první a poslední reakce není značný, došlo tedy k rychlému ustálení a „zpřístupnění“ mezoporézní vrstvy, což bylo nejspíše způsobeno vloženým napětím, které zabráňovalo rekombinaci reaktivních specií, a tím tedy docházelo k tvorbě hydroxylových radikálů ve větší míře, degradace byla rychlejší. Vrstva byla stabilní a robustní i po provedení všech experimentů, nedocházelo k uvolňování nanočástic do roztoku.

Tabulka 17: Výsledky pro kompozici 1 (poměr 1:0,8) na FTO skle, kalcinace

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$8,501 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
2	$9,336 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$
3	$1,024 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-6}$
4	$9,931 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$
5	$9,865 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$



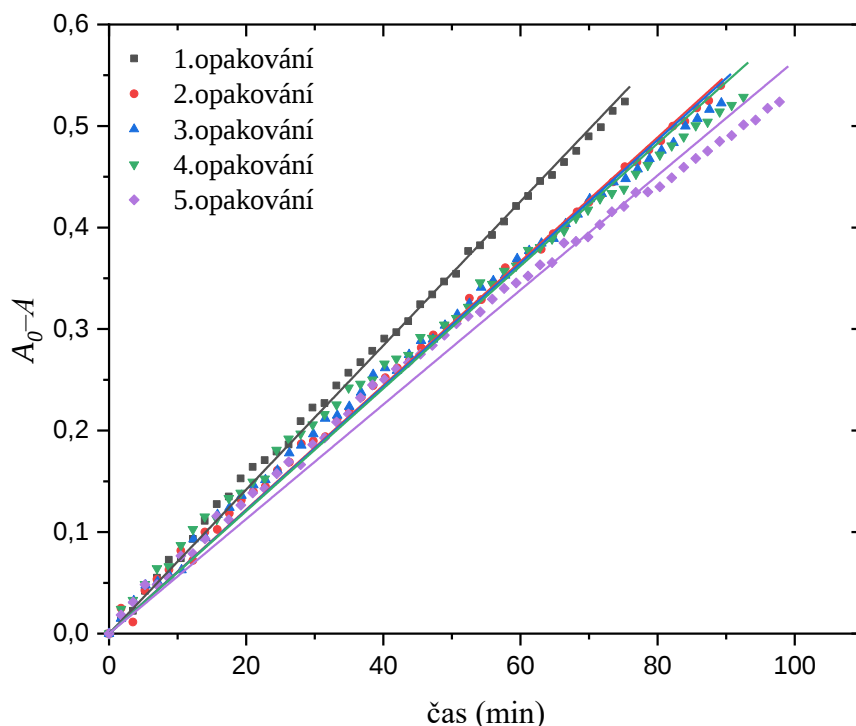
Obrázek 41: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:0,8 na FTO skle, kalcinace, fotoelektrokatalýza

5.6.2.2 Vzorek 1:0,8 upravený UVC zářením

Vzorek s poměrem 1:0,8 opracovaný UVC zářením vykazoval nečekané chování v porovnání s ostatními proměřenými vzorky. Kvůli tomuto nepředpokládanému chování byl experiment opakován s novým vzorkem, ale se stejným výsledkem měření. První reakce byla nejkratší a to 77 minut a poslední ustálená reakce trvala 99 minut. I nejkratší reakce byla o více než 20 minut delší. UVC úprava tedy není vhodná pro fotoelektrokatalytická měření, problémem tedy nejspíš bylo vkládané napětí. Při kalcinaci dochází ke krystalizaci vrstvy, což nejspíše velmi ovlivňuje vodivost vrstvy, a tedy i její aktivitu, tato skutečnost je nejspíše důvodem proč reakce na vzorku s UVC opracováním neběží tak rychle a s opakováním se zpomaluje. Opracování UVC je tedy vhodnější pro použití při fotokatalytických reakcích. Mechanická stabilita a oteruvzdornost po ukončení všech experimentů zůstala nezměněna.

Tabulka 18: Výsledky pro kompozici 1 (poměr 1:0,8) na FTO skle, UVC úprava

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$7,095 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
2	$6,109 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
3	$6,078 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
4	$6,035 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$
5	$5,641 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$



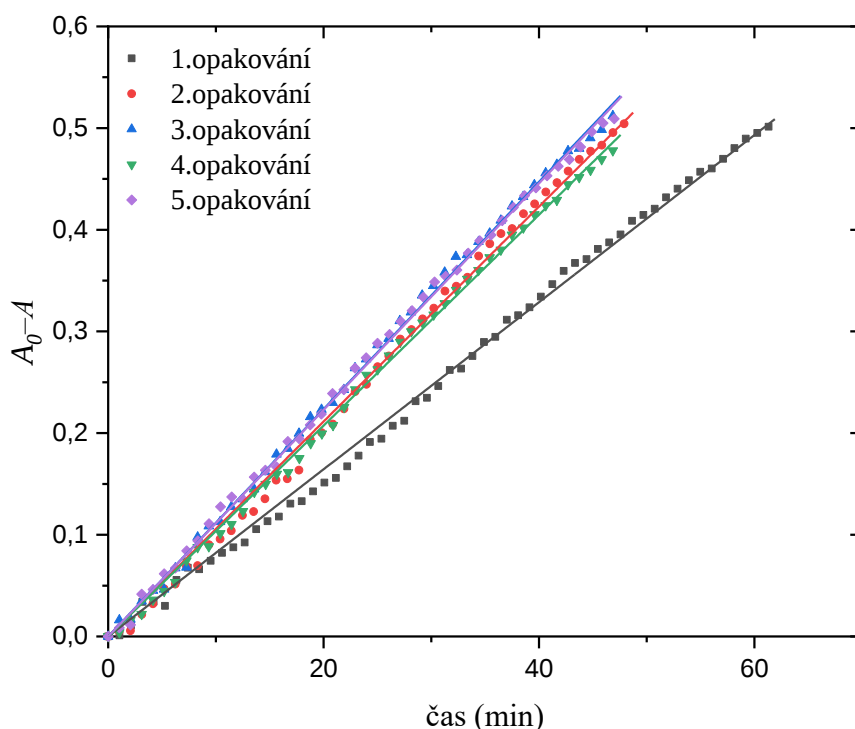
Obrázek 42: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:0,8 na FTO skle, UVC úprava, fotoelektrokatalýza

5.6.3 Kompozice 2 – objemový poměr složek 1:0,9

Vzorek s nanesenou kompozicí 2 byl změřen 5×, 3 z 5 opakování byla již ustálena. První z reakcí trvala 61 minut a poslední 3 reakce již nebyly delší než 48 minut. Délka poslední reakce je srovnatelná s délkou ustálené reakce kalcinovaného vzorku s poměrem 1:0,8. Vložené napětí nejspíše napomáhá rychlejšímu ustálení délky trvání reakce. Dochází k rychlejšímu zpřístupnění povrchu vrstvy a aktivních míst, vložené napětí taktéž zabraňuje rekombinaci reaktivních částic a tím je degradace rychlejší a účinnější. Předchozí kalcinace vrstvy zajistila vzorku robustnost i po provedení všech experimentů.

Tabulka 19: Výsledky pro kompozici 2 (poměr 1:0,9) na FTO skle, kalcinace

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$8,218 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
2	$1,057 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-6}$
3	$1,118 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$
4	$1,037 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$
5	$1,114 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$



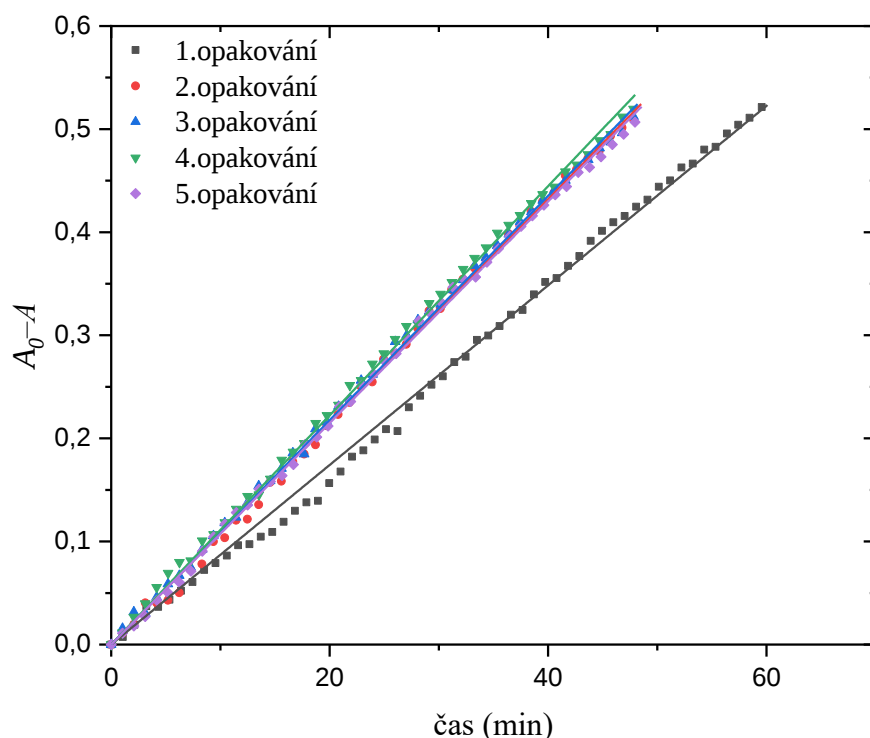
Obrázek 43: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:0,9 na FTO skle, kalcinace, fotoelektrokatalýza

5.6.4 Kompozice 3 – objemový poměr složek 1:1

Vzorek s kompozicí se stejným obsahem fotokatalyzátoru a pojiva byl proměřen opět 5×, z čehož poslední 4 opakování byla již ustálena, a to na hodnotě 48 minut. První reakce trvala 60 minut, tedy srovnatelně dlouho jako u předchozích obou poměrů. Jak již bylo zmíněno, vložené napětí napomáhá rychlejšímu ustalování reakcí zabraňováním rekombinací částic. Prozatímní data ukazují, že obsah pojiva nemá na délku reakce při fotoelektrokatalytických reakcích velký vliv, jelikož délka trvání posledních reakcí u proměřených poměrů je téměř stejná. Kalcinace a vyšší obsah pojiva zajistily mechanickou stabilitu vrstev i po 5. opakování reakce.

Tabulka 20: Výsledky pro kompozici 3 (poměr 1:1) na FTO skle, kalcinace

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$8,710 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$
2	$1,080 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$
3	$1,088 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$
4	$1,112 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$
5	$1,074 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$



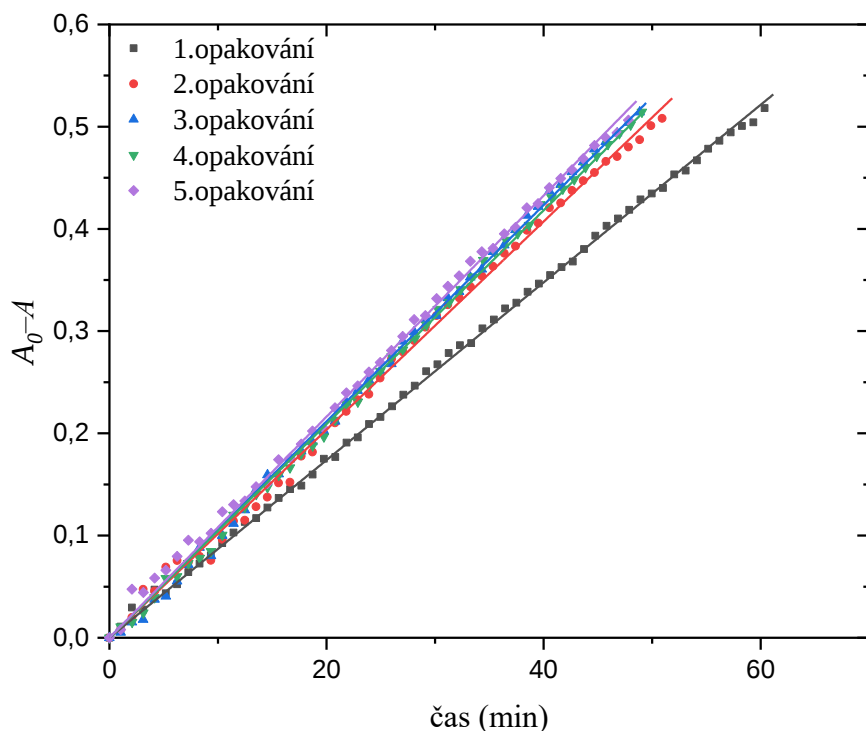
Obrázek 44: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:1 na FTO skle, kalcinace, fotoelektrokatalýza

5.6.5 Kompozice 4 – objemový poměr složek 1:1,1

Bylo provedeno 5 opakování u vzorku s poměrem 1:1,1. První reakce trvala opět 61 minut, jak bylo předpokládáno na základě předchozích měření. Ustálené reakce netrvaly déle než 49 minut a již 3. reakce byla ustálena. Znovu byla potvrzena teorie, že obsah pojiva ve vrstvě nemá velký vliv na rychlost degradační reakce a také teorie, že vložené napětí pozitivně ovlivňuje rychlost reakcí. Vrstva vykazovala stejné mechanické vlastnosti jako po provedení všech měření, ani nedocházelo k uvolňování nanočástic do roztoku.

Tabulka 21: Výsledky pro kompozici 4 (poměr 1:1,1) na FTO skle, kalcinace

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$8,690 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
2	$1,018 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$
3	$1,058 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$
4	$1,045 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$
5	$1,081 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$



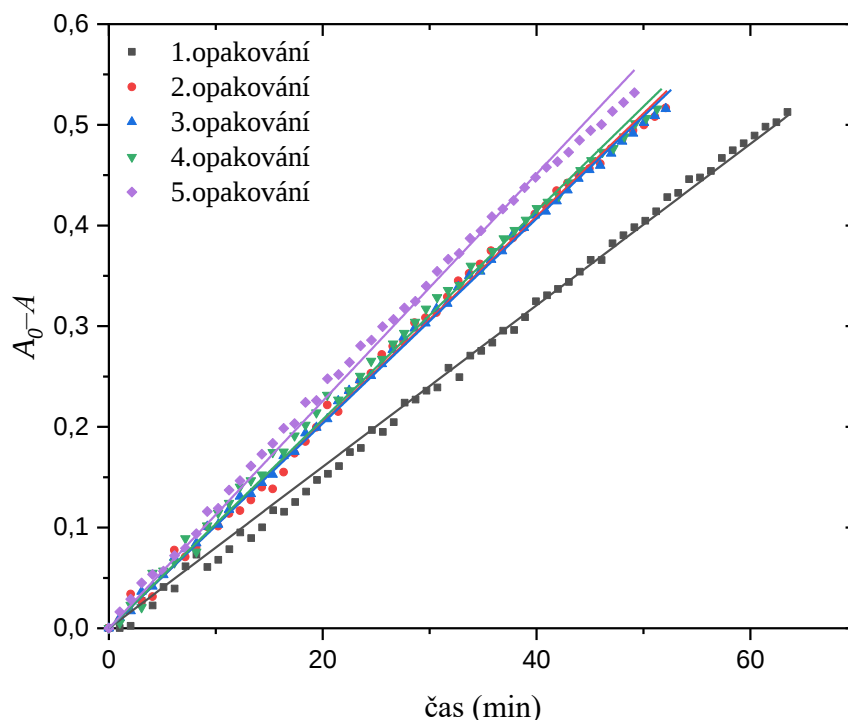
Obrázek 45: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:1,1 na FTO skle, kalcinace, fotoelektrokatalýza

5.6.6 Kompozice 5 – objemový poměr složek 1:1,2

Délka reakcí vzorku s nejvyšším obsahem pojiva se výrazně nelišila od předchozích kalcinovaných vzorků. Nelze tedy s určitostí vybrat ten nejlepší vzorek vhodný pro fotoelektrokatalytický rozklad Acid Orange 7, všechny poskytovaly obdobné délky trvání degradace do 50 % počáteční hodnoty absorpance. První reakce trvala 63 minut a poslední reakce, která byla brána jako ustálená trvala 49 minut. Vložené napětí tedy pozitivně ovlivňuje rychlost reakce tím, že podporuje separaci nosičů náboje a kalcinace vrstvy zlepšuje její vodivost, což také pozitivně ovlivňuje rychlost reakce. Mechanická stabilita vrstev byla opět nezměněna.

Tabulka 22: Výsledky pro kompozici 5 (poměr 1:1,2) na FTO skle, kalcinace

Č. reakce	Formální rychlostní konstanta k 0. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
1	$8,018 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$
2	$1,022 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-6}$
3	$1,017 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$
4	$1,036 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6}$
5	$1,128 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-6}$



Obrázek 46: Závislost rozdílu absorbancí na čase pro poměr 1:1,2 na FTO skle, kalcinace, fotoelektrokatalýza

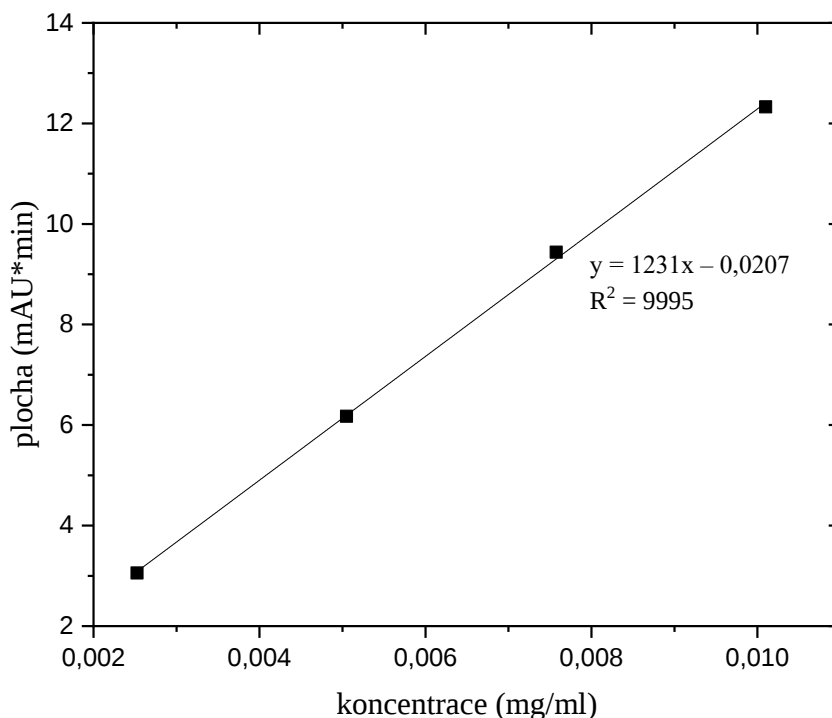
5.7 Určení fotoelektrokatalytické aktivity rozkladem Benzofenonu-3

Fotoelektrokatalytické degradační reakce BP3 probíhaly ve vsádkovém reaktoru upraveném pro fotoelektrokatalýzu podle obrázku (Obrázek 26), na celý systém bylo vloženo napětí 1,5 V. Do kyvety byl umístěn zásobní roztok benzofenonu-3 o dané koncentraci se zvýšenou iontovou silou. Vložení napětí a zapnutí lampy představovalo začátek reakce. V čase 0 minut byl odebrán první vzorek, dále byly odebírány vzorky v časech 30, 60, 90, 120, 180, 240 a 300 minut. Následovala analýza pomocí kapalinové chromatografie. Na každém ze 7 vzorků byla provedena jedna degradační reakce o délce trvání 5 hodin. Byl proměřen taktéž slepý vzorek, kdy se jednalo pouze o samotný substrát s FTO vrstvou. Dále bylo provedeno 5 experimentů s kalcinovanými vzorky (450 °C, 30 minut) se všemi poměry. Nakonec byl proveden experiment s UVC opracovaným vzorkem o poměru 1:0,8.

5.7.1 Kalibrační křivka pro Benzofenon-3

Připravený zásobní roztok benzofenonu-3 o koncentraci $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ byl použit pro kalibrační roztoky, které byly připravovány do odměrných baněk o objemu 100 ml. Potřebný objem zásobního roztoku byl odměřen taktéž pomocí odměrných baněk, následně byl doplněn ve 100ml odměrné baňce po rysku deionizovanou vodou a nakonec homogenizován. Jednotlivé kalibrační roztoky byly následně analyzovány pomocí vysoce účinné kapalinové

chromatografie. Graf kalibrace, tedy vynesená závislost plochy píku na koncentraci roztoku, lze vidět na obrázku (Obrázek 47).



Obrázek 47: Kalibrační křivka pro benzofenon-3 pro absorpční maximum při 288 nm

5.7.2 Degradáční reakce Benzofenonu-3

Vyhodnocení jednotlivých píků probíhalo v programu Chromeleon, kde byla vypočtena plocha píku, která korespondovala s množstvím analytu ve vzorku. Ze získaných dat koncentrací byla vynesena závislost c/c_0 na čase. Vynesené závislosti byly v programu Origin proloženy exponenciální křivkou ExpDec1 popsanou rovnicí (19).

$$y = y_0 + A_1 \cdot e^{-\frac{x}{t_l}} \quad (19)$$

Z rovnice křivky byla určena formální rychlostní konstanta 1. řádu degradačních reakcí pro všechny nanesené kompozice a úpravy. Výpočet formální rychlostní konstanty z rovnice (19) je uveden v následující rovnici (20) a standardní chyba rychlostní konstanty byla vypočtena pomocí rovnice (21). Určená rychlostní konstanta nesla informaci o fotokatalytické aktivitě použitého fotokatalyzátoru.

$$k = \frac{1}{t_l} \quad (20)$$

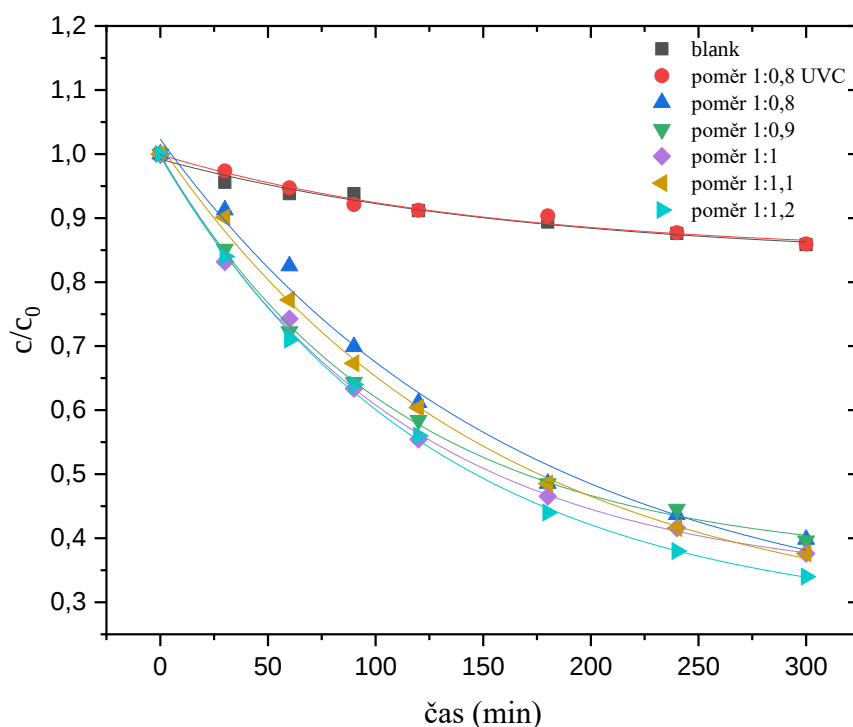
$$\Delta k = \left(\frac{\Delta t_l}{t_l} \right) \cdot k \quad (21)$$

Z grafu (Obrázek 48) lze vyvozovat, že při samotné fotolýze při vloženém napětí došlo po 5 hodinách pouze ke 14% poklesu, stejné chování vykazoval taktéž vzorek aktivovaný pouze UVC zářením (poměr 1:0,8). Nejefektivnější pokles lze vidět u vzorku 1:1,2, kdy došlo téměř k 66% úbytku původní koncentrace benzofenonu-3. Úbytek u ostatních poměrů se pohyboval také blízko, a to mezi 60–62 % počáteční hodnoty koncentrace.

Mechanické vlastnosti všech vrstev jako je stabilita a ořezuvzdornost se výrazně během degradačních reakcí výrazně neměnila, i přes dlouhé trvání reakce nedocházelo k uvolňování nanočástic TiO₂ do měřeného roztoku.

Tabulka 23: Výsledky pro jednotlivé objemové poměry složek ve vzorku při degradaci BP3

vzorek	Formální rychlostní konstanta k 1. řádu [min^{-1}]	Standardní chyba Δk [min^{-1}]
blank	$5,845 \cdot 10^{-3}$	$1,872 \cdot 10^{-3}$
poměr 1:0,8 UVC	$6,593 \cdot 10^{-3}$	$1,549 \cdot 10^{-3}$
poměr 1:0,8	$6,069 \cdot 10^{-3}$	$1,137 \cdot 10^{-3}$
poměr 1:0,9	$9,030 \cdot 10^{-3}$	$0,427 \cdot 10^{-3}$
poměr 1:1	$8,727 \cdot 10^{-3}$	$0,520 \cdot 10^{-4}$
poměr 1:1,1	$6,562 \cdot 10^{-3}$	$0,563 \cdot 10^{-4}$
poměr 1:1,2	$7,865 \cdot 10^{-3}$	$0,420 \cdot 10^{-4}$



Obrázek 48: Závislost podílu koncentrací benzofenonu-3 na čase pro jednotlivé poměry složek ve vzorcích

6 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravit 5 různých kompozic, které se lišily v zastoupení oxidu titaničitého a pojiva, a dále zjistit, jak na tomto poměru závisí vlastnosti a aktivita připravených vrstev. Byla tedy studována fotokatalytická/fotoelektrokatalytická aktivita vrstev, mechanická tvrdost a přilnavost k substrátu. Z provedených experimentů vyplývají následující informace.

Nejprve došlo k natištění jednotlivých kompozic na PET fólie na poloprovozní R2R materiálové tiskárně Coatema, z natištěných rolí byly poté připraveny vzorky určené k samotným fotokatalytickým experimentům, kterým ale nejprve předcházela aktivace vrstev pod UVC zářením. Fotokatalytická aktivita těchto vrstev byla určena degradací modelového barviva Acid Orange 7, kdy byla sledována absorbance modelového roztoku v závislosti na čase. Reakce byla ukončena v momentě, kdy počáteční absorbance klesla na polovinu původní hodnoty. Se vzorky nanesenými na PET fóliích byly zamýšleny taktéž reakce s roztokem benzofenonu-3, avšak i po 5 hodinách nedošlo k žádné degradaci, proto bylo konstatováno, že nanesené vrstvy nebyly natolik aktivní, aby došlo k rozkladu uvedeného polutantu. Nejrychlejší degradační procesy AO7 probíhaly u vzorku s kompozicí 1 s poměrem složek 1:0,8 (87 minut), což bylo předpokládáno, jelikož uvedená kompozice obsahuje nejmenší zastoupení pojiva SiBi. Se zvyšujícím se zastoupením pojiva docházelo ke zpomalování reakcí u jednotlivých vzorků, nejpomalejší ustálená reakce byla pozorována u vzorku s poměrem 1:1,2 (124 minut). Bylo zjištěno, že provedené reakce lze nejlépe popsat formální rychlostní konstantou 0. řádu, jde však samozřejmě o přibližný kinetický model.

Dále byla prověřena fotokatalytická aktivita stejných kompozic nanesených na FTO skle taktéž se stejnou UVC úpravou. Fotokatalytická aktivita těchto vrstev byla opět určena degradací modelového barviva Acid Orange 7, v tomto případě nejrychlejší degradaci do poloviny původní hodnoty absorbance roztoku AO7 poskytoval vzorek 1:0,9 (100 minut), který byl o 11 minut rychlejší než vzorek s poměrem 1:0,8. Ostatní vzorky se již chovaly podle předpokladů, docházelo k prodlužování délky ustálené reakce v porovnání se vzorkem 1:0,9. Rychlostní konstanty u jednotlivých vzorků jsou nižší v porovnání s vrstvami nanesenými na PET fóliích, tato skutečnost je nejspíše zapříčiněna menší aktivní plochou fotokatalyzátoru. Na reakce byl opět aplikován model formální kinetiky 0. řádu. Reakce s benzofenonem-3 nebyly prováděny, jelikož se předpokládal stejný výsledek degradace.

Vzorky určené pro fotoelektrokatalytické reakce byly nanesený na FTO skle stejným způsobem jako pro fotokatalytická měření s tím rozdílem, že byly upraveny kalcinací v muflové peci. Vložené napětí zkrátilo dobu degradace o téměř 50 % v porovnání se vzorky nanesenými na FTO skle a UVC úpravou. Vložené napětí taktéž stíralo rozdíly mezi jednotlivými délkami ustálených reakcí, na rychlost degradace tedy neměl použitý poměr téměř žádný vliv, délky ustálených reakcí se pohybovaly v intervalu od 48 po 52 minut. Pro srovnání byl proveden experiment se vzorkem o poměru 1:0,8 aktivovaným UVC zářením. Poměr 1:0,8 byl vybrán, jelikož dosahoval nejkratšího času ustálené reakce na PET fólii. U vzorku 1:0,8 upraveném UVC zářením docházelo na rozdíl od ostatních experimentů k prodlužování délek následujících reakcí a nejkratší reakce trvala 77 minut. Kalcinované vzorky byly také podrobeny fotokatalytickým experimentům, nedocházelo však k výrazné degradaci, došlo pouze k 3% snížení počáteční hodnoty absorbance po uplynutí 3 hodin. Z toho důvodu byly experimenty zastaveny a při fotokatalytických reakcích byla použita úprava UVC zářením. Také byl

proveden slepý pokus se samotným substrátem pro zjištění rychlosti přímé fotolýzy při vloženém napětí, reakce trvala 93 minut, což prokazuje, že i samotné vložené napětí na systém způsobuje degradaci AO7. Přítomnost fotokatalyzátoru tedy zkracuje délku reakce o více než 40 %. Na reakce byl opět aplikován model formální kinetiky 0. řádu.

Fotoelektrokatalytická aktivita vrstev byla prověřena také při degradaci benzofenonu-3, pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie byl sledován úbytek polutantu v odebíraných vzorcích v jednotlivých časech. Každá degradační reakce trvala 5 hodin a reakce byly provedeny se všemi poměry upravenými kalcinací, u poměru 1:0,8 aktivovaným UVC zářením a u slepého vzorku. Samotná fotolýza při vloženém napětí poskytla pouze 14% pokles, stejný pokles byl zaznamenán u vzorku s poměrem 1:0,8, který byl aktivován pouze UVC zářením. Nejúčinnější pokles lze vidět u vzorku 1:1,2, u kterého došlo téměř k 66% úbytku původní koncentrace benzofenonu-3. Úbytek u ostatních vzorků se pohyboval v intervalu mezi 60–62 % počáteční hodnoty koncentrace.

Všechny vrstvy vykazovaly i po 5 měřeních dobrou mechanickou odolnost. Tvrdost vrstev byla určena pomocí ISO normy 15184:1998. Nejtvrdší vrstvy byly nanášeny na FTO skle s použitou kompozicí o poměru 1:1,2, tato skutečnost potvrzuje teorii, že vyšší obsah pojiva zlepšuje mechanické vlastnosti vrstvy, což je potvrzeno i ostatních substrátů a úprav. Úprava kalcinací taktéž zajišťuje vyšší tvrdost. Vrstvy nanášené na PET fóliích se jeví jako méně robustní v porovnání s vrstvami na FTO skle upravené UVC zářením, toto může být způsobeno vrstvou FTO nanášenou na skle. Mřížkový test byl proveden podle postupu popsáném v ISO normě 2409. Opět vrstvy aktivované kalcinací vykazovaly nejvyšší přilnavost bez ohledu na použitý poměr složek, ani při použití pásky s nejvyšší přilnavostí nedošlo k žádnému poškození mřížky. Oproti tomu vrstvy aktivované UVC zářením nevykazovaly téměř žádnou přilnavost k substrátu, k částečnému stržení vrstvy došlo ihned při použití pásky s nejnižší přilnavostí. Výsledky provedené mřížkové zkoušky na vrstvách nanášených na skle a PET fóliích s UVC úpravou ukazují, že vyšší obsah pojiva zvyšuje i přilnavost vrstvy. Použitý substrát nemá téměř žádný vliv na přilnavost vrstvy při UVC opracování není prakticky žádný.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1 Klikorka J, Hájek B, Votinský J. *Obecná a anorganická chemie*. 2., nezměněné vydání ed. Praha: Státní nakladatelství technické literatury Alfa; 1989.
- 2 Toužín J. *Stručný přehled prvků*. Vol. 1. Brno: Masarykova univerzita; 2008.
- 3 Park H, Park Y, Kim W, Choi W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*. 2013;15:1-20.
- 4 Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, Matsumura M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis*. 2001;203(1):82-86.
- 5 Smyth J. Mineral Structure and Property Data, TiO₂ Group. University of Colorado. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. Published 2015. Accessed 15.04., 2019.
- 6 Mills A, Hill C, Robertson PKJ. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*. 2012;237:7-23.
- 7 Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *TiO₂ FOTOKATALÝZA, základy a aplikace*. 1. vydání ed. Praha: Silikátový svaz; 2002.
- 8 Pekař M, Klučáková M, Veselý M, Čeppan M. *Fyzikální chemie a fotochemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická; 2003.
- 9 Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004;32(1-2):33-177.
- 10 Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 1999;53(1):115-129.
- 11 Šima J, Čeppan M, Jankovičová V, Prousek J, Velič D. *Fotochémiá: Principy a aplikácie*. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave; 2011.
- 12 Hanaor DAH, Sorrell CC. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*. 2011;46(4):855-874.
- 13 Higashimoto S. Titanium-dioxide-based visible-light-sensitive photocatalysis: Mechanistic insight and applications. *Catalysts*. 2019;9(2):201.
- 14 Gardin S, Signorini R, Pistore A, et al. Photocatalytic performance of hybrid SiO₂-TiO₂ films. *Journal of Physical Chemistry C: Nanomaterial Interfaces*. 2010;114(17):7646-7652.
- 15 Neumann-Spallart M. Aspects of Photocatalysis on Semiconductors: Photoelectrocatalysis. *Chimia (Aarau)*. 2007;61(12):806-809.
- 16 Braslavsky SE, Braun AM, Cassano AE, Emeline AV, Litter MI, Palmisano L, Parmon AV, Serpone N. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*. 2011;83(4):931-1014.
- 17 Egerton TA. Does photoelectrocatalysis by TiO₂ work? *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2011;86(8):1024-1031.
- 18 Garcia-Segura S, Brillas E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2017;31:1-35.

- 19 Ullattil SG, Periyat P. Sol-gel synthesis of titanium dioxide. *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. Springer International Publishing; 2017:271-283.
- 20 Kwon CH, Kim JH, Jung IS, Shin H, Yoon KH. Preparation and characterization of TiO₂–SiO₂ nano-composite thin films. *Ceramics International*. 2003;29(8):851-856.
- 21 Kajitvichyanukul P, Ananpattarachai J, Pongpom S. Sol–gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005;6(3-4):352-358.
- 22 Szeifert JM, Fattakhova-Rohlfing D, Georgiadou D, et al. “Brick and Mortar” strategy for the formation of highly crystalline mesoporous Titania films from nanocrystalline building blocks. *Chemistry of Materials*. 2009;21(7):1260-1265.
- 23 Dzik P, Veselý M, Kete M, Pavlica E, Štangar UL, Neumann-Spallart M. Properties and application perspective of hybrid Titania-silica patterns fabricated by inkjet printing. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(30):16177-16190.
- 24 Szeifert JM, Fattakhova-Rohlfing D, Rathouský J, Bein T. Multilayered high surface area “brick and mortar” mesoporous Titania films as efficient anodes in dye-sensitized solar cells. *Chemistry of Materials*. 2012;24(4):659-663.
- 25 Natahovací pravítko Baker - Elcometer 3520. Gamin.cz. Accessed March 25, 2021. <https://www.gamin.cz/elcometer-3520/>
- 26 Mayer rod, meter bar, adhesive coating. Holoeast.com. Accessed March 25, 2021. <http://www.holoeast.com/machines/coating/adhesive-coating-Meyer-Bar.html>
- 27 Bornside DE, Macosko CW, Scriven LE. Spin coating: One-dimensional model. *Journal of Applied Physics*. 1989;66(11):5185-5193.
- 28 Yilbas BS, Al-Sharafi A, Ali H. *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*. Elsevier;2019;45-98.
- 29 Coaters LS. Spincoater.com - What is Spin Coating? Spincoater.com. Accessed March 25, 2021. <http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>
- 30 Jones TC. Dip coating. *Met finish* 2010;108(11):130-132.
- 31 Jittavanich K, Clemons CB, Kreider KL, Aljarrah M, Evans E, Young GW. Modeling, simulation and fabrication of coated structures using the dip coating technique. *Chemical Engineering Science*. 2010;65(23):6169-6180.
- 32 Lončarević D, Čupić Ž. *Micro and Nano Technologies*. Elsevier;2019;91-122.
- 33 Neacșu IA, Nicoară AI, Vasile OR, Vasile BȘ. Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering. *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering – Applications of nanobiomaterials*(4). Elsevier; 2016:271-295.
- 34 Kaplanová M. *Moderní polygrafie*. Praha: Praha : Svaz polygrafických podnikatelů; 2010.
- 35 Park J, Shin K, Lee Ch. Roll-to-Roll Coating Technology and Its Applications: A Review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2016;17(4):537-550.
- 36 Galagan Y, Fledderus H, Gorter H, et al. Roll-to-Roll Slot–Die Coated Organic Photovoltaic (OPV) Modules with High Geometrical Fill Factors. *Energy Technology*. 2015;3(8):834-842.

- 37 Tappert G. Coating systems. Coatema.de. Accessed March 25, 2021. <https://www.coatema.de/en/14-single-units/application-systems/23-fuer-jeden-auftrag-die-passende-loesung.html>
- 38 Roll-to-roll processing: What it is & how it work. Montalvo.com. Published September 11, 2019. Accessed March 25, 2021. <https://www.montalvo.com/article-library/roll-to-roll-processing-basics/>
- 39 COATEMA Coating Machinery GmbH. About us. Presented at the: August 12, 2016.
- 40 Slot-Die Coating: Theory, Design & Applications. <https://www.ossila.com/pages/slotdie-coating-theory>. Accessed.
- 41 Klaus Peter Crone, Director of R&D. COATEMA Coating Machinery GmbH: Slot Die Coating for organic photovoltaics and other high tech applications. Presented at the: November 13, 2014.
- 42 Klouda P. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vydání ed. Ostrava: Pavel Klouda; 2003.
- 43 Halliday D, Walker J, Resnick R. *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. Vol: Část 4. Praha, Brno: Prometheus, VUTIUM; 2000.
- 44 Ceresole R, Han YK, Simionato LD, Segall AI. Stability indicating HPLC method for the determination of benzophenone-3 and avobenzone in cosmetic formulations. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2013;36(20):2882–2894.
- 45 Čáslavský J. *Analytická chemie II – chemické dělicí metody (přednáška)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická; 2018.
- 46 Gregori D, Benchena I, Chaput F, et al. Mechanically stable and photocatalytically active TiO₂/SiO₂ hybrid films on flexible organic substrates. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(47):20096-20104.
- 47 Li Y, Bastakoti BP, Imura M, et al. Synthesis of mesoporous TiO₂/SiO₂ hybrid films as an efficient photocatalyst by polymeric micelle assembly. *Chemistry A European Journal*. 2014;20(20):6027-6032.
- 48 Guan K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surf Coat Technol*. 2005;191(2-3):155-160.
- 49 Chisvert A, Salvador A. Chapter 5 - Ultraviolet Filters in Cosmetics: Regulatory Aspects and Analytical Methods. *Analysis of Cosmetic Products (Second Edition)*. 2018;85–106.
- 50 Skeletal formula of oxybenzone. Wikipedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Oxybenzone>. Published 2021. Accessed 08.01., 2021.
- 51 Kedor-Hackmann ERM, de Lourdes Pérez González ML, Singh AK, Santoro MIMR. Validation of a HPLC method for simultaneous determination of five sunscreens in lotion preparation. *International Journal of Cosmetic Science*. 2006;28(3):219–224.
- 52 Celeiro M, Hackbarth FV, de Sousa SMAGU, Llompert M, Vilar VJP. Assessment of advanced oxidation processes for the degradation of three UV filters from swimming pool water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*. 2018;351:95-107.

- 53 Gallagher M, Wysocki CJ, Leyden JJ, Spielman AI, Sun X, Preti G. Analyses of volatile organic compounds from human skin. *British Journal of Dermatology*. 2008;159(4):780–791.
- 54 Biagi S, Ghimenti S, Onor M, Bramanti E. Simultaneous determination of lactate and pyruvate in human sweat using reversed-phase high-performance liquid chromatography: a noninvasive approach. *Biomedical Chromatography*. 2012;26(11):1408–1415.
- 55 Roshan N, Taghizadeh MM. What levels of estrogen hormones can be found in swimming pool water? *Applied Water Science*. 2019;9(5).
- 56 Wang L, Cai Y-Q, He B, et al. Determination of estrogens in water by HPLC-UV using cloud point extraction. *Talanta*. 2006;70(1):47-51.
- 57 Suppes LM, Huang C-H, Lee W-N, Brockman KJ. Sources of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools. *Journal of Water and Health*. 2017;15(5):829-833.
- 58 Buser H-R, Poiger T, Müller MD. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science & Technology*. 1998;32(22):3449-3456.
- 59 Stafiej A, Pyrzynska K, Regan F. Determination of anti-inflammatory drugs and estrogens in water by HPLC with UV detection. *Journal of Separation Science*. 2007;30(7):985-991.
- 60 Moradi N, Amin MM, Fatehizadeh A, Ghasemi Z. Degradation of UV-filter Benzophenone-3 in aqueous solution using TiO₂ coated on quartz tubes. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2018;16(2):213-228.
- 61 Kim JYU, Bessegato GG, de Souza BC, da Silva JJ, Zaroni MVB. Efficient treatment of swimming pool water by photoelectrocatalytic ozonation: Inactivation of *Candida parapsilosis* and mineralization of Benzophenone-3 and urea. *Chemical Engineering Journal*. 2019;378(122094):122094.
- 62 Wikipedia contributors. Acid Orange 7. Wikipedia, The Free Encyclopedia. Published March 10, 2021. Accessed July 13, 2021. [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Acid Orange 7&oldid=1011284822](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Acid%20Orange%207&oldid=1011284822)
- 63 Zlámal M, Krýsa J, Jirkovský J. Photocatalytic degradation of acid orange 7 on TiO₂ films prepared from various powder catalysts. *Catalysis Letters*. 2009;133(1-2):160-166.
- 64 Baudys M, Zlámal M, Krýsa J, Jirkovský J, Kluson P. Notes on heterogeneous photocatalysis with the model azo dye acid orange 7 on TiO₂. *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis*. 2012;106(2):297-311.
- 65 Mills A, O'Rourke C, Kalousek V, Rathousky J. Adsorption and photocatalytic and photosensitised bleaching of acid orange 7 on multilayer mesoporous films of TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211-212:182-187.
- 66 Shinde PS, Patil PS, Bhosale PN, et al. UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of AO7 dye in water using spray deposited TiO₂ thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;89(1-2):288-294.
- 67 Mills A, Hill C, Robertson PKJ. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*. 2012;237:7-23.
- 68 Soltermann F. *Trichloramine in swimming pool water: analysis methods, factors influencing its fate and effects of UV treatment*. Curych. 2015.

- 69 Soltermann F, Wilder T, Canonica S, Gunten U. Photolysis of inorganic chloramines and efficiency of trichloramine abatement by UV treatment of swimming pool water. *Water Research*. 2014;56:280–291.
- 70 Soltermann F, Lee M, Canonica S, Gunten U. Enhanced N-nitrosamine formation in pool water by UV irradiation of chlorinated secondary amines in the presence of monochloramine. *Water Research*. 2013;47(1):79–90.
- 71 Ozon. Lifetechozone.com. Accessed March 26, 2021. <https://lifetechozone.com/cs/technologie/ozon/>
- 72 UVM - Lifetech. Lifetechozone.com. Accessed March 30, 2021. <https://lifetechozone.com/cs/technologie/uvm/>
- 73 AOP - Lifetech. Lifetechozone.com. Accessed March 30, 2021. <https://lifetechozone.com/cs/technologie/aop/>
- 74 ISO 15184. *Paints and varnishes – Determination of film hardness by pencil test*. Switzerland: International Organization for Standardization; 1998.
- 75 ISO 2409. *Nátěrové hmoty – Mřížkový test*. Praha: Český normalizační institut; 2007.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ACN	Acetonitril
AO7	Acid Orange 7
BP3	Benzofenon 3
CPE	extrakce pomocí teploty zákalu micelárních roztoků
e^-	elektron
E_{bg}	šířka zakázaného pásu
FTO	fluorem dopovaný oxid cíničitý
h^+	díra
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
ITO	indiem dopovaný oxid cíničitý
LC	kapalinová chromatografie
MIMS	hmotnostní spektrometrie s membránovým vstupem
NDMA	N-Nitrosodimethylamin
PET	polyethylentereftalát
R2R	ovrstvování roll-2-roll
TCO	transparentní vodivé oxidy
UV	ultrafialové záření
VIS	viditelné záření
VOC	těkavé organické látky