



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA TIŠTĚNÝCH HYBRIDNÍCH
VRSTEV OXIDU TITANIČITÉHO**

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF PRINTED HYBRID LAYERS OF TITANIUM DIOXIDE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Sýkorová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1123/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Kateřina Sýkorová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Fotokatalytická aktivita tištěných hybridních vrstev oxidu titaničitého

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o testech fotokatalytické účinnosti polovodivých vrstev.
2. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o moderních technikách tvorby tenkých vrstev tiskovými technikami a technikami nanášení z roztoku.
3. Připravte tenké vrstvy nanokrystalického oxidu titaničitého s pojivem na bázi oxidu křemičitého na PET fólii. Optimalizujte složení tiskové suspenze pro dosažení maximální adheze a tvrdosti vrstvy.
4. Prostudujte fotokatalytickou aktivitu připravených vrstev pomocí dvou metod.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

Bc. Kateřina Sýkorová
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo optimalizovat složení tiskové suspenze oxidu titaničitého s pojivem na bázi oxidu křemičitého, deponované na PET fólii. Hlavní důraz byl kladen na dosažení maximální možné adheze a tvrdosti vrstvy a vlivu na fotokatalytickou aktivitu. Pro hodnocení fotokatalytické aktivity byly provedeny srovnávací experimenty na připravených vrstvách. Jako modelové polutanty byly zvoleny kyselina benzoová, dimethyl sulfoxid a azobarvivo Acid Orange 7. Pomocí UV-VIS spektrofotometrie byly studovány jejich fotokatalytické aktivity a byly stanoveny formální rychlostní konstanty a stupeň konverze reakcí. Výsledky studia jsou využitelné při odstraňování vodních polutantů z vodného roztoku.

ABSTRACT

The main aim of this thesis was to optimise composition of the titanium dioxide with a silica binder deposited on a PET foil. Emphasis was put on achieving maximum possible adhesion and hardness of the layer and the effect on photocatalytic activity. For the evaluation of photocatalytic activity comparative experiments with prepared layers were performed. Benzoic acid, dimethyl sulfoxide and azo dye Acid Orange 7 were used as model pollutants. Photocatalytic activity was investigated using UV-VIS spectrophotometry, formal rate constants and degree of conversion were also determined. The study results can be used for removing water pollutants from the water solution.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oxid titaničitý, fotokatalýza, fotokatalytická aktivita, tenké vrstvy, Acid Orange 7

KEY WORDS

Titanium dioxide, photocatalysis, photocatalytic activity, thin layers, Acid Orange 7

SÝKOROVÁ, K. *Fotokatalytická aktivita tištěných hybridních vrstev oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 50 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Michal Veselý, CSc..

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Michalovi Veselému, CSc. za odborné vedení, cenné rady a čas, který mi věnoval při konzultacích. Dále bych ráda poděkovala své rodině za psychickou podporu.

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Oxid titaničitý.....	8
2.2 Fotokatalýza	8
2.2.1. Fotokatalytické vlastnosti TiO ₂	9
2.3 Tvorba tenkých vrstev	10
2.3.1. Metoda sol-gel	10
2.3.2. Metody nanášení z kapalné fáze	11
2.3.2.1. Metoda vytahování z roztoku (Dip coating).....	11
2.3.2.2. Metoda rotačního lití (Spin coating).....	11
2.3.2.3. Metoda válcového nanášení (Capillary coating)	12
2.3.2.4. Metoda nanášení litím (Flow coating).....	12
2.3.2.5. Metoda nanášení nástřikem (Spray coating)	13
2.3.3. Materiálový tisk.....	13
2.3.3.1. Kontinuální tisk	14
2.3.3.2. Drop on demand	14
2.4 Ultrafialová a viditelná spektrofotometrie	15
2.4.1. Transmittance	15
2.4.2. Absorbance	16
2.4.3. Lambert-Beerův zákon	16
2.5 Fluorescenční spektrometrie	16
2.5.1. Fluorescenční sondy	17
2.6 Stanovení mechanické stability vrstev	18
3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	19
3.1 Způsob přípravy a nanášení tenkých vrstev TiO₂	19
3.1.1. Tenké vrstvy TiO ₂ nanášené pomocí dip-coatingu.....	19
3.2 Hybridní vrstvy TiO₂/SiO₂	20
3.2.1. Syntéza organokřemičitých pojiv	20
3.2.2. Příprava vrstev SiO ₂ /TiO ₂ metodou sol-gel.....	21
3.3 Testování fotokatalytické aktivity vodných roztoků.....	22
3.3.1. Rozklad modelového polutantu barviva Acid Orange 7	22
3.3.1.1. Degradace AO7 a analýza meziproductů ve vodní suspenzi TiO ₂	23
3.3.1.2. Degradace AO7 a analýza meziproductů na tenké vrstvě.....	24
3.3.1.3. Vliv různé přípravy tenkých vrstev TiO ₂ na degradaci AO7	24
3.3.2. Standardizovaná metoda s methylenovou modří.....	25
3.3.3. Standardizovaná metoda pomocí DMSO	25
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1 Chemikálie a použité zařízení	26
4.1.1. Chemikálie.....	26
4.1.2. Zařízení a příslušenství	26
4.1.3. Software.....	26

4.2	Použité roztoky	27
4.2.1.	Roztoky kyseliny benzoové.....	27
4.2.2.	Roztoky dimethylsulfoxidu	27
4.2.3.	Roztoky Acid orange II	27
4.3	Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého na PET fólii.....	28
4.3.1.	Nanášení vzorků na substrát	28
4.3.2.	Úprava vrstvy TiO ₂	29
4.4	Použité přístroje a příslušné nastavení	30
4.4.1.	Vsádkový reaktor.....	30
4.4.2.	Měření pomocí spektrofotometru MAYA	30
4.4.3.	Ponorný reaktor	31
4.4.4.	Měření pomocí UV-VIS spektrometrie	32
4.5	Kalibrace.....	32
4.5.1.	Kalibrační křivka AO7	32
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	34
5.1	Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého na PET fólii.....	34
5.1.1.	Test tvrdosti vrstev	34
5.2	Způsoby ověření fotokatalytické aktivity připravených vrstev	34
5.2.1.	Test s rozpouštědlem DMSO.....	34
5.2.2.	Test s kyselinou benzoovou.....	36
5.2.3.	Test s Acid Orange 7	38
5.3	Poměr složek v sušině ve směsi 1:0,9	38
5.4	Poměr složek v sušině ve směsi 1:1	40
5.5	Poměr složek v sušině ve směsi 1:1,1	41
5.6	Poměr složek v sušině ve směsi 1:1,2	43
5.7	Porovnání formálních rychlostních konstant a konverzí reakce.....	44
6	ZÁVĚR	46
7	ZDROJE	47
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	50

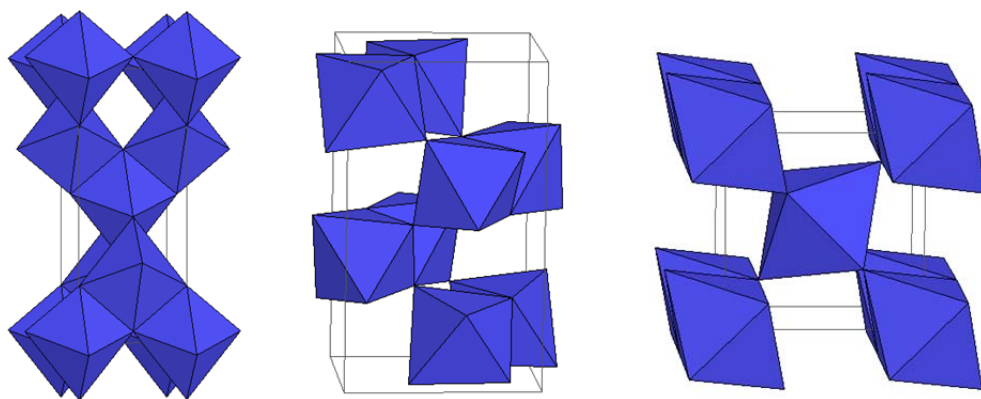
1 ÚVOD

Znečišťování životního prostředí v současnosti představuje narůstající celosvětový problém. Moderní doba přináší s novými léčivy a nám přínosnými látkami i spousty těžko odbouratelných látek. Problém představují především složité organické sloučeniny, jako jsou azobarviva, látky obsahující fenolové skupiny, hormony a množí se bakterie, které se nacházejí v užitkových i průmyslových odpadních vodách. Tyto látky jsou velmi stabilní a díky jejich složité aromatické struktuře jsou velice obtížně rozložitelné. Jako jedno z řešení se nabízí fotokatalýza, která využívá slunečního záření a fotokatalytický účinek oxidu titaničitého (TiO_2). Fotokatalýza je v současné době hojně studovanou metodou pro odstranění znečišťujících látek nejen z vody, ale i ze vzduchu. Oxid titaničitý je stabilní, netoxický, cenově dostupný a disponuje šířkou zakázaného pásu 3,0 eV, což ho činí dobrým polovodičem. Díky výše uvedeným vlastnostem je nejčastěji používaným fotokatalyzátorem.[1]

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý TiO_2 je nejběžnější sloučeninou ze skupiny titaničitých minerálů. Vyskytuje se ve třech základních polymorfních modifikacích: rutil, anatas a brookit. Termodynamicky nejstabilnější formou oxidu je tetragonální rutil, méně stabilní jsou pak zbývající dvě modifikace anatas a brookit (Obrázek 1). Rutil i anatas se používají jako nerozpustné bílé pigmenty. Nejvyšší termodynamická stabilita rutilu je dána jeho strukturou. Uspořádání jednotlivých atomů titanu a kyslíku vede k největšímu zaplnění meziatomárního prostoru. Díky takovému uspořádání má rutil největší hustotu, index lomu a inenzitu rozptylu světla. Při zahřívání podléhají všechny tři modifikace vratným přeměnám. Rutil je stabilní při vysokých teplotách, méně pak brookit a nejméně modifikace anatasu.[2, 3]



Obrázek 1 Tři základní strukturní modifikace-anatas, brookit, rutil[4]

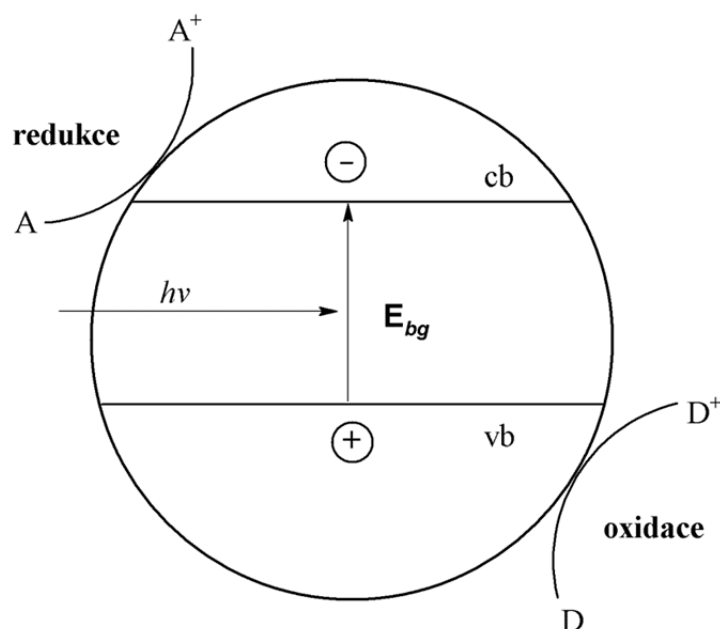
Oxid titaničitý se strukturou anatasu vykazuje nejlepší fotoaktivitu, což je způsobeno rozdílnou strukturou energetických pásů. Energie zakázaného pásu pro polovodič určuje minimální energii záření, která je potřeba k excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu. Pro TiO_2 ve formě anatasu je energie přechodu rovna 3,2 eV, což odpovídá záření v UV oblasti konkrétně vlnové délce 388 nm. Rutil disponuje zakázaným pásem o velikosti 3,0 eV, což odpovídá vlnové délce 413 nm.[5]

2.2 Fotokatalýza

Fotokatalýza je proces při kterém dochází k rozkladu různých látek za přítomnosti katalyzátoru, který usnadňuje rychlost reakce. Struktura polovodiče je tvořena třemi energetickými pásy : valenčním (VB), zakázaným (E_{bg}) a vodivostním pásem (CB). Nejvyšší zaplněný pás za normálních podmínek, je pás valenční. Nejnižší neobsazený pás se nazývá vodivostní pás. Mezi těmito hladinami se nachází zakázaný pás. Energetický rozdíl mezi hranami valenčního a vodivostního pásu udává šířku zakázaného pásu.[5]

Částice polovodiče absorbuje foton o energii rovné, či vyšší zakázanému pásu a dochází k excitaci elektronu do vodivostního pásu. Při excitaci dochází k vytvoření volné valence a vznikají tzv. díry. Po absorpci energie, která je vyšší než šířka zakázaného pásu, dojde k velmi rychlé separaci náboje. Dochází k ději zvanému rekombinace, jeho míru pak

určuje absence akceptorů elektronů. V jejich nepřítomnosti je rekombinace obvykle vyšší. Pokud dochází k zpětné reakci elektronu a volné valence a dojde k uvolnění energie ve formě přebytečného tepla, což považujeme za negativní děj. Díry ve valenčním pásu mají dobré oxidační vlastnosti, zatímco elektrony vodivostního pásu mají dobré redukční vlastnosti (Obrázek 2). Zda bude docházet k redukčním nebo oxidačním procesům rozhoduje počet vzniku elektronů nebo volných valencí.[6]



Obrázek 2 Znáznornění oxidačních a redukčních procesů ve fotokatalytické reakci

2.2.1. Fotokatalytické vlastnosti TiO_2

Průběh fotokatalytické reakce heterogenní katalýzy, při níž má katalyzátor jiné skupenství, než výchozí látky můžeme popsat v pěti krocích.

1. Transport výchozích látek k povrchu katalyzátoru
2. Adsorpce výchozích látek na povrch katalyzátoru
3. Samotná chemická reakce na povrchu katalyzátoru
4. Desorpce produktů z povrchu katalyzátoru
5. Transport produktů od povrchu katalyzátoru

Při osvitu polovodiče o energii větší, než je šířka zakázaného pásu, dochází k absorpci elektromagnetického záření. Ve valenčním pásu dojde ke vzniku volné valence, pár elektron–díra rychle rekombinuje a deexcituje do původního stavu. Proces rekombinace je velice rychlý, proto je nutné, aby na povrchu vrstvy TiO_2 byly donory a akceptory pro elektrony. Díky řadě procesů probíhajících na povrchu, může působit TiO_2 jako katalyzátor při odbourávání složitých organických látek z vodných roztoků.

Ve fotokatalýze vodného roztoku, dochází k reakci volné valence h^+ ionty s naadsorbovanou molekulou vody. Dochází tak k vytvoření hydroxylového radikálu podle (2) v následujícím schématu.



Volné elektrony vzniklé po absorpci záření reagují s naadsorbovaným kyslíkem a tvoří superoxidový radikál (3). Vodný polutant přítomný v roztoku je označen P. Může docházet k oxidaci samotnými děrami, nebo vytvořenými hydroxidovými radikály, díky vysokému oxidačnímu potenciálu. Pokud nedochází ke kompletnímu spotřebování superoxidových a hydroxylových radikálů, vzniká následným rozkladem CO_2 a voda.[7]

2.3 Tvorba tenkých vrstev

Nanášení tenkých vrstev můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin a to chemické a fyzikální depoziční metody. Řadíme zde metody jako depozice z roztoku, rotační nanášení, namáčení, tiskové metody, fyzikální metody, vakuové napařování a katodové napařování. Depozicí z roztoku lze připravit monomolekulární vrstvy a multivrstvy, které jsou deponované z povrchu kapaliny na pevný substrát. Princip chemické depozice vrstev (CVD) spočívá v nanášení pevných vzorků v plynné fázi na substrát. Plynný prekurzor je přiváděn na povrchu vyhřívaného substrátu a dochází k heterogenní reakci. Fyzikální metoda depozice vrstev (PDV) je prováděna kondenzací par pevného materiálu na různých substrátech a není doprovázena chemickou reakcí. Technologie bývají založené na principu odpaření materiálu ve vakuu nebo rozprašování ve výboji udržovaném za nízkých tlaků na substrát.

Pro tvorbu tenkých vrstev směsí TiO_2 jsou vhodné hlavně metody nanášení z roztoku a materiálový tisk. Fotokatalyzátor suspendovaný ve vodném roztoku bývá aktivnější než jeho imobilizovaná varianta, ale v další analýze nastává problém při oddělení nanočástic TiO_2 z roztoku. Obvykle je nutné vzorky centrifugovat nebo filtrovat a opakované použití TiO_2 není možné.

2.3.1. Metoda sol-gel

Nejpoužívanější metodou je nenáročná a jednoduchá metoda sol-gelu. Mezi hlavní výhody tohoto procesu patří kontrolovatelná struktura a vlastnosti výsledného produktu. Tento způsob imobilizace tenkých vrstev lze použít pro nanášení na substráty, jako jsou borosilikátové a křemenné sklo, nebo desky z nerezové oceli, oxidu hlinitého, oxidu křemičitého a skelná vata.[8]

Během sol-gelového procesu dochází k přeměně koloidního roztoku označovaného jako sol na gel. Iniciátor této reakce je voda, která může být do reakce přidávána a zároveň absorbována ze vzduchu. Přídavek malého množství vody zapříčiní gelaci solu a vznikají kovalentně vázané struktury $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$. Kapalná fáze, tedy sol je termodynamicky

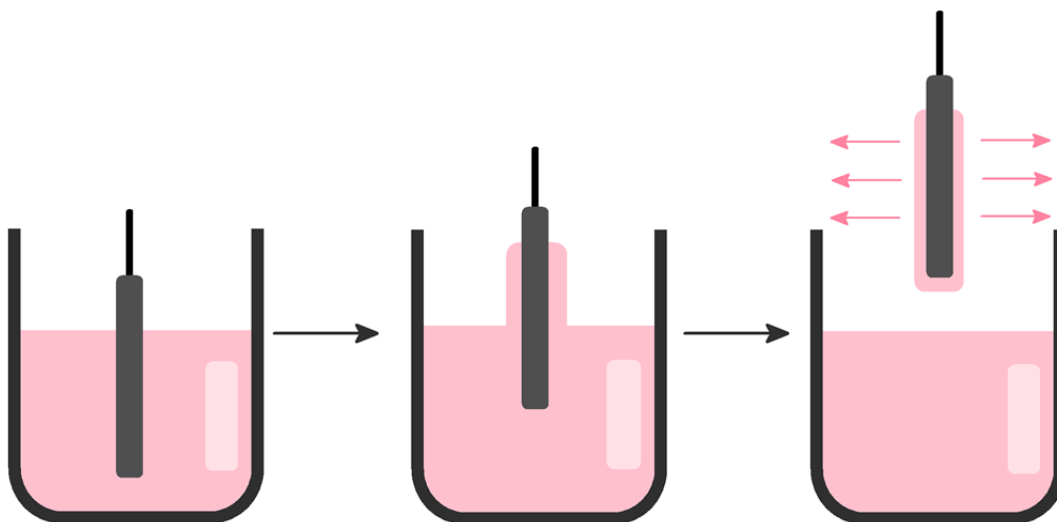
nestabilní a může docházet i ke zgelování a zániku. Jako stabilizační faktor působí jeho elektrická dvojvrstva. Pokud dochází k narušení elektrické dvojvrstvy v různých místech, dochází k gelaci a vzniká prostorová síť. Celý proces probíhá ve vodném roztoku organokovového prekursoru např. isopropoxidu titaničitého. Stálost připravovaného solu zajišťuje alkoholové prostředí a ochranný koloid např. polyethylenglykol. Nutná je tepelná úprava při 400–800 °C, kde dojde ke vzniku krystalické modifikace TiO₂. [9]

2.3.2. Metody nanášení z kapalné fáze

Velkou výhodou nanášení z kapalné fáze je rozmanitost způsobů, kterými lze nanášet.

2.3.2.1. Metoda vytahování z roztoku (*Dip coating*)

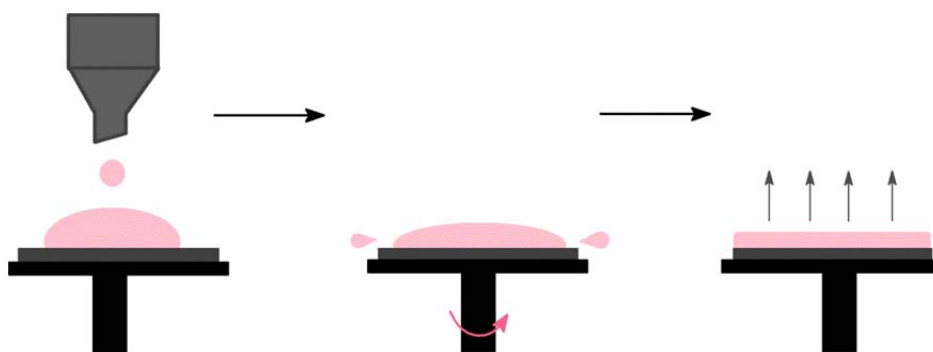
Substrát je ponořený do nádoby s roztokem prekursoru a je z něj vytahován konstantní rychlostí za atmosférických podmínek. Tloušťka takto připravené vrstvy je úměrná rychlosti vytahování z roztoku, úhlu pod kterým je substrát vytahován z kapaliny, viskozitě a teplotě roztoku. Touto metodou připravíme vrstvu o tloušťce mezi 20 nm až 50 µm. Díky snadnému nastavení parametrů procesu, lze dosáhnout vysoce kvalitní a konzistentní vrstvy. [10]



Obrázek 3 Schéma metody *dip coating*

2.3.2.2. Metoda rotačního lití (*Spin coating*)

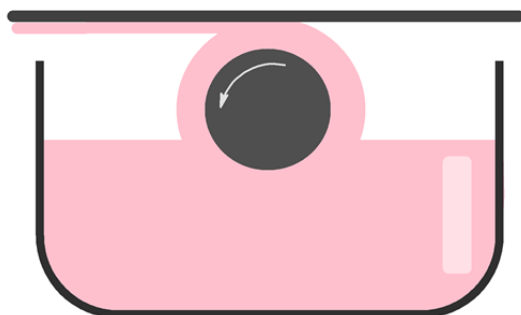
Tato metoda je oblíbená, hlavně díky nenáročnosti procesu. Celý proces je založený na otáčení substrátu kolem vlastní osy. Do středu substrátu se nanáší část roztoku a vzniklou rychlostí se kapalina začne rozprostírat po celém povrchu. Tloušťka takto připravené vrstvy je závislá na vlastnostech nanášeného roztoku jako je viskozita a dále pak na parametrech rotačního procesu (výsledná rotační rychlost, zrychlení, rychlost odpařování). Touto metodou lze připravit vrstvu o tloušťce až 10 µm.



Obrázek 4 Schéma spin coating

2.3.2.3. Metoda válcového nanášení (Capillary coating)

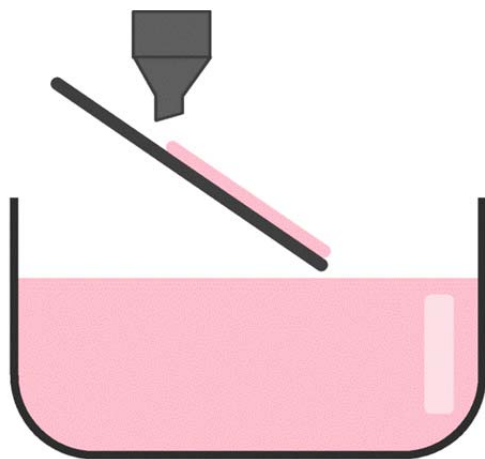
Při nanášení pomocí této metody nezůstává žádný přebytečný odpad, při nanášení využíváme celý objem nanášeného roztoku. Nátěrový válec je ponořen do nanášeného roztoku a otáčí se kolem své osy, nad válec je položen substrát tak, aby se ho nedotýkal. Mezi válcem a substrátem vzniká díky otáčení meniskus, který vede k laminárnímu toku kapaliny a rovnoměrnému nanášení (Obrázek 5). Takto nanesené vrstvy bývají velmi uniformní a můžou dosahovat až 15 μm [11].



Obrázek 5 Schéma capillary coating

2.3.2.4. Metoda nanášení litím (Flow coating)

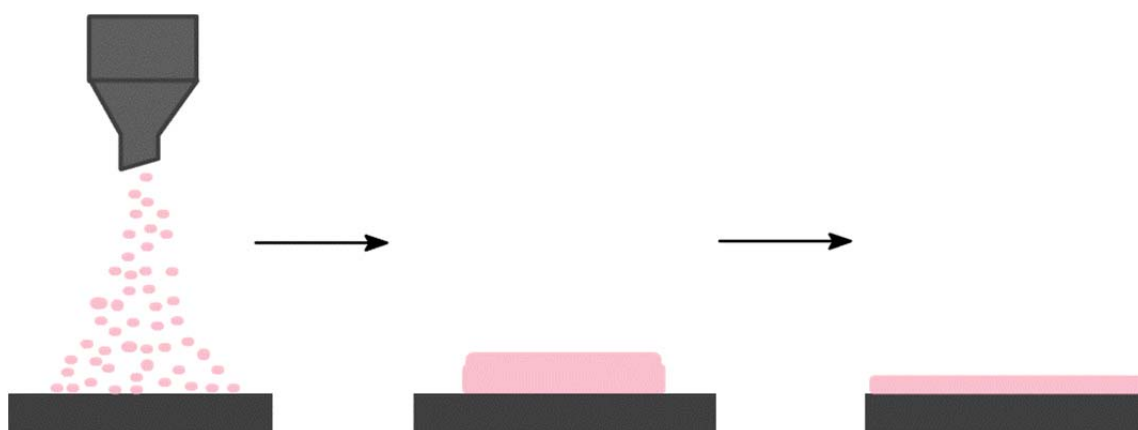
Princip této metody spočívá v lití nanášeného roztoku na substrát pod určitým úhlem (Obrázek 6). Tloušťka takto připravené vrstvy je úměrná úhlu sklonu substrátu, viskozitě roztoku a odpařovací rychlosti rozpouštědla.



Obrázek 6 Schéma flow coating

2.3.2.5. Metoda nanášení nástřikem (Spray coating)

Tahle metoda se využívá hlavně při ovrstvování nehomogenních substrátů a je mnohem rychlejší než předchozí varianty. Na substrát se sprejuje upravený roztok s přídavkem rozpouštědel, aby nedocházelo k odpaření za letu k substrátu (Obrázek 7).



Obrázek 7 Schéma spray coating

2.3.3. Materiálový tisk

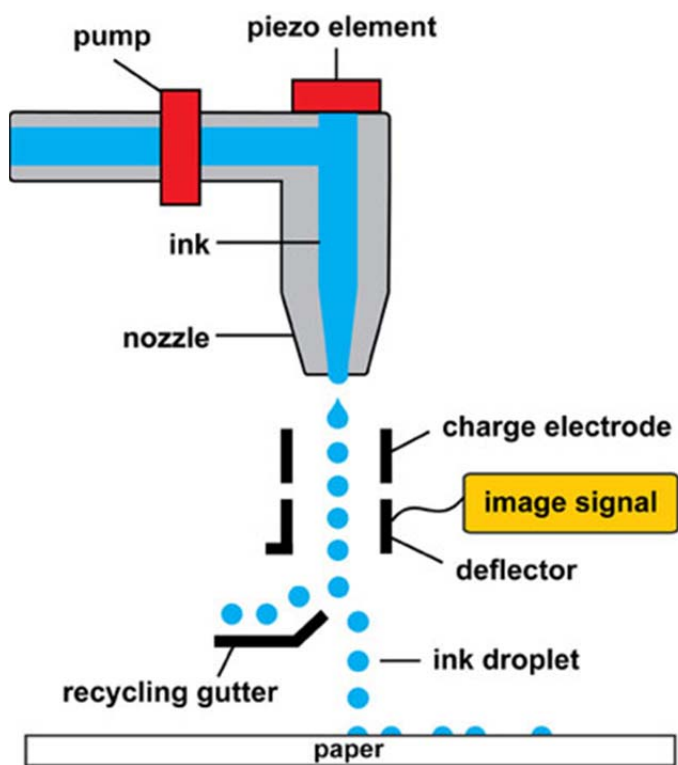
Materiálový tisk funguje na principu tiskových technik, které místo klasických inkoustů nanáší funkční kapalinu. Oproti metodám nanášení z roztoku není třeba mít tak velký objem kapaliny a technikou materiálového tisku docílíme vyšší opakovatelnosti. Výsledné vrstvy bývají velmi homogenní a tenké, největší výhoda těchto technik však spočívá v ploše pokrytí. Velikost plochy, tvar a objem nanášené kapaliny můžeme libovolně určovat.

Tiskové technologie členíme na dvě skupiny, metody využívající tiskovou formu a metody bez tiskové formy. Mezi hlavní metody využívající tiskovou formu patří například flexotisk, hlubotisk, ofset, sítotisk. Tyto metody se většinou využívají pro nanášení větších ploch v širším měřítku. Společným znakem je přenos funkční kapaliny, přes systém několika válců na substrát. Hlavním zástupcem metod bez tiskové formy je inkjet. Princip inkjetu spočívá v kontrolovatelném umístění inkoustových kapek ve vybraném množství na

substrát. Rychlost tisku pak určuje počet jednotlivých kapek v závislosti na čase. Rozdělujeme dva základní typy tisku drop on demand a kontinuální tisk.[12]

2.3.3.1. Kontinuální tisk

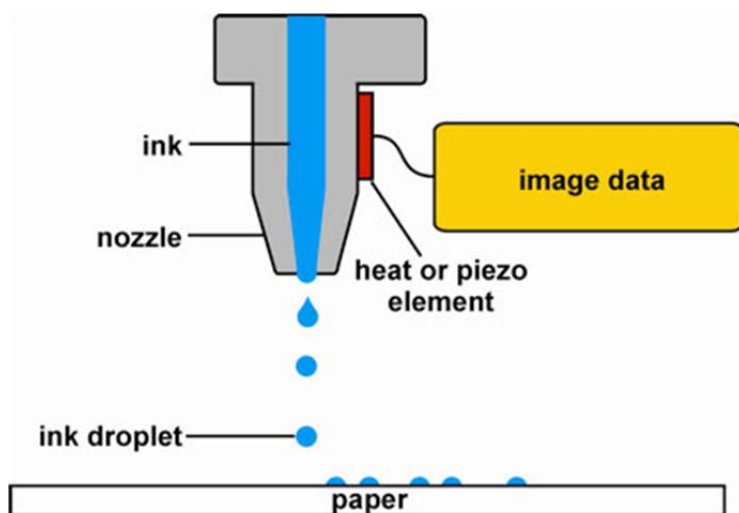
Ze zásobníku tiskové hlavy jsou za pomoci piezo krystalu, který kmitá frekvencí 1 MHz, vystřelovány proudy kapiček. Tyto kapky jsou nabíjeny obrazovým signálem mezi obrazovými elektrodami, které jim dávají signál, kam mají přesně dopadnout. Dále pak jednotlivé kapky procházejí přes deflekční elektrody, ty vytřídí nabité a nenabité kapky. Nabité kapky jsou stahovány zpátky do zásobníku, nenabité pokračují na potiskovaný substrát. Celý princip tedy určuje nabití kapek, na substrát jsou dopravovány pouze nenabité kapky. Podle typu deflekčních elektrod můžeme kontinuální inkoustový tisk rozdělit na dvě skupiny, binární deflekcí a multideflekcí. Binární deflekcce funguje na principu nabitých a nenabitých kapek, multideflekcce upřednostňuje mnohoúrovňové nabíjení. Hlavní podstata této metody spočívá ve třídění dle proudu kapek, ne dle pozice tiskové hlavy (Obrázek 8).[13]



Obrázek 8 Kontinuální inkjet [14]

2.3.3.2. Drop on demand

Metoda drop on demand využívá přednastavení, kdy tisková hlava vystřeluje kapku pouze v tom momentu, nachází-li se v přesně dané pozici nad potiskovaným substrátem. Podle typu vypuzování kapky z tiskové hlavy dělíme na termální inkjet a piezo ink jet. Jednoduché schéma drop on demand tisku (Obrázek 9).



Obrázek 9 Drop on demand inkjet [15]

Termální inkjet má v tiskové trysce termální odpudivé tělísko, které se zahřívá pomocí obrazového signálu až na 300 °C. V reakci s rozpouštědlem dojde ke vzniku vzduchové bublinky, která vytlačuje inkoust ven z tiskové hlavy. Jakmile je kapka vypuzená ven, vzduchová bublina kolapsuje a zmenší se. Tento typ vzniku kapek vede k tzv. naprašování tisku, kdy s hlavní kapkou vzniká i kapka menší, která se ovšem netrefí nikdy na stejné místo.[13]

Piezo inkjet využívá k vypuzení kapky z tryskové hlavy piezo krystaly, které se pomocí napětí vloženého obrazového signálu deformují. Na krystal se přivede napětí, dochází k deformaci a vzniká prohnutí, jenž vytlačuje část inkoustu. Jakmile dojde k narovnání piezo krystalu, ze zásobníku se natáhne další část kapaliny. Při této technice nedochází k naprašování tisku a materiál se tolik nezahřívá.

2.4 Ultrafialová a viditelná spektrofotometrie

Při UV-VIS spektroskopii dochází k interakci látky se zářením v UV či viditelné oblasti, což odpovídá záření o vlnových délkách 200–800 nm. Za běžných podmínek se molekuly látky vyskytují v základní vibrační i elektronové hladině, při absorpci záření analyzovaným vzorkem dojde ke změně elektronové konfigurace. Dochází k excitaci a přechodu valenčních elektronů do vyšších energetických hladin. Absorbční pásy jsou charakteristické pro každou jednu látku. V excitovaném stavu látka setrvává jen určitý čas a vrací se zpátky na základní hladinu deexcitačními mechanismy. Měření absorbovaného záření je tedy klíčové pro spektrofotometrii, zaznamenáváme interakci záření se vzorkem.[16]

2.4.1. Transmittance

Základní veličinou je takzvaná propustnost vzorku, neboli transmittance T , která vyjadřuje intenzitu prošlého záření. Dává se zde do poměru intenzita zářivého toku prošlého Φ a dopadajícího Φ_0 . Může nabývat maximálně jednotkové hodnoty, proto se někdy uvádí v procentech. Pokud je hodnota transmittance rovná jedné, nedochází k absorpci záření vzorkem.[16]

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (6)$$

2.4.2. Absorbance

Záporný dekadický logaritmus transmitance nazýváme absorbance A . Logaritmická funkce ve vzorci vyjadřuje exponenciální úbytek intenzity světla průchodem látkou. Absorbance může nabývat hodnot od 1 do ∞ , vyjadřuje schopnost molekul látky pohlcovat elektromagnetické záření určité vlnové délky.[16]

$$A = -\log T = -\log \frac{\phi}{\phi_0} \quad (7)$$

2.4.3. Lambert-Beerův zákon

Lambertův zákon nám říká, že vztah mezi tloušťkou absorbující vrstvy a transmitancí je exponenciální. Beerův zákon tvrdí, že absorbance je lineární funkcí koncentrace absorbující látky c . Spojením obou vztahů získáváme Lambertův-Beerův zákon (8). Zákon je platný při monochromatickém záření a platí pouze pro zředěné roztoky. Další podmínkou je, že v roztoku nesmí být více absorbujících složek, výsledné absorbční spektrum pak odpovídá sumě jednotlivých absorbujících látek, ne jedné konkrétní.

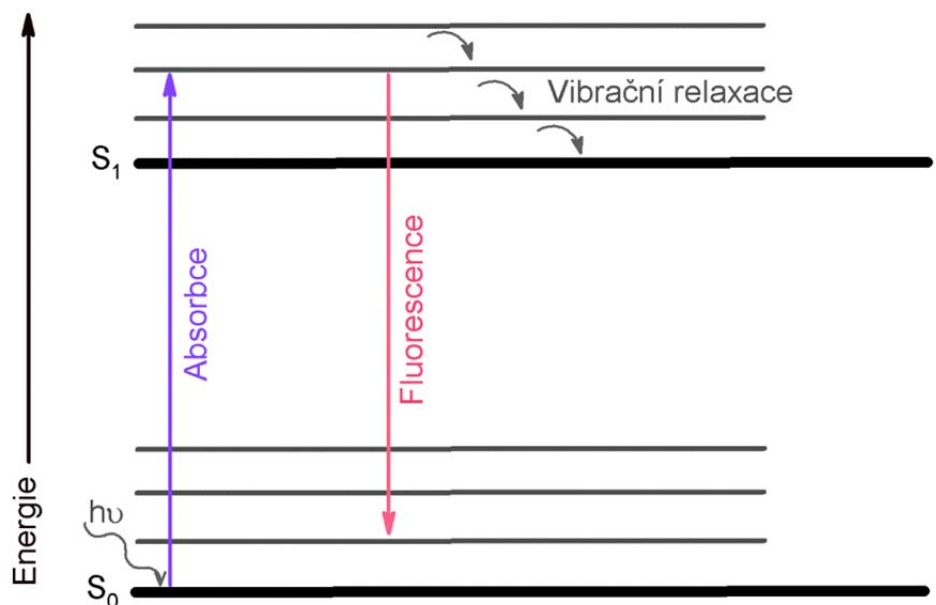
$$A_\lambda = -\log \frac{\phi}{\phi_0} = \varepsilon_\lambda l c \quad (8)$$

Z Lambert-Beerova zákona můžeme vyjadřovat molární absorpční koeficient ε_λ , který je specifický pro každou látku. Dále ve vztahu figuruje tloušťka absorbující vrstvy, která je úměrná šířce používané kyvety l a látková koncentrace analytu c . [16]

2.5 Fluorescenční spektrometrie

Jedná se o luminiscenční metodu, při které dochází vlivem absorpce elektromagnetického záření k excitaci molekuly a následné deexcitaci, která se projevuje emisí v ultrafialové a viditelné oblasti. Hlavní děj, k němuž dochází, je absorpce vhodného záření molekulou, kde přechází její valenční elektron ze základního singletového stavu S_0 do stavu s vyšší energií (S_1 , S_2). Molekula látky se může vyskytovat v několika energetických stavech (singletových–S a tripletových–T). Při přechodu elektronu na nižší hladiny dochází k deexcitaci formou zářivých či nezářivých přechodů. Důležité jsou hlavně zářivé přechody, při kterých dochází k emisi světla.[17]

Při fluorescenci excitovaná molekula emituje ze singletového stavu S_1 . Elektron v excitovaném orbitalu má antiparalelní tedy opačný spin, než elektron v párovém orbitalu v základním stavu S_0 . Přechod excitovaného elektronu zpět na základní hladinu není spinově zakázaný. Doba dohasínání je obvykle řádově 10^{-8} s. Podobným jevem fluorescence je fosforescence, při které dochází k přechodu mezi hladinami T_1 a S_0 . K měření fluorescence se obvykle využívají běžné UV-VIS spektrofotometry s fluorescenční sondou. Měření fluorescence probíhá kolmo na směr paprsků budícího zdroje.[18, 19]

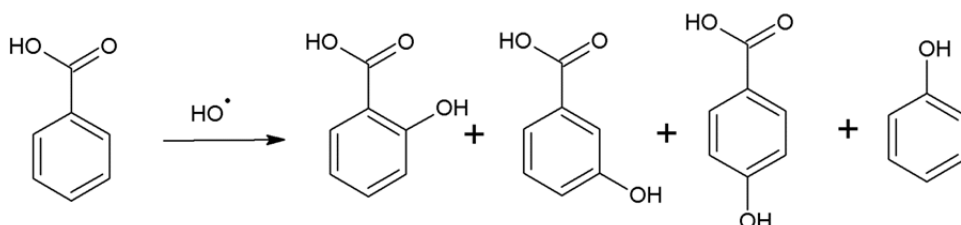


Obrázek 10 Schéma fluorescence

2.5.1. Fluorescenční sondy

Fluorescenční sondy jsou látky, které samy o sobě nefluoreskují, ale po jejich oxidaci vznikají produkty schopné fluorescence. Pro sledování oxidační aktivity fotokatalyzátoru je výhodné použití aromatických kyselin jako fluorescenčních sond. Fungují tak, že po reakci s hydroxylovým radikálem vytvoří meziproducty schopné fluorescence. Fotokatalytická aktivita katalyzátoru je následně vyhodnocována na základě fluorescenčního signálu oxidovaného meziproductu. Mezi nejčastější modelové polutanty lze zařadit kyselinu benzoovou, kyselinu tereftalovou nebo kumarin.[19]

Kyselina benzoová (BA) patří mezi nejjednodušší aromatické karboxylové kyseliny a je proto vhodnou fluorescenční sondou. Fotokatalytickou reakci TiO_2 s BA lze rozdělit do několika kroků, a to počáteční atak $\text{OH}^\bullet$ radikálů na aromatický kruh a následnou destrukci samotného aromatického kruhu (Obrázek 11). Ve finálním kroku dochází k mineralizaci na koncové produkty CO_2 a H_2O . Jeden z hlavních a nejdůležitějších meziproductů reakce $\text{OH}^\bullet$ radikálů s aromatickým kruhem BA je kyselina salicylová (2-hydroxybenzoová kyselina), která je schopná fluorescence. Díky této schopnosti je možné v UV oblasti stanovit fotokatalytickou aktivitu. [20]



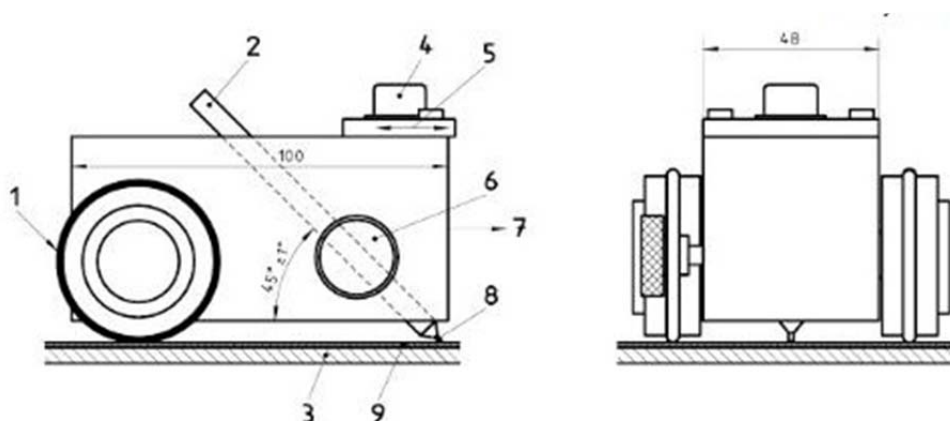
Obrázek 11 Kyselina benzoová a její degradační produkty

Další možnou fluorescenční sondou je kumarin nebo kyselina tereftalová. Kumarin se řadí mezi slabě fluoreskující látky a při reakci s hydroxylovým radikálem dojde k vytvoření

meziproduktů, jedním z nich je 7-hydroxykumarin. Kyselina tereftalová v reakci s hydroxylovým radikálem tvoří hydroxytereftalovou kyselinu, která je jediným fluoreskujícím produktem degradace. [21-23]

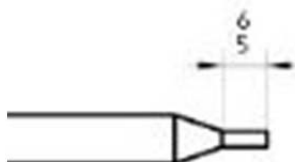
2.6 Stanovení mechanické stability vrstev

Zkouška odolnosti vrstev může být prováděna pomocí tužkového testu dle normy EN ISO 1518. Posuzuje se odolnost vrstvy proti vrypu tužky o definovaném tvaru a tvrdosti. Tvrdost tužek je dána škálou od nejměkčí po nejtvrdší v rozmezí 9B do 9H. Test spočívá v umístění špičky tužky do zařízení tak, aby byla držena pod úhlem 45° a pod stálým tlakem vtlačována do vzorku (Obrázek 12).[24]



Obrázek 12 Zařízení pro hodnocení tvrdosti vrstev

Tužka je před uchycením v zařízení ořezána a zabroušena na délku tuhy 5 mm, úhel hrany je 90° (Obrázek 13). Test se provádí postupně dle stupnice tvrdosti tužek od nejměkčí po nejtvrdší a podle způsobeného poškození se dále vizuálně vyhodnocuje.[24]



Obrázek 13 Úprava tužky před hodnocením vrstev

Výsledek se určuje na základě toho, jestli zanechá tužka o stanovené tvrdosti rýhu. Daná tvrdost tužky, která ještě neudělá rýhu ve vrstvě, pak odpovídá dané tvrdosti vrstvy. Tento přístroj umožňuje držet špičku tužky při konstantní síle 750 g, což zvyšuje reprodukovatelnost testu a vypovídající hodnotu o dané tvrdosti vrstvy.[24]

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V poslední době byla zkoumána řada technologií s cílem řešit zhoršující se nedostatek čisté vody. Bylo zkoumáno již mnoho reakcí s přítomností TiO_2 , jako např. biologická úprava, Foto-Fentonova oxidace a složité fotokatalytické oxidace. Hojné využití TiO_2 spočívá hlavně v jeho snadné dosažitelnosti. Lze ho snadno syntetizovat v laboratoři, je to levný materiál a je průmyslově hromadně vyráběný. Další velké plus spočívá v jeho netoxické povaze, která je pro tento děj nezbytná. Možná pro tuto vlastnost je TiO_2 používán i v přísadách do potravin nebo v lécích na rozdíl od dalších polovodičů jako je například CdS, GaP a ZnO. Tyhle jinak skvělé polovodiče nemohou být použity, protože během fotokatalýzy se rozpouští a vznikají toxické vedlejší produkty, což je při čištění vod krajně nevyhovující. Nejnovější modifikace fotokatalyzátoru TiO_2 bývají například zavedení kovů nebo heteroatomů na fotokatalyzátor. Další způsob úpravy bývá fyzikální modifikace pro hybridní kompozity. Často se využívá také suspenze TiO_2 rozptýlená v roztoku, ale čištění pak není tak efektivní, protože po odstranění polutantů z vody musí dojít k filtraci a odstranění i TiO_2 prášku. Nanášení imobilních tenkých vrstev na vhodný substrát tento problém řeší. [25]

3.1 Způsob přípravy a nanášení tenkých vrstev TiO_2

3.1.1. Tenké vrstvy TiO_2 nanášené pomocí dip-coatingu

Bylo prokázáno, že tenké filmy TiO_2 dopované mědí, nanášené technikou namáčení známou jako dip coating, vykazují baktericidní účinky. Vrstvy byly připravovány metodou sol-gel procesu. Speciální skelný substrát byl ponořen do roztoku isopropoxidu titaničitého (NDH-510C, Nippon Soda) a vytahován fixní rychlostí $20 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Desky byly ošetřovány kalcinací v peci při teplotě 500°C po dobu 1 hodiny. Tento postup byl opakován čtyřikrát za vzniku tenkého filmu TiO_2 o tloušťce filmu cca $0,4 \mu\text{m}$ na obou stranách skleněné desky. Finální úprava mědi byla prováděna rozptýlením roztoku 0,02% octanu měďnatého na film TiO_2 . Takto nachystané vzorky byly ošetřeny UV zářením s intenzitou $1,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Při velice nízké intenzitě ozáření $1 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, které odpovídá slabému dennímu osvětlení vykazovali vrstvy baktericidní účinky. U zkoumaných patogenních buněk *Escherichia coli* (*E. coli*) dochází k jejich rozklad, narušením vnější membrány buněčného obalu. Následná permeace iontů mědi do cytoplazmatické membrány vedla ke ztrátě integrity a zániku buňky. [26]

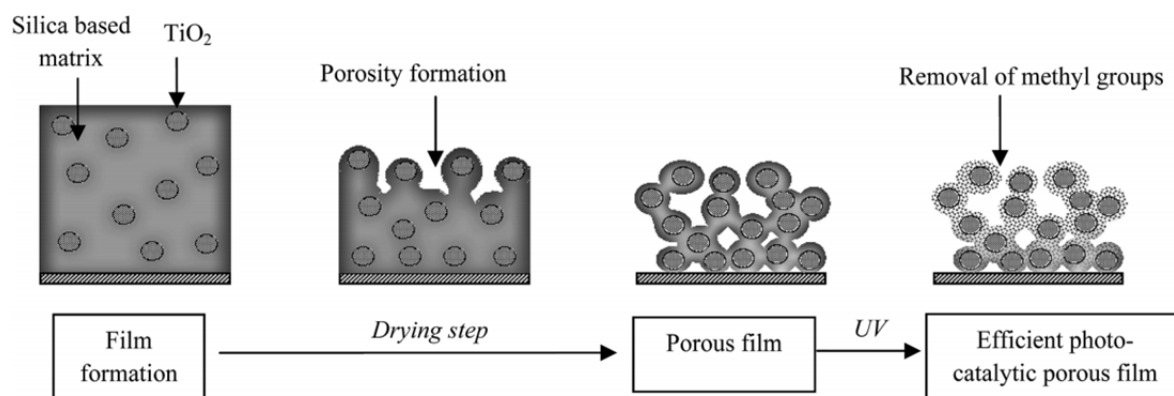
Vrstvy fotokatalyzátoru TiO_2 dopované Ag_2O byly syntetizovány metodou sol-gel a nanášeny metodou dip-coating. Substrát byl vytahován z roztoku fixní rychlostí $120 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, nanášeny byly dvě vrstvy. Jako potahovaný substrát byly využity materiály : martenzitická nerezová ocel; hliník; mosaz; pozinkovaná ocel a Pilkington-floatové sklo. Všechny takto nanesené vrstvy byly opracovány kalcinací v peci při 500°C po dobu jedné hodiny. Při výzkumu bylo zjištěno, že nanesené vrstvy jsou odolné vůči opakovanému namáčení ve vodě a zejména pak vrstvy uložené na nerezové oceli. Fotokatalytická aktivita jednotlivých vrstev byla stanovena fotomineralizací kyseliny stearové a sledována pomocí FT-IR spektroskopie. Jako modulové patogenní mikroorganismy byly v této práci použity *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* a *Bacillus cereus*. U fotokatalyticky aktivních vrstev TiO_2 dopovaných

Ag₂O, bylo zjištěno, že Ag-dopované vrstvy jsou podstatně více fotokatalyticky a antimikrobiálně aktivní než běžné vrstvy TiO₂. [27]

3.2 Hybridní vrstvy TiO₂/SiO₂

Oxid titaničitý patří k nejčastěji zkoumaným a používaným fotokatalyzátorům. Ve většině případů je však používán jako prášek nebo povlak na tvrdých substrátech, jako je například křemenné sklo. Dnešní doba si žádá flexibilní organické materiály (polyuretany, polyestery, polyvinylchloridy, polymethylmethakryláty). Takovéto ohebné substráty jsou pak využitelné v několika odvětvích např. fotovoltaika [28], textilní nebo papírenský průmysl. Fotokatalytické povlaky jsou spíše nestabilní, při reakcích dochází k uvolňování katalyzátoru do reakčního objemu. Stabilizace vyžaduje opracování při vysokých teplotách, které jsou však nepříjemné pro organické substráty. Hlavní cíle jsou dosáhnout ochrany substrátu před UV a fotokatalytickou degradací a zajistit přístup k absorpčním místům TiO₂. [29]

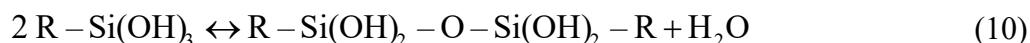
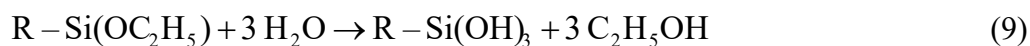
Spojení oxidu křemičitého a TiO₂ je vhodná varianta pro depozici na flexibilní substráty. Oxid křemičitý funguje jako vazebné činidlo tvořící prostorovou síť. Dochází k ukotvení TiO₂ částic a otevření pórovité struktury katalyzátoru tak, aby mohlo docházet k fotokatalytickým reakcím. Díky využití SiO₂ v sol-gelových metodách, je možné získat porézní strukturu TiO₂. Při vytvrzování vrstev není potřeba úpravy při vysokých teplotách, ale stačí vytvrzení pod UV zářením, kde dochází k mineralizaci pojiva a otevření TiO₂ struktury (Obrázek 14). [30]



Obrázek 14 Schéma mechanismu vzniku porézní struktury TiO₂ v organokřemičitém pojivu [31]

3.2.1. Syntéza organokřemičitých pojiv

Pro syntézu organokřemičitého pojiva je vhodným prekurzorem alkyl-alkoxy silany. Dochází k hydrolýze na alkyl-hydroxy silany (9), které vratnou reakcí kondenzují (10) na lineární, větvenou strukturu vytvářející síť. Vlastnosti pojiva jsou silně závislé na reakčních podmínkách, poměru a typu jednotlivých alkylových skupin. Díky prostorovému uspořádání jsou schopné vázat fotokatalytické částice. Následným vytvrzením dochází k mineralizaci kondenzátu až na SiO₂. [31]



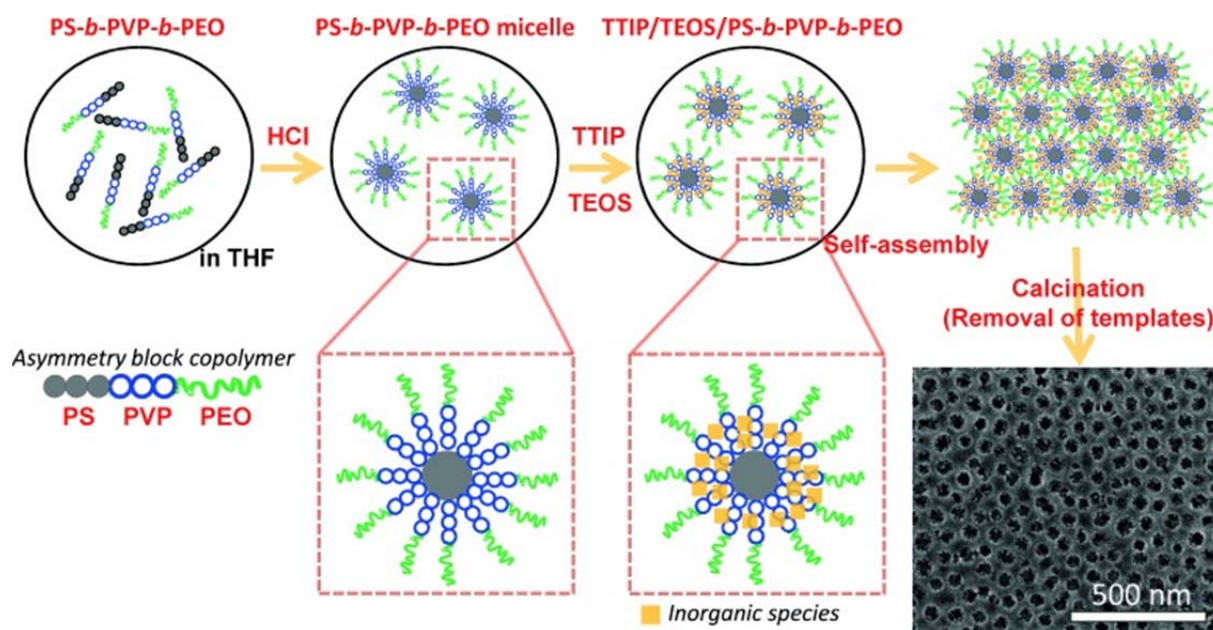
Syntéza spočívá v kyselé hydrolyze prekurzoru SiO_2 v alkoholu, většinou se používá methanol, ale lze použít i ethanol. Alkoholové skupiny se používají hlavně kvůli lepší flexibilitě povlaků, vytvoření mikroporézní struktury a poskytnutí lepšího přístupu k částicím TiO_2 . Při reakci vzniká ethanol a směs ethoxysilanů, které kondenzují z methyl triethoxysilanem (MTEOS), nebo triethoxysilanem (TEOS). Uvolněný alkohol, který vznikne během hydrolyzační reakce se odstraní destilací. Následnou hydrolyzou ethoxy skupin dochází k zesíťování. [31]

3.2.2. Příprava vrstev $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ metodou sol-gel

Bylo zjištěno, že odolnost tenkých vrstev $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ proti oděru se zvyšuje s obsahem SiO_2 , ale zároveň s tímto přídavkem klesá fotokatalytická aktivita. Většina výzkumů se věnovala správnému poměru křemičité a titaničité části kompozice tak, aby byly vrstvy co nejpevnější a nejaktivnější. Zkoumané vrstvy byly připravovány pomocí metody sol-gel. Jako prekurzor pro SiO_2 sol bývají nejčastěji použity TEOS, nebo MTEOS a amoniak jako katalyzátor. Pro přípravu TiO_2 solu bývají používány prekurozory tetrabutyl orthotitanátu (TBOT), nebo tetraisopropoxid (TTIP), jako katalyzátor se používá kyselina chlorovodíková. [32-34]

Vliv na propustnost a fotokatalytickou aktivitu byl zkoumán u vrstev, které obsahovaly prekurzor TBOT pro TiO_2 a prekurzor TEOS pro SiO_2 . Vrstvy byly nanášeny pomocí metody dip coating na skelný substrát, byly opracovány žháním při 500 °C. Tepelným opracováním docházelo k transformaci krystalové struktury TiO_2 na anatas, který je fotokatalyticky nejaktivnější. Propustnost takto připravených vrstev byla stanovena na 98,8% a index lomu na 1,5. Vysoká propustnost materiálu nachází skvělé uplatnění například v PV krycích sklech. Dále byla zkoumána fotokatalytická aktivita a stupeň konverze ve vodném roztoku Rhodaminu B. Bylo prokázáno, že hybridní filmy, které mají vyšší obsah TiO_2 (40 hm.%), můžou dosáhnout vysokého stupně konverze a to až 88,3%. [35].

Hybridní filmy byly také sledovány v supramolekulárním uspořádání self-assembly. Byly syntenizovány polymerní micely, které tvořily tepelně stabilní mezoporézní síť s velikostí pórů 50 nm. K vytvoření templátu pro mezoporézní strukturu byl použit triblokový kopolymer poly(styren-b-2-vinylpyridin-b-ethylenoxid). Pro přípravu TiO_2 solu byl použit prekurzor TTIP a pro SiO_2 TEOS. Vrstvy byly nanášeny pomocí metody spin coating a šířka filmu byla určována naneseným objemem. Vytvrzovány byly kalcinací při vysokých teplotách okolo 600 °C.



Obrázek 15 Schéma vytvoření micelární mezoporézní sítě $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [36]

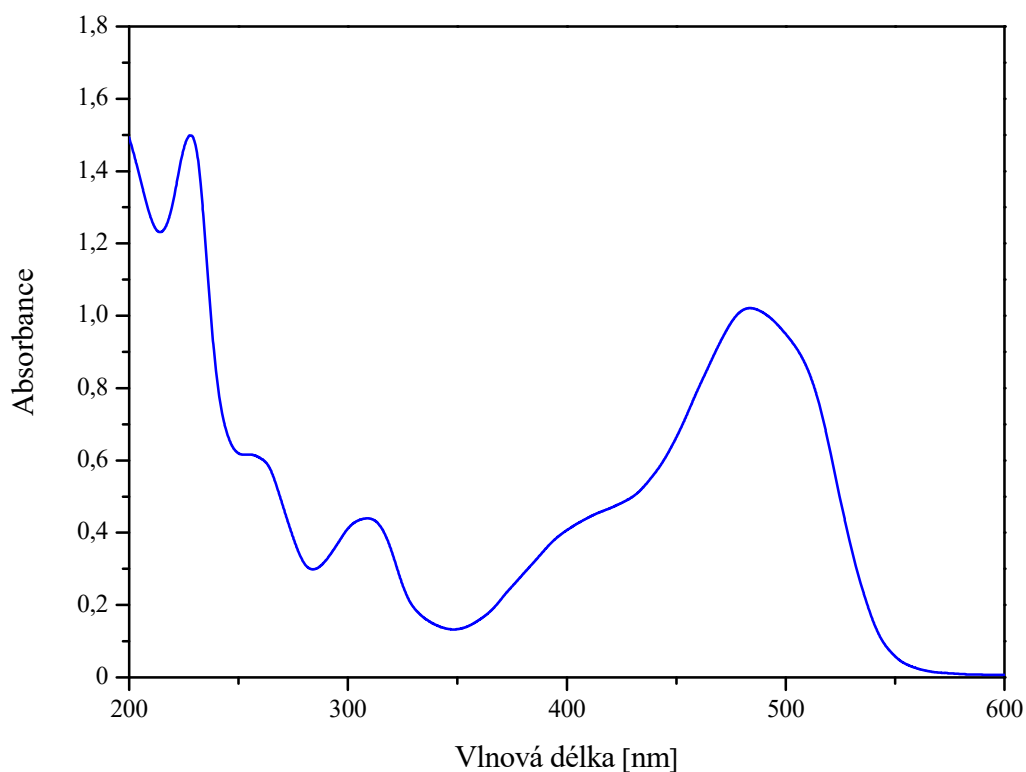
Tyto hybridní filmy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ tvořili strukturu bez trhlin a dutin a vykazovaly tak vysokou odolnost vůči abrazi. Fotokatalytická aktivita byla testována pomocí degradační reakce barviva methylenové modré (MB) UV zářením. Byly porovnávány přídavky křemičité fáze k mezoporézním filmům TiO_2 . Bylo zjištěno, že přídavek SiO_2 má vliv na vyšší adsorbci organického barviva a také významně zvyšuje fotokatalytickou aktivitu. Vyšší adsorbce je dána rozšířením povrchu a zvýšení počtu absorpčních míst v celé kompozici. Ve srovnání s kompozicí samotného TiO_2 s triblokovým kopolymerem, byl neaktivnější poměr složek ($\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2$) 1:1.[36]

3.3 Testování fotokatalytické aktivity vodných roztoků

Fotokatalytickou aktivitu lze sledovat různými metodami, nejčastější je rozklad látek v roztoku pomocí nanesení tenké vrstvy TiO_2 na pevný substrát. Princip je ve sledování úbytku nebo vzniku produktů a jejich koncentrací za pomoci rychlosti rozkladu sledované chemické látky.[37]

3.3.1. Rozklad modelového polutantu barviva Acid Orange 7

Azobarviva se vyznačují přítomností funkční skupiny $-\text{N}=\text{N}-$, představují nejčastěji používané barviva v textilním průmyslu a dalších průmyslových odvětvích. Uvolňování těchto sloučenin a jejich toxických produktů do životního prostředí je časté, a proto se barvivo Acid Orange 7 (dále jen AO7) používá jako modelový polutant. Jedná se o sodnou sůl kyseliny (2-hydroxy-1-naftylazo) benzensulfonové. [38]



Obrázek 16 Absorpční spektrum AO7

Hlavní výhodou tohoto barviva je, že jeho absorpční pás má maximum při $\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$ a minimum v oblasti vlnových délek okolo 350 nm (Obrázek 16). Barvivo tedy pohlcuje jen malou část záření a většina záření je absorbována samotným fotokatalyzátorem. Žádný ze stabilních degradačních meziproduktů AO7 neabsorbuje při vlnových délkách delších než 300 nm. Při vyhodnocování lze použít metodu absorpční spektroskopie a přesně stanovit koncentrační změny AO7 během celého fotokatalytického procesu degradace. Při vyhodnocování se koncentrace AO7 pokládá jako funkce doby ozáření, která se exponenciálně snižuje, což formálně odpovídá kinetice prvního řádu. Nejběžnější modely používané pro hodnocení heterogenních katalytických reakcí je buď přístup Langmuir-Hinshelwood nebo jednoduchý mocninový zákon. Degradace AO7 se řídí kinetickým modelem rychlostní rovnice prvního řádu.

$$\ln(c_0/c) = kt \quad (11)$$

Ve vztahu (9) je c_0 počáteční koncentrace, c je koncentrace právě odebraného vzorku a k je směrnice odpovídající rychlostní konstantě.[38]

3.3.1.1. Degradace AO7 a analýza meziproduktů ve vodní suspenzi TiO_2

Při sledování degradace AO7, bylo zjištěno, že dochází k tvorbě několika degradačních produktů. Degradační experimenty byly prováděny v ponorném fotoreaktoru, jako fotokatalyzátor byl používán TiO_2 (P-25 od firmy Degussa). Celý experiment byl prováděn ve vodné suspenzi s fotokatalyzátorem o objemu 0,1 g ve 100 ml destilované vody a intenzitou ozáření $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ einstein} \cdot \text{min}^{-1}$. V různých časových intervalech byly odebírány vzorky a zaznamenávány absorpční spektra AO7 při $\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$. Degradační

meziprodukty byly analyzovány pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostním spektrometrem (LC/MS) a iontové chromatografie (IC). Rychlost degradace byla stanovována ze změn absorpčních spekter. Účinnost odbarvování byla vypočítána ze zbytkové koncentrace v procentech a následně vyhodnocena nejlepší použitá koncentrace fotokatalyzátoru. Fotoaktivita byla stanovena pomocí rychlostní konstanty vypočítané z rovnice prvního řádu a odpovídala hodnotě $1,1 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$, kdy rychlostní konstanta je závislá na konfiguraci reaktoru a koncentraci katalyzátoru. Bylo zjištěno, že absorpce při $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ klesá s časem a po 15 h ozařování dochází k úplnému odbarvení roztoku a degradace meziproduktů obsahujících naftalenový kruh. [39]

3.3.1.2. Degradace AO7 a analýza meziproduktů na tenké vrstvě

Vyhodnocování pomocí výpočtu kvantových výtěžků dvou různých azobarviv: AO7 a 2,6-dichlorindofenolu (dále jen DCIP) přineslo zajímavé zjištění o jejich fotoaktivitě. Tenké vrstvy byly připravovány na mikroskopické sklíčka, které byly před nanášením TiO_2 ošetřené ochrannou SiO_2 vrstvou. Nanášení obou vrstev bylo prováděno sol-gel procesem pomocí metody dip coating. Vzorky byly vytahovány fixní rychlostí $60 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ a vytvrzovány kalcinací v peci při 550°C . Tloušťky filmu byly ovlivněny počtem nanesených vrstev na jednom sklíčku. Nanesené vrstvy byly charakterizovány pomocí metod rentgenové krystalografie XRD a UV–VIS spektrometrie metodou integrační koule.

Výsledky vedly ke zjištění, že pro systém AO7 je kvantový výtěžek 0,19 % a pro vzorky s DCIP 92%. Nízká hodnota pro AO7 je nejspíše způsobena kombinací pomalé nevratné redukce kyslíku a oxidací AO7. Zvyšuje se tak účinnost rekombinace elektronových děr, která je typická pro vodné organické polutanty. Naproti tomu velmi vysoká hodnota pro fotokatalyzovanou redukci DCIP je způsobena přítomností obrovského přebytku glycerolu, který účinně zachycuje fotogenerované díry. Tvorba vysoce redukujících hydroxyalkylových radikálů vede k efektivní redukci DCIP. V důsledku tohoto současně běžícího zdvojeného efektu je zjištěný kvantový výtěžek mnohem vyšší než zdánlivá teoretická hodnota 50 %. [40]

3.3.1.3. Vliv různé přípravy tenkých vrstev TiO_2 na degradaci AO7

Depozice TiO_2 na substrát byla prováděna třemi technikami a to sedimentací, elektroforézou a metodou dip coating. Na výrobu vrstev byly využity tři typy TiO_2 : P-25 od firmy Degussa, Ti1 a Ti2 prášky z české produkce. Nanášení pomocí sedimentace spočívalo v usazení částic fotokatalyzátoru ve vodném roztoku na nosič a následném vysušení usazené vrstvy. Technika elektroforézy je založena na migraci kladně nabitých částic TiO_2 v elektrickém poli na záporně nabitý substrát. Kvůli potlačení vznikajícího vodíku a kyslíku je jako prostředí využíván metanolový roztok. Metoda dip coating je výhodná hlavně pro tvorbu velmi tenkých vrstev s rovnoměrným rozložením. Všechny takto připravené vrstvy byly žíhány v peci při 300°C po dobu 30 min.

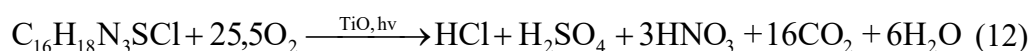
Fotokatalytická aktivita byla testována ve vodném roztoku AO7 v průtočném reaktoru s magnetickým míchadlem. Po celou dobu reakce byla udržována konstantní teplota 20°C . Počáteční koncentrace AO7 odpovídala $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, celý systém byl ozařován fluorescenční lampou Sylvania Lynx. Pokles koncentrace AO7 byl sledován v pravidelných časových intervalech UV-VIS spektroskopii. Bylo zjištěno, že způsob přípravy nemá

významný vliv na fotokatalytické vlastnosti výsledné vrstvy. Výsledky také poukazují na to, že nanosená vrstva z prášku od firmy Degussa P-25 absorbuje vyšší množství UV záření než jiné fotokatalytické vrstvy.[41]

3.3.2. Standardizovaná metoda s methylenovou modří

Methylenová modř (MB^+) je velice oblíbená látka při testování fotokatalýzy, používá se jako modelový polutant znečišťující vodní roztok. Využívá se například v textilním průmyslu nebo jako barvivo do papírů. [42]

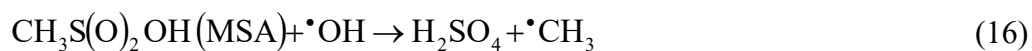
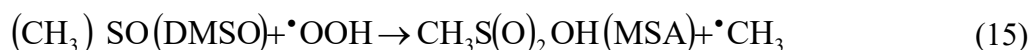
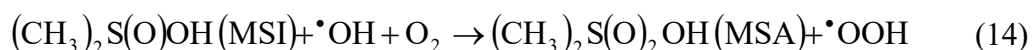
Standardizovaná metoda byla přijata jako norma ISO 10678 : 2010 pro určování fotokatalytické aktivity polovodivých povrchů ve vodném prostředí. Princip je v tom, že nanesený film TiO_2 je schopný úplně mineralizovat MB^+ dle (12). [43]



Molární absorpční koeficient MB^+ je poměrně vysoký, ϵ_{MB} odpovídá hodnotě v rozmezí $(4,0-9,5) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ při maximu $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. Populární je zejména kvůli jednoduchému měření za pomoci UV-VIS spektrometrie a zároveň lze snadno detekovat odbarvení MB^+ . Měření je jasně postřehnutelné, dochází k barevné změně ze sytě modrého na bezbarvý roztok. Samotné měření probíhá v objemu 35 ml roztoku 10^{-5} M směsi MB^+ , celý systém je ozařován UV-A lampou o intenzitě $1,0 \text{ mWcm}^{-2}$. [44]

3.3.3. Standardizovaná metoda pomocí DMSO

Tato norma ISO 10676 : 2010 byla vypracována zejména pro stanovení fotokatalytické aktivity fotokatalyzátoru pomocí modulového polutantu dimethyl sulfoxidu DMSO. Norma se využívá na stanovení kvality čištění odpadních vod. Dimethyl sulfoxid je bezbarvé, chemicky i termodynamicky stabilní organické rozpouštědlo, široce užíváno nejen v chemickém průmyslu.[44] Sleduje se zde fotokatalytická aktivita katalyzátoru při postupném rozkladu DMSO. Reakce probíhají v několika následných krocích dle schématu:



Modulový polutant DMSO poskytuje velmi rychlou reakci s hydroxylovým radikálem za vzniku meziproduktů metansulfínové kyseliny (MSI) a metansulfonové kyseliny (MSA). Reakce dál probíhá a MSA se rozkládá na finální produkt kyselinu sírovou H_2SO_4 . Reakce probíhá ve fotoreaktoru, který je naplněn deionizovanou vodou smíchanou se vzorkem DMSO o koncentraci 10 ppm a fotokatalyzátorem. Celý systém je ozařován UV lampou o intenzitě $2,0 \text{ mWcm}^{-2}$. Fotokatalytická účinnost se následně stanovuje z odebíraných vzorků v průběhu reakce a výsledných koncentrací síranových iontů po proběhnutí reakce. Stanovení probíhá buď pomocí iontové chromatografie nebo plynové chromatografie, nejlépe je však provést kombinaci těchto dvou metod.[45]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Chemikálie a použité zařízení

4.1.1. Chemikálie

Destilovaná voda

Kyselina benzoová, Lachema n.p. BRNO

Dimethylsulfoxid, PENTA s.r.o

Oxid titaničitý P-25, Sigma Aldrich

Oxid titaničitý PK20, Centrum Organické chemie s.r.o

Acid Orange II., Centrum Organické chemie s.r.o

Dowanol, Sigma Aldrich

Isobutanol, PENTA s.r.o

PET fólie Tenolan 150 μ m, Fatra a.s.

4.1.2. Zařízení a příslušenství

Ponorný fotochemický reaktor

Vsádkový fotochemický reaktor

Čerpadlo

Analytické váhy Entris 224I-1S

Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25 l Powersonic

Automatický aplikátor TQC

Sušárna Venticell, BMC a.s.

UV zdroj-lampa Sylvania BL350

Spektrofotometr Helios α Spectronic Unicam

Křemenná kyveta pro UV 6030 10 mm

Vláknový spektrometr Maya 2000 s fluorescenční sondou, Optix

4.1.3. Software

Microsoft Office Word 2007

Microsoft Office Excel 2007

Ocean View 1.5.0.

Origin, verze 7.5

Vision V3.50

ACD/Chemsketch

4.2 Použité roztoky

4.2.1. Roztoky kyseliny benzoové.

Zásobní roztok kyseliny benzoové byl připraven navážením potřebného množství pevné látky na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa. Výsledná molární koncentrace roztoku kyseliny byla $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, roztok byl připraven do odměrné baňky o objemu 500 ml. Navážka kyseliny benzoové 0,611 g byla kvantitativně převedena do odměrné baňky a rozpuštěna v destilované vodě. Obtížně rozpustitelné krystalky kyseliny byly následně rozpuštěny pomocí ultrazvuku. Odměrná baňka byla doplněna po rysku a ještě jednou důkladně promíchána. Takto připravený roztok o koncentraci $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ byl vyhodnocen jako stabilní a byl uschován pro další měření.

Roztok kyseliny benzoové o molární koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, který byl používán pro všechna měření byl připraven ředěním zásobního roztoku BA $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Do odměrné baňky o objemu 250 ml bylo napipetováno 25 ml zásobního roztoku a zbytek odměrné baňky byl doplněn destilovanou vodou po značku.

4.2.2. Roztoky dimethylsulfoxidu

Zásobní roztok rozpouštědla dimethylsulfoxid (dále jen DMSO) byl připraven do odměrné baňky o objemu 1 l. Bylo napipetováno 10 μl DMSO a zbytek byl doplněn destilovanou vodou po rysku. Výsledná molární koncentrace roztoku DMSO byla $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

4.2.3. Roztoky Acid orange II

Zásobní roztok barviva egacidové oranži byl připraven navážením potřebného množství pevné látky tak, aby výsledná absorbance pozorované vlnové délky $\lambda = 484 \text{ nm}$, byla $A = 1$. Výsledná molární koncentrace roztoku barviva byla vypočítána na $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, roztok byl připraven do odměrné baňky o objemu 1000 ml. Navážka barviva 0,0196 g byla kvantitativně převedena do odměrné baňky a rozpuštěna v destilované vodě. Obtížně rozpustitelné krystalky barviva byly následně rozpuštěny pomocí ultrazvuku. Odměrná baňka byla doplněna po rysku a ještě jednou důkladně promíchána. Takto připravený roztok o koncentraci $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ byl uschován pro jednotlivá měření.

Kalibrační řada byla připravena ze zásobního roztoku o koncentraci $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, roztoky byly připravovány do 25 ml odměrných baněk. Jednotlivé roztoky kalibrační řady byly připravovány pipetováním potřebného množství zásobního roztoku a poté byly baňky doplněny po rysku destilovanou vodou a řádně promíchány (Tabulka 1).

Tabulka 1 Objemy a koncentrace kalibrační řady

Roztok č.	Objem zásobního roztoku [ml]	Objem destilované vody [ml]	Výsledná koncentrace [mol·dm ⁻³]
1	25	0	$5,60 \cdot 10^{-5}$
2	18	7	$4,03 \cdot 10^{-5}$
3	14	11	$3,14 \cdot 10^{-5}$
4	10	15	$2,24 \cdot 10^{-5}$
5	6	19	$1,34 \cdot 10^{-5}$
6	2	23	$4,48 \cdot 10^{-6}$

4.3 Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého na PET fólii

Ovrstvovací suspenze se skládala ze tří hlavních složek fotokatalyzátor, pojivo a rozpouštědlo. Výsledná směs byla smíchána ze zásobních roztoků jednotlivých složek v různých poměrech. Koncentrace výsledného zásobního roztoku TiO₂ byla 20 hm. % rozpuštěného TiO₂ v Dowanolu. Koncentrace organokremičitého kondenzátu pojiva byla 20 hm. % v etanolu. Používaný organokremičitý kondenzát byl již připraven dle modifikovaného postupu z předchozích prací.[46-48] Jako rozpouštědlo byl použit isobutanol, který zároveň upravoval viskozitu směsi. Ovrstvovací směs byla připravována vždy na hmotnost 14 g (Tabulka 2).

Tabulka 2 Hmotnosti jednotlivých složek ovrstvovací směsi

Poměr sušin	Poměr složek	Hmotnost zásobního roztoku TiO ₂ [g]	Hmotnost zásobního roztoku pojiva [g]	Hmotnost rozpuštědla [g]
1:0,8	5:3:6	5,0024	3,0045	6,0230
1:0,9	4:3,6:6,4	4,0194	3,6121	6,4130
1:1	4:4:6	4,0056	4,0068	6,0125
1:1,1	4:4,4:5,6	4,0402	4,4306	5,6200
1:1,2	4:4,8:5,2	4,0354	4,8270	5,2004

Jakmile byla směs odvážena na analytických vahách, bylo do vialky k ovrstvovací směsi vloženo 20 g skleněných kuliček o průměru 1 mm. Směs s kuličkami byla upevněna do třepacího zařízení. Parametry třepání byly pro každou směs stejné, frekvence třepání byla nastavena na 900 ot. min⁻¹ po dobu 24 h.

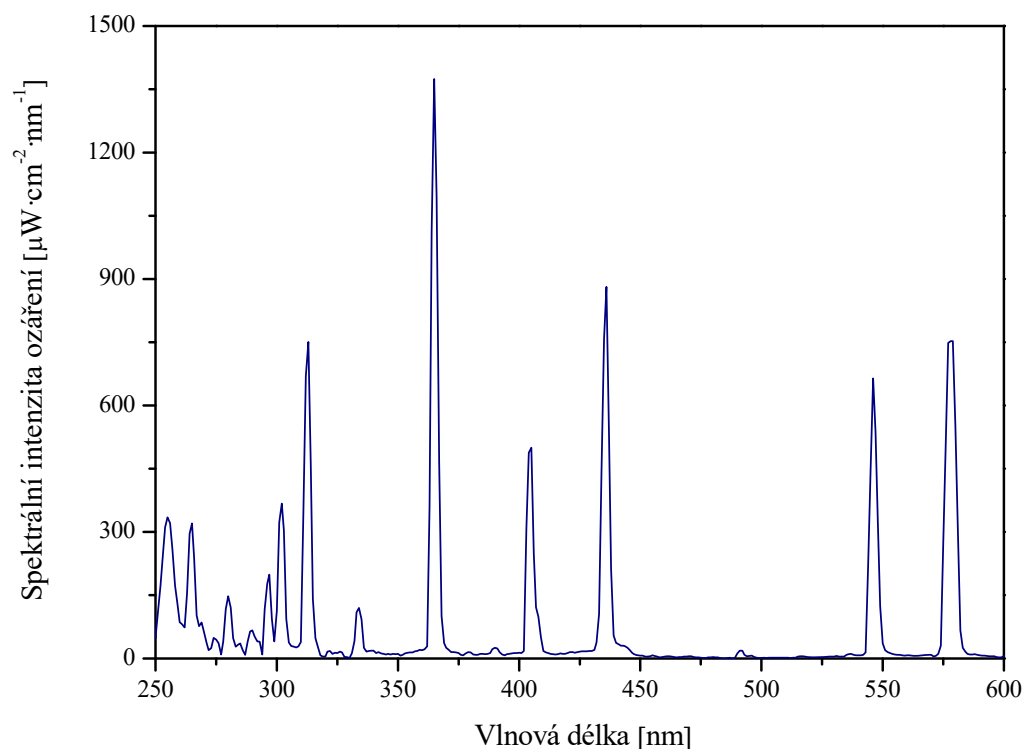
4.3.1. Nanášení vzorků na substrát

Jako substrát byla použita transparentní PET fólie o tloušťce 150 μm. Vzorky byly nanášeny pomocí automatického aplikátoru filmu TQC, díky němuž je možné zajistit přesné, rovnoměrné a opakovatelné nanášení směsi na substrát. Nanášet lze dvěma způsoby a to pomocí Mayerovy tyče nebo Bakerova natahovacího pravítka. Bakerovo pravítko se používá pro směsi s vyšší viskozitou, směs s TiO₂ mezi ně nepatří, a proto byla pro nanášení zvolena vhodnější Mayerova tyč. Tyč je vyrobena z nerezové oceli, na kterou je těsně navinut ocelový drát. Průměr drátu pak určuje tloušťku nanesené vrstvy. Díky navinutému drátu se kompozice

lépe rozvrství a směs je pak více homogenní. Nanášení probíhalo vždy při stejných parametrech. Byla použita Mayerova tyč o šířce 30 μm a rychlost ovrstvování byla 10 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Takto nanesené vrstvy byly zasušeny v sušárně při 100°C po dobu 10 min.

4.3.2. Úprava vrstvy TiO_2

Ošetření vzorků probíhalo pod UV-C lampou. Cílem ošetření bylo zvýšení fotokatalytických vlastností, odpaření pojiva a zesíťování k substrátu. Po vytvrzení by měly vzorky lépe vzdorovat abrazi a namáhání.[31]



Obrázek 17 Spektrální charakteristika vytvrzovací lampy

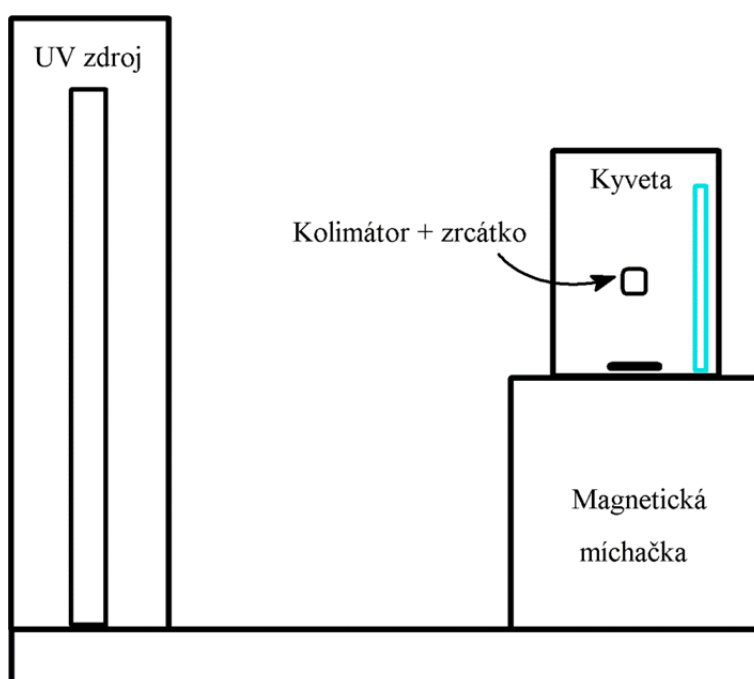
Intenzita ozáření, kterou vzorky byly ošetřeny odpovídá ploše pod křivkou, která byla vypočítána určitým integrálem v rozsahu 250–400 nm. Vzdálenost výbojky od vzorku byla 26 cm a vypočítaná hodnota pro tuto vzdálenost je 15 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Vzorky byly ošetřovány vždy ve stejné vzdálenosti od výbojky ve vodní lázni po dobu jedné hodiny. Intenzita ozáření pod UV-C lampou nebyla všude stejná, tudíž po každých 10 min byly vzorky otáčeny po směru hodinových ručiček tak, aby byl osvit vždy stejný. Rozměry vzorků na fólii byly voleny dle vnitřních rozměrů reaktoru tak, aby byla umožněná dobrá cirkulace roztoku v reaktoru. Vzorky, které byly umísťovány do vsádkového reaktoru, měly fotokatalytickou plochu rovnou 4 × 4 cm (16 cm^2). Vzorky, které byly umísťovány do průtočného reaktoru, měly velikost fotokatalytické plochy rovnou 13 × 13 cm (169 cm^2).

4.4 Použité přístroje a příslušné nastavení

4.4.1. Vsádkový reaktor

Aparatura pro fluorescenční měření se skládá z UV lampy, kyvety, spektrofotometru Maya, fluorescenční sondy, kolimátoru a zrcátka. Jako zdroj záření byla použita fluorescenční lampa Sylvania Lynx s intenzitou ozáření $1,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Další částí bylo magnetické míchadlo, které zajišťovalo homogenní promíchání uvnitř kyvety po celou dobu reakce. Do reaktoru byl umístěn připravený vzorek s vrstvou TiO_2 tak, aby aktivní vrstva směřovala na výbojku. Modrá část v reaktoru představuje reálné umístění vzorku s TiO_2 (Obrázek 18).



Obrázek 18 Schéma vsádkového reaktoru

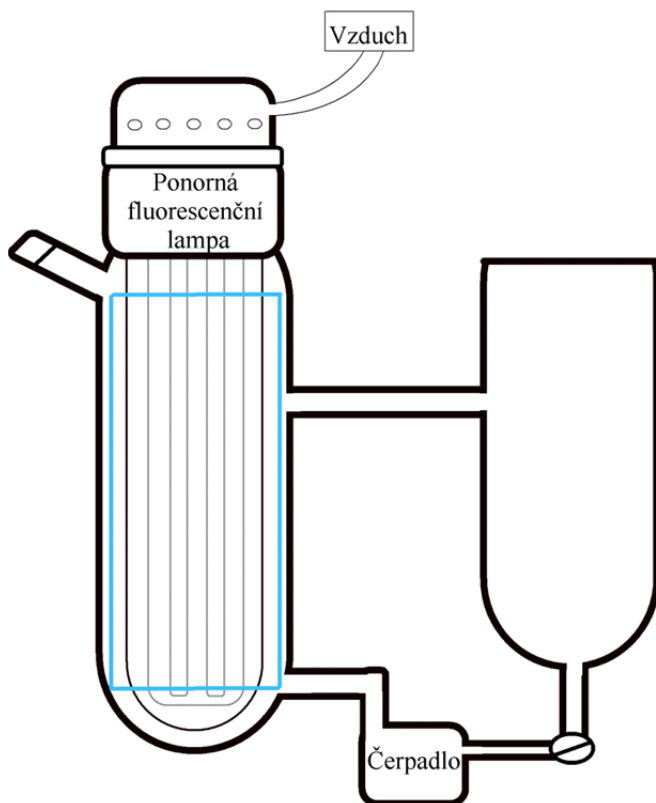
Před každým měřením byla pomocí radiometru zjištěna intenzita ozáření $1,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Připravený zásobní roztok BA byl v objemu 25 ml napipetován do kyvety, po nastavení temnostního a světelného spektra začala probíhat fotodegradační reakce. Celý reaktor byl zakryt kartonovou krabicí kvůli bezpečnosti práce. Intenzita fluorescence BA, byla kontinuálně zaznamenávána pomocí vláknového spektrofotometru MAYA.

4.4.2. Měření pomocí spektrofotometru MAYA

Spektrální charakteristika daných roztoků byla měřena pomocí vláknového spektrofotometru MAYA, jednotlivá měření byla zaznamenávána v softwaru Ocean View. Před reakcí bylo nastavováno temnostní a světelné spektrum. Pro dlouhodobá měření fluorescence byl nastaven neomezený sběr dat a zprůměrován charakteristický pík BA v oblasti 449–460nm. Integrovaný čas byl nastaven na 100 ms, počet zprůměrovaných scanů byl nastaven na hodnotu 5.

4.4.3. Ponorný reaktor

Reaktor se skládal z několika hlavních částí, první část byla ponorná fluorescenční lampa s vlastním chlazením vzduchem. Jako zdroj záření byla použita fluorescenční lampa Sylvania Lynx s intenzitou ozáření $5,9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Další částí bylo čerpadlo, které zajišťovalo průtok roztoku v celém reaktoru. Dovnitř do reaktoru byl před nalitím roztoku barviva umístěn připravený vzorek s aktivní vrstvou TiO_2 . Vzorek o velikosti $13 \times 13 \text{ cm}$ byl opatrně ohnut do pomyslné trubičky a vložen do reaktoru tak, aby malá mezera směřovala do propojení reaktoru kvůli správné cirkulaci vodného roztoku. Modrá část v reaktoru představuje reálné umístění vzorku s TiO_2 (Obrázek 19).



Obrázek 19 Schéma ponorného fotoreaktoru

Připravený zásobní roztok AO7 byl v objemu 350 ml nalit do reaktoru, po spuštění čerpadla a UV lampy začala probíhat fotodegradační reakce. Celý reaktor byl zakryt hliníkovou fólií kvůli bezpečnosti práce. Doba degradace barviva byla podle rychlosti dané kompozice vzorku sledována v různých časových intervalech pomocí spektrofotometru Helios α .

Připravený zásobní roztok DMSO byl v objemu 350 ml nalit do reaktoru, po spuštění čerpadla a UV lampy začala probíhat fotodegradační reakce. Celý reaktor byl zakryt hliníkovou fólií kvůli bezpečnosti práce. Teplota reakční směsi byla udržována mezi 20–25°C. Doba degradace rozpouštědla byla sledována v různých časových intervalech na iontovém nebo plynovém chromatografu. Při manipulaci s jednotlivými vzorky musel být brán ohled na omezený přístup kyslíku, světla a teploty v které byly uchovány. Odebrané vzorky byly před

analýzou na IC, nebo GC důkladně uzavřeny ve vialce, obaleny hliníkovou fólií a ochlazeny na 5°C.

4.4.4. Měření pomocí UV-VIS spektrometrie

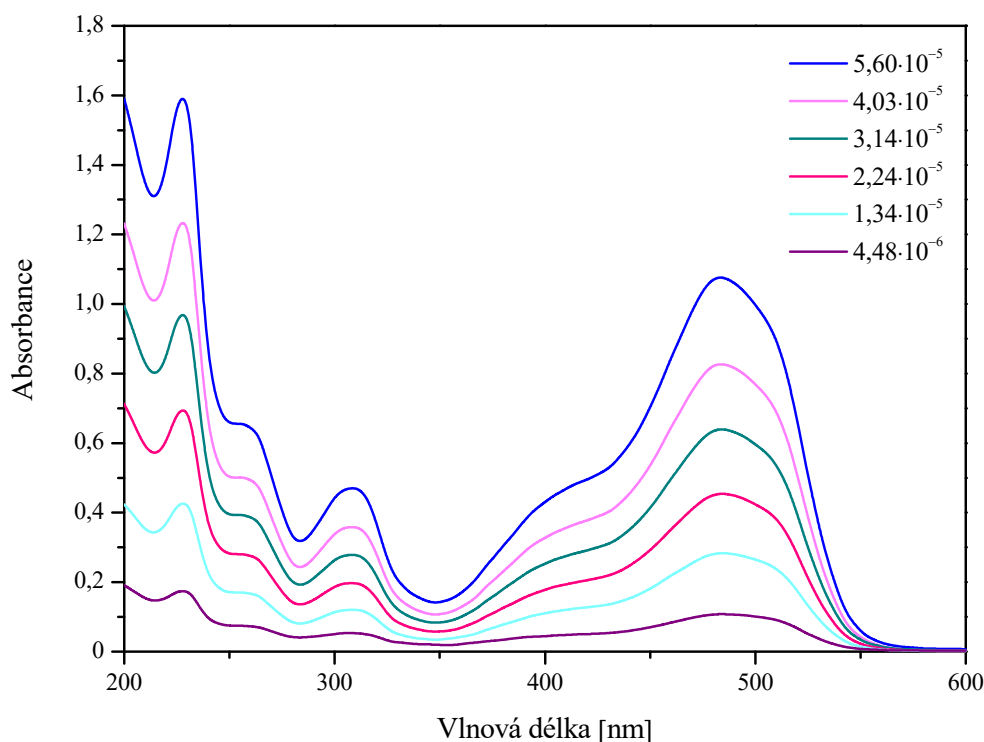
Spektrální charakteristika daných roztoků byla měřena na dvoupaprskovém spektrofotometru Helios α , jednotlivá měření byla zaznamenávána v softwaru Vision. Základní nastavení base-line bylo díky dvoupaprskovému systému snadnější, protože bylo možné měřit vzorek proti vodě. U experimentů s dlouhou reakční dobou byla base-line po uplynutí jedné hodiny znovu nastavena. Měření probíhala při zapnuté deuteriové lampě v rozpětí vlnových délek $\lambda = 200\text{--}600\text{ nm}$, krok snímání byl nastaven na 2 nm. Pro měření byly použity dvě křemenné kyvety 10 mm, v jedné byla destilovaná voda jako standart a v druhé měřený roztok.

4.5 Kalibrace

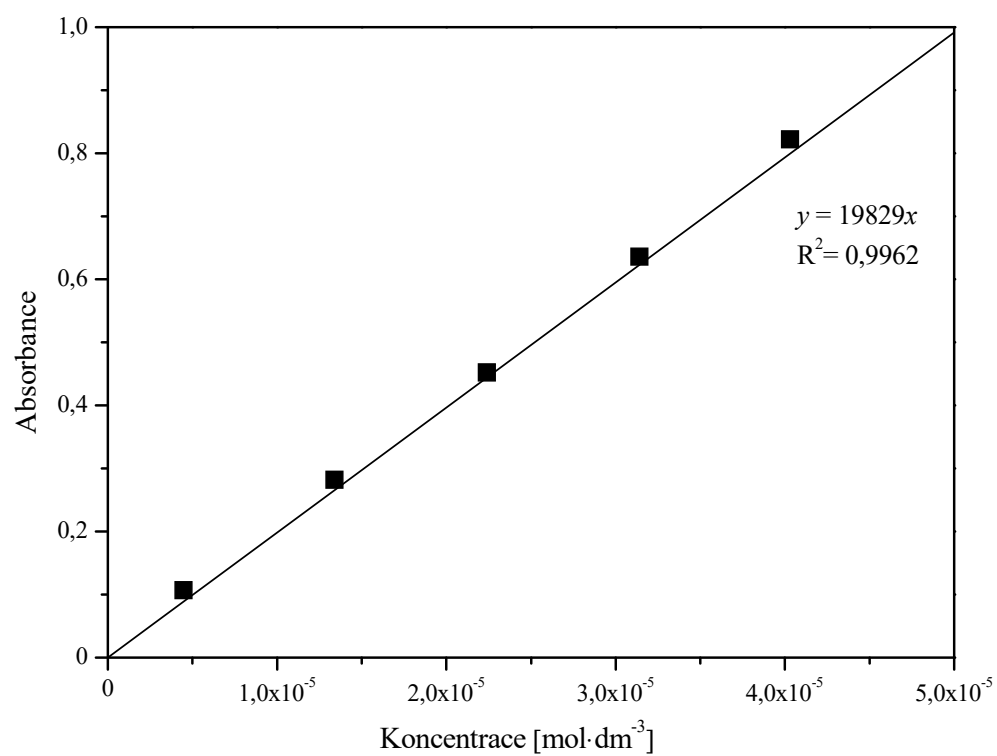
4.5.1. Kalibrační křivka AO7

Jednotlivé roztoky kalibrační řady byly připraveny (Tabulka 1) a proměřeny na UV-VIS spektrofotometru. Bylo zaznamenáno spektrum v oblasti 200–600 nm, pro sestavení kalibrační křivky byla použita hodnota absorbance při $\lambda_{\text{max}} = 484\text{ nm}$.

Kalibrační křivka byla sestavena jako závislost absorbance na koncentraci AO7 pro absorpční maximum při 484 nm (Obrázek 20). Výsledná rovnice lineární regrese odpovídá $y = 19829x$.



Obrázek 20 Kalibrační spektrum AO7



Obrázek 21 Kalibrační křivka AO7

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého na PET fólii

Z předešlého výzkumu bylo zjištěno, že ovrstvovací kompozice E38-AD, která se používala pro skelný substrát není vhodná pro nanášení na PET fólii. Kompozice obsahovala složky v poměru 6:2:6 (fotokatalyzátor : pojivo : rozpouštědlo). Tahle vrstva byla velice stírává a při sebemenší manipulaci se kompozice ze substrátu vydrolila. Směs potřebovala zvýšit obsah pojiva ve směsi. Jednotlivé vrstvy (Kapitola 4.3) byly připravovány tak, aby se postupně zvyšoval poměr pojiva ve směsi.

V rámci jednotlivých vrstev byl testován přídavek dalšího rozpouštědla (isopropanol) pro úpravu viskozity dané směsi. Ředění směsi však neneslo dobré výsledky, ukázalo se, že čím větší ředění, tím je vrstva více stíratelná. Vzorky v poměru 5:3:6 (v sušině 1:0,8) vykazovaly při nanášení silně nehomogenní charakter a byly taktéž velmi stírávé. Tento typ kompozice nebyl dále zkoumán, vlastnosti nevyhovovaly cílům práce.

5.1.1. Test tvrdosti vrstev

Jednotlivé vrstvy byly podrobeny testu tvrdosti dle ISO 1518 normy (Kapitola 2.6). Všechny vrstvy byly testovány až po vytvrzení pod UV lampou. Stupeň tvrdosti vrstvy odpovídal tvrdosti tuhy, která ještě nezpůsobila destrukci vrstvy (Tabulka 3).

Tabulka 3 Stupně tvrdosti vrstev

9B	8B	7B	6B	5B	4B	3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H
1:0,8			1:0,9				1:1	1:1,1	1:1,2										

Z výsledků je patrné, že se zvyšováním objemu pojiva v dané kompozici, se zvyšuje tvrdost vrstvy.

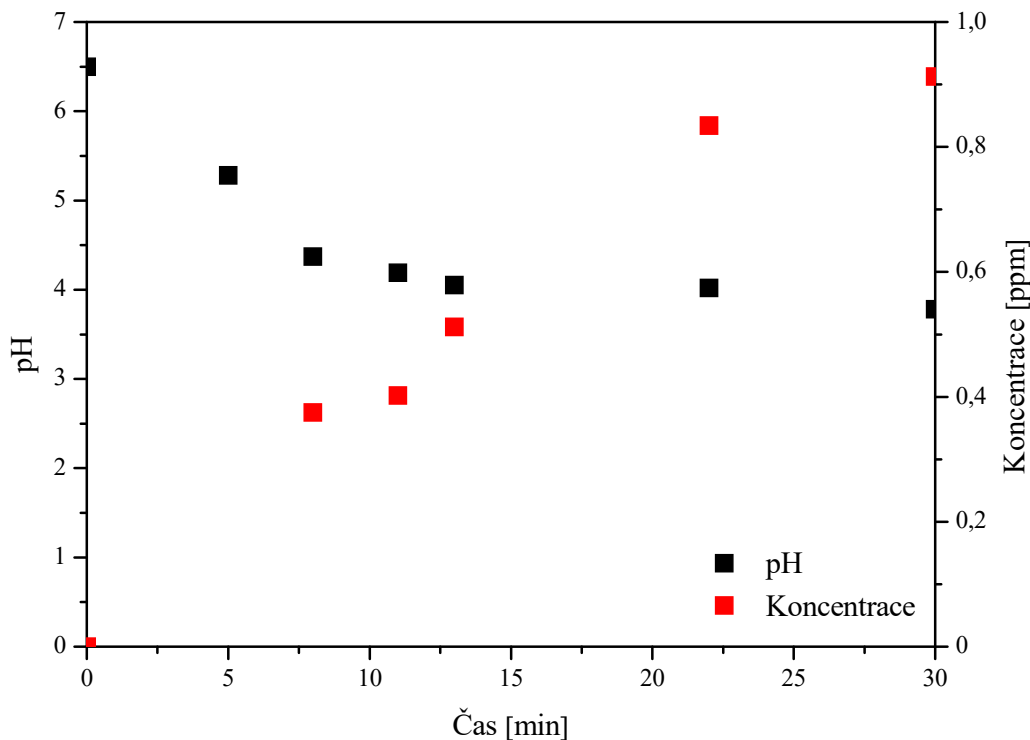
5.2 Způsoby ověření fotokatalytické aktivity připravených vrstev

5.2.1. Test s rozpouštědlem DMSO

Degradační experimenty byly prováděny v ponorném reaktoru s roztokem DMSO o koncentraci $10 \mu\text{l}\cdot\text{dm}^{-3}$. Testována byla nejvíce aktivní vrstva TiO_2 s aktivní plochou 169 cm^2 v poměru fotokatalyzátoru a pojiva 1:0,9. Externě byly provedeny série pokusů s nastavením metodiky pro stanovení DMSO na kapalinové chromatografii (LC) a stanovení síranových iontů na iontové chromatografii (IC). Ukázalo se, že stanovování DMSO dle normy ISO 10676 je přístrojové náročné a velmi zdoluhavá metoda. Při sběru dat by bylo zapotřebí kombinace stanovení úbytku DMSO na LC a zároveň stanovení nárůstu síranových iontů na IC. Zejména pak analýza prováděná na iontovém chromatografu je časově náročná, měření jednoho vzorku trvá 40 min.

Jako první reakce byla proměřena vodní suspenze TiO_2 o koncentraci $0,2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ s přídavkem DMSO o koncentraci $10 \mu\text{l}\cdot\text{dm}^{-3}$. Analýzou na IC bylo ověřeno, že koncentrace síranových

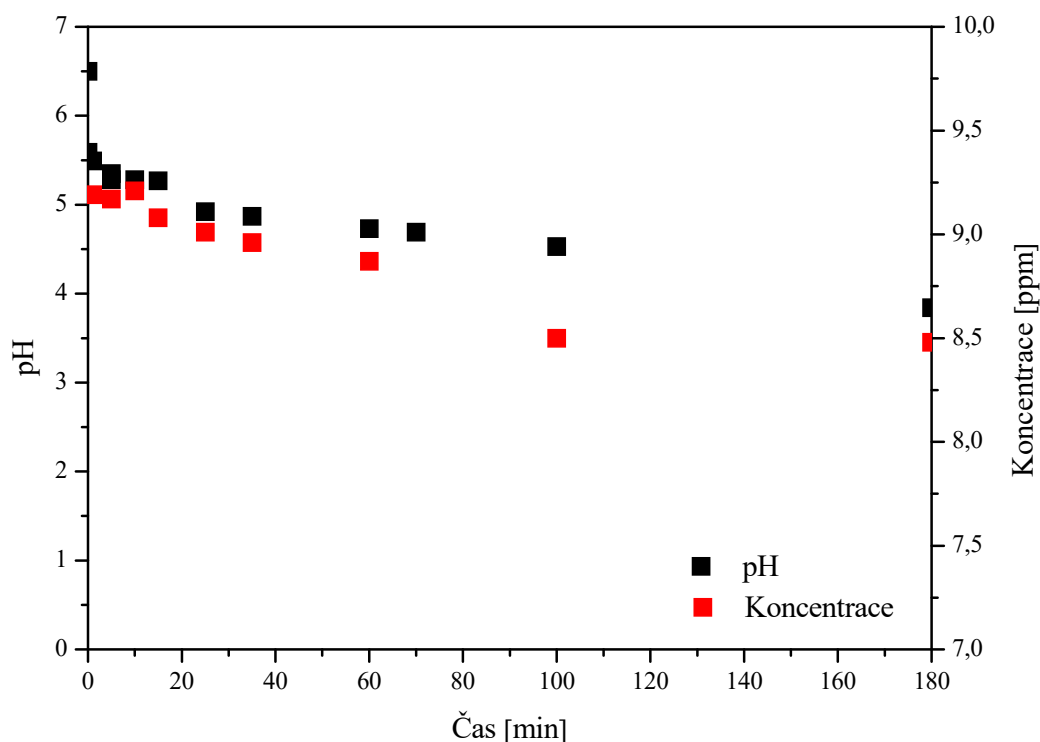
iontů v čase roste (Obrázek 22). V případě kompletní přeměny DMSO na H_2SO_4 , by měla být docílena hodnota $\text{pH}=3,5$. Z výsledků reakce je patrné, že pH kleslo z 7 na 3,78, tudíž by mělo docházet ke tvorbě síranových iontů. Hodnoty však nedosahují ani desetin teoretické hodnoty, nespíš docházelo k adsorpci DMSO na částice suspendované v roztoku a tím pádem byly získány nižší hodnoty.



Obrázek 22 Závislost pH a koncentrace síranových iontů na čase

Další experimenty byly prováděny s TiO_2 deponovaným na PET fólii. Vzorky, které byly měřeny taktéž IC poukazyvaly na vyčerpání veškerého kyslíku v systému. Díky tomu docházelo k zamezení efektivního převodu produktů, až ke vzniku síranových iontů (Kapitola 3.3.3). Proto byla brána v úvahu analýza vzorků na LC, která by měla dát informaci o rozkladu DMSO v systému. Další reakce byla prováděna s analýzou na kapalinovém chromatografu (Obrázek 23).

Dle výsledků lze usuzovat, že nedocházelo k úplné degradaci DMSO. Původní koncentrace 10 ppm klesala, ale silně kolísala. Výsledky poukazují na obtížnou manipulaci a náročné vyhodnocování. Další vyhodnocování fotoaktivity touto metodou bylo zamítnuto a odloženo pro další zpracování v kombinaci IC/LC.

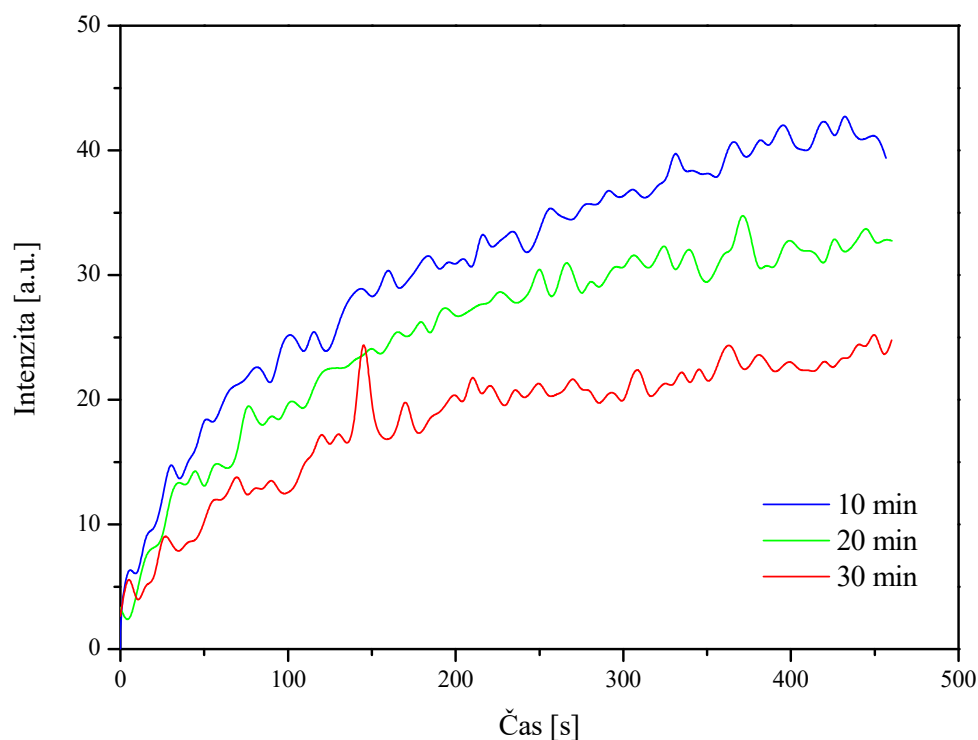


Obrázek 23 Závislost pH a koncentrace DMSO na čase

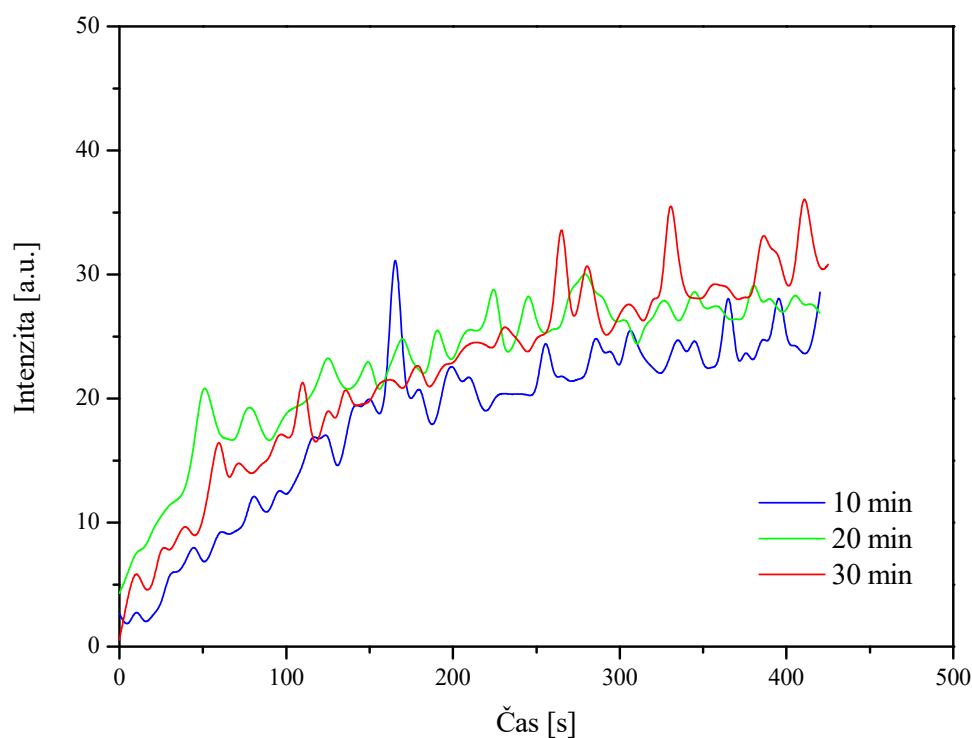
5.2.2. Test s kyselinou benzoovou

Pro degradační měření byl použit roztok BA o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Testována byla aktivní vrstva TiO_2 v poměru katalyzátor-pojivo 1:1. Připravené vzorky měly aktivní plochu 16 cm^2 a byly měřeny ve vsádkovém reaktoru. Pro porovnání účinnosti byly ověřeny tři doby vytvrzení a to 10 min, 20 min, 30 min. Díky poznatkům získaným z předchozích prací se předpokládalo, že čím bude déle opracovaná fólie, tím bude vrstva aktivnější. Výsledky z měření však byly v rozporu s předcházejícími experimenty se stejnou vrstvou TiO_2 v organokřemičitém pojivu.[47]

Při snaze opakovat jednotlivá měření se nikdy nepovedlo naměřit stejné odezvy. Jak je patrné z grafů jednotlivých měření, při první reakci byl nejvíce aktivní vzorek s nejkratší dobou opracování. Se zvyšující se dobou opracování, klesala intenzita fluorescence (Obrázek 24). Při druhém měření u všech vzorků celkově klesla intenzita fluorescence cca o 40 %. Docházelo také ke snížení intenzity nejaktivnějšího vzorku (10 min vytvrzení) oproti ostatním. Tento jev mohl vznikat buď dovytvrzováním vzorků na PET fólii nebo vyplavováním reziduí vlivem UV záření.



Obrázek 24 Graf závislosti intenzity fluorescence na čase při prvním měření



Obrázek 25 Graf závislosti intenzity fluorescence na čase při druhém měření

Pro ověření systému byly jako další krok testovány čisté fólie bez aktivních vrstev a ukázalo se, že i bez oxidu titaničitého dochází ke změně intenzity fluorescence. Tento děj si vysvětlujeme přítomností reziduí vyplavených z ozařované fólie. Fluorescenční metoda je extrémně citlivá, dokáže detekovat $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fluoreskujících molekul sledované hydroxy

benzoové kyseliny, tudíž sebemenší změny ovlivňují měření. Ukázalo se, že s daným substrátem (PET fólie) není možné efektivně a reprodukovatelně měřit fotokatalytickou aktivitu TiO_2 vrstev pomocí fluorescenční metody s kyselinou benzoovou. Stejné experimenty byly provedeny i na hliníkové podložce, která byla pro tento systém navržena jako inertní varianta podložného substrátu. Bylo zjištěno, že hliníková fólie nevyplavuje žádná rezidua, ale při delších měřeních je nevhodná pro nižší oblast pH a proto byl zavrhnut i tento substrát.

5.2.3. Test s Acid Orange 7

Fotokatalytická aktivita vrstev byla ověřována pomocí degradačních experimentů, které byly prováděny v ponorném reaktoru s roztokem AO7 o koncentraci $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Testovány byly vrstvy TiO_2 s aktivní plochou 169 cm^2 v různých poměrech fotokatalyzátoru a pojiva (Tabulka 2). Degradační reakce AO7 běžela vždy do 50% poklesu počáteční absorpce. Odebíraný objem vzorku po analýze na UV-VIS spektrofotometru nebyl nikdy vrácen do reakčního objemu. Z výsledné rovnice lineární regrese (Kapitola 4.5.1) byly stanoveny koncentrace jednotlivých odebraných vzorků AO7 v roztoku.

Pro vyhodnocení fotokatalytické aktivity byla vynášena závislost $\ln(c_0/c)$ na čase a směrnice přímků odpovídala formální rychlostní konstantě 1. řádu. Pro porovnání fotokatalytické aktivity mezi jednotlivými vrstvami byl vypočten stupeň konverze (15). Stupeň konverze byl vypočítán tak, aby byl pro všechny vrstvy ve stejném časovém úseku, a to do 2h reakce.

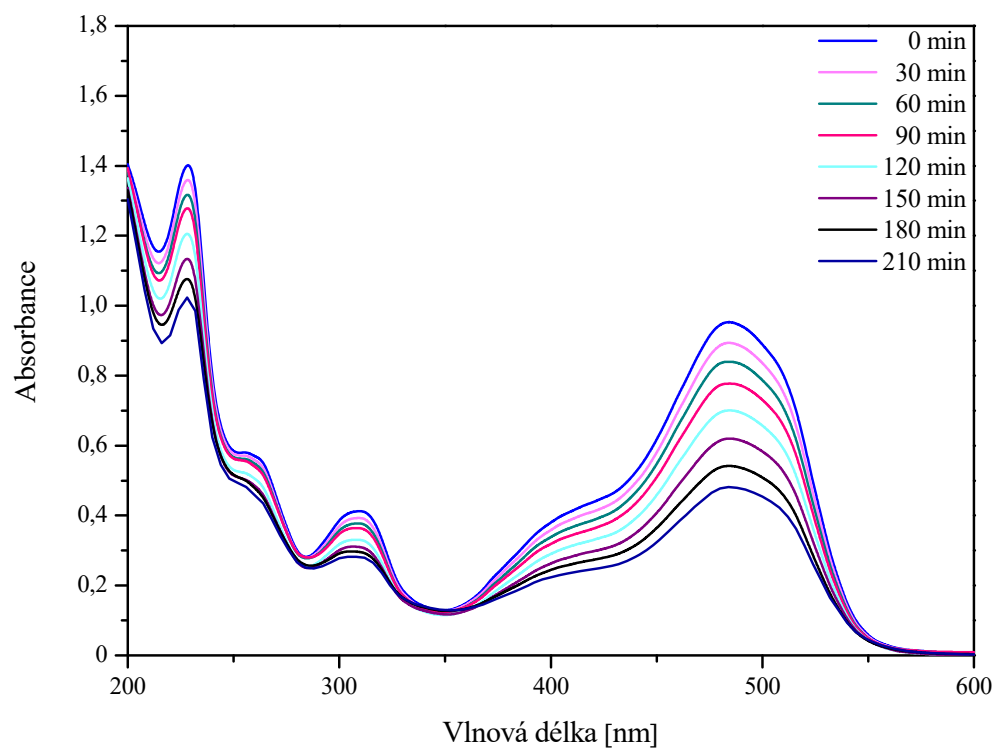
$$x_t = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (17)$$

5.3 Poměr složek v sušině ve směsi 1:0,9

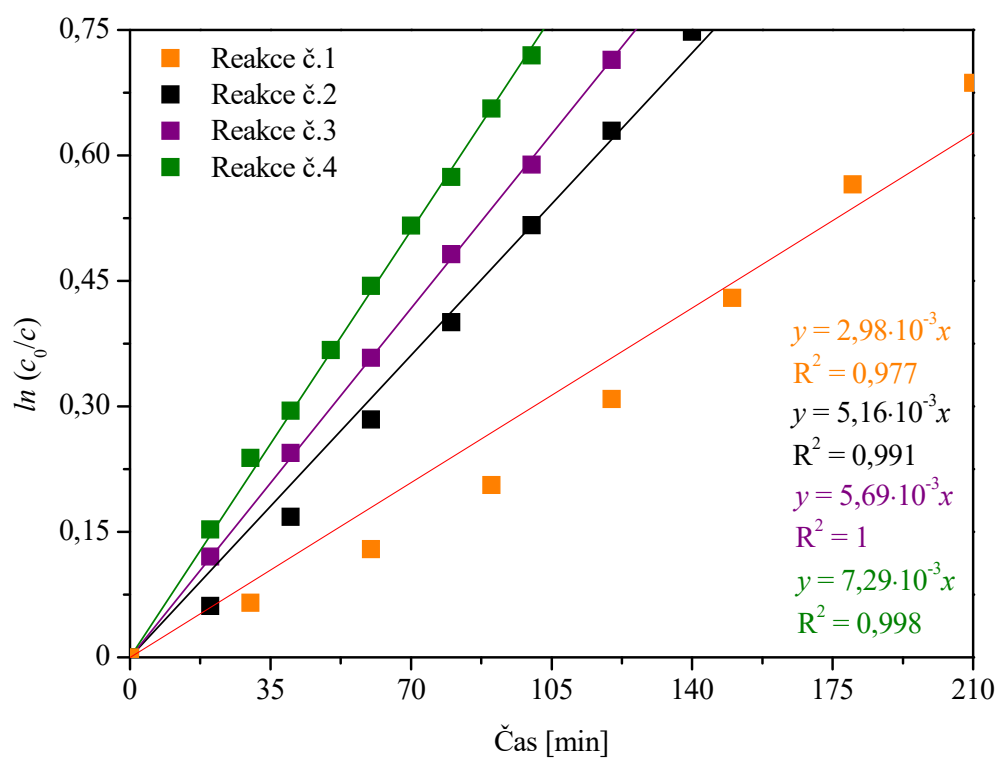
Vrstva fotokatalyzátoru s poměrem složek v sušině směsi 1:0,9 byla při nanášení málo viskózní, způsobovalo to menší množství organokřemičitého pojiva přidaného do dané kompozice. Byly provedeny čtyři reakce na jedné konkrétní vrstvě. První reakce probíhala pomaleji než zbývající tři reakce. Dá se předpokládat, že dochází buď k aktivaci vrstvy, nebo narušení povrchu vrstvy a tudíž "otevření" mesoporézní vrstvy. První experiment, tedy reakce č.1, trvala 210 min než došlo k 50% poklesu počáteční absorpce (Obrázek 26). Ostatní tři reakce trvaly vždy do 140 min. Po reakci č.4 bylo zjištěno, že došlo k menšímu poškození na vrstvě. Další reakce tedy nebyly prováděny, aby nedocházelo k uvolňování fotokatalyzátoru do reakčního objemu AO7.

Tabulka 4 Výsledné údaje pro kompozici 1:0,9

Pořadí reakce	Formální rychlostní konstanta 1. řádu [min^{-1}]	Stupeň konverze [%]
1	$2,98 \cdot 10^{-3}$	26,6
2	$5,16 \cdot 10^{-3}$	46,7
3	$5,69 \cdot 10^{-3}$	49,8
4	$7,29 \cdot 10^{-3}$	51,3



Obrázek 26 Absorbční spektra reakčních produktů AO7 pro kompozici 1:0,9



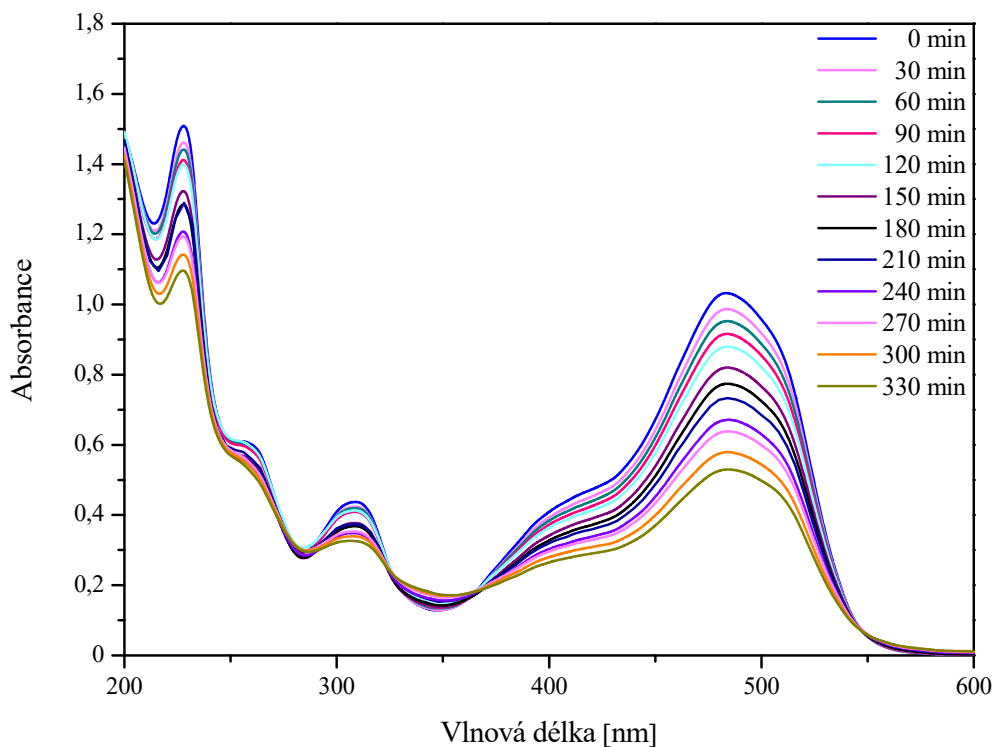
Obrázek 27 Závislost přirozeného logaritmu podílu koncentrací na čase pro kompozici 1:0,9

5.4 Poměr složek v sušině ve směsi 1:1

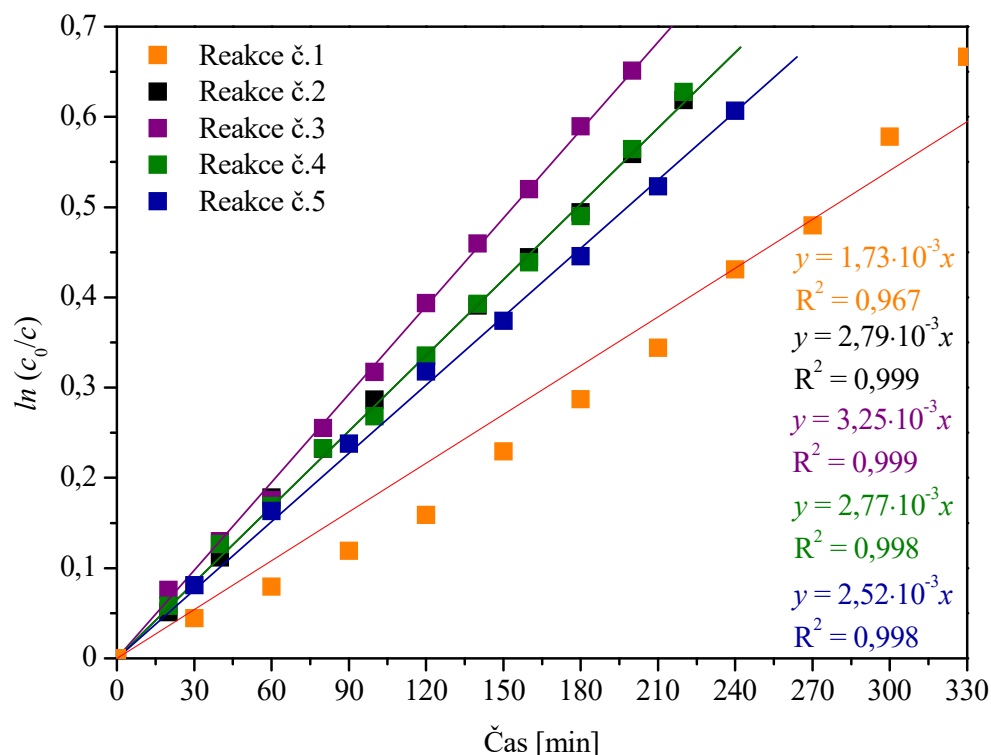
Vrstva fotokatalyzátoru s poměrem složek v sušině 1:1 byla nanášena bez větších obtíží, vrstva jevila homogenní charakter. Bylo provedeno pět reakcí na jedné konkrétní vrstvě. První reakce probíhala pomaleji než zbývající čtyři reakce, stejně jako u předešlé kompozice 1:0,9. První experiment, tedy reakce č.1 trvala 330 min, než došlo k 50% poklesu počáteční absorpce (Obrázek 29). Ostatní reakce trvaly vždy do 240 min. Po skončení poslední reakce bylo zjištěno, že dochází k menšímu poškození na vrstvě. Další reakce tedy nebyly prováděny, aby nedocházelo k uvolňování fotokatalyzátoru do reakčního objemu AO7.

Tabulka 5 Výsledné údaje pro kompozici 1:1

Pořadí reakce	Formální rychlostní konstanta 1. řádu [min^{-1}]	Stupeň konverze [%]
1	$1,73 \cdot 10^{-3}$	14,7
2	$2,79 \cdot 10^{-3}$	28,5
3	$3,25 \cdot 10^{-3}$	32,6
4	$2,77 \cdot 10^{-3}$	28,5
5	$2,52 \cdot 10^{-3}$	27,2



Obrázek 28 Absorbční spektra reakčních produktů AO7 pro kompozici 1:1



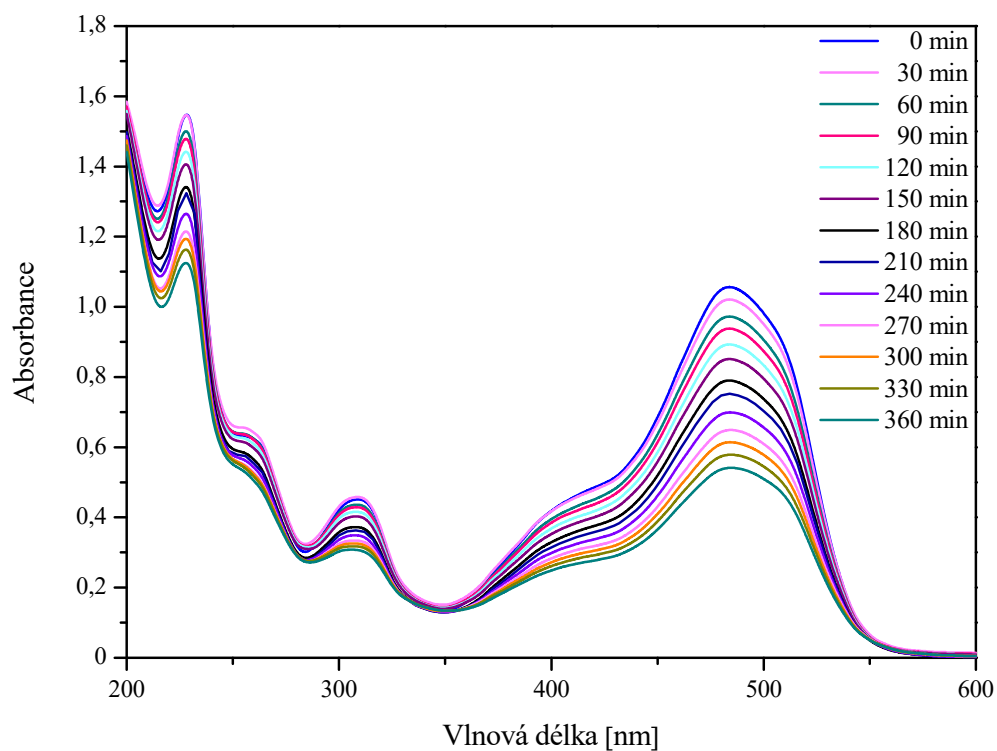
Obrázek 29 Závislost přirozeného logaritmu podílu koncentrací na čase pro kompozici 1:1

5.5 Poměr složek v sušině ve směsi 1:1,1

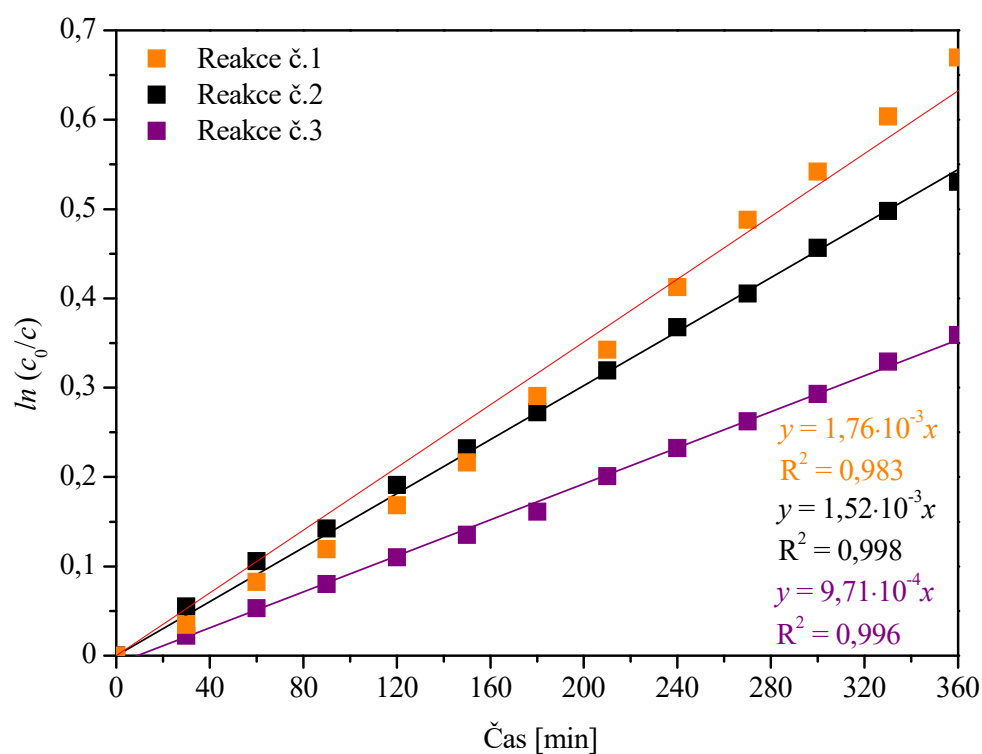
Vrstva fotokatalyzátoru s poměrem složek v sušině 1:1,1 hned po ovrstvení a zasušení vykazovala tvrdší charakter než předchozí kompozice. S přidavkem pojiva se značně zvýšila odolnost vrstvy proti oděru. Na této vrstvě byly provedeny tři reakce, poslední reakce byla zastavena v 40 % poklesu absorbance kvůli časové náročnosti. První reakce probíhala rychleji než zbývající dvě reakce. Při tomto poměru nejspíše dochází k částečnému zabalení porézní struktury TiO_2 do pojiva. Při vystavení UV záření nedochází k efektním účinnostem jako při předešlých vrstvách. Než došlo u prvního experimentu k 50 % poklesu absorbance uběhlo 360 min (Obrázek 30). Po skončení poslední reakce bylo zjištěno, že nedochází k žádnému poškození na vrstvě. Další reakce nebyly prováděny, protože reakční doba byla příliš dlouhá.

Tabulka 6 Výsledné údaje pro kompozici 1:1,1

Pořadí reakce	Formální rychlostní konstanta 1. řádu [min^{-1}]	Stupeň konverze [%]
1	$1,76 \cdot 10^{-3}$	15,5
2	$1,52 \cdot 10^{-3}$	17,4
3	$9,71 \cdot 10^{-4}$	10,4



Obrázek 30 Absorbční spektra reakčních produktů AO7 pro kompozici 1:1,1



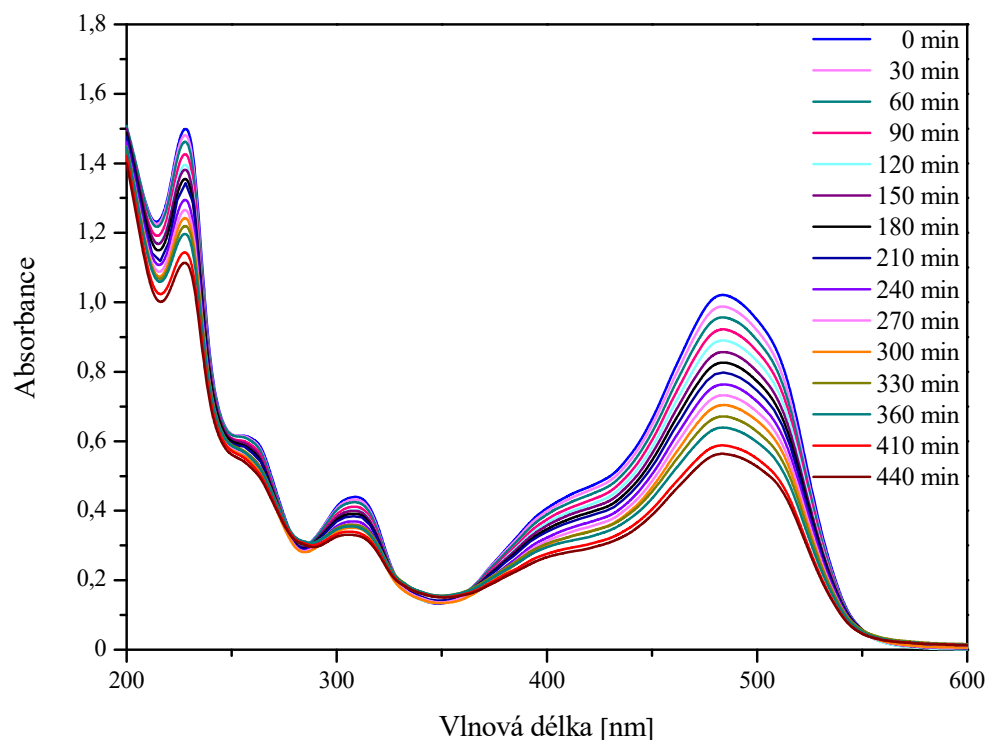
Obrázek 31 Závislost přirozeného logaritmu podílu koncentrací na čase pro kompozici 1:1,1

5.6 Poměr složek v sušině ve směsi 1:1,2

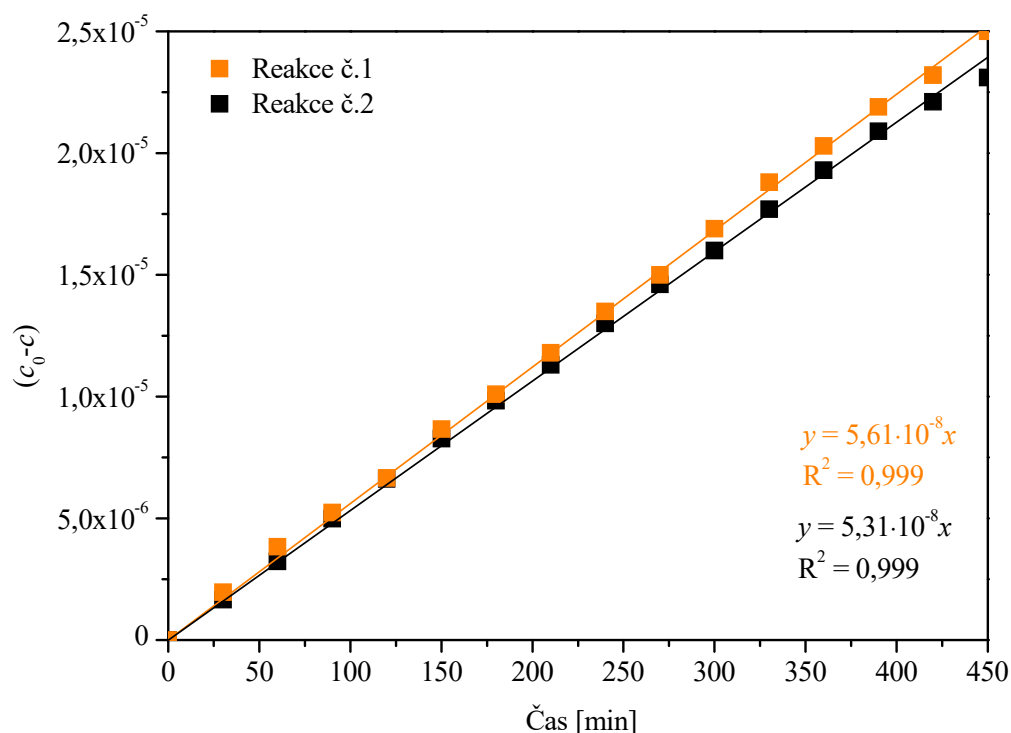
Vrstva fotokatalyzátoru s poměrem složek v sušině 1:1,2 jevila ze všech nanesených vrstev nejvíce homogenní charakter. S přidavkem pojiva se jednoznačně zvyšuje odolnost vrstvy proti oděru. Na této vrstvě byly provedeny dvě reakce a druhá reakce byla zastavena v 45% poklesu absorbance kvůli časové náročnosti. Než došlo u prvního experimentu k 50% poklesu absorbance uběhlo 450 min (Obrázek 32). Po skončení poslední reakce bylo zjištěno, že nedochází k sebemenšímu poškození na vrstvě. Další reakce nebyly prováděny, protože reakční doba byla příliš dlouhá. Při zpracování dat bylo zjištěno, že se tato vrstva jako jediná ze všech zkoumaných neřídí kinetikou 1. řádu, ale kinetikou 0. řádu. Je možné předpokládat, že toto chování způsobila převaha pojiva nad TiO_2 v kompozici, neumožnila polymeru otevřít celý povrch částic a počet absorbčních míst fotokatalyzátoru byl silně omezen. Snížená koncentrace absorbčních míst a výrazný přebytek molekul barviva způsobil, že rychlost nebyla závislá na koncentraci AO7 a nevyhovuje tak kinetice 1. řádu. Pro vyhodnocení fotokatalytické aktivity byla použita závislost ($c_0 - c$) na čase a směrnice přímky odpovídala formální rychlostní konstantě 0. řádu. Vrstva vykazovala dobrou tvrdost, ale pro další testování fotoaktivity už nebyla použita.

Tabulka 7 Výsledné údaje pro kompozici 1:1,2

Pořadí reakce	Formální rychlostní konstanta 0. řádu [min^{-1}]	Stupeň konverze [%]
1	$5,61 \cdot 10^{-8}$	12,8
2	$5,31 \cdot 10^{-8}$	13,4



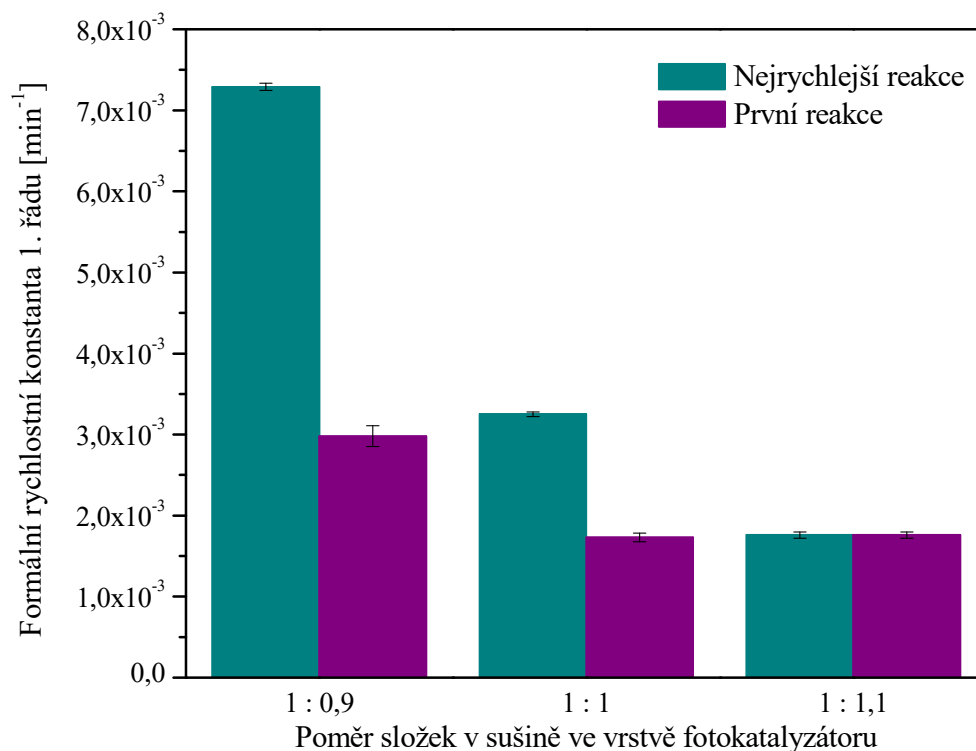
Obrázek 32 Absorbční spektra reakčních produktů AO7 pro kompozici 1:1,2



Obrázek 33 Závislost rozdílu koncentrace na čase pro kompozici 1:1,2

5.7 Porovnání formálních rychlostních konstant a konverzí reakce

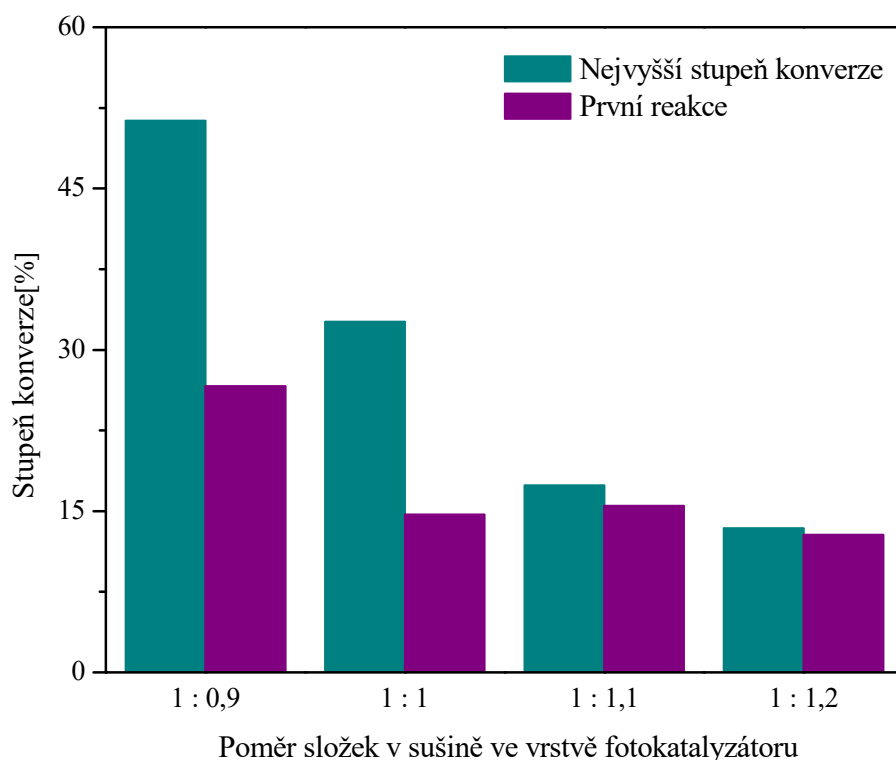
V následující grafické závislosti byly shrnuty vypočítané formální rychlostní konstanty 1. řádu. Vrstva fotokatalyzátoru s poměrem složek v sušině 1:1,2 vykazovala chování dle kinetiky 0. řádu, a proto nemohla být zahrnuta do tohoto porovnání (Obrázek 34).



Obrázek 34 Závislost formální rychlostní konstanty na složení jednotlivých vrstev

Z grafického znázornění je patrné, že se zvyšováním objemu pojiva v dané kompozici se snižuje formální rychlostní konstanta a tím pádem i rychlost reakce. První reakce u vrstev v poměru 1:0,9 a 1:1 probíhala vždy pomaleji. Naopak tomu bylo u vrstvy v poměru 1:1,1; kde byla nejrychlejší první reakce.

Účinnost vrstvy fotokatalyzátoru s poměrem složek v sušině 1:1,2 byla charakterizována parametrem stupně konverze. Na základě tohoto dalšího parametru je možné porovnání všech reakcí (Obrázek 35).



Obrázek 35 Závislost stupně konverze reakce na složení jednotlivých vrstev

Z grafického znázornění je patrné, že se zvyšováním objemu pojiva v dané kompozici se snižuje stupeň konverze. První reakce u všech vrstev fotokatalyzátoru měla vždy nižší stupeň konverze. Bylo zjištěno, že vrstvy v poměrech 1:1; 1:1,1; 1:1,2 v prvních reakcích dosahovaly srovnatelného stupně konverze. Avšak při dalších reakcích docházelo u vrstvy v poměru 1:1 k vysokému nárustu stupně konverze u zbývajících dvou vrstev nikoli.

6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo optimalizovat přípravu hybridních polovodivých vrstev oxidu titaničitého v organokřemičitém pojivu. Byly proměřeny různé poměry složek ve výsledné kompozici vrstev. Byla studována tvrdost vrstvy a vliv na její fotokatalytickou aktivitu. Z experimentální části tedy vyplývá následující.

Tvrdost vrstvy na PET fólii byla ověřena pomocí normované ISO 1518 metody. Posuzovala se odolnost vrstvy proti vrypu tužky o definovaném tvaru a tvrdosti v závislosti na složení dané vrstvy. Ukázalo se, že vrstvy s tvrdostí v rozmezí menším než 7B na podložném substrátu po zaschnutí vůbec neudrží. Byly proto studovány vrstvy ve velmi úzkém rozmezí tvrdosti 6B–HB, což odpovídalo kompozicím v poměru sušiny 1:0,9–1:1,2.

Byly testovány tři metody pro stanovení fotokatalytické aktivity. Fluorescenční metoda detekující hydroxylaci kyseliny benzoové, fotokatalytická degradace DMSO a fotokatalytická degradace barviva Acid Orange 7.

Fluorescenční metoda je velmi citlivá a použitelná téměř pro většinu druhů podložek, pro PET fólii se však ukázala jako nevhodná. Úprava vrstvy v oblasti UV-C záření zřejmě způsobuje degradaci podložky oxidací substrátu. Dá se předpokládat, že oxidace substrátu vede ke vzniku hydroxy derivátů kyseliny tereftalové a při vlastním stanovení docházelo k postupnému vyplavení nízkomolekulárních produktů UV degradace. Měření fluorescence při takových podmínkách není možné, proto bylo od této metody odstoupeno.

Další zkoumaná metoda byla stanovení degradace DMSO dle ISO 10676 normy. Zjistilo se, že tato metoda vyžaduje poměrně náročnou instrumentaci. Předběžné výsledky ukázaly, že metoda by mohla být dobře využitelná, ale jako komplikace se jeví různý obsah rozpuštěného kyslíku v reakčním objemu. Dalším problémem byl poměrně dlouhá doba stanovení a to 40 min na jeden vzorek při použití IC. Z uvedených důvodů se přistoupilo k hodnocení fotokatalytických aktivit pomocí degradace AO7.

Byly testovány různé vstupní koncentrace AO7 a zjistilo se, že reakční proces je možné dobře popsat formální kinetikou prvního řádu a stupněm konverze. Fotokatalytické aktivity jednotlivých studovaných hybridních vrstev TiO_2 na PET fólii byly porovnávány stupněm konverze reakce. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem pojiva v nanosené vrstvě klesala fotokatalytická aktivita. Nejpomalejší degradační proces se stupněm konverze 13,1 % vykazovala vrstva s největším obsahem pojiva (poměr 1:1,2). Nejrychlejší degradační reakce s průměrným stupněm konverze 49,3 %, probíhala na vrstvě s nejmenším obsahem pojiva (poměr 1:0,9). Vrstvy v poměru 1:1,1 a 1:1,2 vykazovaly příliš malou fotokatalytickou aktivitu a to i přesto, že byly velmi odolné oděru, nebudou tedy dále zkoumány. Naopak vrstva v poměru 1:0,9 byla velmi fotokatalyticky aktivní, ale málo odolná vůči oděru. Jako nejlepším východiskem pro další studium byla zvolena vrstva v poměru 1:1. Tato vrstva vykazovala průměrný stupeň konverze 29,2 % po 2 h reakce a byla vyhodnocena jako dostatečně fotokatalyticky aktivní a zároveň odolná vůči oděru.

7 ZDROJE

- [1] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, 147 (2009), pp. 1-59.
- [2] G. Ondrejovič, *Anorganická chémia*, Vol. 1, Alfa, Bratislava, 1993.
- [3] J. Toužín, *Stručný přehled chemie prvků*, Vol. 1, Masarikova Univerzita, Brno, 2008.
- [4] J. Smyth, *Mineral Structure and Property Data, TiO₂ Group*, University of Colorado, 2015, <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>.
- [5] A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ fotokatalýza : základy a aplikace*, Vol. 1, Silikátový svaz, Praha, 2002.
- [6] M. Schiavello, *Heteroneneous photocatalysis*, Vol. Wiley series in photoscience and photoengineering, Wiley, 1997.
- [7] M. Kaneko, and I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, Vol. 1, *Biological and Medical Physics*, Springer, 2002.
- [8] P. Kajitvichyanukul, J. Ananpattarachai, and S. Pongpom, *Sol-gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process*, International Conference on Nanotechnology in Environmental Protection and Pollution 6 (2005), pp. 352-358.
- [9] C.H. Kwon, J.H. Kim, I.S. Jung, H. Shin, and K.H. Yoon, *Preparation and characterization of TiO₂-SiO₂ nano-composite thin films*, 29 (2003), pp. 851-856.
- [10] D. Stoye, *Paints, Coatings and Solvents*, 1 ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993.
- [11] H. Schmidt, and M. Mennig, *Wet Coating Technologies for Glass*, Institut für Neue Materialien, Germany, 2000, <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>.
- [12] F.J. Romano, *Inkjet! History, technology, markets and applications.*, 1 ed., Printing Industries Press and Digital Printing Council (DPC), 2008.
- [13] H. Kipphan, *Handbook of Print Media*, Vol. 1, *Technologies and production Methods*, Springer, Germany, 2001.
- [14] *Digital Printing technologies, Continuous Inkjet*, Rochester Institute of Technology, 2018, http://www.dp3project.org/webfm_send/527.
- [15] *Digital Printing technologies, Drop on demand inkjet*, Rochester Institute of Technology, 2018, http://www.dp3project.org/webfm_send/547.
- [16] P. Klouda, *Moderní analytické metody*, Vol. 2, Ostrava, 2003.
- [17] W.J. Moore, *Fyzikální chemie*, SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [18] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3 ed., Springer, New York, 2006.
- [19] B. Valeur, Berberan-Santos, and M. Nuno, *Characteristics of Fluorescence Emission*, in *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [20] U. Černigoj, M. Kete, and U. Lavrenčič Štangar, *Development of a fluorescence-based method for evaluation of self-cleaning properties of photocatalytic layers*, *Catalysis Today*, 2010.
- [21] L. Luo, A.T. Cooper, and M. Fan, *Preparation and application of nanoglued binary titania-silica aerogel*, 161 (2009), pp. 175-182.
- [22] G. Tekin, G. Ersöz, and S. Atalay, *Degradation of benzoic acid by advanced oxidation processes in the presence of Fe or Fe-TiO₂ loaded activated carbon derived from walnut shells: A comparative study*, 6 (2018), pp. 1745-1759.
- [23] B. Bethi, S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, and S.P. Gumfekar, *Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review*, 109 (2016), pp. 178-189.

- [24] ISO Standart, *Determination of film hardness by pencil test*, in *Paints and varnishes*, ISO 1518, 1998.
- [25] N.A.M. Barakat, E. Ahmed, M.T. Amen, M.A. Abdelkareem, and A.A. Farghali, *N-doped Ni/C/TiO₂ nanocomposite as effective photocatalyst for water splitting*, 210 (2018), pp. 317-320.
- [26] K. Sunada, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Bactericidal Activity of Copper-Deposited TiO₂ Thin Film under Weak UV Light Illumination*, *Environmental science & technology*, 2003.
- [27] K. Page, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, M. Wilson, S.L.P. Savin, and A.V. Chadwick, *Titania and silver-titania composite films on glass-potent antimicrobial coatings*, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), pp. 95-104.
- [28] P.N. Anggraini, L. Retnaningsih, L. Muliani, and J. Hidayat, *Optimization of TiO₂ Photoelectrode with Titanium Isopropoxide for Flexible Dye Sensitized Solar Cells*, in *International Symposium on Current Progress in Mathematics and Sciences 2015*, T. Mart and D. Triyono eds., 2016.
- [29] H. Kim, and T. Hwang, *Mixed binder of silica nanoparticles and titanium isopropoxide for low-temperature cured titanium oxide photoanode of dye-sensitized solar cell*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 74 (2015), pp. 143-150.
- [30] P. Greenwood, *Modified silica sols: titania dispersants and co-binders for silicate paints*, *Pigment & Resin Technology* 39 (2010), pp. 315-321.
- [31] D. Gregori, I. Benchenaa, F. Chaput, S. Therias, J.L. Gardette, D. Leonard, C. Guillard, and S. Parola, *Mechanically stable and photocatalytically active TiO₂/SiO₂ hybrid films on flexible organic substrates*, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), pp. 20096-20104.
- [32] S. Yaparathne, C.P. Tripp, and A. Amirbahman, *Photodegradation of taste and odor compounds in water in the presence of immobilized TiO₂-SiO₂ photocatalysts*, 346 (2018), pp. 208-217.
- [33] A. Pal, T.K. Jana, and K. Chatterjee, *Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation*, 76 (2016), pp. 353-357.
- [34] S. Ramesh, H.S. Kim, A. Sivasamy, and J.-H. Kim, *Synthesis of Octa(maleimidophenyl) silsesquioxane-SiO₂/TiO₂ Hybrid Nanocomposites: Adsorption Behavior for the Removal of an Organic Methylene Blue Dye and Antimicrobial Activity against Pathogens*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 57 (2018), pp. 185-195.
- [35] W. Lin, J. Zheng, L. Yan, and X. Zhang, *Sol-gel preparation of self-cleaning SiO₂-TiO₂/SiO₂-TiO₂ double-layer antireflective coating for solar glass*, 8 (2018), pp. 532-536.
- [36] Y. Li, B. Bastakoti, M. Imura, S.M. Hwang, Z. Sun, J.H. Kim, S. Dou, and Y. Yamauchi, *Synthesis of Mesoporous TiO₂/SiO₂ Hybrid Films as Efficient Photocatalyst by Polymeric Micelle Assembly*, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2014.
- [37] C.C. de Escobar, Y.P. Moreno Ruiz, J.H.Z. dos Santos, and L. Ye, *Molecularly imprinted TiO₂ photocatalysts for degradation of diclofenac in water*, 538 (2018), pp. 729-738.
- [38] M. Baudys, M. Zlamal, J. Krýsa, J. Jirkovský, and P. Kluson, *Notes on heterogeneous photocatalysis with the model azo dye acid orange 7 on TiO₂*, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012.

- [39] P. Bansal, D. Singh, and D. Sud, *Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS*, 72 (2010), pp. 357-365.
- [40] J. Krýsa, M. Baudys, and A. Mills, *Quantum yield measurements for the photocatalytic oxidation of Acid Orange 7 (AO7) and reduction of 2,6-dichlorindophenol (DCIP) on transparent TiO₂ films of various thickness*, Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes – EAAOP3 240 (2015), pp. 132-137.
- [41] M. Zlamal, J. Krýsa, and J. Jirkovský, *Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 on TiO₂ Films Prepared from Various Powder Catalysts*, *Catalysis Letters*, 2009.
- [42] D. Lončarević, J. Dostanić, V. Radonjić, L. Živković, and D.M. Jovanović, *Simultaneous photodegradation of two textile dyes using TiO₂ as a catalyst*, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 118 (2016), pp. 153-164.
- [43] S.-K. Lee, A. Mills, and N. Wells, *Assessing photocatalytic activity using methylene blue without dye sensitisation*, (2017).
- [44] A. Mills, C. Hill, and P.K.J. Robertson, *Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials*, 237 (2012), pp. 7-23.
- [45] ISO Standart, *Test method for water purification performance of semiconducting photocatalytic materials by measurement of forming ability of active oxygen.*, in *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)*, ISO 10676, Switzerland, 2010.
- [46] M. Kralova, P. Dzik, V. Kasperek, M. Veselý, and J. Cihlar, *Cold-Setting Inkjet Printed Titania Patterns Reinforced by Organosilicate Binder*, *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2015.
- [47] P. Dzik, M. Veselý, M. Pachovská, and M. Neumann-Spallart, *All-printed planar photoelectrochemical cells with digitated cathodes for the oxidation of diluted aqueous pollutants*, *Environmental Science and Pollution Research*, 2016.
- [48] P. Dzik, M. Vesely, and M. Neumann-Spallart, *Inkjet Printed Interdigitated Conductivity Cells with Low Cell Constant*, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 5 (2016), pp. P412-P418.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

CB	vodivostní pás(<i>conduction band</i>)
CVD	chemická depozice vrstev
DMSO	dimethylsulfoxid
e^-	elektron
E _{bg}	šířka zakázaného pásu
FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
h^+	volná díra
IC	iontová chromatografie
MB	methylenová modř(<i>methylene blue</i>)
MSA	methan sulfonová kyselina(<i>methylenesulfonic acid</i>)
MTEOS	methyl triethoxysilan
LC	kapalinová chromatografie
LC/MS	kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
PVD	fyzikální depozice vrstev
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TBOT	tetrabutyl orthotitanát
TEOS	triethoxysilan
TTIP	tetraisopropoxid
UV	ultrafialové záření
VB	valenční pás(<i>valence bond</i>)
VIS	viditelné záření
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	rentgenová krystalografie
ε_{MB}	molární absorpční koeficient
λ_{max}	maximum vlnové délky