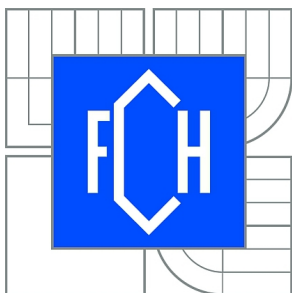


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PEROXOTITANIČITÉ GELY VHODNÉ PRO PIEZOELEKTRICKÝ TISK

PEROXOTITANATE GELS SUITABLE FOR PIEZOELECTRIC PRINT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ANDREJ FUKSA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.

BRNO 2014



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0745/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Andrej Fuksa	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Michal Veselý, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Peroxotitanicité gely vhodné pro piezoelektrický tisk

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracujte literární rešerši na téma fotokatalytická aktivita peroxotitanátů.
2. Připravte tenké vrstvy peroxotitanátů pomocí materiálového tisku.
3. Prostudujte fotokatalytickou aktivitu připravených vrstev.

Termín odevzdání bakalářské práce: 23.5.2014

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Andrej Fuksa
Student(ka)

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá tvorbou tenkých vrstev peroxotitaničitého gelu. Připravené roztoky peroxotitanátu s ethylen glykolem a isopropanolem byly tištěny pomocí materiálové tiskárny na skleněný substrát a vysušeny při 95 °C. Získané tenké vrstvy gelu nevykazují žádnou fotokatalytickou aktivitu, a proto byly kalcinovány při teplotě 450 °C po dobu 2,5 h. Struktura vrstev byla charakterizována pomocí optické a SEM mikroskopie. Prozkoumání fotokatalytické aktivity připravených vrstev bylo provedeno pomocí hydroxylace kumarinu.

Klíčová slova: peroxotitaničitý komplex, materiálový tisk, ink-jet, kumarin, fotokatalýza

ABSTRACT

This thesis provide information about deposition of thin layers from peroxotitanate precursor. Precursor containing peroxotitanic acid and mixture of solvents (isopropanol and ethyleneglykol), was printed with the ink-jet material printer. Glass slides were used as a substrate. Prepared layers of gel did not show photocatalytic activity, therefore calcination at 450 °C, was used to a gel conversion. Structure of the layers was characterized using optical and SEM microscopy. Photoactivity of the layers was studied by a hydroxylation of cumarine.

Keywords: peroxotitanate, material printing, ink-jet, cumarine, photocatalysis

FUKSA, A. *Peroxotitaničité gely vhodné pro piezoelektrický tisk*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 37 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis bakaláře

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat Doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. a Ing. Petru Dzikovi, Ph.D., za jejich pomoc a připomínky při vypracování této práce. Dále také děkuji své rodině za poskytnutou podporu podobu celého studia.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Současný stav řešené problematiky	7
2.1	Fotokatalýza	7
2.1.1	Heterogenní katalýza	7
2.1.2	Princip působení fotokatalyzátoru	7
2.1.3	Testy fotokatalytické aktivity	8
2.2	Oxid titaničitý.....	10
2.2.1	Fotokatalytická reakce na povrchu TiO_2	11
2.2.2	Superhydrofilita.....	11
2.3	Příprava TiO_2	12
2.3.1	Hydrotermální metoda.....	13
2.4	Modifikace TiO_2	13
2.4.1	Dopování	14
2.3.1.1	Nekovy dopované TiO_2	14
2.3.1.2	Kovy dopované TiO_2	15
2.5	Peroxotitaničitý komplex	15
2.5.1	Optické vlastnosti gelu	16
2.6	Tenké vrstvy	17
2.6.1	Spin coating	17
2.6.2	Dip coating	17
2.6.3	Materiálový tisk.....	17
2.6.3.1	Materiálové tiskárny	19
3	Experimentální část.....	20
3.1	Chemikálie, přístroje a pomůcky	20
3.1.1	Chemikálie.....	20
3.1.2	Přístroje	20
3.1.3	Pomůcky	21
3.2	Příprava vzorků	21
3.2.1	Zásobní suspenze.....	21
3.2.2	Syntéza peroxotitanátu	21
3.2.3	Roztoky pro tisk a jeho stabilita	21
3.2.4	Tisk vzorků.....	22
3.3	Použité metody	22
3.3.1	Charakterizace vzorků	22
3.3.2	Měření fotokatalytické aktivity	23
4	Výsledky a diskuse	24
4.1	Peroxotitaničitý gel a roztok	24
4.2	Tiskový roztok.....	24
4.2.1	Vlastnosti.....	24
4.3	Tisk vrstev	25
4.3.1	Struktura vrstev gelu.....	26
4.4	Fotokatalytická aktivita	29
5	Závěr.....	31
6	Seznam použité literatury.....	32
7	Seznam použitých symbolů a zkratek	37

1 ÚVOD

Fotokatalýza pomocí nanočástic TiO_2 nalézá v dnešní době velmi široké využití. Jsou známé různé metody přípravy fotoaktivních vrstev nebo povrchů.

Tato práce se zabývá tvorbou tenkých vrstev peroxotitaničitých gelů, tyto gely se jeví jako velmi zajímavý prekurzor při tvorbě aktivních vrstev TiO_2 . Jsou známé metody, kdy je tenká vrstva gelu nanесena pomocí spin nebo dip coatingu na substrát a kalcinací přeměněna na krystalický TiO_2 . Peroxotitaničité gely se také využívají k tvorbě nanočástic TiO_2 pomocí hydrotermální metody.

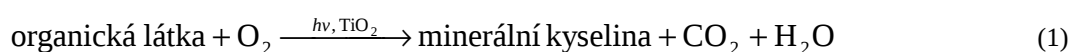
Tenké vrstvy mohou být tvořeny také pomocí materiálové tiskárny s piezoelektrickou tiskovou hlavou. Je to moderní a pohodlná metoda tvorby tenkých vrstev na různých substrátech. Při tvorbě tenkých vrstev byla v experimentu využita právě tato metoda.

Práce si dává za hlavní cíl vytvořit tenké vrstvy peroxotitaničitého gelu pomocí materiálového tisku a prostudovat jejich fotokatalytickou aktivitu. Ke splnění tohoto cílu je zapotřebí vytvoření stabilního tiskového roztoku se systémem rozpouštědel.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza je proces chemického rozkladu látek na povrchu polovodičů za přítomnosti světelného záření o vhodné vlnové délce. Jedná se o heterogenní katalýzu na povrchu pevného fotokatalyzátoru, který tvoří oddělenou fázi. Může urychlovat fotoreakci interakcí se substrátem nebo excitovaným stavem a nebo s primárním fotoproduktem, aniž by byl katalyzátor v průběhu reakce spotřebován¹. Jedná se o fotokatalytický rozklad organických sloučenin nebo polutantů zprostředkovaný polovodičovými částicemi, které působí jako fotokatalyzátory. V současnosti je nejvíce používán oxid titaničitý ve formě anatasu, kvůli své fotokatalytické aktivitě a vysoké stabilitě. Obecný princip rozkladu látek na povrchu TiO_2 , může být popsán následující rovnicí²:



Fotokatalyzátor může být aplikován ve formě prášku (nanočástic) nebo tenkých, transparentních vrstev. Své uplatnění nalézá v oblasti životního prostředí, například při čištění odpadních vod nebo vzduchu. Přídavek fotokatalytického TiO_2 k vláknům, textilním materiálům a papíru může přinést novou kvalitu u funkčních textilií, jako jsou závěsy, záclony, markýzy, tapety a jiné materiály. Tenké vrstvy vykazují samočisticí efekt, inhibici růstu řas, plísní a tvorby nepříjemného zápachu³.

2.1.1 Heterogenní katalýza

Heterogenní katalýza se skládá z řady reakcí: částečnou nebo celkovou oxidaci, dehydrogenaci, přenos vodíku, detoxikaci vody a odstraňování znečišťujících látek z plynu. Proto může být fotokatalýza použita na odstranění polutantů ze vzduchu a na čištění vody. Proces katalýzy může být uskutečněn v různých médiích: plynné fázi, čistých kapalných organických fází nebo vodných roztocích. Proces je rozložen do pěti nezávislých kroků:

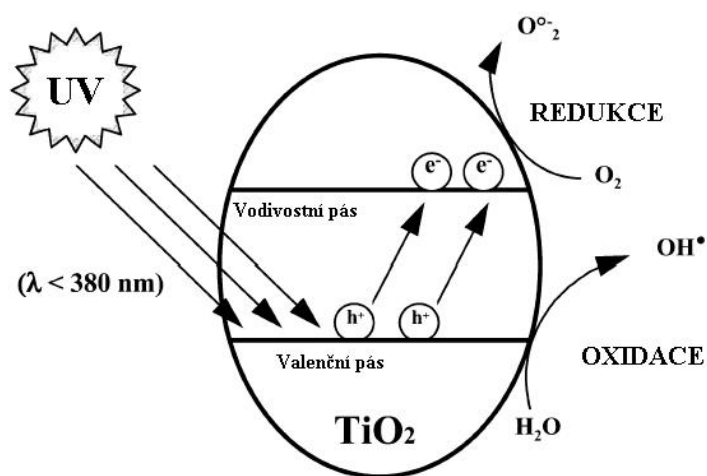
- 1) transfer reaktantů v tekuté fázi na plochu
- 2) adsorpce alespoň jednoho z reaktantů
- 3) reakce na adsorbované fázi
- 4) desorpce produktu
- 5) odstranění produktů z oblasti rozhraní

Fotokatalytická reakce začíná v adsorbované fázi (krokem č. 3). Jediný rozdíl s konvenční katalýzou je způsob aktivace katalyzátoru, ve kterém je tepelná aktivace nahrazena fototypickou aktivací⁴.

2.1.2 Princip působení fotokatalyzátoru

Polovodičovou částicí je absorbováno záření (foton) o energii větší nebo rovné šířce zakázaného pásu fotokatalyzátoru. Absorbované záření způsobí excitaci elektronu (e^-) do vodivostního pásu a ve valenčním pásu se vygeneruje díra (h^+) (Obr. 1). Není-li přítomen akceptor, elektron rekombinuje s dírou a energie je vyzářena ve formě tepla za několik nanosekund. Jestliže je přítomný vhodný akceptor (A) nebo donor (D), který by zabránil rekombinaci, může dojít k redoxní reakci. Rekombinaci volných elektronů a děr je možné částečně zabránit také vložení elektrického napětí na povrch katalyzátoru.

Fotogenerovaná díra ve valenčním pásu oxiduje vodu nebo hydroxylový aniont OH^- na povrchu polovodiče za vzniku hydroxylového radikálu ($\text{OH}^\bullet$) (Obr. 1). Naopak elektrony vodivostního pásu redukují molekulární kyslík za vzniku superoxidového radikálu ($\text{O}_2^{\bullet-}$)⁵.

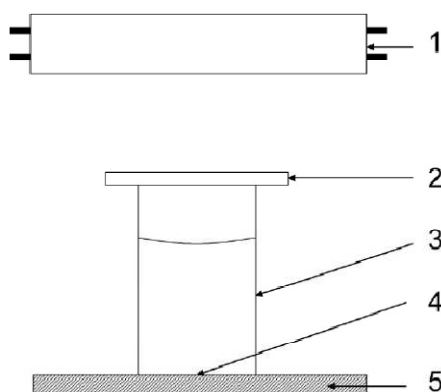


Obr. 1 Schéma znázorňující fotokatalytický proces na ozářeném polovodiči (TiO_2).⁴

2.1.3 Testy fotokatalytické aktivity

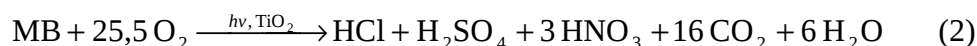
Pro měření fotokatalytické aktivity se používají různé testy, ve většině případů se využívá rozkladu vybrané chemické látky pomocí tenké vrstvy fotokatalyzátoru. Tato vrstva je aplikována na pevném substrátu o známém povrchu. Rychlost rozkladu se určí pomocí sledování koncentrace reaktantu nebo některého z produktů mineralizace. To může být provedeno pomocí různých analytických metod. Způsoby provedení testů se liší v závislosti od požadované aplikace.

Testy ve vodném prostředí jsou založené na rozkladu organických látek nebo barviv. Používají se látky jako: methylenová modř (MB), dimethylsulfoxid (DMSO), rhodamín B, kyselá oranž 7⁶, fenol, 4-chlorfenol, kyselina dichloroctová, kumarin nebo resazurin. Využívá se tu velmi jednoduchého reaktoru (Obr. 2).



Obr. 2 Schéma standardního reaktoru pro rozklad MB, 1) UV lamp, 2) krycí sklo, 3) skleněný válec s barvivem, 4) testovací oblast, 5) vzorek fotokatalyzátoru.⁷

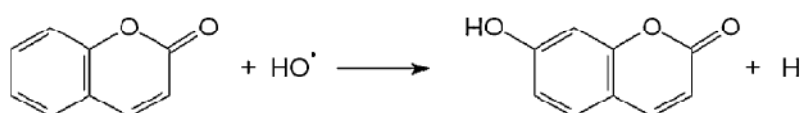
Tato metoda byla s MB standardizována a podléhá normě ISO 10678: 2010⁷. Dochází tu k úplné mineralizaci barviva, mechanismus je vyjádřen pomocí rovnice (2).



Ubývající koncentrace barviva se sleduje pomocí měření absorpance roztoku při 665 nm. MB neabsorbuje záření v oblasti 365 nm, a proto je vhodným barvivem pro test fotokatalytické aktivity. Modrý roztok MB se v kontaktu s ozářeným povrchem fotokatalyzátoru postupně odbarví. Délka celého testu je 3 až 4 hodiny.

Ve vodném prostředí také probíhá test rozkladu DMSO, měří se schopnost tvorby aktivního kyslíku, tento test byl standardizován pod normou ISO 10676: 2010⁷. DMSO byl vybrán proto, že velmi rychlou reakcí s hydroxylovým radikálem tvoří přes několik meziproduktů kyselinu sírovou.

Tato metoda se s použitím kumarinu jeví jako velice jednoduchá a vhodná pro měření fotokatalytické aktivity ve vodném prostředí⁸. Principem je jeho reakce na 7-hydroxykumarin (7OHC). Tato reakce probíhá v přítomnosti $\text{OH}^\bullet$ radikálů (Obr. 3). Koncentrace vznikajícího 7OHC se sleduje pomocí měření intenzity jeho fluorescence při vlnové délce 450 nm. Výhodou je jednoduchost a rychlost tohoto testu, kdy jedno měření trvá 40 až 60 minut.



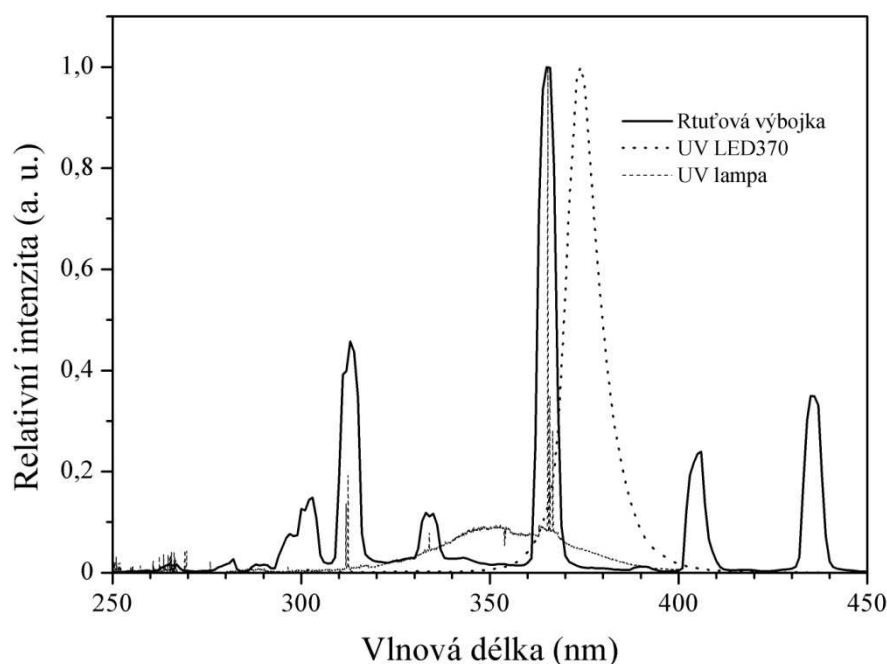
Obr. 3 Vznik 7-hydroxykumarinu.

V oblasti aplikací pro čištění vzduchu se využívají testy rozkladu látek v plynné fázi. Pro tuto metodu byly publikovány tři standardní testy využívající: oxid dusnatý (NO) ISO 22197-1: 2007, acetaldehyd ISO 22197-2: 2011 nebo toluen ISO 22197-3: 2011. Při rozkladu NO vzniká oxid dusičitý a voda, v případě acetaldehydu nebo toluenu oxid uhličitý a voda. Koncentrace vznikajících plynů se sleduje pomocí plynové chromatografie a plamenového ionizačního detektoru. Další možné látky které se dají použít jsou: benzen, formaldehyd, acetaldehyd, aceton nebo trichloethylen⁹.

Samočisticí vlastnosti fotokataliticky aktivních povrchů jsou sledovány pomocí měření změny úhlu smáčení kapky vody na tenké vrstvě kyseliny olejové nebo stearové. Tyto testy podléhají normě ISO 27448: 2009⁷. Další možností je použití inkoustu na bázi barviva resazurin¹⁰. Inkoust je nanesen na povrch pomocí spirály z drátku o průměr 0,31 mm, vytvoří se tím přibližně 24 μm vlhká vrstva. Po vysušení je výška této vrstvy přibližně 800 nm. V přítomnosti fotokatalyzátoru nastane v průběhu několika minut barevná změna. Měří se změna absorpance při vlnové délce 610 nm.

Antibakteriální aktivita se měří za pomoci bakterií *E. coli*, *S. aureus* nebo *Klebsiella pneumoniae*. Tyto bakterie jsou doporučeny pro normu ISO 27447:2009, mohou však být použity i některé druhy hub nebo virů. Výsledkem testování je určení zdánlivé antimikrobiální aktivity fotokatalyzátoru po 8 hodinovém ozařování. V tomto případě je doporučená intenzita ozáření menší, a to 0,05 až 0,5 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

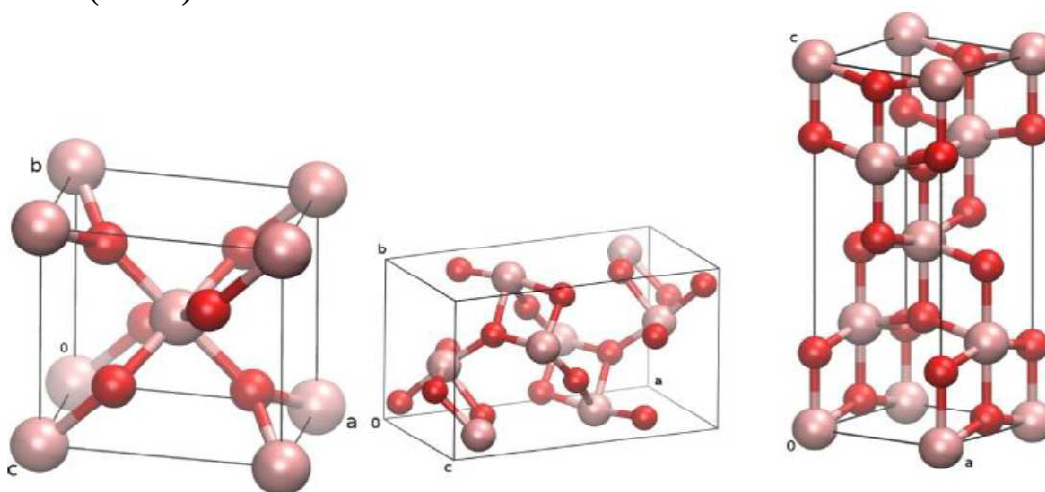
Fotokatalytické povrchy se aktivují zářením s vlnovou délkou přibližně 365 nm. Jako standardní zdroj UV záření se používá xenonová lampa nebo UV lampa, se spektrem záření v rozmezí od 300 do 400 nm, intenzita ozáření je přibližně $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Obr. 4).



Obr. 4 Emisní spektra vybraných světelných zdrojů.

2.2 Oxid titaničitý

Jako polovodič se ve vhodné krystalické formě nejvíce využívá jako fotokatalyzátor. TiO_2 je levný, netoxický, chemicky i biologicky inertní, stálý a vykazuje nejvyšší fotoaktivitu⁵. Tento bílý prášek se používá jako pigment v papírech, barvách, zubních pastách, opalovacích krémech a plastech. TiO_2 se za normálních podmínek vyskytuje ve třech krystalických modifikacích (Obr. 5).



Obr. 5 Krystalické modifikace TiO_2 zleva: rutil, brookit, anatas.¹¹

Rutilová modifikace má tetragonální krystalickou strukturu, je stabilní při vyšších teplotách. Šířka zakázaného pásu je 3,0 eV, což odpovídá absorpci fialového světla o vlnové

délce 413 nm. Vykazuje největší index lomu ve viditelném světle ze všech známých krystalů. Využívá se jako pigment, také pod názvem titanová běloba.

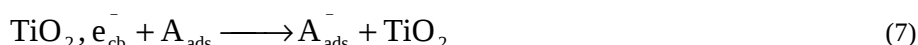
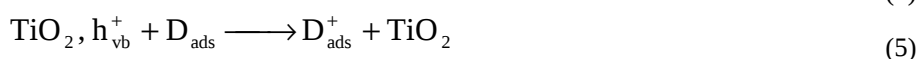
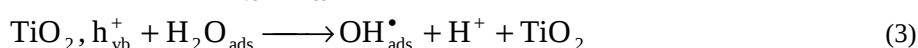
Anatasová modifikace je stabilní při nižších teplotách, má tetragonální krystalickou strukturu. Je více fotoaktivní, to spočívá v rozdílné krystalické struktuře a vyšší hodnotě zakázaného pásu. Anatas má šířku zakázaného pásu 3,2 eV, to odpovídá absorpci UV záření o vlnové délce 388 nm.

Brookit má ortorombickou krystalickou strukturu. Je přítomný pouze v minerálech a nemá komerční využití.

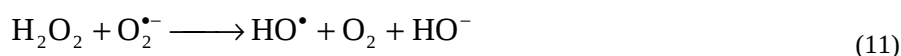
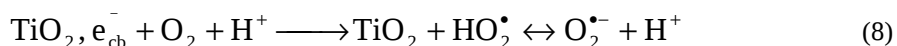
V České republice vyrábí fotokatalyticky aktivní oxid titaničitý společnost Precheza a. s., Pod názvy produktů PK-20, PK-60, PK-180, které se liší velikostí částic¹². Komerčně známý oxid titaničitý je vyroben Německou firmou Nippon Aerosil v licenční společnosti Degussa jako TiO₂ P-25³.

2.2.1 Fotokatalytická reakce na povrchu TiO₂

V roce 1972 byl publikován efekt fotokatalytického rozkladu vody po vystavení UV záření. Reakce začíná ozářením polovodiče. Oxid titaničitý absorbuje foton o energii větší nebo rovné velikosti zakázaného pásu anatasu (388nm), to vede k excitaci elektronu do vodivostního pásu (cb) za vzniku díry ve valenčním pásu. Tyto díry mohou reagovat s vodou za vzniku vysoce reaktivního hydroxylového radikálu(OH[•]). Díry i vzniklé hydroxylové radikály jsou velmi silná oxidační činidla, která mohou oxidovat většinu organických materiálů. Elektrony mají vyšší redukční schopnost a proto mohou redukovat molekulární kyslík (O₂) na superoxidový radikál (O₂^{•-}). Tyto pochody mohou být vyjádřeny následujícími rovnicemi:



Oxidační dráha vede v mnoha případech k dokončení mineralizace organického materiálu na CO₂ a H₂O. Obecně platí, že adsorbent představuje rozpuštěný O₂, který je přeměněn na superoxidový radikálový aniont (O₂^{•-}) a vede k další tvorbě OH[•] (cit.¹³):

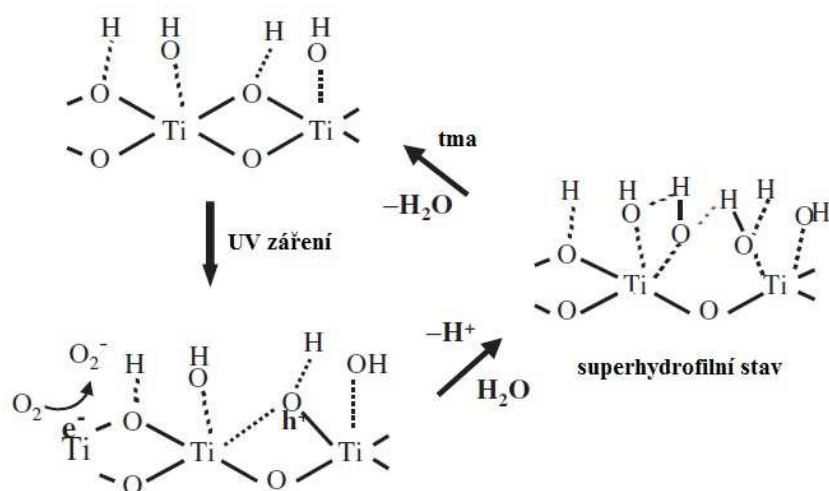


2.2.2 Superhydrofilita

Superhydrofilita je vlastnost látek které vykazují pro vodu úhel smáčení $\theta < 10^\circ$. Úhel smáčení svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s fázovým rozhraním, je to hlavní charakteristika tvaru kapky kapaliny umístěné na povrchu nerozpustné tuhé látky. Vztah mezi úhlem smáčení θ a jednotlivými mezifázovými energiemi je dán Youngovou rovnicí (14).

$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (14)$$

Kde γ_l a γ_s jsou povrchové energie kapaliny a tuhé látky, γ_{sl} je mezifázová energie tuhá látka-kapalina. Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní. Tenký film, tvořený fotokatalyzátorem TiO_2 s vhodnými aditivami vykazuje úhel smáčení pro vodu několik desítek stupňů. Když je tento povrch vystaven UV záření, úhel smáčení pro vodu se zmenšuje. Takto ozářený povrch způsobí, že voda se rozprostře po celé ploše substrátu a úhel smáčení je poté téměř nulový. Pak je schopnost povrchu odpuzovat vodu nulová, jedná se o superhydrofilitu povrchu. Povrch udrží tento stav jeden až dva dny, aniž by byl vystaven UV záření. Po této době se kontaktní uhel začne zvyšovat. Superhydrofilita může být znovu obnovena dalším vystavením tohoto povrchu na UV záření. Za tento jev jsou zodpovědné elektronové díry, které mohou reagovat s kyslíkem z krystalové mřížky TiO_2 (Obr. 6)¹⁴.



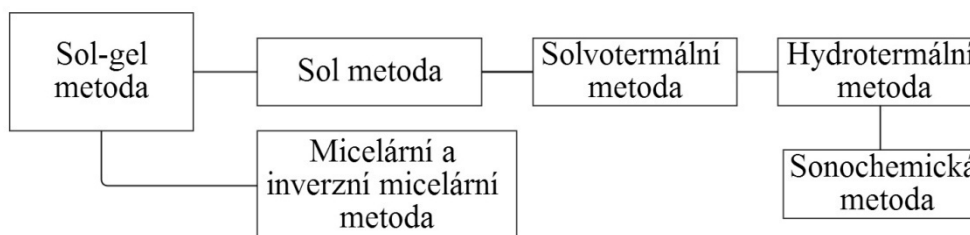
Obr. 6 Mechanismus fotoindukované hydrofilnosti.⁵

2.3 Příprava TiO_2

Fotokatalyticky aktivní nanočástice TiO_2 se dají připravit pomocí různých metod. Primárně se využívá sol-gel metoda. Existuje však celá řada metod, které různými způsoby na sol-gel navazují (Obr. 7). Další možné metody jsou: depozice z plynné fáze¹⁵, elektrodpozice¹⁶, přímá oxidace¹⁷.

Pro rozšíření aplikací fotokatalyzátorů v praxi se jako perspektivní možnost jeví hydrotermální metoda přípravy nanočástic oxidu titaničitého. Ve srovnání s metodou sol-gel, která vychází z organických sloučenin titanu, peroxititaničité gely nevyžadují použití

organických látek při syntéze. Vedle řady výhod metody sol-gel se jako významná nevýhoda, ekologická i ekonomická, jeví právě nutnost použití různých organických sloučenin jak při syntéze titaničitých solů, tak i při jejich další aplikaci. Tyto nevýhody by mohla odstranit hydrotermální metoda, využívající jako prekursor peroxotitaničitou kyselinu. Výhodou těchto solů je jejich jednoduchá příprava z levných surovin, neutrální pH a jejich dlouhodobá stabilita ve vodném prostředí. Nevýhodou je skutečnost, že soly neobsahují nanočástice anatasu, ale jiných sloučenin titanu, které je nutné převést na anatas žíháním, hydrotermálními postupy nebo jednoduše pomocí vodného refluxu ¹⁸.



Obr. 7 Metody odvozené ze sol-gel metody.¹⁹

2.3.1 Hydrotermální metoda

Je to druh solvotermální metody, kde se jako rozpouštědlo používá voda. Fotoaktivní nanočástice lze získat z roztoku peroxotitaničité kyseliny pomocí této metody nebo refluxem. Hydrotermální metoda znamená vystavení prekursoru zvýšené teplotě a tlaku v uzavřené nádobě po dobu několika hodin, například při 180 °C po dobu 5 h. Při těchto podmínkách dochází k formaci krystalických nanočástic TiO₂. Pro tyto účely se používají nerezové nebo teflonové autoklávy, které udržují konstantní podmínky po dobu celého procesu. Toto zařízení může být nahrazeno refluxem, to však omezuje

Velikost, tvar a struktura připravených částic závisí na délce procesu, hodnotě pH nebo případně na vlastnostech použitého mikrostrukturního činidla. Při této metodě mohou být použité různé řídicí činidla ovlivňující povrchovou mikrostrukturu, jako například kyseliny: fluorovodíková²⁰, vinná, citronová²¹, nebo octová. Nebo organické látky jako: glukóza, močovina²², tetraethylamonium hydroxid²³.

Ionty jako jsou F⁻ způsobují vznik dutých nanočástic, kde se materiál ze středu částice využije ke zvětšení jejího povrchu v důsledku snížení povrchového napětí.

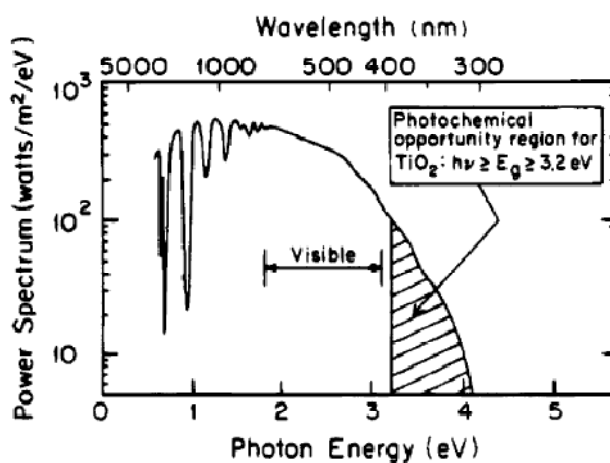
Nanotyčinky TiO₂ mohou být připraveny pomocí hydrotermální metody při 160 °C po dobu 2 h v přítomnosti NaCl. Nanotrubice mohou vznikat v přítomnosti NaOH.

Refluxování je obdobou hydrotermální metody, probíhá při teplotě 100 °C a atmosférickém tlaku. Při této metodě vznikají také nanočástice anatasu, jejich tvar a velikost závisí na podmínkách při tomto procesu²⁴.

2.4 Modifikace TiO₂

Efektivní aplikace TiO₂ je spojena s jeho optickými vlastnostmi. Problémem je šířka zakázaného pásu pro anatas 3,2 eV a absorpce záření v UV oblasti. To je však jenom malá část spektra slunečního záření na zemském povrchu, pod 10 % (Obr. 8). Z tohoto důvodu je velmi výhodné zlepšení fotoaktivity posunutím absorpčního spektra z UV regionu do oblasti viditelného spektra. Toho lze dosáhnout následujícími metodami, první možností je dopování povrchu atomy kovových i nekovových prvků²⁵. Druhá možnost je tvorba

komplexů s anorganickými nebo organickými barvivy a tím zlepšení citlivosti na záření ve VIS oblasti. Další možností, která však neovlivňuje absorpci, je aplikace elektrického napětí na fotokatalyzátor a tím potlačení rekombinace nosičů náboje.



Obr. 8 Spektrum slunečního záření.⁵

2.4.1 Dopování

Fotoaktivita každého materiálu je podmíněna jeho elektronovou strukturou, ta závisí na chemické struktuře materiálu. V krystalové mřížce TiO_2 můžou být ionty Ti^{4+} nebo O^{2-} vyměněny za jiné prvky, a tím se změní i optické vlastnosti materiálu. Platí že substituce kationtu Ti^{4+} jiným přechodným kovem je méně náročná než výměna aniontu O^{2-} za jiný, z důvodu rozdílných nábojů a iontových poloměrů.

2.4.2 Nekovy dopované TiO_2

Další možností je dopování povrchu TiO_2 nekovovými prvky jako například: B, C, P, N, F, S, Cl, nebo Br. Tabulka 2 ukazuje vybrané nekovy a metody přípravy těchto materiálů. Komerčně se vyrábí fluorem dopované FTO sklo²⁶.

Tabulka 1: Nekovy dopované do TiO_2 .

Prvek	Možná metoda přípravy
N	Oxidace TiN vzduchem při teplotě kolem 500 °C po dobu 2h. Vystavení TiO_2 atmosféře tvořené NH_3 a Ar při 600 °C po 3 h ²⁷ .
S	Žíháním TiS_2 při teplotě 300 až 600 °C ²⁸ .
C	Sol-gel metoda: TBOT byl hydrolyzován v přítomnosti etanolu, vody a HNO_3 . Vysrážený $\text{Ti}(\text{OH})_4$ se vysuší a kalcinuje při 150 °C ²⁹ .
B	Práškový TiO_2 byl rozetřen s triethylesterem kyseliny borité a kalcinován při 450°C ³⁰ .
P	Sol-gel metoda: TTIP byla hydrolyzována v přítomnosti isopropanolu a vody, poté byla přidána kyselina HF. Vzniklá suspenze se odstředí, vysuší a získaný prášek je kalcinován při 300 °C ³¹ .

2.4.2.1 Kovy dopované TiO₂

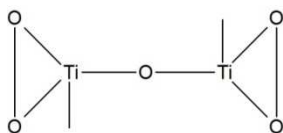
Různé kovy mohou být dopovány do mřížky TiO₂, jejich výsledný obsah je 0,1 až 0,5%. Po nadopování vhodným kovem se zvyšuje fotoaktivita TiO₂ ve VIS oblasti³². Tabulka ukazuje vybrané kovy, metodu přípravy a jejich možné využití.

Tabulka 2: Metody přípravy TiO₂ dopovaného kovy.

Prvek	Možná metoda přípravy
Ag	AgNO ₃ se smíchá s redukčním činidlem a zahřeje na 80 °C. Přidá se TTIP a HNO ₃ , teplota reakce se udržuje na 50°C po 24 h. Takto připravený sol se vysuší a kalcinuje při 300 °C ³³ .
Fe	Přímá oxidace směsi železa a titanu ³⁴ .
V	Suspenze připravená, smícháním acetylacetonátovanadičného rozpuštěném v n-butanolu a butoxidu titaničitého v kyseliny octové. Suspenze se vysuší při 150°C a kalcinuje při 400°C po 0,5 h ³⁵ .
Au	Butoxid titaničitý se přidá do roztoku HAuCl ₄ ·4H ₂ O, kyseliny octové a ethanolu. Po 48 hodinách se vysuší ve vakuu a kalcinuje při 650°C ³⁶ .
Pt	Fotoredukční proces: TiO ₂ se smíchá z hexachloroplatičitou kyselinou a metanolem, ozáří pomocí rtuťové výbojky, vzniká Pt-TiO ₂ ³⁷ .

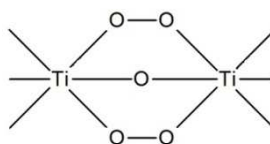
2.5 Peroxotitaničitý komplex

Reakce mezi titanem a H₂O₂ produkuje peroxotitaničitý komplex, který je známý už poměrně dlouho³⁸. Studie P. Tengvall charakterizuje strukturu a způsoby degradace gelu peroxotitanátu pomocí FT-IR spektroskopie³⁹. Oranžový gel byl připraven smícháním 4 g kovového titanu a 100 ml 30% H₂O₂. Takto připravený gel byl podroben analýze. Čerstvý preparát se skládá ze směsi TiO₂²⁻ a TiO₂⁻. Na základě analýzy spekter, autoři uvádějí dinukleární strukturu komplexu peroxotitaničité kyseliny (Obr. 9).



Obr. 9 Struktura peroxotitaničitého komplexu.

Ve vodných roztocích vlivem času dochází k polymerizaci této struktury a vzrůstu pH, vzniká tak polymerní peroxotitaničitá kyselina (Obr. 10).

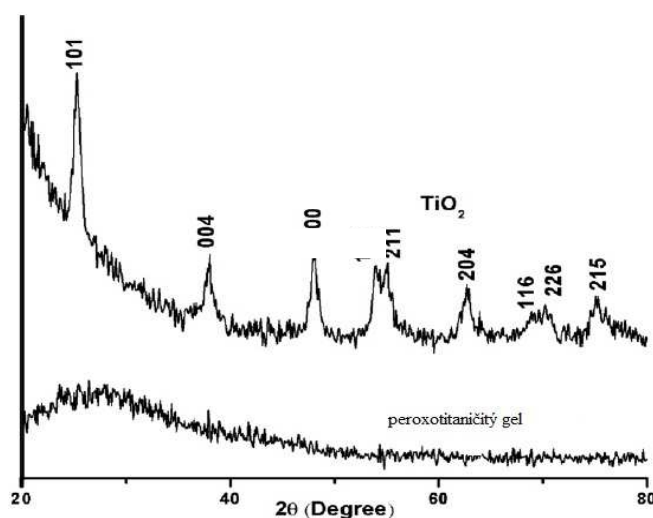


Obr. 10 Struktura polymerní peroxotitaničité kyseliny.

Dále byl gel podroben různým degradačním procesům. Dlouhodobým po dobu 3 let, nebo akcelerované degradaci za zvýšené teploty. Čerstvě připravený žluto-zelený roztok peroxotitaničité kyseliny částečně degraduje na Ti(OH)₄ což způsobuje bílý zákal v roztoku.

Tento zákal se objevil při laboratorní teplotě za dobu 2 měsíce. Další vzorky byly vysušené při teplotě 25–100 °C nebo vymrazováním. Takto připraveny tuhé gely, jsou na rozdíl od vodných roztoků snadněji proměnitelné na anatas pomocí kalcinace.

Další možná příprava peroxotitaničité kyseliny vychází z titaničité soli, například TiOSO_4 nebo TiCl_3 , která je rozpuštěna ve vodě¹⁸. Přídavkem roztoku amoniaku se vysráží koloidní $\text{Ti}(\text{OH})_4$, ten se několikrát promývá destilovanou vodou aby se odstranily ionty NH_4^+ a SO_4^{2-} případně Cl^- . Dále se do roztoku koloidního $\text{Ti}(\text{OH})_4$ po kapkách přidá 30% roztok H_2O_2 . pH roztoku klesne na 3 až 4. Bílá suspenze se změní na žlutě zelený transparentní roztok peroxotitaničité kyseliny. XRD analýza připraveného gelu ukazuje jeho amorfni strukturu (Obr. 11). S toho vycházejí i předpoklady jeho nízké nebo žádné fotokatalytické aktivity. Pro porovnání je uvedeno i spektrum TiO_2 připraveného z příslušného gelu, kde pík 101 znázorňuje zastoupení anatasu⁴⁰.

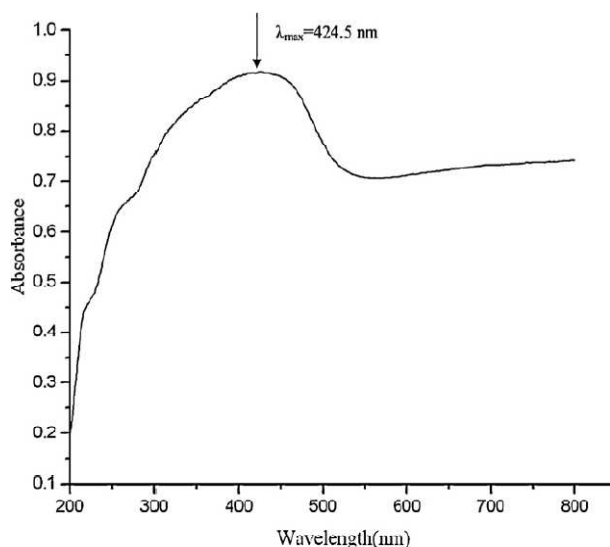


Obr. 11 XRD spektra připraveného TiO_2 a peroxotitaničitého gelu.

Dále byla provedena diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrická analýza (TGA) pro zjištění chování gelu v rozsahu teplot 25 až 1000 °C. TGA ukazuje, že v rozmezí teplot 25 až 150 °C nastává výrazná ztráta hmotnosti v důsledku odpařování vody, která činí 93,11 % původní hmotnosti. Další velmi malá ztráta hmotnosti byla pozorována v rozmezí teplot 150 až 450 °C, ta činí přibližně 2,89 % původní hmotnosti. Na křivce DSC jsou pozorovány endotermické píky, první při teplotě 100 až 125 °C, ten odpovídá odpařování vody a druhý při teplotě 125 až 130 °C, tento pík odpovídá dalšímu odpařování vody a formaci nanočástic TiO_2 . Exotermické píky byly pozorovány při teplotách 250 °C a 400 °C, tyto píky náležejí formaci TiO_2 a jeho následné fázové transformaci.

2.5.1 Optické vlastnosti gelu

Absorpční spektrum peroxotitaničitého gelu (Obr. 12), v oblasti od 200 do 800 nm, vykazuje maximální absorpci při vlnové délce 424,5 nm. Posunutí absorpčního spektra do viditelné oblasti záření je způsobeno žlutě-zeleným zabarvením gelu. Šířka zakázaného pásu 2,39 eV a index lomu světla 1,57 byly vypočítány z tohoto absorpčního spektra.



Obr. 12 Absorpční spektrum peroxotitaničitého gelu.

2.6 Tenké vrstvy

Tenké vrstvy fotokatalyzátoru mohou být vytvořeny na různých substrátech pomocí následujících metod. Větší pozornost je věnována materiálovému tisku, jelikož se jedná o moderní a velmi pohodlnou formu tvorby tenkých vrstev.

2.6.1 Spin coating

Jednou z používaných metod přípravy tenkých vrstev z roztoku prekursoru je metoda spin coating, využívá se zde odstředivé síly k vytvoření filmu.

Určité množství solu je umístěno do středu substrátu, ten rotuje kolem své osy vysokou rychlostí. Kapalina se šíří odstředivou silou a tvoří tenký, mokrý film. Tloušťka konečných tenkých vrstev závisí na povaze suspenze (viskozita, povrchové napětí, množství pevných částic) a na parametrech rotačního procesu (zrychlení, konečná rychlost otáčení, rychlost odpařování)⁴¹. Tento proces se dá shrnout do následujících kroků:

- nanesení suspenze do středu substrátu
- zvyšování rychlosti rotace
- rotace substrátu konstantní rychlostí
- odpařování rozpouštědla

2.6.2 Dipcoating

Metoda založená na jednoduchém principu ponoření potahovaného substrátu do roztoku prekursoru a následného vytažení při konstantní rychlosti. Tím se na substrátě utvoří tenký film roztoku. Tloušťka filmu je dána viskozitou, koncentrací kapaliny, množstvím pevných částic v substrátu a rychlost vytahování⁴².

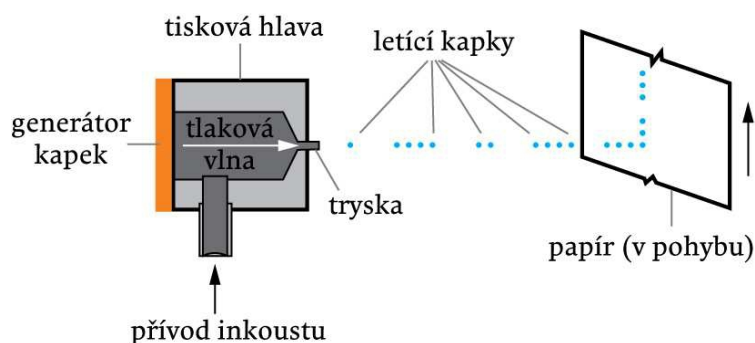
2.6.3 Materiálový tisk

Materiálový tisk vychází z klasických tiskových technik i z digitálního inkoustového tisku. Inkoust je vstřikován přímo na potiskovaný materiál (sklo, plast, kov, papír). Je běžně používán v kancelářích, v domácnostech a dnes se již používá také na tištění tenkých vrstev⁴³.

Využívají se dva principy inkoustového tisku:

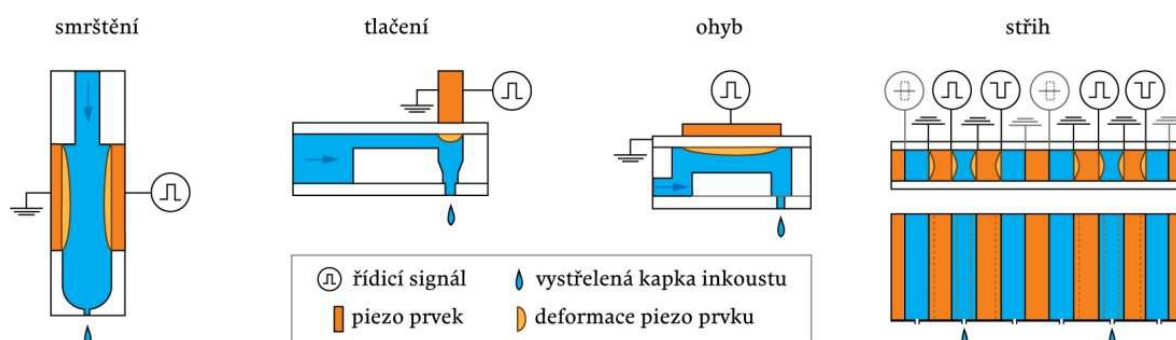
- drop-on-demand“ (DoD)
- kontinuální tisk

U technologie drop-on-demand jsou na základě digitální informace generovány elektrické impulsy způsobující vystřelení kapek. Od kontinuálního tisku se liší tím, že vystřelovány jsou pouze ty kapky, které tvoří obraz (Obr. 13)⁴⁴. Podle způsobu generování kapek inkoustu rozlišujeme tisk termální, piezoelektrický a elektrostatický.



Obr. 13 Schéma inkoustového tisku technologií DoD.

Piezoelektrické systémy využívají k vystřikování kapek z tiskové hlavy tzv. obráceného piezoelektrického jevu. K piezoelektrickému jevu dochází u některých krystalických látek. Jeho podstatou je, že se krystal při stlačení elektricky nabije. Obrácený piezoelektrický jev spočívá ve změně rozměru či tvaru tiskové hlavy. Typy tiskových hlav se rozlišují podle způsobu deformace piezo prvků (Obr. 14): smrštění, stlačení, ohyb a stříh. Když je napětí převedeno na piezo materiál (např. keramika nebo křemen), způsobí změnu rozměru materiálu a tlakem vypudí kapičku inkoustu z trysky⁴⁴.



Obr. 14 Typy deformace piezoelektrického krystalu.

Materiálový tisk se od inkoustového liší principiálně tím, že může být tištěna široká škála tekutin, které splňují požadavky dané výrobcem (viskozita, obsah pevných částic atd.). Dále se liší možností vyhřívání trysky nebo desky pod potiskovým substrátem, libovolným nastavením činnosti jednotlivých trysek (popř. vypnutí) a tím změnit rozlišení tištěného vzoru. Je kontrolován objem kapiček a jejich umístění na substrátu. Pro monitorování

vystřelených kapiček nebo funkčnosti trysek, mohou být tiskárny vybaveny CCD kamerou s LED bleskem. Pohyb tiskové hlavy je v souřadnicích x , y , z . Takto mohou být tisknuty různé tenké vrstvy.

2.6.3.1 Materiálové tiskárny

Mezi firmy vyrábějící materiálové tiskárny patří firma Dimatix, která je dceřinou společností firmy FujiFilm. Jejich produktem je také tiskárna DPM-283 (Obr. 15). Zabývá se výrobou, výzkumem, vývojem a prodejem průmyslových inkoustových tiskáren. Tyto tiskárny umožňují plošný tisk na substrát v x , y , z (maximální výška do 25 mm) souřadnicích schopné tisknout širokou škálu tekutin. Tiskárna má vyhřívanou vakuovou desku do 60 °C, dvě kamery a čisticí stanici pro tiskovou hlavu. Počítačově kontrolované variabilní rozlišení tryskání a způsob tvorby kapek pomocí programu.

Pro substráty s tloušťkou menší než 0,5 mm je oblast tisku 210×315 mm a substráty s tloušťkou v rozmezí 0,5–25 mm je oblast tisku 210×260 mm. Velikost středů kapek je v rozmezí 5–246 μm (100–5080 dpi). Tekutiny jsou tištěny přes 16 trysek⁴⁵.



Obr. 15 Tiskárna Dimatix DPM-283.¹⁹

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část práce podává podrobné informace o použitých chemikáliích, přístrojích, pomůckách a postupech. Všechny chemikálie byly použité v kvalitě dodávané výrobcem, bez další purifikace. Jestli není předem definováno s jakými rozpouštědly je roztok vytvořen, jedná se o vodní roztok.

3.1 Chemikálie, přístroje a pomůcky

3.1.1 Chemikálie

- Chlorid barnatý (BaCl_2), Penta
- 26 % roztok amoniaku (NH_3), Penta
- 30% roztok peroxidu vodíku (H_2O_2), Penta
- Abeson INA, Enapol
- 7-Hydroxykumarin ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$), MerckMillipore
- Kumarin ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$), MerckMillipore
- Oxosulfát titaničitý (TiOSO_4), Sigma Aldrich
- Oxid Titaničitý (TiO_2), Sigma Aldrich
- Butyrolakton, Fluka
- Diethylenglykol, Penta
- Ethanol, Penta
- Ethyleneglykol, Penta
- Isopropanol, Penta
- Methanol, Penta
- Propoxyethanol, Sigma Aldrich
- Triacetin, Sigma Aldrich
- Triethylenglykoldimethylether, Sigma Aldrich
- N,N-dimethylformamid, Penta

3.1.2 Přístroje

- reometr TA Instruments model AR-G2
- tiskárna Dimatix DPM-2831
- mikroskop Nikon Eclipse E200
- fotoaparát Nikon D5000
- rastrovací elektronový mikroskop (SEM) JEOL JSM-7600F
- analyzátor velikosti částic Malvern Zetasizer Nano ZS
- pH metr Orion Star A221
- magnetické míchadlo
- odstředivka
- laboratorní pec
- spektrofotometr Ocean Optics Red Tide

3.1.3 Pomůcky

- křemenná kyveta (rozměry 4×4×1cm)
- laboratorní sklo
- optické vlákno R-1000-2-UV-VIS
- skleněné substráty o rozměru
- FTO skleněný substrát
- ovládací software

3.2 Příprava vzorků

3.2.1 Zásobní suspenze

Zásobní suspenze $\text{Ti}(\text{OH})_4$ byla připravena postupným rozpouštěním 4,8 g práškového TiOSO_4 ve 150 ml vody při 35 °C. Směs se míchala na magnetické míchačce, až do vzniku transparentního roztoku. Ten byl následně ochlazen v ledové lázni na teplotu 0 °C. Pomocí přikapávání 26 % roztoku NH_3 byl vysrážen bílý $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Přídavek NH_3 byl ukončen po dosažení hodnoty pH 8, tato hodnota byla udržována po dobu 60 minut. Celkem bylo přidáno 5,8 ml 26 % roztoku NH_3 . Takto připravená suspenze byla několikrát dekantována a promyta destilovanou vodou, z důvodu odstranění iontů NH_4^+ a SO_4^{2-} . Dekantace byla urychlena pomocí odstředivky. Přítomnost aniontů SO_4^{2-} v dekantovaném roztoku byla zjištěna pomocí přídatku 0,05 M roztoku BaCl_2 a případným vznikem sraženiny. Takto bylo připraveno 100 ml zásobní suspenze $\text{Ti}(\text{OH})_4$ s koncentrací $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

3.2.2 Syntéza peroxotitanátu

Ze zásobní suspenze bylo odebráno 25 ml a zředěno destilovanou vodou na výsledný objem 100 ml. K takto připravené suspenzi se za neustálého míchání přidával po kapkách 30 % roztok H_2O_2 . Bílé zabarvení suspenze se okamžitě změnilo na žluté až žlutě-zelené. Po dosažení hodnoty pH 4 bylo přidávání H_2O_2 zastaveno. Suspenze byla míchaná po dobu dalších 60 minut, aby se dosáhlo dokonalého promíchání reaktantů, a také tím bylo zabráněno vzniku gelových agregátů. Hodnota pH zatím klesla na 3,58. Po pomalém zahřátí na 70 °C vznikl transparentní žlutě-zelený roztok peroxotitaničité kyseliny (roztok A). Čerstvě připravený roztok je směs TiO_2^{2-} a TiO_2^- (*cit¹²*).

Koncentrovanější roztok byl připraven pomocí kontrolovaného zahřívání roztoku A při teplotě 80–90 °C a odpařením vody na poloviční objem (roztok A2z).

Další pokus o přípravu koncentrovanějšího roztoku byl proveden obdobným způsobem s 25 ml zásobní suspenze, která však nebyla na začátku zředěna. Po přidavku 5 ml H_2O_2 , kdy pH klesne na hodnotu 3,5 se po zahřátí na 70 °C roztok nevyčeří. Takto připravený vzorek byl označen jako roztok B. Tento roztok nebyl dále použit z důvodu netransparentnosti a gelovatění, které v nadbytku peroxidu trvá nejméně po dobu 48 h.

3.2.3 Roztoky pro tisk a jeho stabilita

Pro potřeby tisku materiálovou tiskárnou bylo nutné otestovat stabilitu připraveného roztoku peroxotitaničité kyseliny s různými rozpouštědly. Do zkumavek byly připraveny vzorky v poměru 2 ml roztoku A a 1 ml rozpouštědla. Takto byly připraveny vzorky pro testy stability s různými rozpouštědly (Tabulka 1). Vzorek (Vz.) A1 sloužil pro pozorování stability samotného roztoku A, bez přídatku rozpouštědla.

Tabulka 3: Použitá rozpouštědla.

Vz.	Rozpouštědlo	Vz.	Rozpouštědlo	Vz.	Rozpouštědlo
A2	ethanol	A6	propoxyethanol	A10	triethylenglykoldimethylether
A3	isobutanol	A7	propylénkarbonát	A11	diethylenglykol
A4	ethylenglykol	A8	methanol	A12	triacetin
A5	isopropanol	A9	butyrolakton	A13	N,N-dimethylformamid

U takto připravených vzorku byla pozorována časová stabilita roztoku s daným rozpouštědlem po dobu jednoho měsíce. Na základě pozorování byli vytvořeny další vzorky obsahující směs rozpouštědel podle Tabulky 2. Nejprve byla vytvořena směs alkoholů, která se následně smíchala s roztokem A. Vzorky A16 a A18 byly na základě testů stability připravené ve větším objemu a použité pro materiálový tisk.

Tabulka 4: Složení vzorků A14 až A17.

Vzorek	Roztok A	Ethylenglykol	Isopropanol
A14	2	0,8	0,2
A15	2	0,6	0,4
A16	2	0,4	0,6
A17	2	0,2	0,8
A18	2 díly roztoku A2z	0,4	0,6

3.2.4 Tisk vzorků

Tisk tenkých vrstev byl proveden pomocí materiálové tiskárny Dimatix DPM-2831 na skleněný substrát. Sklíčka byla nejprve očištěna ultrazvukem v acetonu po dobu 5 minut, následně opláchnutá v destilované vodě a vysušena proudem vzduchu při laboratorní teplotě. Z důvodu nízké smáčivosti skleněného substrátu ethylenglykolem, byl aplikován 5 % roztok Abesonu INA. Substráty byly ponořené do roztoku abesonu po dobu 10 sekund a následně vysušeny. Na takto připravený substrát byly vytištěny 2 čtverce o velikosti 2×2 cm, s počtem tisknutých vrstev 1 až 5. Pro lepší homogenizaci byly tiskové roztoky umístěny na 5 minut do ultrazvukové lázně. Tiskem připraveného roztoku A16 byly připraveny extrémně tenké a diskontinuální vrstvy. Proto byl použit tiskový roztok na základě vzorku A18, byly vytvořeny vzorky řady E36-2 30/1 až E36-1 30/5. Tímto roztokem byla vytisknuta i rozlišovací mřížka. Všechny výtisky byli vysušeny na vyhřívané podložce při 95 °C.

U takto připravených vrstev byla sledována fotokatalytická aktivita pomocí níže uvedeného postupu. Vrstvy TiO₂ byly připraveny pomocí kalcinace jedné řady vytisknutých vzorků. Kalcinace probíhala v laboratorní peci při teplotě 450 °C po dobu 2,5 hodiny.

Pro potřeby elektronové mikroskopie byly ještě vytisknuté vzorky E36-2 30/5 a E36-2 30/1 také na FTO sklo.

3.3 Použité metody

3.3.1 Charakterizace vzorků

Viskozita tiskového roztoku A13 byla změřena pomocí reometru TA Instruments model AR-G2. Dále byla zjištěna distribuce a velikost částic v tomto roztoku pomocí přístroje Malvern Zetasizer Nano ZS, který pracuje na principu dynamického rozptylu světla a měří v rozsahu velikosti částic 0,1 nm do 6 μm .

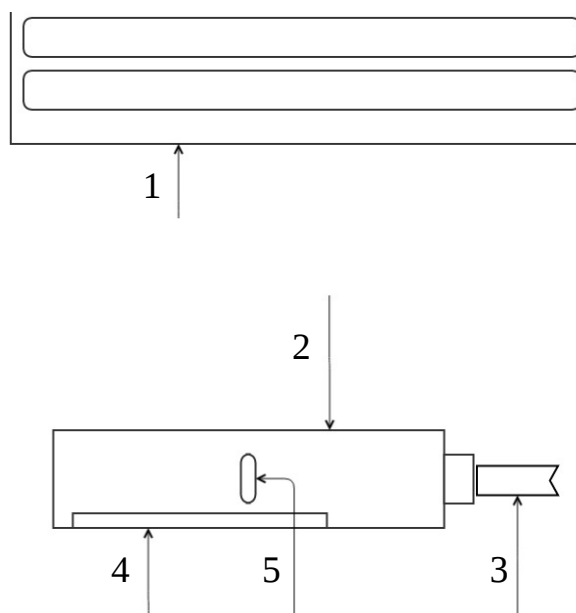
Vytisknuté tenké vrstvy byly charakterizovány optickou mikroskopií pomocí mikroskopu Nikon Eclipse E200 a fotoaparátu Nikon D5000. Strukturu vrstev jsme charakterizovali pomocí SEM a přístroje JEOL JSM-7600F. Fotokatalytická aktivita byla otestována pomocí reakce kumarinu na 7-hydroxykumarin.

3.3.2 Měření fotokatalytické aktivity

U připravených tenkých vrstev byla změřena fotokatalytická aktivita při rozkladu kumarinu na 7-hydroxykumarin. Pro tento pokus byla použita křemenná kyveta o rozměrech 4×4×1 cm, UV lampa Sylvania Lynx 18 W Whitebulb, spektrometr RedTide s optickým vláknem R-1000 a míchadlo.

Koncentrace vznikajícího 7-hydroxy-kumarinu byla sledována pomocí měření intenzity fluorescence indukované UV zářením.

UV lampa byla zapnuta minimálně 30 minut před začátkem pokusu aby se zahřála na svou provozní teplotu. Testovaný vzorek byl aktivován ozářením UV lampou ve vodném prostředí po dobu 30 min. Kyveta byla naplněna roztokem kumarinu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, poté bylo vhozeno míchadlo a umístěn měřený vzorek. Intenzita fluorescence byla měřena při 450 nm po dobu 60 min. Kalibrační závislost intenzity fluorescence na koncentraci vznikajícího 7OHC byla zjištěna pomocí měření intenzity fluorescence deseti různě koncentrovaných roztoků. Pomocí této závislosti byla vypočítána výsledná koncentrace 7OHC a vynesena do grafu (Obr. 24).



Obr. 16 Schéma aparatury pro měření fotokatalytické aktivity: 1) UV lampa, 2) kyveta, 3) optické vlákno, 4) testovaný vzorek, 5) míchadlo.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Peroxotitaničitý roztok a gel

Pomocí výše uvedených postupů byla připravená mléčně bílá, zásobní suspenze $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Tato suspenze byla převedena na roztok peroxotitaničitého komplexu pomocí přidavků H_2O_2 . Při prvním pokusu se 25 ml zásobní suspenze zředilo vodou na 100 ml a následně byl přikapáván roztok H_2O_2 , až došlo k poklesu pH na hodnotu 3,5. Takto vznikl po mírném zahřátí žlutě-zelený transparentní roztok komplexu preoxotitaničité kyseliny, označený jako roztok A. Tento roztok je stabilní při laboratorní teplotě po dobu několika týdnů. Po 2 měsících nastává pomalý rozklad tohoto roztoku a vznik bílého zákalu.

Koncentrovanější roztok A2z byl připraven z roztoku A, kontrolovaným odpařením vody. Z dostupné literatury víme že při zahřívání, na teplotu 80 až 90 °C dochází jen k odpařování vody a ne tvorbě částic TiO_2 . Tímto způsobem je možné připravit gel i v tuhé formě.

4.2 Tiskový roztok

Pro potřeby tisku bylo nutné připravit roztok peroxotitanátu se systémem rozpouštědel. V experimentu byla pozorována časová stabilita s různými rozpouštědly (Tabulka 3). Výsledky pozorování jsou uvedeny v tabulce níže (Tabulka 5). Jako vhodné rozpouštědlo se z pohledu časové stability jeví ethylenglykol. Pro tisk však jeho vlastnosti, jako je vyšší viskozita a nízká smáčivost nejsou vhodné, proto byl jako další rozpouštědlo zvolen isopropanol. Na základě pozorování byly vybrány vzorky A16 a koncentrovanější A18. Ostatní roztoky nebyly kvůli svým vlastnostem použity.

Tabulka 5: Stabilita s rozpouštědly.

A1	Samotný roztok A je stabilní, negelovátí, nekalí se.
A2	Vzorek v krátkém čase houstne a gelovátí, opakovaně i po rozmíchání.
A3	Omezeně mísitelný, po krátkém čase se oddělí dvě kapalně fáze.
A4	Nehoustne, negelovátí, neseparuje se. Vykazuje vhodnou stabilitu.
A5	Vzorek se zakalí, opakovaně i po rozmíchání houstne a gelovátí.
A6	V krátkém čase dochází k separaci rozpouštědla a houstnutí roztoku i po dalším rozmíchání.
A7	Omezeně mísitelný, po krátkém čase se oddělí dvě kapalně fáze.
A8 až A13	Vzorky v krátkém čase houstnou a gelovátí, opakovaně i po rozmíchání
A14	Nehoustne, negelovátí, neseparuje se. Vykazuje vhodnou stabilitu.
A15	Nehoustne, negelovátí, neseparuje se. Vykazuje vhodnou stabilitu.
A16	Nehoustne, negelovátí, neseparuje se. Vykazuje vhodnou stabilitu.
A17	Dochází k separaci tenké vrstvy isopropanolu na povrchu.
A18	Nehoustne, negelovátí, neseparuje se. Vykazuje vhodnou stabilitu.

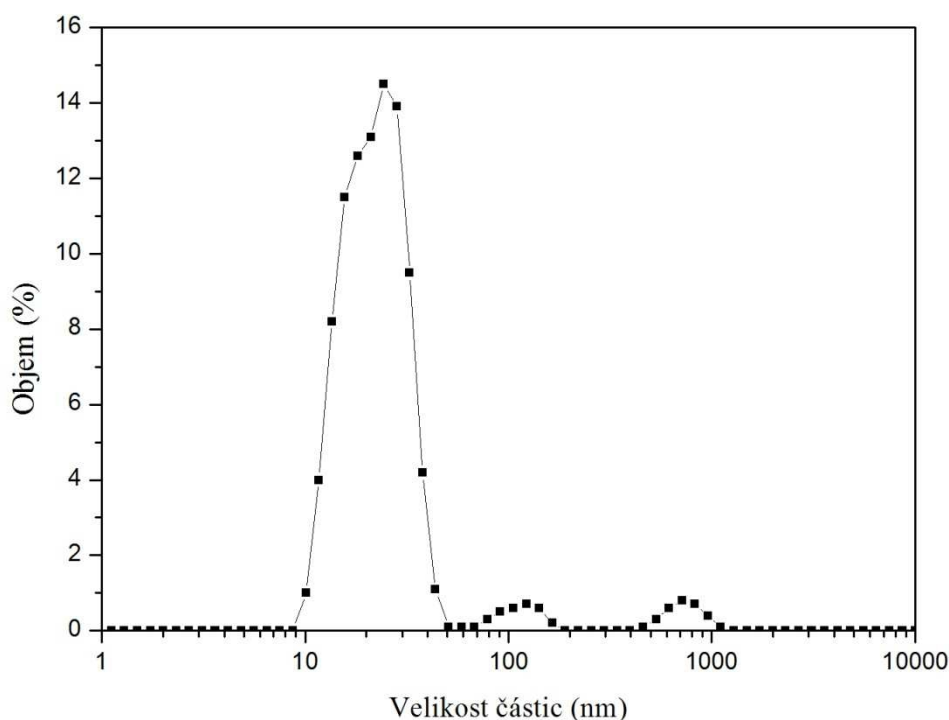
4.2.1 Vlastnosti

Jedním z požadavků materiálového tisku pomocí ink-jetu je optimální hodnota dynamické viskozity náplně. Vyšší hodnota viskozity způsobí zanesení trysek a tím znemožní tisk. Roztoky z nižší viskozitou se dají tisknout bez větších problémů, výsledné obrazce však mohou být roztečené. Proto byla změřena viskozita tiskového roztoku peroxotitanátu, hodnoty naměřených viskozit jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2: Naměřené hodnoty viskozity peroxotitanátu a roztoku A13.

Vzorek:	Viskozita [mPa·s]
A1	1,183
A16 -čerstvý	2,845
A16 -3 dny starý	3,640
A16 -3 týdny starý	6,483

Dále byla změřena velikost a distribuce částic v tiskovém roztoku metodou DLS. Výsledná distribuce velikosti částic byla vynesena do grafu (Obr. 17). Z něho je zřejmé že největší zastoupení mají částice kolem 25 nm.



Obr. 17 Distribuce částic v tiskovém roztoku A18.

4.3 Tisk vrstev

Materiálovým tiskem byly připraveny tenké vrstvy peroxotitaničitého gelu na skleněném substrátu. Na sklíčko byly vytisknuté dva čtverce o rozměru 2×2 cm. Z důvodu nízké povrchové smáčivosti byl použit roztok abesonu, jeho aplikace je popsána výše. Při prvním

pokusu se tisklo vzorkem roztoku A16. Vytisknuté vrstvy však byly velice tenké a diskontinuální.

Při dalším postupu v experimentu bylo množství naneseného materiálu zvýšeno pomocí zahuštění roztoku A na dvojnásobnou koncentraci. To bylo provedeno kontrolovaným odpařením vody. Takto byl připraven koncentrovanější roztok, který vykazoval vhodné vlastnosti pro tisk. Tiskem roztoku A18 byly připraveny transparentní filmy peroxotitanicitého gelu, s počtem vrstev 1 až 5 (vzorky E-36-2 30/1 až 5).

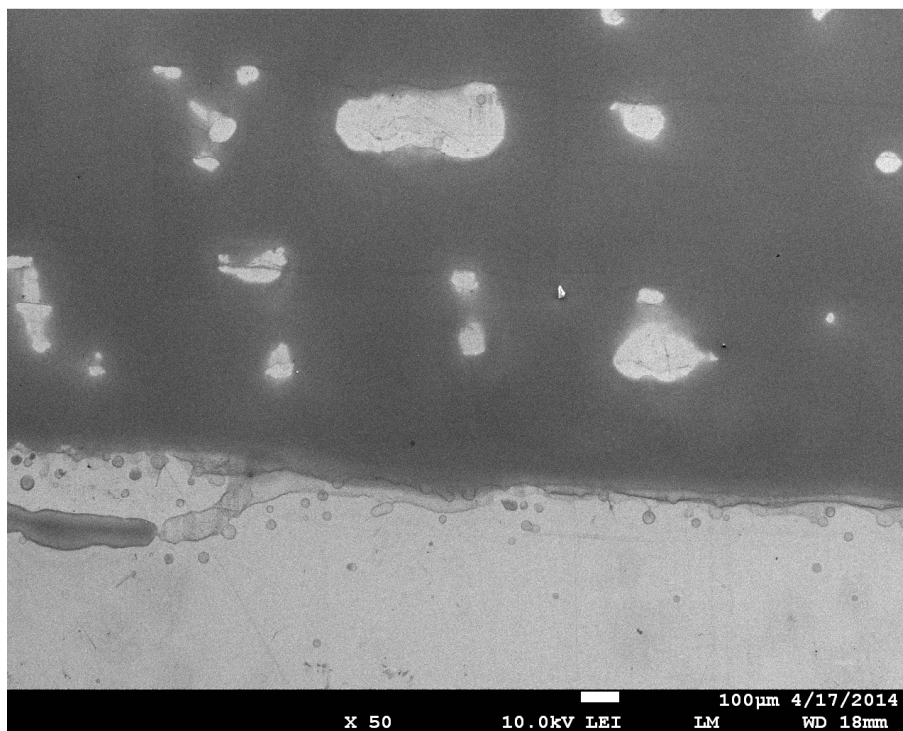
Nanesené množství titanu bylo stanoveno výpočtem. Ze známého objemu kapky 10 μl a vzdálenosti mezi kapkami 30 μm , určíme objem naneseného materiálu na 1 cm^2 . Koncentrace titanu v tiskovém roztoku ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Tabulka 6: Nanesené množství titanu.

Počet vrstev	Množství Ti ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
1	5,32
2	10,64
3	15,96
4	21,28
5	26,60

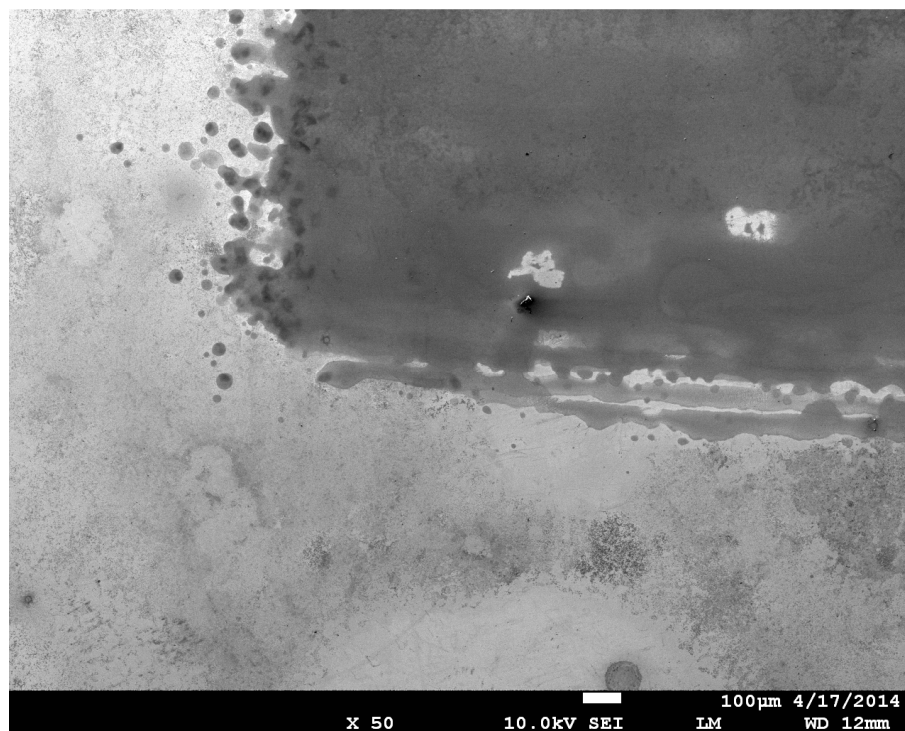
4.3.1 Struktura vrstev gelu

Na obrázcích můžeme vidět že celistvost tenkých vrstev je silně ovlivněna přítomností ethylenglykolu v tisknutém roztoku. Nízká smáčivost substrátu podporuje tvorbu kapiček. To v případě malého množství materiálu způsobuje nedokonalosti připravené vrstvy (Obr. 18).

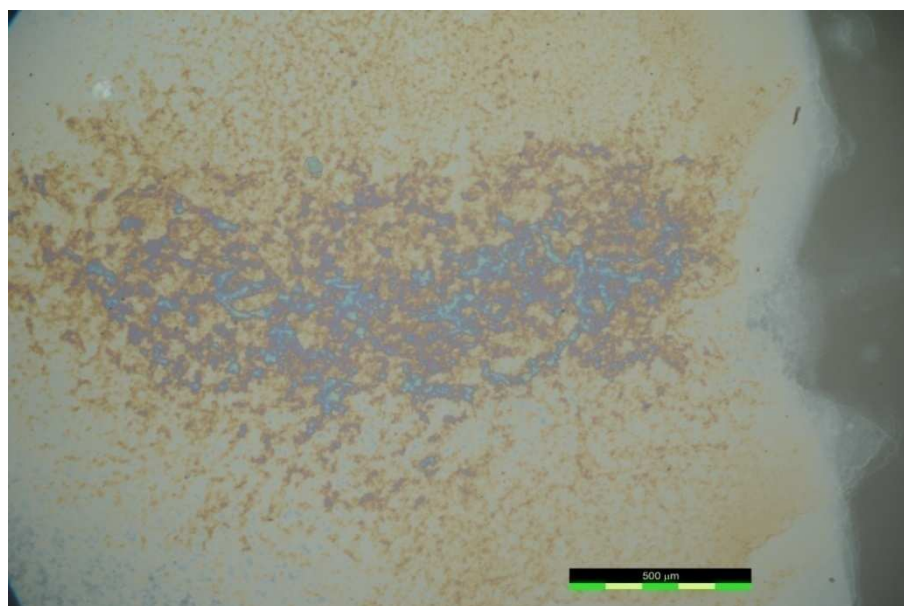


Obr. 18 Vzorek E-36-2 30/1, 1 vrstva gelu, detekce sekundárních elektronů.

Nanesením většího počtu vrstev (3, 4 nebo 5 vrstev), vzniká kontinuální film peroxotitanicitého gelu na povrchu substrátu (Obr. 19). Nevýhodou je vznik žlutě-zelených aglomerátů gelu, zase z důvodu tvorby kapiček. Tyto aglomeráty gelu také částečně snižují transparentnost vrstvy (Obr. 20).

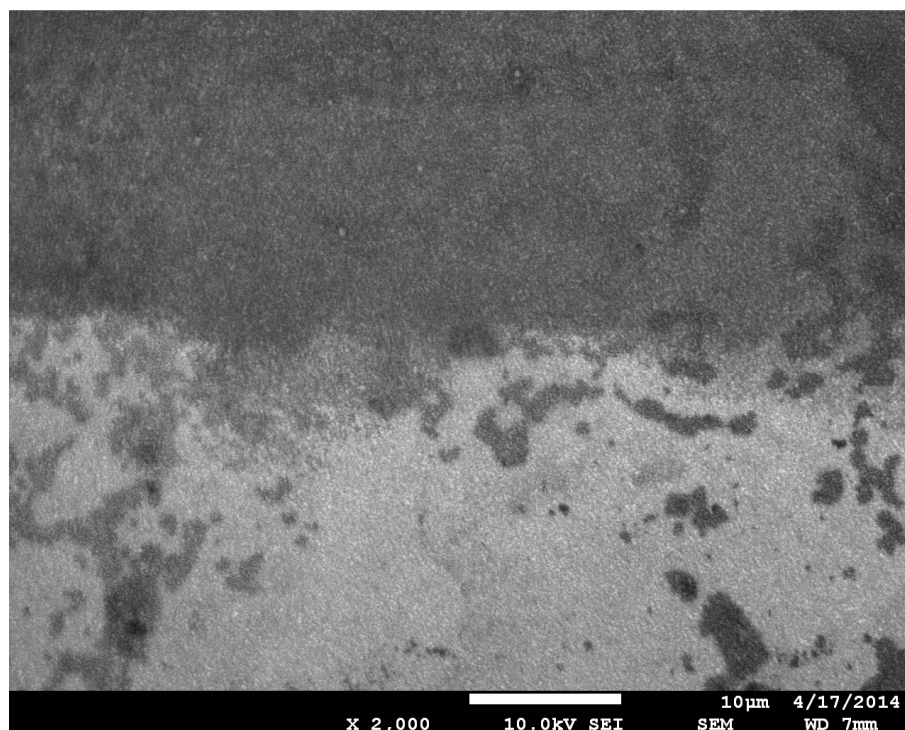


Obr. 19 Vzorek E-36-2 30/5, 5 vrstev gelu, detekce sekundárních elektronů.

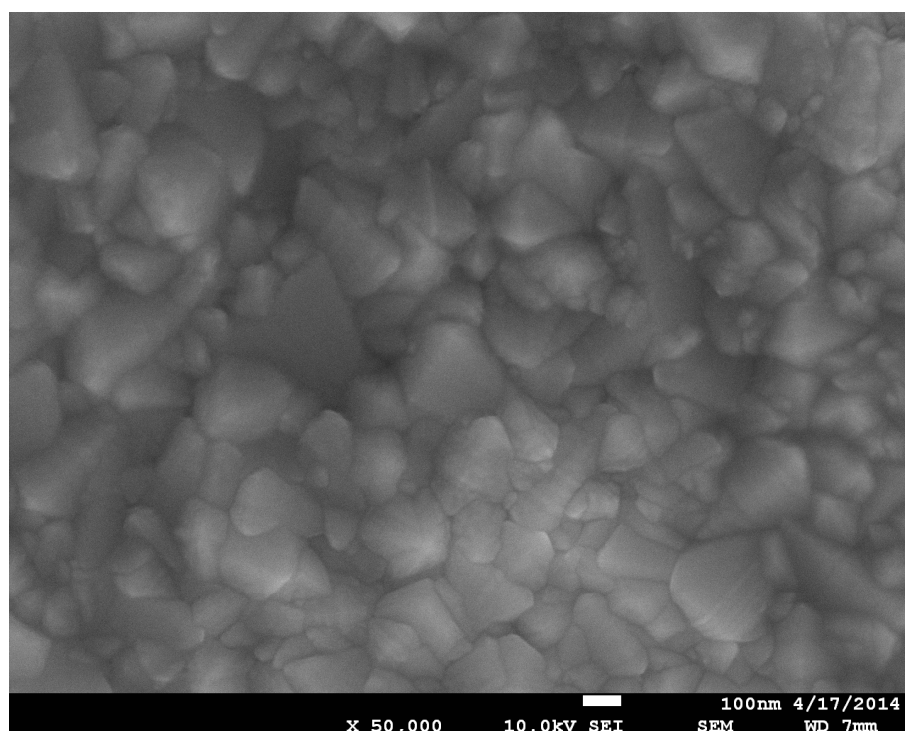


Obr. 20 Vzorek E-36-2 30/5, 5 vrstev gelu, zvětšení 10 x.

Na obrázcích z SEM můžeme vidět jen krystalickou strukturu FTO skla, které bylo použité jako substrát. Tmavé oblasti na fotografiích reprezentují potisknuté části (Obr. 21 a 22), je zřejmé že vytisknutý gel má v tuhé formě amorfní strukturu. Tím se potvrzují informace nalezené v literatuře⁴⁰.



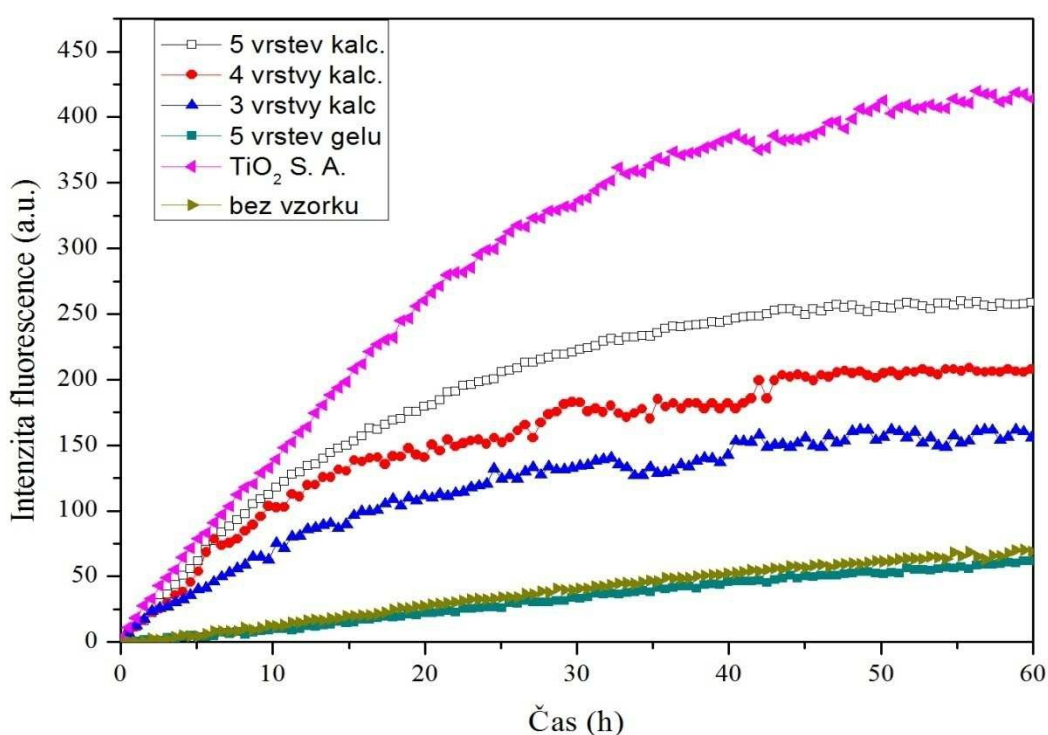
Obr. 21 Vzorek E-36-2 30/5, 5 vrstev gelu, SEM.



Obr. 22 Vzorek E-36-2 30/5, 5 vrstev gelu, SEM.

4.4 Fotokatalytická aktivita

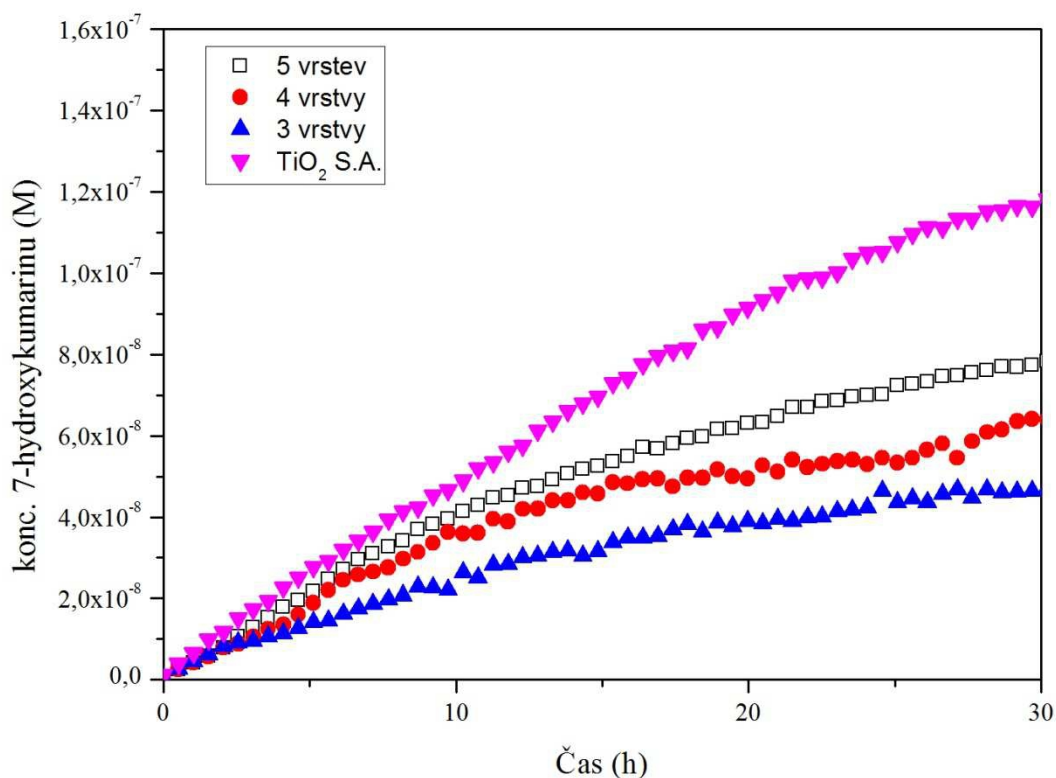
Fotokatalytická aktivita připravených vrstev gelu a kalcinací získaných vrstev TiO_2 byla otestována pomocí výše uvedené metody reakce kumarinu s hydroxylovým radikálem. Koncentrace vznikajícího 7-hydroxykumarinu (kapitola 2.1.3) byla sledována pomocí měření jeho fluorescence po dobu jedné hodiny. Vrstvy peroxotitaničitého gelu nevykazovali žádnou fotokatalytickou aktivitu. Může to být způsobeno amorfní strukturou gelu. Proto byly další vytisknuté vzorky kalcinovány, tento postup se běžně využívá pro vznik krystalické struktury. Při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$ se peroxotitaničitý gel transformuje na nanočástice anatasu. Takto připravené vrstvy fotokatalyzátoru vykazují nízkou fotokatalytickou aktivitu. Pro porovnání byla také změřena fotokatalytická aktivita vrstvy komerčně vyráběného TiO_2 od firmy Sigma Aldrich. Takto připravený vzorek byl nanesen stejným způsobem, pomocí tisku. Jak tiskový roztok byla použita mikrosuspenze TiO_2 .



Obr. 23 Závislost intenzity fluorescence na čase.

Na obrázku (Obr. 24) jsou vyneseny křivky rostoucí intenzity fluorescence. S počátku je zřejmý lineární nárůst intenzity. Po čase přibližně 20 až 30 min nárůst intenzity klesá z důvodu ustavení rovnováhy mezi vznikem a zánikem 7OHC. Také je možné vidět že 7OHC vzniká i jenom v přítomnosti samotného UV záření. Při dalším postupu byla vytvořena kalibrační závislost intenzity fluorescence na koncentraci 7OHC. Pomocí rovnice (14), získané z kalibračního měření, byla vypočítána koncentrace vznikajícího 7OHC (Obr. 25).

$$C_{7\text{OHC}} = \frac{I_{\text{fluorescence}}}{2852267013} \quad (14)$$



Obr. 24 Závislost koncentrace vznikajícího 7-hydroxykumarinu na čase.

Počáteční rychlost reakce vzniku 7OHC je úměrná fotokatalytické aktivitě příslušného počtu vrstev. Lineární regresí získaných dat v rozmezí 0–10 minut byla stanovena fotokatalytická aktivita připravených vrstev.

Tabulka 7: Počáteční rychlost vzniku 7OHC.

Vzorek	Rychlost reakce ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
TiO ₂ S.A.	$4,76 \cdot 10^{-9}$
5 vrstev	$3,95 \cdot 10^{-9}$
4 vrstvy	$3,44 \cdot 10^{-9}$
3 vrstvy	$2,44 \cdot 10^{-9}$

5 ZÁVĚR

Byly připraveny roztoky peroxotitaničitého komplexu a studována jejich stabilita s přídavkem vybraných rozpouštědel, isopropanolem a ethylenglykolem, s cílem připravit stabilní roztok pro materiálový tisk inkjetovou technikou. Cíl byl splněn.

Vybrané roztoky peroxotitaničitého gelu byly vytisknuty materiálovou tiskárnou Dimatix na skleněné podložky v množství 5,32 μg titanu na cm^2 jedné vrstvy.

Vrstvy byly charakterizovány optickou a SEM mikroskopií. Bylo zjištěno, že nedokonalosti připravených vrstev jsou způsobeny tvorbou kapiček tiskového roztoku na skleněném substrátu. Kvalita připravených vrstev může být zlepšena pomocí zvýšení smáčivosti substrátu.

Fotokatalytická aktivita vytisknutých vrstev byla studována pomocí fotokatalytické hydroxylace kumarinu s fluorescenční detekcí. Bez další kalcinace vytisknuté vrstvy gelu nevykazovali žádnou aktivitu. Fotokatalytická aktivita vrstev byla vyjádřena jako počáteční rychlost vzniku 7-hydroxykumarinu. Vrstvy byly ale velmi tenké a nezabezpečily dostatečnou absorpci záření, proto vykazují nízkou fotoaktivitu.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1 LAPČÍK, L., M. PEKAŘ, M. VESELÝ, , M. ČEPPAN. *Fyzikální chemie II Praktikum*, VUT v Brně, Fakulta chemická, 2000, ISBN 80-214-1550-9.
- 2 KAFIZAS, A., S. KELLICI, J.A. DARR, I.P. PARKIN. Titanium dioxide and composite metal/metal oxide titania thin films on glass: A comparative study of photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, vol. 204, p. 183–190
- 3 FUJISHIMA, A., HASHAMITO, K., WATANABE, T.: *TiO₂ PHOTOCATALYSIS, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., 1999, ISBN 4-969051-03-X.
- 4 HERMANN, J. M.: Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various type of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 1999, vol. 52, s. 115–129 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- 5 CANLE, M.L., SANTABALLA, J.A., VULLIET, E., On mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, vol. 175, p. 192–200
- 6 MILLS, A., C. O'ROURKE, V. KALOUSEK a J. RATHOUSKY. Adsorption and photocatalytic and photosensitised bleaching of acid orange 7 on multilayer mesoporous films of TiO₂. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, 211-212, s. 182-187. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.116>.
- 7 MILLS, A., C. HILL a P. K. J. ROBERTSON. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2012, vol. 237, s. 7-23. DOI: <http://dx.doi.org/10.101/j.jphotochem.2012.02.024>.
- 8 ČERNIGOJ, U., U. L. ŠTANGAR, P. TREBŠE, M. SARAHA. Determination of catalytic properties of TiO₂ coatings using aqueous solution of coumarin: Standardization efforts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2009, vol. 201, č. 2-3, s. 142-150. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.10.014>.
- 9 AVILA, P., A. BAHAMONDE, J. BLANCO, B. SÁNCHEZ, A.I. CARDONA, M. ROMERO. Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 1998, vol. 17, č. 1-2, s. 75-88. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00104-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00104-5).
- 10 MILLS, A., J. HEPBURN, D. HAZAFY, C. O'ROURKE. A simple, inexpensive method for the rapid testing of the photocatalytic activity of self-cleaning surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2013, vol. 272, s. 18-20. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.08.004>.

-
- 11 MOELLMANN, J., EHRLICH, S., TONNER, R., A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter* [online]. 2012-10-24, roč. 24, č. 42 s. ISSN 0953-8984. DOI:10.1088/0953-8984/24/42/424206.
 - 12 PRECHEZA a. s. Přerov [online]. 2009, [cit. 2014-04-03]. Dostupný z: <http://www.precheza.cz/technicka-dokumentace/>
 - 13 LITER, M. I.: Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 1999, vol. 23, p. 89–114 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00069-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7)
 - 14 KONTOS, A.I., KONTOS, A.G., TSOUKLERIS, D.S., VLACHOS, G.D., FALARAS, P.: Superhydrophilicity and photocatalytic properties of nanocrystalline titania sol–gel films, *Thin Solid Films* [online]. 2007, vol. 515, s. 7370–7375
 - 15 GOOSSENS, A., E.-L. MALONEY, J. SCHOONMAN. Gas-Phase Synthesis of Nanostructured Anatase TiO₂. *Chemical Vapor Deposition* [online]. 1998, vol. 04, issue 03, s. 109-114. DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3862\(199805\)0](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1521-3862(199805)0).
 - 16 JIANG, L.-Ch., W. ZHANG. Electrodeposition of TiO₂ Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Peroxide Sensing. *Electroanalysis* [online]. 2009, vol. 21, issue 8, s. 988-993. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200804502>.
 - 17 HA, J.-Y., B. D. SOSNOWCHIK, L. LIN, D. H. KANG a A. V. DAVYDOV. Patterned Growth of TiO₂ Nanowires on Titanium Substrates. *Applied Physics Express* [online]. 2011, vol. 4, issue 6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/apex.4.065002>.
 - 18 BOHÁČEK J., P. PULÍŠOVÁ, L. SZATMÁRY, J. ŠUBRT. Peroxotitanicité gely, *Nanomateriály a fotokatalýza, sborník příspěvků*. Vydavatelství VŠCHT Praha 2009, s. 11-12, ISBN 978-80-7080-717-0
 - 19 CHEN, X., S.S. MAO. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2007, vol. 107, s. 2891-2959. Dostupné z <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr0500535>
 - 20 WANG, X., H. HE, Y. CHEN, J. ZHAO a X. ZHANG. Anatase TiO₂ hollow microspheres with exposed {001} facets: Facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Applied Surface Science* [online]. 2012, vol. 258, č. 15, s. 5863-5868. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.117>.
 - 21 KOBAYASHI, M., V. PETRYKIN, K. TOMITA, M. KAKIHANA. Hydrothermal synthesis of brookite-type titanium dioxide with snowflake-like nanostructures using a water-soluble citratoperoxotitanate complex. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2011, vol. 337, issue 1, s. 30-37. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.09.046>.
 - 22 MOURÃO, H. A.J.L., O. F. LOPES, A. R. MALAGUTTI, E. C. PARIS a C. RIBEIRO. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of anatase TiO₂ nanocrystals obtained from peroxytitanium complex precursor. *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.01.028>.

-
- 23 RYU, Y. B., M. S. LEE, E. D. JEONG, H. G. KIM, W. Y. JUNG, S. H. BAEK, G.D. LEE, S. S. PARK a S.S. HONG. Hydrothermal synthesis of titanium dioxides from peroxotitanate solution using different amine group-containing organics and their photocatalytic activity. In: *Catalysis Today* [online]. 2007, s. 88-93. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.027>.
- 24 GE, L., M.X. XU a M. SUN. Synthesis and characterization of TiO₂ photocatalytic thin films prepared from refluxed PTA sols: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Materials Letters* [online]. 2006, vol. 60, issue 2, s. 287-290. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.08.036>.
- 25 ZALESKA, Adriana. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering* [online]. 2008, vol. 2, issue 3, s. 157-164 [cit. 2014-05-13]. DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/187221208786306289>.
- 26 AMAD, W. Z., M. M. SALLEH, A. SHAFIEE, M. A. YARMO, M. ABDULLAH. Preparation Nanostructure Thin Films of Fluorine Doped Tin Oxide by Inkjet Printing Technique. [online]. 2011, roč. 3, s. 251-257. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3515569>.
- 27 ASAH, R., T. MORIKAWA, K. AKORI a Y. TAGA. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* [online]. 2001, vol. 293, issue 5528, s. 269-271 [cit. 2014-05-13]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1061051>.
- 28 TRESCH, S. Y., P.-W. CHOU, Y.-H. TSENG, J.-B. WANG, E. V. PEREVEDENTSEVA a C.-L. CHENG. Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2008, vol. 79, issue 1, s. 8-16 [cit. 2014-04-13]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.046>.
- 29 LETTMANN, C., K. HILDENBRAND, H. KISCH, W. MACYK a W. F. MAIER. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2001, vol. 32, issue 4, s. 215-227 [cit. 2014-05-13]. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00141-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00141-2).
- 30 ZALESKA, A., J. W. SOBCZAK, E. GRABOWSKA a J. HUPKA. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2008, vol. 78, 1-2, s. 92-100 [cit. 2014-05-13]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.005>.
- 31 KOROSI, L. a I. DÉKÁNY. Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2006, vol. 280, 1-3, s. 146-154 [cit. 2014-05-13]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.052>.
- 32 GRAF, C., R. OHSER-WIEDEMANN, G. KREISEL. Preparation and characterization of doped metal-supported TiO₂-layers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2007, vol. 188, 2-3, s. 226-234. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.12.019>.

-
- 33 LEE, M. S., S. -S. HONG a M. MOHSENI. Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2005, vol. 242, 1-2, s. 135-140 [cit. 2014-04-12]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.038>.
- 34 CARNEIRO, J.O., V. TEIXEIRA, A. PORTINHA, L. DUPÁK, A. MAGALHÃES a P. COUTINHO. Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Vacuum* [online]. 2005, vol. 78, issue 1, s. 37-46 [cit. 2014-04-12]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.12.012>.
- 35 WU, J. C.-S a C.-H. CHEN. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2004, vol. 163, issue 3, s. 509-515 [cit. 2014-04-12]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.007>.
- 36 LI, X. Z. a F. B. LI. Study of Au/Au₃-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment. *Environmental Science* [online]. 2001, vol. 35, issue 11, s. 2381-2387 [cit. 2014-04-12]. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es001752w>.
- 37 LI, F.B. a X.Z. LI. The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst. *Chemosphere* [online]. 2002, vol. 48, issue 10, s. 1103-1111 [cit. 2014-05-12]. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00201-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00201-1).
- 38 TENGVALL, P., H. ELWING a I. LUNDSTRÖM. Titanium gel made from metallic titanium and hydrogen peroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1989, vol. 130, issue 2, s. 405-413 [cit. 2014-05-13]. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90117-3](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(89)90117-3).
- 39 TENGVALL, P., T. P. VIKINGE, I. LUNDSTRÖM, B. LIEBERG. FT-Raman Spectroscopic Studies of the Degradation of Titanium Peroxy Gels Made from Metallic Titanium and Hydrogen Peroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1993, vol. 160, issue 1, s. 10-15. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1993.1362>.
- 40 BANDGAR, A., S. SABALE, S.H. PAWAR. Studies on influence of reflux time on synthesis of nanocrystalline TiO₂ prepared by peroxotitanate complex solutions. *Ceramics International* [online]. 2012, vol. 38, č 3, s. 1905-1913. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.019>.
- 41 Spin Coat Theory, [online], Columbia University, 2009, [cit.2010-05-03]. Dostupné z: <<http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>>
- 42 SCHMIDT, H., MENNING, M.: *Wet Coating Technologies for Glass*, [online]. Dostupné z: <<http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>>

-
- ⁴³ LEE, H. K., JOYCE, M. K., FLEMING, P. D.: *Influence of Pigment Particle Size and Pigment ratio on Printability og Glosy Ink Jet Paper Coatings*, Western Michigan University, [online]. Dostupné z:
<http://www.wmich.edu/pci/faculty/Publication/fleming/GlossyPC.pdf>
- ⁴⁴ KAPLANOVÁ, M., a kol.: *Moderní Polygrafie*, Svaz polygrafických podnikatelů, 2009, ISBN 978-80-254-4230-2
- ⁴⁵ FUJIFILM Dimatix, Inc., [online], 2010, [cit. 2014-04-03]. Dostupné z:
<http://www.dimatix.com/index.asp>

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLU A ZKRATEK

CCD – Charge coupled device
DoD – Drop on Demand, kapka na vyžádání
DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie
DMSO – Dimethylsulfoxid
FTO – Fluorem dopované TiO₂ sklo
FT-IR – Fourier transform infrared (spectroscopy)
ISO – Mezinárodní organizace pro standardizaci
LED – Světlo emitující dioda
MB – Methylenová modř
Obr. – Obrázek
SEM – Rastrovací elektronová mikroskopie
TBOT – Tetrabutoxid titaničitý
TGA – Termogravimetrická analýza
TTIP – Isopropoxid titaničitý
UV – Ultrafialové
VIS – Viditelné spektrum
XRD – Rentgenová difrakční analýza
7OHC – 7-hydroxykumarin

Symbol	Jednotka	Název
θ	stupně	Úhel smáčení
γ_l	N/m	Povrchové napětí kapaliny
γ_s	N/m	Povrchové napětí tuhé látky
γ_{sl}	N/m	Mezifázové napětí tuhá látka-kapalina