

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie

Chemie v přírodních vědách



**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Sandra Štěpánková**

**Analýza stopových množství polutantů vody a jejich fotokatalytická  
degradace**

Analysis of trace pollutants in water and their photocatalytic degradation

Vedoucí závěrečné práce/ Školitel: Ing. Jiří Rathouský, CSc.

Konzultant: Prof. RNDr. Jiří Barek, CSc.

Praha, 2011

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 29. 8. 2011

Podpis

## ABSTRAKT

Pomocí dip-coatingu byly připraveny mezoporézní filmy  $\text{TiO}_2$  o různých tloušťkách vrstev. Pro potah byly použity dva typy solů, sol 1 a sol 2, které byly zvlášť zkoumány a porovnány. Aktivita vzorků od těchto solů byla testována při fotokatalytickém odbourávání  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  4-chlorfenolu. Účinnost degradace 4-chlorfenolu s každou další vrstvou úměrně narůstala. Jako optimum se ukázalo použití tří vrstev.

Mesoporous  $\text{TiO}_2$  films with variable thickness were prepared by dip-coating. Two kinds of sols were used, sol 1 and sol 2, which were separately tested and compared. The activity of samples of these sols was tested employing photocatalytic degradation of  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  4-chlorphenol. The efficiency of the degradation of 4-chlorphenol was increasing proportionately with each additional layer. The optimum turned out to be three layers.

**Klíčová slova:** polutanty, voda, fotokatalytická degradace

**Key words:** pollutants, water, photocatalytic degradation

## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla velmi poděkovat mému školiteli Ing. Jiřímu Rathouskému, CSc., z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, za jeho vedení, pomoc a odborné rady. Dále bych chtěla poděkovat mému konzultantovi Prof. RNDr. Jiřímu Barkovi, CSc. za pomoc s úpravou bakalářské práce. Mé poděkování dále patří Ing. Vítovi Kalouskovi a RNDr. Jaromíru Jirkovskému CSc., z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, za jejich pomoc a ochotu.

Dále bych chtěla poděkovat svým rodičům za velkou podporu psychickou i materiální během celého studia. V neposlední řadě bych své díky věnovala za velkou podporu svému příteli.

## OBSAH

1. ÚVOD.....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST .....	8
2.1. Fotokatalýza .....	8
2.1.1. Princip fotokatalýzy .....	8
2.2. Oxid titaničitý.....	9
2.2.1. Heterogenní katalýza na TiO <sub>2</sub> .....	10
2.2.2. Čištění vody pomocí TiO <sub>2</sub> .....	10
2.3. Odbourávání 4-chlorfenolu .....	11
2.3.1. Mechanismus reakce .....	11
2.4. Samočisticí efekt TiO <sub>2</sub> a oblasti využití .....	12
2.5. Mezoporézní tenké filmy .....	13
2.5.1. Sol-gel metoda .....	14
2.5.2. EISA proces (Evaporation-induced self-assembly) .....	14
2.6. Metody nanášení vrstev TiO <sub>2</sub> .....	16
2.6.1. Dip-coating (metoda vytahování z roztoku) .....	16
2.6.2. Spin-coating (metoda rotačního lití) .....	17
2.7. Použité techniky a jejich principy .....	18
2.7.1. Elektronová mikroskopie .....	18
2.7.2. UV/VIS Spektrometrie .....	19
2.7.3. Profilometrie .....	20
2.7.4. Měření specifického povrchu.....	20
2.8. Analytické metody pro testování fotokatalytické aktivity .....	23
2.8.1. HPLC .....	23
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST: .....	27
3.1. Cíle .....	27
3.2. Reagencie .....	27
3.3. Použité přístroje.....	28
3.3.1. Dip-coater .....	28
3.3.2. Profilometr .....	28
3.3.3. ASAP 2010 .....	29
3.3.4. Spektrofotometr .....	29
3.3.5. HPLC .....	30
3.4. Příprava tenkých vrstev .....	30
3.4.1. Příprava solů .....	30

3.4.2. Potahování sklíček .....	31
3.5. Charakteristika tenkých filmů .....	31
3.5.1. Profilometrie .....	31
3.5.2. Adsorpce kryptonu .....	32
3.5.3. Spektrofotometrie .....	32
3.6. Fotokatalýza .....	33
3.6.1. Odbourávání 4-chlorfenolu .....	33
3.6.2. HPLC .....	34
4. VÝSLEDKY A DISKUZE .....	35
4.1. Vlastnosti vrstev .....	35
4.1.1. Profilometrie .....	35
4.1.2. Elektronová mikroskopie .....	36
4.1.3. Adsorpce kryptonu (BET) .....	37
4.1.4. Spektrofotometrie .....	38
4.2. Fotokatalýza .....	38
5. ZÁVĚR .....	42
LITERATURA .....	43

## 1. ÚVOD

Problémy se znečištěním ovzduší, vody a prostředí kolem nás neustále narůstají a stejně s nimi i hledání odpovědí, jak tyto situace řešit. Průmyslová revoluce, která se od konce 18. století začala šířit Evropou, přinášela obrovské změny do tehdejší společnosti. S výstavbou prvních elektráren se rapidně začala měnit nejen životní úroveň lidí, ale s ní i životní prostředí. Ke konci 20. století je úroveň životního prostředí stále více alarmující. Velcí znečišťovatelé, jako jsou tepelné elektrárny spalující fosilní paliva, vypouští do ovzduší veliký objem škodlivých emisí například oxidů dusíku (tzv. NO<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> a prachové částice. Proto se také ke konci 20. století stále více klade důraz na čistější zdroje energie, menší zatěžování přírody a využívání obnovitelných zdrojů energie, například vodní energii, větrnou energii, sluneční záření a další. Slunečního záření využívá technologie zvaná fotokatalýza. Jejím studiem se vědci zabývají již 30 let a právě využití fotokatalýzy pro čištění životního prostředí se ukázalo jako velmi nadějná cesta pro odstraňování polutantů jak z ovzduší, tak z vody. Cílem této práce bude popsat odstraňování polutantu (4-chlorfenolu) ve vodě pomocí fotokatalýzy s využitím TiO<sub>2</sub> jako fotokatalyzátoru.

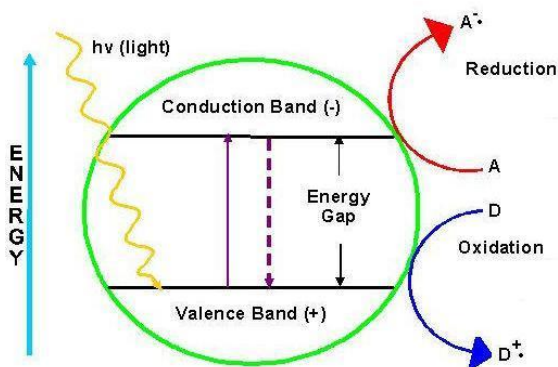
## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Fotokatalýza

Slovo fotokatalýza je tvořeno dvěma slovy: foto – světlo a katalýza – což je proces, při němž dochází ke změně rychlosti chemické reakce působením katalyzátoru. Katalyzátorem je látka, která se reakcí chemicky nezmění a už v malém množství zvyšuje rychlost reakce snížením aktivační energie. Katalyzátory rozlišujeme na homogenní, kdy jsou reaktanty i katalyzátor ve stejné fázi a na heterogenní, kdy jsou reaktanty a katalyzátor v rozdílných fázích.<sup>1</sup>

Při fotokatalýze dochází k chemickému rozkladu látek za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření. Jako výhodné fotokatalyzátory se díky svým vlastnostem ukázaly polovodiče. Polovodiče jsou charakterizovány elektronovými pásy dovolených a zakázaných energií. Elektrony mohou obsazovat energetické hladiny dovolených pásů, ale ne zakázaných pásů. Zakázaný pás odděluje nejvyšší zaplněný pás (valenční) a nejnižší energetický pás, který je neobsazený (vodivostní).<sup>2</sup>

Šířka zakázaného pásu je jedním z důležitých parametrů látky. Polovodiče mají šířku zakázaného pásu do cca 3 eV. Má-li látka šířku zakázaného pásu nad 5 eV, nemůže již vést proud ani při vysokých teplotách a nazývá se izolantem.<sup>3</sup>



Obr. 2.1 Princip Fotokatalýzy<sup>4</sup>

#### 2.1.1. Princip fotokatalýzy

Princip fotokatalýzy je ukázán na obrázku 2.1. Když katalyzátor, například oxid titaničitý, absorbuje záření (foton) o energii vyšší, nebo rovné šířce zakázaného pásu



polovodiče, dojde k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu. Zároveň dojde ke vzniku díry ve valenčním pásu. Tato díra může na povrchu nebo uvnitř částice rekombinovat s elektronem za uvolnění energie do okolí ve formě tepla. Tento nechtěný proces může být omezen malou velikostí částic (velkým povrchem katalyzátoru) a použitím vhodného dopantu. Pokud nedojde k rekombinaci, pár elektron-díra se může zúčastnit redoxní reakce. Redoxní reakce je možná, pokud je na povrchu částice neadsorbován vhodný donor (D) nebo akceptor (A). Elektron z vodivostního pásu pak může reagovat s molekulou akceptoru, kterou zredukuje. Naopak ve valenčním pásu vzniklá díra reaguje s donorem, který zoxiduje.<sup>5</sup>

## 2.2. Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je přirozeně se vyskytující oxid titanu s chemickým vzorcem  $\text{TiO}_2$ . Je široce používaný jako bílý pigment díky jeho jasnému a velmi vysokému indexu lomu (Anatas:  $n = 2,49$ ; Rutil:  $2,903$ ). Tento pigment nalezneme například v zubních pastách, nátěrových barvách, jako bílé potravinářské barvivo (E 171), nebo díky jeho vlastnosti silně pohlcovat UV záření i v krémech na opalování. Oxid titaničitý je polovodič, jenž se aktivuje pomocí světelné energie. Využití  $\text{TiO}_2$  jako fotokatalyzátoru je dáno díky jeho vlastnostem, jako je vysoká fotokatalytická aktivita, stabilita, netoxičita a vhodné optické a elektrické vlastnosti.<sup>6,7</sup>

V přírodě se oxid titaničitý nachází ve třech krystalických modifikacích: anatas, rutil a brookit. Pro fotokatalýzu je nejvhodnější forma anatas (Obr. 2.2). Anatas je tetragonální krystalická struktura, šířka zakázaného pásu je  $3,2 \text{ eV}$ , což odpovídá záření o vlnové délce nižší než  $388 \text{ nm}$ .<sup>8,9</sup>



Obr. 2.2 Anatas<sup>10</sup>

### 2.2.1. Heterogenní katalýza na TiO<sub>2</sub>

Jak ukázaly rozsáhlé práce, mnoho organického odpadu může být odstraňováno pomocí heterogenních fotokatalyzátorů na bázi TiO<sub>2</sub>. Fotokatalýza na polovodičích má oproti klasickým chemickým oxidačním metodám mnohé výhody. Ty jsou například již zmíněná netoxicity, výhodné reakční podmínky (teplota prostředí, atmosférický tlak, běžná vlhkost), průběh bez dalších reaktantů, finanční dostupnost polovodičů a jejich stabilita.

TiO<sub>2</sub> se ukázal jako velice vhodný fotokatalyzátor pro odstraňování polutantů z vody. Například 2-ethoxyethanol, což je běžně používané průmyslové rozpouštědlo, může být pomocí ozářeného TiO<sub>2</sub> úplně rozloženo. V porovnání s jinými katalyzátory, jako je CdS a ZnS, se za stejných podmínek a stejných vzniklých produktů ukázalo, že je TiO<sub>2</sub> mnohem účinnější. ZnO, jako další efektivní katalyzátor pro fotokatalýzu, je v tomto případě málo vhodný, protože na rozdíl od TiO<sub>2</sub> vykazuje ZnO nestabilitu při ozařování. Další nevýhodou ZnO je kompetitivní reakce při fotokatalýze, kterou je koroze katalyzátoru.

Jedním z častých polutantů vody jsou vysoce toxické chlorofenoly. A právě kvůli jejich vysoké toxicitě a všudypřítomnosti jsou chlorofenoly a jejich odstraňování z vody intenzivně zkoumaným předmětem. Jejich fotokatalytická degradace na TiO<sub>2</sub> vede k produktům jako je například CO<sub>2</sub> a HCl.

Při čištění vody vznikají karcinogenní chlorované organické sloučeniny, jako jsou perchlorethyleny, chlorethany, chlorovaná kyselina octová nebo například chlorbenzeny i tyto látky lze úspěšně odbourávat pomocí fotokatalýzy.<sup>11</sup>

### 2.2.2. Čištění vody pomocí TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> má spoustu možných aplikací v čištění vody a to jak pitné, splaškové, průmyslové odpadní vody, zemědělské odpadní vody nebo různých nádrží. Konkrétní příklady aplikací TiO<sub>2</sub> mohou být: dezinfekce nádrží na vodu, dezinfekce bazénů a koupališť, odstraňování herbicidů a toxických látek z vody a jiné.

Úprava vody ve velkém rybníku nebo jezeru má však tu nevýhodu, že voda zachycuje velké množství UV záření potřebného pro správnou funkci fotokatalyzátoru. Další nevýhodou je obrovské kvantum vody, jehož čištění je už nad schopnosti TiO<sub>2</sub>.

Oxid titaničitý je nejuvhodnější pro úplné vyčištění vody, která je slabě znečištěná, kdežto u velmi znečištěné vody je úplné vyčištění nereálné.

Názorný je příklad s ropou. Pokus s odstraněním ropy z vody na hodinovém skle ukázal, že  $\text{TiO}_2$  kuličky na sebe naadsorbovaly kapky ropy a ztmavly, zatímco se voda vyjasnila. Po vystavení fotokatalyzátoru UV záření se ropa začala postupně rozkládat a katalyzátor získal zpět původní bílou barvu.<sup>12</sup>

Likvidace ropy je stále velký problém. Ropné havárie mají obrovský dopad na životní prostředí. Při poslední největší ropné havárii v Mexickém zálivu v dubnu roku 2010, po výbuchu plošiny DeepWater Horizon, uniklo do moře 4,9 milionu barelů ropy (cca 779 milionů litrů). Tato a podobné ropné havárie s sebou přináší úhyn tisíců mořských živočichů, ptáků a poškození mořského ekosystému vůbec.<sup>13</sup>

Při použití  $\text{TiO}_2$  na odstranění ropy z moře bylo spočítáno, že degradace ropy by probíhala rychlostí 0,02-0,03 cm za měsíc. Je tedy vidět, že tato metoda není vhodná pro tak velké množství ropy. Uplatnění by našla jako čistící postup, kdy by se napřed ostatními metody odstranila největší část ropy, poté pomocí  $\text{TiO}_2$  by se odstranily poslední ropné skvrny.<sup>12</sup>

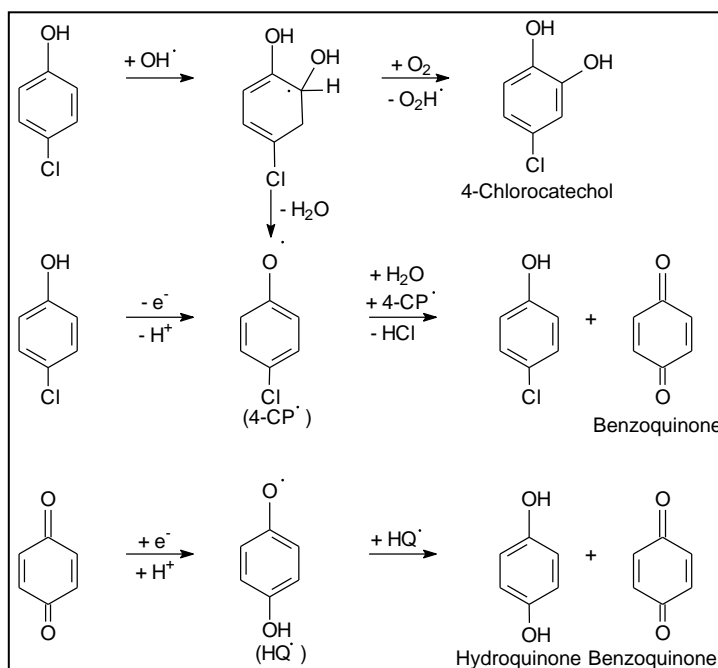
### **2.3. Odbourávání 4-chlorfenolu**

Při fotodegradaci 4-chlorfenolu jsou možné dvě uspořádání. První uspořádání je fotoreaktor obsahující  $\text{TiO}_2$  suspenzi. Tento jemný prášek  $\text{TiO}_2$  má výhodu velkého povrchu, avšak jeho odstraňování z roztoku je náročné a drahé. Náročnost je daná obtížemi při odstředování velkých množství velmi jemných suspenzí, nebo potřebou velmi jemných filtrů. Druhé uspořádání, které se ukázalo jako výhodnější, jsou porézní vrstvy  $\text{TiO}_2$  imobilizované na skleněném podkladu, které obsahují malé krystaly  $\text{TiO}_2$ . Při obou provedení je použito míchání.<sup>14</sup>

#### **2.3.1. Mechanismus reakce**

Mechanismus odbourávání halogenovaného aromatického uhlovodíku je složitý proces, který se uskutečňuje zhruba ve třech samostatných krocích. Těmi jsou hydroxylace, substituce a přímá oxidace přenosem náboje. Meziprodukty těchto reakcí jsou

4-chlorkatechol, hydrochinon a nearomatické sloučeniny (Obr. 2.3). Látky odpovídají produktům oxidace při reakci 4-chlorfenolu s hydroxylovým radikálem. Pomocí HPLC byly v reakční směsi degradace 4-chlorfenolu objeveny látky: hydrochinon, stopy benzochinonu a 4-chlorkatecholu.<sup>15</sup>



Obr. 2.3 Odbourávání 4-chlorfenolu<sup>15</sup>

## 2.4. Samočisticí efekt TiO<sub>2</sub> a oblasti využití

Samočisticí materiály založené na fotokatalýze pracují zcela odlišně než konvenční materiály odolné špíně. Jejich schopnost je totiž založena na čištění bez používání toxických chemikálií.<sup>16</sup>

Oblasti využití fotokatalýzy na TiO<sub>2</sub> lze zhruba rozdělit do oblastí:

1. tzv. samočistitelnost povrchu,
2. čištění vzduchu,
3. čištění vody,
4. hygienické vlastnosti povrchu.<sup>17</sup>

Mezi hygienické vlastnosti patří dezodorizace prostředí (např.: kouř z cigaret), fungicidní, antivirový a antibakteriální účinek. Pro potvrzení antibakteriálního účinku byly prováděny experimenty s běžnou dlaždicí a speciálně upravenou antimikrobiální

dlaždicí. Na upravené dlaždici byly bakterie usmrceny i za tmy, za cca 3 hodiny. Po vystavení upravené dlaždice světlu (1000 luxů) byl efekt ještě příznivější, 99,9 % usmrcených bakterií.

Podobný pokus byl proveden na odstranění bakterií na operačním sálu. Pomocí dezinfekčních prostředků se množství bakterií nesníží na nulu, ale použitím fotokatalytických dlaždic v testovaném sále se povedlo snížit počet bakterií na povrchu stěn na nulu a rovněž bylo dosaženo poklesu počtu bakterií ve vzduchu.<sup>18</sup>

Využití fotokatalyticky aktivních povrchů je velice rozmanité, nicméně je třeba stále myslet na to, že není zázračné. Jestliže rychlost ukládání nečistot bude větší než jejich odbourávání na fotokatalyzátoru, budou na něm tyto nečistoty ulpívat. Je tedy třeba vždy zvážit množství dostupného UV záření a množství nečistot v dané oblasti.<sup>19</sup>

## 2.5. Mezoporézní tenké filmy

Podle klasifikace mezinárodní organizace IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) se mezi mezoporézní filmy řadí filmy s rozměrem pórů od 2-50 nm. Látky s póry o rozměru menším než 2 nm se nazývají mikroporézní a naopak látky s póry o rozměru větším než 50 nm nazýváme makroporézní. První mezoporézní filmy byly získány před cca 15-ti lety a byly to filmy amorfního oxidu křemíku. Od té doby se vědci snažili získat mezoporézní filmy také z jiných materiálů (jako  $\text{TiO}_2$ ), které se ukázaly být vhodné pro různé aplikace.

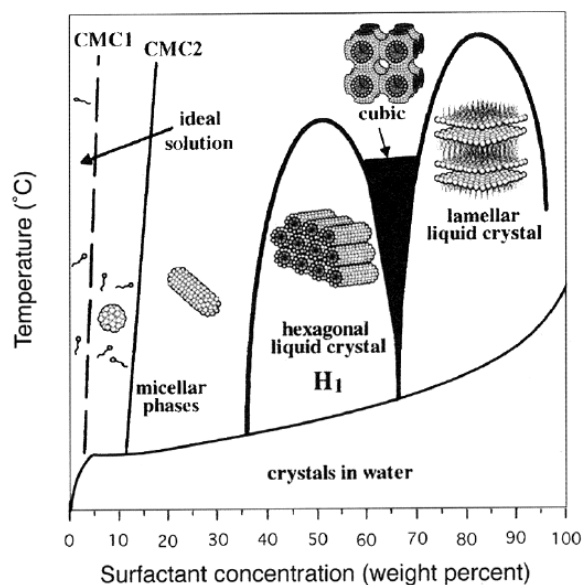
Existuje řada postupů pro přípravu mezoporézních filmů oxidu titaničitého, které se liší strukturou, stupněm krystalinity a morfologií. Přípravu těchto vrstev můžeme rozdělit na dva různé způsoby. Tím prvním je příprava nanovrstev oxidu titaničitého s vysokou krystalinitou pomocí sítotisku. Takto připravené vsrtvy nachází využití hlavně ve fotovoltaice, právě díky vysoké krystalinitě a nízkému elektrickému odporu. Druhá možnost přípravy tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  je metodou sol-gel. Tato metoda využívá prekurzorů oxidu titaničitého a surfaktantů jako stabilizačních a tzv. SDA (Structure Directing Agents), což znamená látky, které určují strukturu. Metoda se ukazuje velice slibná díky možnostem ovlivňovat strukturu tenkých filmů, díky jejich vysokému stupni uspořádanosti a velkým plochám povrchů.<sup>14</sup>

### **2.5.1. Sol-gel metoda**

Sol-gel proces je všestrannou technikou, kdy se koloidní suspenze, sol, připraví hydrolýzou a polymeračními reakcemi prekurzorů se surfaktanty. Touto metodou lze připravit látky s kontrolovanou strukturou a porozitou. Prekurzory jsou většinou anorganické soli kovu nebo organické sloučeniny daného kovu, jako jsou alkokidy. Úplnou polymerizací a odpařením rozpouštědla se sol přemění z kapalně fáze na fázi pevnou. Tenký film se na vhodný substrát nanáší technikami jako je spin-coating, dip-coating a další.<sup>14,20</sup>

### **2.5.2. EISA proces (Evaporation-induced self-assembly)**

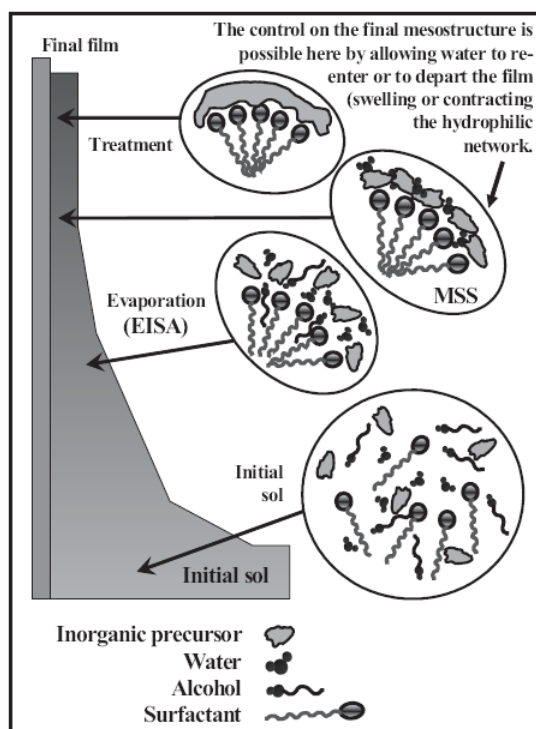
EISA je proces, který umožňuje přípravu strukturovaných porézních nebo nanokompozitních materiálů ve formě filmů, vláken nebo prášků. EISA spočívá v samo-uspořádání, což je spontánní organizace materiálu, ve kterých působí nekovalentní vazby, jako jsou vodíkové můstky, van der Waalovy, elektrostatické atd. Toto uspořádání se děje spontánně bez vnějšího zásahu. Nejčastěji se používají molekuly s asymetrickými vlastnostmi, které se mohou uspořádávat do přesně definovaných supramolekulárních sestav. Například amfifilní surfaktanty, nebo blokové kopolymery, jejichž molekuly se skládají z hydrofilních a hydrofobních částí. Ve vodném roztoku, kde je koncentrace surfaktantu vyšší než kritická micelární koncentrace (cmc = critical micelle concentration), se surfaktant uspořádá do micel, což jsou sférické, cylindrické nebo lamelární struktury, které svou hydrofobní část skryjí doprostřed útvaru a hydrofilní částí směřují do vodného roztoku. Dalším zvýšením koncentrace surfaktantu dosáhneme uspořádání micel do periodických hexagonálních, kubických, či lineárních útvarů. Vztah mezi koncentrací surfaktantu, teplotou a výslednou strukturou je shrnut ve fázovém diagramu (Obr. 2.4).



Obr. 2.4 Fázový diagram surfaktantu ve vodě<sup>21</sup>

Pro přípravu tenkých mezoporézních filmů je EISA proces vysoce účinnou metodou, která nabízí kontrolu nad výslednou strukturou.<sup>21</sup>

Při použití metody dip-coatingu (tj. ponořování do roztoku) můžeme rozdělit EISA proces na čtyři kroky, jak ukazuje Obr. 2.5:



Obr. 2.5 Kroky EISA procesu<sup>14</sup>

Prvním krokem tvorby filmu je samotný sol. Složení solu musí být přizpůsobeno potřebám hydrolytických a kondenzačních reakcí a také chemické povaze substrátu. Mezi důležité parametry patří například koncentrace surfaktantu, prekurzor titanu, volba rozpouštědla, pH, zředění, obsah vody a další.

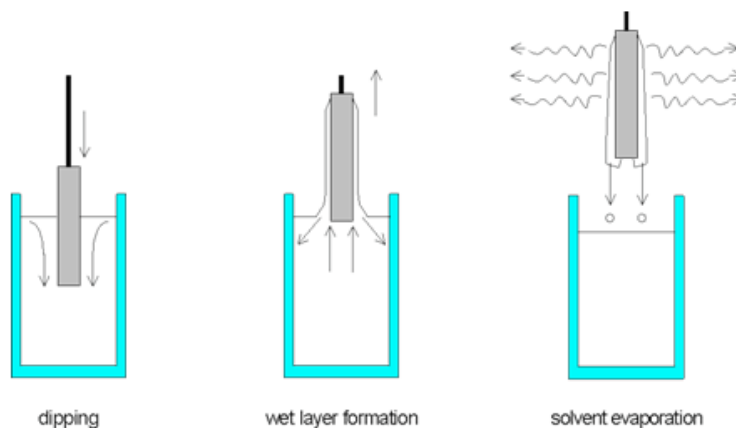
Dalším krokem je depozice solu (EISA). Těkavé složky se velmi rychle odpaří a koncentrace molekul kovu a surfaktantu narůstá. Nad kritickou micelární koncentrací (cmc) se začnou tvořit micely díky hydrofobním interakcím alkylového řetězce. Po část zvanou MSS (modulable steady state) neboli část vrstvy, která je ještě tvarovatelná, můžeme ještě ovlivnit strukturu změnou vnějších parametrů, jako je vlhkost a teplota. Když je kondenzace a organizace ukončena, je vytvořena finální mezostuktura.

Posledním krokem je další kondenzace anorganické sítě. Surfactant, který působil jako šablona pro vytvoření pórů, je odstraněn, aby byly póry uvolněny. To je uskutečněno kalcinací při takové teplotě, při které se rozloží poslední zbytky organických látek.<sup>14</sup>

## 2.6. Metody nanášení vrstev TiO<sub>2</sub>

### 2.6.1. Dip-coating (metoda vytahování z roztoku)

Dip-coating je jednou z nejvíce používaných metod nanášení solu. Metoda spočívá v ponoření a následném vytáhnutí podkladu, na nějž chceme nanést aktivní vrstvu (předem očištěné sklíčko). Na přístroji (dip-coater) se nastaví podmínky pro potahování, jako je například rychlost ponoru. Po nanesení a vytáhnutí je sklíčko ponecháno v přístroji uschnout, dokud neodtěká rozpouštědlo (viz Obr. 2.6).



Obr. 2.6 Dip-coating<sup>22</sup>

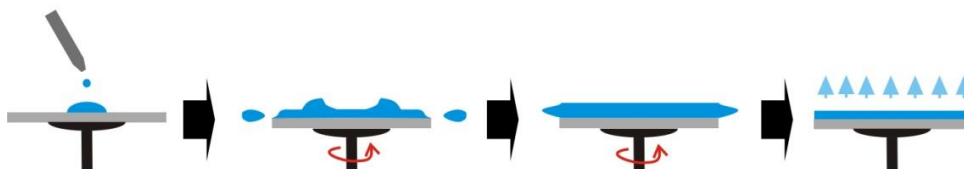


Finální tloušťka filmu je závislá na rychlosti vytahování, proto tato rychlost musí být po celou dobu ponořování a vytahování konstantní. Platí zde, že čím rychleji vytahujeme sklíčko z nádoby se solem, tím silnější vrstvu dostaneme a naopak. Dále je tloušťka filmu  $t$  závislá na viskozitě  $\eta$  a hustotě  $\rho$  solu, povrchovém napětí  $\gamma_{LV}$  a gravitaci  $g$ . Všechny tyto parametry zahrnuje Landau-Levichova rovnice <sup>22</sup>:

$$t = 0.94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.1)$$

### 2.6.2. Spin-coating (metoda rotačního lití)

Tato technika je další vhodnou metodou pro nanášení fotoaktivní vrstvy. Je vhodná zejména chceme-li jen jednostranně potažené substráty. Princip spočívá v nanášení solu doprostřed substrátu, který se otáčí kolem své osy. Vlivem odstředivé síly se sol rovnoměrně rozprostře na podklad, viz obr. 4. Obě metody, tj. spin- a dip-coating jsou vhodné pro podklady, které jsou ploché a mají jednoduchý tvar. <sup>23</sup>



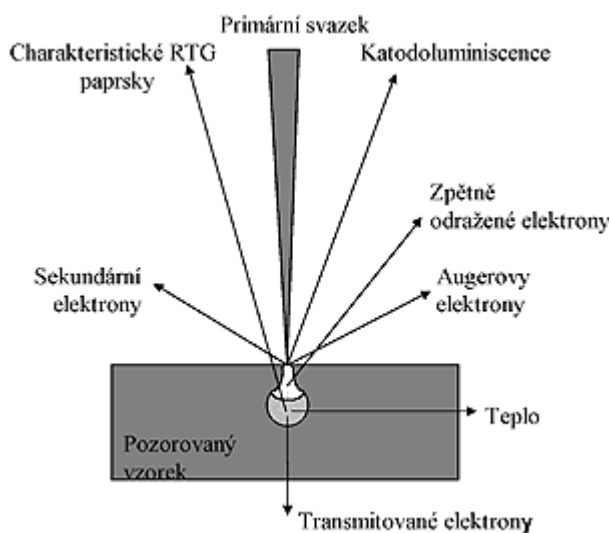
Obr. 2.7 Spin-coating <sup>24</sup>

Další techniky jsou například: spray-coating (nanášení vrstev sprejováním), flow-coating (nanášení litím), capillary coating (válcové nanášení) nebo nanášení vrstvy TiO<sub>2</sub> tiskem.

## 2.7. Použité techniky a jejich principy

### 2.7.1. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metoda, která umožňuje studium mikrostruktury sledovaných objektů. Tato mikro- až nano- struktura je sledována ve vakuu pomocí svazku elektronů. Vakuum je nutné proto, aby nedocházelo k interakcím elektronů s atmosférou. Elektronový svazek vzniká emisí elektronů z katody, které jsou urychlovány k anodě. K fokusaci svazku se používá elektrického, nebo magnetického pole. Obraz je vytvářen interakcí elektronového svazku se zkoumaným objektem. Elektronovou mikroskopii můžeme podle tvorby obrazu dělit na dva druhy, transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) a skenovací elektronovou mikroskopii (SEM).<sup>25</sup>



Obr. 2.8 Interakce elektronového paprsku se vzorkem<sup>26</sup>

Dvě hlavní složky skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) jsou elektronový sloupec a ovládací panel. Elektronový sloupec se skládá z elektronového děla a dvou nebo více elektronových čoček, které ovlivňují trasu elektronového svazku. Elektronové dělo se skládá z rozžhaveného wolframového vlákna. Svazek elektronů emitovaný z vlákna je fokusován a urychlován. Při vytváření obrazu projíždí paprsek místa na povrchu vzorku po určité linii, poté se přesune o linii níž a tak dále. U SEM jsou detekovány většinou pouze sekundární elektrony. Signály všech detekovaných bodů daných dohromady poté vytvoří finální obraz vzorku. Napětí u skenovacích elektronových mikroskopů je v rozmezí 4-30 keV.<sup>14,27</sup>

TEM na rozdíl od SEM získává informace o vnitřní struktuře vzorku. Transmisní elektronový mikroskop detekuje pouze transmitované elektrony, tj. ty co prochází vzorkem. Elektrony procházející vzorkem jsou vychýleny interakcí se vzorkem od původního směru. Obraz je však tvořen jen neodchýlenými elektrony. Vzorek musí tedy být velmi tenký (<100nm), aby byla intenzita signálu dostatečná. Napětí u transmisního mikroskopu je v rozmezí 200-300 keV. <sup>14,25</sup>

### 2.7.2. UV/VIS Spektrometrie

Molekulová absorpční spektrometrie v UV-VIS oblasti (tj. 200-800 nm) je jednou z nejvíce rozšířených metod stanovování látek v roztoku. Látky, které absorbují záření o vlnové délce menší, než 380 nm se jeví oku jako bezbarvé. Viditelná oblast, kde se látky jeví jako barevné, je 380 až 770 nm. Oblast s vlnovou délkou pod 200 nm nazýváme „vakuovou“ ultrafialovou oblastí, protože pro sledování absorpce musí být použito speciálních evakuovaných aparatur. <sup>28</sup>

UV/VIS Spektrofotometru se často používá jako detektoru pro HPLC (vysokoúčinná kapalinová chromatografie), či CZE (kapilární zónová elektroforéza). Analytické využití molekulové absorpční spektrometrie je mnohostranné pro anorganické i organické látky, jejich kvalitativní analýzu i pro jejich stanovení. Identifikace látek podle získaného absorpčního spektra však není typickou aplikací UV/VIS spektrometrie, jelikož není obvykle jednoznačná. Dá se však použít v kombinaci s dalšími metodami a přispívá tak k identifikaci látky. <sup>29</sup>

Kvantitativní analýza je založena na Lambertově-Beerově zákonu:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c l \quad (2.2)$$

kde  $A$  je měřená absorbance,  $I_0$  je intenzita dopadajícího světla,  $I$  je intenzita světla, které projde,  $l$  je tloušťka měřené vrstvy,  $c$  je molární koncentrace látky a  $\epsilon$  je molární absorpční koeficient. Poměr  $I/I_0$  se nazývá transmitance.

UV/VIS spektrofotometr se obecně skládá ze zdroje spojitého záření, kterým je pro blízkou UV oblast vodíková nebo deuteriová výbojka, pro viditelnou oblast

wolframová nebo halogenová žárovka. Další komponentou je disperzní prvek, mřížka nebo monochromátor. Spektrální šířka štěrbinu je u jednoduchých přístrojů pro viditelnou oblast asi 10 nm a cca 0,01 nm u kvalitnějších. Čím lepší monochromátor je použit pro záznam spektra, tím jemnější struktura spektra se dá získat. Kyvetami je realizováno absorbující prostředí, při měření látek se do jedné kyvety nalije roztok s analytem a do druhé slepý roztok (blank), který obsahuje všechny složky jako sledovaná látka, kromě analytu. Nejčastější tloušťka kyvet je 1 cm. Materiál, ze kterého jsou kyvety vyrobeny, musí být zvolen tak, aby sám neabsorboval záření v sledovaném vlnovém rozsahu. Pro viditelnou oblast se používají skleněné kyvety, pro UV oblast křemenné.<sup>30</sup>

### **2.7.3. Profilometrie**

Profilometrie je metoda k měření charakteru profilu (drsnost, zvlněnost, stupňovitost) povrchu látek, pomocí níž lze získat topografické mapy povrchu vzorku. Existují tři typy profilometrů: hrotový profilometr, optický profilometr a AFM-profilometr.

Hrotový profilometr je kontaktní metoda používající diamantový hrot, který se dotýká zkoumaného povrchu. Elektromagnetický nebo laserový interferometrický snímač je použit k přesnému změření vertikálního pohybu hrotu jako funkci polohy (X,Y).

Optický profilometr je bezkontaktní metoda zjišťování povrchu vzorku. U optického profilometru je využito laserového svazku.

AFM profilometr využívá hlavu AFM mikroskopu namontovanou na X-Y pohon, aby bylo měření pokryto i v X a Y směrech.<sup>14</sup>

### **2.7.4. Měření specifického povrchu**

#### **Adsorpce plynu, izoterma BET**

Adsorpce je výhradně povrchový proces, který vede k zachycení molekul určité látky na povrchu látky jiné. Opačný proces, tj. uvolňování adsorbovaných částic z povrchu adsorbentu, se nazývá desorpce. Látka, která se adsorbuje se nazývá adsorbát a látka, na které se adsorbát zachycuje je adsorbent, nebo také sorbent. Adsorpce je čistě

povrchovým jevem i v případě porézních sorbentů, u nichž dochází k zachycení částic na vnitřních površích pórů. Rovnováha mezi adsorbovanou látkou a adsorbentem se nazývá adsorpční rovnováha. Ve stavu adsorpční rovnováhy platí, že úhrnná rychlost tvorby *i*-té vrstvy je rovna úhrnné rychlosti jejího zániku. Adsorpční rovnováhu popisuje adsorpční izoterma. Izoterma vyjadřuje závislost rovnovážného stupně pokrytí povrchu sorbentu adsorbátem na parciálním tlaku nebo koncentraci adsorbátu v plynu nebo v roztoku.<sup>31</sup>

Podle povahy sil jakými je adsorbát vázán na povrch sorbentu, dělíme adsorpci na fyzisorpci a chemisorpci. Při fyzisorpci, neboli fyzikální adsorpci, je adsorbát vázán na povrchu adsorbentu van der Waalsovými silami, které jsou sice slabými silami, avšak s velkým dosahem. Pokud vzniká mezi adsorbátem a adsorbentem chemická vazba, pak jde o chemisorpci. Chemisorpce je na rozdíl od fyzisorpce možná i při teplotách vysoko nad teplotou bodu varu adsorbátu a adsorbent se při chemisorpci pokrývá jen jednou vrstvou adsorbátu. U fyzisorpce je možná adsorpce více vrstev, jelikož jsou adsorpční tepla významně nižší než u chemisorpce. Nad teplotou bodu varu adsorbátu je fyzisorpce zanedbatelná.

Pro popis chemisorpce slouží izotermy Langmuirova typu, u nichž je splněna podmínka jedné vrstvy adsorbátu. Pro popis vícevrstvé adsorpce, kdy se na část první vrstvy adsorbuje vrstva další a i druhá vrstva se pokryje další vrstvou atd., platí izoterma BET. Tu odvodili Brunnauer, Emmett a Teller a zkratka BET je zkratkou počátečních písmen z jejich jmen.<sup>31</sup>

Ke stanovení specifického povrchu porézních sorbentů se využívá adsorpční izoterma BET. Při tomto stanovení se zjišťuje látkové množství adsorbátu, jež tvoří monovrstvu na povrchu adsorbentu. Zjištěná data se zpracují podle rovnice:

$$\frac{p}{m(p_0-p)} = \frac{1}{C m_S} + \frac{C-1}{C m_S} \frac{p}{p_0} \quad (2.3)$$

kde *p* je tlak, *p*<sub>0</sub> je kondenzační tlak plynu při dané teplotě, *C* je konstanta úměrná adsorpčnímu teplu, *m*<sub>S</sub> je kapacita monovrstvy adsorbátu a *m* je množství adsorbátu adsorbované při rovnovážném tlaku *p*.

Úsek linearizované BET rovnice je roven  $1/C.m_S$  a směrnice  $(C - 1)/C.m_S$ . Jejich podíl je roven  $(C - 1)$ , odtud zjistíme konstantu *C* a poté z ní a z hodnoty úseku

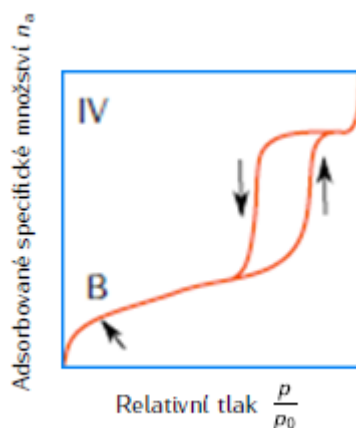
hodnotu  $m_s$ . Z kapacity monovrstvy  $m_s$  vynásobením Avogadrovým číslem a plochou, která připadá na jednu molekulu adsorbátu v monovrstvě, vypočteme hledanou plochu povrchu adsorbentu.

Ke stanovení specifického povrchu a distribuce velikosti pórů se nejčastěji používá dusík. Měření probíhá v lázni kapalného dusíku (cca 77 K). Velkou výhodou je snadná dostupnost a nízká cena kapalného dusíku. Alternativním vhodným adsorbátem je argon, který má výhodu sférické molekuly bez dipólového nebo kvadrupólového momentu (dusík). Kapalný krypton s bodem varu cca 87 K je však hůře dostupný a výrazně dražší.

Pro stanovování velmi malých ploch povrchu je daleko vhodnější krypton při teplotě bodu varu kapalného dusíku nebo argonu. Díky svému velmi nízkému saturačnímu tlaku při cca 77 nebo 87 K je měření s kryptonem výrazně přesnější, což umožňuje stanovit i plochy o velikosti stovek či tisíců  $\text{cm}^2$  s rozumnou přesností.

Pro vlastní měření adsorbovaného plynu se nejčastěji používají volumetrické metody. Jako další metody lze použít metody gravimetrické, kalorimetrické či spektroskopické. Při volumetrických metodách je množství adsorbovaného plynu měřeno ze změny tlaku plynu při změně jeho objemu. Izoterma může být zaznamenávána jednak diskrétní metodou, kdy je plyn nespojitě přidáván a odebírán a jednak kontinuální metodou. Kontinuální metoda má výhodu v možnosti odhalení vlastností adsorbentu, které nemusí diskrétní metoda zaznamenat.

Samotné měření probíhá tak, že se do prostoru vzorku vhání známé množství plynu a při každém kroku se čeká na ustavení rovnováhy. Před měřením se musí vzorek odplynit, tj. je nutné odstranit všechny naadsorbovaný plyn. To se provádí vakuováním vzorku. Čím menší má vzorek póry, tedy čím více mikroporézní vzorek, tím je potřeba dosáhnout nižšího tlaku. Odplyňování lze podpořit zvýšením teploty vzorku, protože při vyšší teplotě se více molekul desorbují ze vzorku. Je však třeba brát ohledy na teplotní stabilitu vzorku. Správný postup při odplyňování je klíčový k získání správných výsledků.



Obr. 2.9 Izoterma BET<sup>32</sup>

Podle mezinárodní organizace IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) lze rozlišit šest základních typů izoterem. Mezoporézní materiály, mezi něž patří i  $\text{TiO}_2$  vzorky, vykazují izoterma IV typu s hysterezní smyčkou (Obr. 2.9). Křivka ze začátku prudce stoupá, čímž je zaznamenána snadná adsorpce monovrstvy. Od bodu B křivka stoupá pomaleji, bod B totiž přibližně označuje místo, kde se začíná tvořit více vrstev. Potom následuje hysterezní smyčka, jejíž tvar je charakteristický pro daný materiál. Hystereze je způsobená plněním prázdných pórů při daných tlacích a vyprazdňováním pórů při tlacích nižších.<sup>32</sup>

## 2.8. Analytické metody pro testování fotokatalytické aktivity

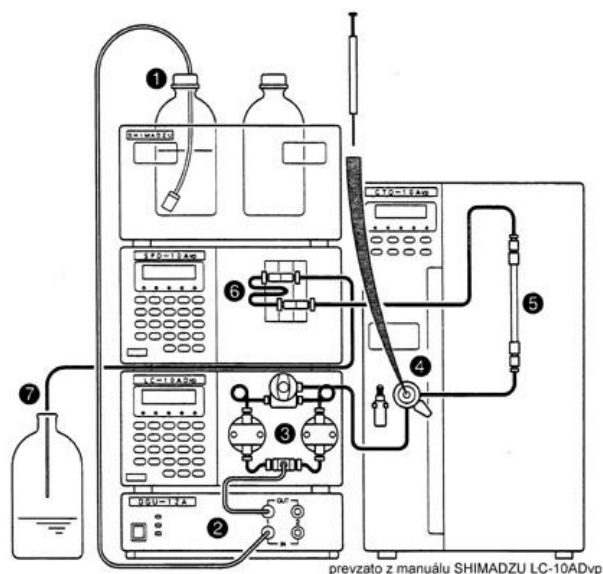
### 2.8.1. HPLC

High performance liquid chromatography (vysokoučinná kapalinová chromatografie) je analytickou separační metodou, která poskytuje kvalitativní a kvantitativní informaci o vzorku. Tato metoda využívá distribuce látek mezi dvě fáze: mobilní (pohyblivou) fází, čili eluent a stacionární (nepohyblivou), sorbent. Separace je tedy založena na různém rozdělování látek mezi mobilní a stacionární fází, rozdílné analyty jsou různě zadržovány a zpoždovány.

Kapalinový chromatograf se skládá z vysokotlakého čerpadla nebo lineárního dávkovače, dávkovacího kohoutu s dávkovací smyčkou, chromatografické kolony a detektoru. Jako detektor pro HPLC můžeme použít absorpční fotometrický detektor

(UV/VIS), fluorescenční detektor, ampérometrický nebo například hmotnostní spektrometr.

### Blokové schéma HPLC



Obr.2.10 Schéma HPLC <sup>33</sup>

Dávkovaný vzorek se při postupu kolonou dělí a různé složky tedy dorazí k detektoru v různých retenčních časech. Objem dávkovaného analytu se pohybuje v desítkách  $\mu\text{l}$ . Retenční čas,  $t_{R,i}$ , je celkový čas, který příslušný analyt stráví v separační koloně. Na základě retenčního času můžeme látku kvalitativně určit. Retenční čas souvisí s retenčním objemem,  $V_{R,i}$ , tj. objemem mobilní fáze, který musí projít kolonou, aby se příslušný analyt dostal od počátku ke konci separační kolony:

$$V_{R,i} = F_m \cdot t_{R,i} \quad (2.4)$$

kde  $F_m$  je objemový průtok mobilní fáze. Mrtvý objem kolony  $V_M$ , tj. objem eluentu, který musí projít kolonou, aby se nezadržovaný analyt dostal od počátku ke konci kolony, zjistíme ze vztahu:

$$V_M = F_m \cdot t_M = V_m \quad (2.5)$$



kde  $t_M$  je mrtvý čas kolony, což je retenční čas analytu, který není v koloně zadržován, tj. analytu, který se pohybuje kolonou stejnou rychlostí jako mobilní fáze.<sup>34</sup>

Distribuční konstanta charakterizuje zadržování a zpoždování analytů na koloně. Různé analyty mají různé hodnoty distribučních konstant. Vyšší hodnota distribuční konstanty znamená, že daný analyt setrvává déle ve stacionární fázi, tzn., že retence daného analytu je delší. K oddělení jednotlivých složek ze směsi je nutné, aby se jejich distribuční konstanty lišily.<sup>35</sup>

$$K_{D,i} = \frac{(c_i)_s}{(c_i)_m} = \frac{(n_i)_s}{(n_i)_m} \cdot \frac{V_m}{V_s} \quad (2.6)$$

Účinnost chromatografické kolony charakterizuje, jak jsou zóny látek, které separujeme, rozšířeny. Mírou této účinnosti je počet teoretických pater dané kolony a výškový ekvivalent teoretického patra. Počet teoretických pater spočítáme ze vzorce:

$$n = 16 \left( \frac{t_{R,j}}{w_j} \right)^2 = 5,545 \left( \frac{t_{R,j}}{w_{1/2j}} \right)^2 \quad (2.7)$$

kde  $t_{R,j}$  je retenční čas látky  $j$ ,  $w_j$  je šířka píku při základně a  $w_{1/2j}$  je šířka píku v polovině výšky.

Výškový ekvivalent teoretického patra slouží k porovnání kolon různých délek:

$$H = \frac{L}{n} = \frac{L}{16} \left( \frac{w_j}{t_{R,j}} \right)^2 = \frac{L}{5,545} \left( \frac{w_{1/2j}}{t_{R,j}} \right)^2 \quad (2.8)$$

kde  $L$  je délka kolony a  $n$  je počet teoretických pater.<sup>34</sup>

U chromatografických technik rozlišujeme provedení s normálními a reverzními fázemi. U normální fáze je stacionární fáze polární a mobilní fáze nepolární. Toto rozdělení je z historického hlediska, kdy v roce 1903 objevil chromatografii ruský botanik M.S.Cvět při separaci listových barviv. Nyní se více používá chromatografie s reverzními fázemi, tedy nepolární stacionární fází a polární mobilní fází.<sup>36</sup>

Příklady stacionární fáze pro LSC, tj. kapalinovou adsorpční chromatografii, kde je stacionární fáze pevná látka, jsou silikagel (oxid křemičitý), který je polární, alumina (oxid hlinitý), také polární, nebo téměř nepolární náplň aktivní uhlí. Příklady mobilní fáze jsou seřazeny podle rostoucí eluční síly: pentan, benzen, chloroform, aceton, acetonitril, ethanol, methanol a voda.

Příklady stacionární fáze pro LLC, tedy kapalinovou rozdělovací chromatografii, kde mobilní i stacionární fáze jsou kapaliny, jsou buď mechanicky nanesené stacionární fáze na inertním nosiči, nebo stacionární fáze chemicky vázané (polární či nepolární skupiny) na inertním nosiči. Inertním nosičem je většinou silikagel. Příklady mobilní fáze pro chromatografii s normálními fázemi, kdy je mobilní fáze nepolární, jsou pentan, heptan, chloroform a jejich směsi. Pro chromatografii s opačnými fázemi, RP-HPLC, jsou to polární látky jako metanol, acetonitril, tetrahydrofuran, voda a jejich směsi.<sup>34</sup>

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST:

#### 3.1. Cíle

Jedním z cílů práce je vypracování metody vhodné pro přípravu tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  se stejnorodou porozitou a dobrými mechanickými vlastnostmi, jako například dobrá adheze k podkladu. Dalším cílem je zjištění závislosti fotokatalytické aktivity mesoporézních vrstev  $\text{TiO}_2$  při odbourávání polutantu 4-chlorfenolu ve vodě na jejich tloušťce a velikosti povrchu. Na základě získaných dat navrhnout optimální vlastnosti fotokatalytických vrstev pro sledovanou reakci.

#### 3.2. Reagencie

##### Prekurzor titanu

Tetraisopropoxid titaničitý	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (purum, >97%)	Aldrich
-----------------------------	--	---------

##### Surfaktant

Pluronic® F127	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{100}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{65}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{100}$	Aldrich
----------------	--	---------

##### Rozpouštědla

ethanol (EtOH)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (denat.)	Fisher
1-butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (p.a.)	Fisher

##### Kyselina

Kyselina chlorovodíková, 37%	HCl, konc.	Fisher
---------------------------------	------------	--------

##### Sledovaný polutant

4-chlorofenol	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ (purum. $\geq 99\%$ )	Aldrich
---------------	---	---------

##### Substráty

Mikroskopická sklíčka	Sklo o rozměru 25 x 75 mm	Menzel
-----------------------	---------------------------	--------

### 3.3. Použité přístroje

#### 3.3.1. Dip-coater

Potahování sklíček bylo realizováno metodou vytahování z roztoku (dip-coating) v přístroji dip-coater: Coater 5 AC (výrobce: id Lab; Praha, ČR) s kontrolovanou teplotou a vlhkostí (viz Obr. 3.1).

Nastavitelné parametry přístroje jsou rychlost vozíku směrem dolů, rychlost vozíku směrem nahoru, prodleva v horní úvrati, prodleva v dolní úvrati, poloha horní úvrati, poloha dolní úvrati, rychlost vozíku při manuálním posuvu, parkovací poloha, režim experimentu, počet nanášených vrstev. Dále přístroj umožňuje automatický, či manuální režim.<sup>37</sup>



Obr. 3.1 Coater 5 AC<sup>38</sup>

#### 3.3.2. Profilometr

Povrch filmů byl zkoumán pomocí hrotového profilometru Alpha step 500 (výrobce: Tencor Instruments; California, USA). Tohoto zařízení se používá ke zkoumání profilu vzorku, skenováním povrchu diamantovým hrotem. Získaný graf

z profilometru je zobrazením průřezu skenovaného povrchu. Přístroj je schopen měřit výšky profilu od 5 nm výše a skenuje délku maximálně 10 mm. <sup>39</sup>

### 3.3.3. ASAP 2010

Pomocí aparatury ASAP 2010 (výroce: Micromeritics; Norcross, USA) byly změřeny adsorpční izotermy a spočítán specifický povrch vzorků.

Přístroj Micromeritics ASAP 2010 má široké využití, jedno z nich je měření specifického povrchu vzorků, také měření porozity materiálů a to hlavně katalyzátorů, cementů, slitin, polymerů, farmaceutik atd. Tímto přístrojem se měří nejen velmi tvrdé materiály, ale například i povrchy mušlí, krabů nebo humrů. Zajímavostí je také to, že se pomocí tohoto přístroje měří velmi malé gelové kuličky, které se používají u operací mozku k nahrazení poškozené mozkové tkáně. <sup>40</sup>



*Obr. 3.2 ASAP 2010 <sup>41</sup>*

### 3.3.4. Spektrofotometr

Pro získání absorpčních spekter byl použit spektrofotometr Lambda 19 UV-VIS-NIR s integrační koulí (výrobce: Perkin Elmer; Waltham, USA). Jedná se o dvoupraskový spektrofotometr, jako lampy jsou zde použity deuteriová pro UV oblast a wolfram-halogenová pro VIS a blízkou infračervenou oblast (NIR). Rozpětí měřených délek je 185-3200 nm pro měření absorbance/transmise a 200-2500 nm pro

měření reflektance. Tento spektrofotometr je vhodný pro kvalitativní i kvantitativní analýzu. Integrovaná koule pomáhá analyzovat vzorky při měření reflektance. Přístroj se dá použít i pro studium biologických materiálů nebo také kinetiky chemických reakcí.<sup>42</sup>

### **3.3.5. HPLC**

Vysoceúčinného kapalinového chromatografu, 1200 series, s UV/VIS detekcí (výrobce: Agilent technologies; Santa Clara, USA), bylo použito k vyhodnocení odbourávání 4-chlorfenolu pomocí fotokatalýzy. Kolona (výrobce: Merck Chemicals; ČR) tohoto chromatografu má délku 12,5 cm. Jako mobilní fáze bylo použito 70 % vody a 30 % methanolu. Stacionární fázi byl sorbent C18.

## **3.4. Příprava tenkých vrstev**

### **3.4.1. Příprava solů**

#### **Sol 1**

Sol pro přípravu vrstev TiO<sub>2</sub> byl připraven v kádince smícháním 60 ml ethanolu s 3,1 g Pluroniku F127. Roztok byl po rozmíchání čirý. V další kádince bylo smícháno 2,8 ml HCl s 14 ml tetraisopropoxidu titaničitého (TTIP) a tento roztok byl intenzivně míchán magnetickým míchadlem. Po chvíli byly oba roztoky smíchány a opět pomocí magnetického míchadla méně intenzivně míchány po dobu cca 3 hodin. Po této době se směs změnila ze světle žluté na čirý roztok. Molární poměr složek tohoto solu je TTIP:F127:HCl:EtOH = 1:0,005:10:24. Tento sol byl připraven upravenou metodou podle J.H.Pana.<sup>43</sup>

#### **Sol 2**

Jako druhý sol byl připraven roztok podle stejné metody, jen místo ethanolu bylo použito jiné rozpouštědlo a to butanol. Toho bylo přidáno 95 ml, ostatní složky solu byly stejné jako v prvním případě. Směs butanolu a Pluroniku 127 byla mírně zahřívána při 50°C a cca 50 min, aby se polymer lépe rozpouštěl. Druhý roztok HCl s tetraisopropoxidem titaničitým byl přidán ke směsi polymeru a rozpouštědla a tento výsledný sol byl opět po dobu 3 hodin míchán.

Soly byly mezi experimenty uchovávány v lednici na chemikálie při teplotě cca 4°C. Po vytažení z lednice bylo vždy potřeba soly nechat rozmraznout, jelikož v lednici vždy ztuhly, což ale nepoškozovalo jejich kvalitu.

### **3.4.2. Potahování sklíček**

Sklíčka byly potahovány na dip-coateru. Rychlost ponoření a vytažení sklíček byla nastavena na  $v = 60$  mm/min. Na přístroji byly nastaveny další parametry jako výška držáku na sklíčka při nandávání sklíček, výška startu, odkud má přístroj jet nastavenou rychlostí a poté byly všechny tyto parametry uloženy jako program pod daným číslem.

Do skleněné nádoby byl nalit sol a nádoba byla vložena do přístroje. Sklíčka byla pečlivě očištěna pomocí acetonu. Poté byla sklíčka nandána do držáku a byl spuštěn uložený program. V přístroji se sklíčka potáhla rovnoměrnou vrstvou solu a po vytažení ze solu byla ponechána v držáku, aby mohlo odtékat rozpouštědlo, což trvalo pár minut.

Jednovrstvé vzorky byly poté umístěny do exsikátoru, kde byly po dobu cca 24 hodin udržovány při konstantní vlhkosti 75 %. Exsikátor byl naplněn nasyceným roztokem kyseliny vinné. Z exsikátoru byly vzorky přendány do pece. Na peci, Ht Industry LAC, byl nastaven program pro kalcinaci vzorků a to 3 hod při 350°C s krokem 1°C za min. Takto vznikly vzorky s jednou vrstvou solu. Pro získání dvou a vícevrstevých vzorků se celá procedura znovu zopakovala, tj. nanesení solu, 24hodin v exsikátoru a kalcinace. Tímto procesem byly získány vzorky od jedné do čtyř vrstev. Od každé vrstvy bylo vytvořeno 5-10 sklíček, které byly poté podrobeny experimentům. Každý vzorek (sklíčko) byl pečlivě označen vyrytím zkratky diamantovou tužkou. Sklíčka byly uchovány v krabičce, aby se zabránilo ulpění prachu a nečistot, které by se při dalším potahu a kalcinaci zakomponovaly do vrstvy.

## **3.5. Charakteristika tenkých filmů**

### **3.5.1. Profilometrie**

Na profilometru byl zkoumán vždy jeden vzorek od každé vrstvy, tj. čtyři vzorky od solu 1 a čtyři vzorky od solu 2. Každý vzorek bylo nutno před měřením

upravit, jelikož nebylo možné zajistit, aby každá další vrstva solů na sklíčku začínala stejně jako vrstva pod ní. Tyto „schody“ by velmi zkreslily měření povrchu. Pomocí žiletky bylo proto opatrně seškrábnuto kousek vrstvy  $\text{TiO}_2$  na sklíčku a byl tak vytvořen počátek pro měření pomocí hrotového profilometru. Takto upravené vzorky byly již připravené k měření. Vzorek se zasunul na označené místo v profilometru. Bylo dbáno na to, aby při manipulaci se vzorkem byl hrot v horní pozici a nedotýkal se povrchu vzorku a tím se nepoškodil. Poté byla stisknuta a držena šipka dolů, až se na displeji ukázal obraz vzorku. Pomocí šroubů a obrazovky, kde se promítal několikanásobně zvětšený vzorek a hrot, bylo potřeba najít počátek pro měření. Poté bylo zahájeno měření.

### **3.5.2. Adsorpce kryptonu**

Další metodou zjišťování povrchu vzorků byla adsorpce kryptonu. Bylo použito přístroje Micromeritics ASAP 2010.

Před samotným experimentem byly vzorky, sklíčka s filmem  $\text{TiO}_2$ , vloženy do skleněných byret, které byly přes noc evakuovány při  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Při adsorpčních experimentech byl jako chladicí médium použit kapalný dusík (teplota bodu varu cca  $77\text{ K}$ ). Jako adsorbát byl použit vysoce citlivý, vzácný plyn krypton, který na rozdíl od dusíku je vhodný pro extrémně nízké plochy povrchu.

Dusík a argon, další dva adsorbáty, které se využívají při měření izoterem, nemohli být použity kvůli jejich vysokým tlakům nasycených par, které dosahují cca  $760\text{ torrů}$ . To by vedlo k velmi vysokému počtu molekul ve volném objemu měřící cely ve srovnání s množstvím naadsorbovaným na povrchu sorbentu. Nepatrná změna tlaku díky adsorpci by pak nemohla být změřena s dostatečnou přesností. Proto byl použit krypton jako adsorbát, který má podstatně nižší tlak nasycených par a to  $1,63\text{ torrů}$  jako pevná látka a  $2,63\text{ torrů}$  jako podchlazená kapalina.

### **3.5.3. Spektrofotometrie**

Při měření vzorků na spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 19 UV-VIS-NIR s integrační koulí, byla měřena transmitance ( $T$ ) a poté reflektance ( $R$ ).



Absorpční spektrum bylo poté spočítáno za použití vzorce:

$$A = 1 - T - R \quad (3.1)$$

Absorbance (Ab.) byla spočítána z absorpce za použití:

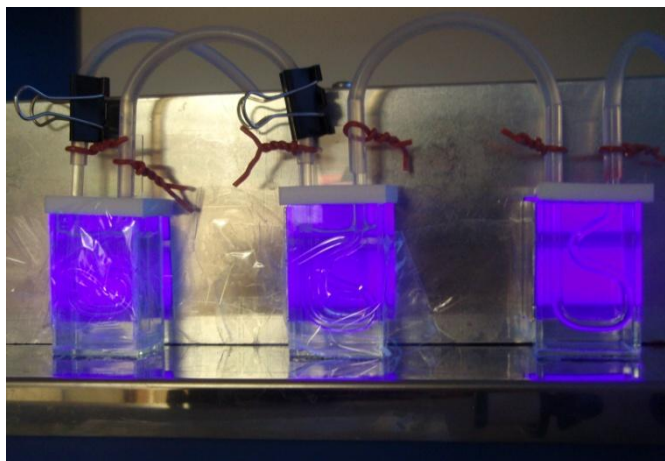
$$Ab = -\log(1 - A) \quad (3.2)$$

### 3.6. Fotokatalýza

Pomocí fotokatalýzy byl odbouráván modelový polutant vody 4-chlorfenol. Je to metoda, která je účinná za běžných podmínek okolí, tj. teploty a atmosférického tlaku. Pro zvýšení účinnosti, například ve vodné fázi, je možné přidat zdroj UV záření o vyšší intenzitě.

#### 3.6.1. Odbourávání 4-chlorfenolu

4-chlorfenol, byl degradován pomocí fotokatalýzy, fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$  a ultrafialového světla o intenzitě  $1 \text{ mW/cm}^2$  (lampa Sylvania Lynx-S 11W BLB). Do obdélníkových nádobek o objemu 30 ml byl nalit vodný roztok 4-chlorfenolu o počáteční koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Do každé nádoby byla vsunuta temperační spirála a roztok byl udržován při  $25^\circ\text{C}$ . Poté bylo do nádoby vloženo sklíčko s aktivní vrstvou fotokatalyzátoru, od jedné vrstvy až po čtyřvrstvé, a zafixováno. Tato sklíčka, vzorky, byly před samotným experimentem ošetřeny tak, že byly fotokatalyticky vyčištěny přes noc pod UV lampou. Po zafixování vzorků bylo zapnuto UV světlo a roztok byl míchán pomocí magnetického míchadla. Po zapnutí UV lampy byl ihned odebrán vzorek 0,6 ml z každé nádoby, tj. v čase 0 minut. V pravidelných intervalech byly odebírány vzorky a to v časech: 20, 40, 60, 120, 180, 240 a 300 minut. Tyto vzorky, odebírané do malých vialek pomocí pipety, byly uchovávány v lednici a poté vyhodnoceny pomocí HPLC, Agilent technologies 1200 series, s UV/VIS detekcí.



*Obr 3.3 Reaktor pro fotokatalýzu ve vodné fázi*

### **3.6.2. HPLC**

Přístroj HPLC byl zapnut spolu s počítačem. Bylo zkontrolováno množství mobilní fáze ve skleněných lahvích, dále propojení s odpadem a množství odpadní vody v lahvích. Na počítači byla vybrána metoda a zkontrolováno nastavení této metody. Na přístroji byla povolena pumpa a následně byl nastaven vyšší průtok (4 ml/min), pumpa byla také zapnuta v programu počítače. Po chvíli byl průtok snížen, pumpa uzavřena a byl ponechán ustálit tlak (130-200 bar). Poté byl zapnut UV/VIS detektor a zkontrolováno jeho nastavení. Vzorke z odbourávání 4-chlorfenolu byly ve vialkách vloženy do HPLC a byla zapnuta série měření.

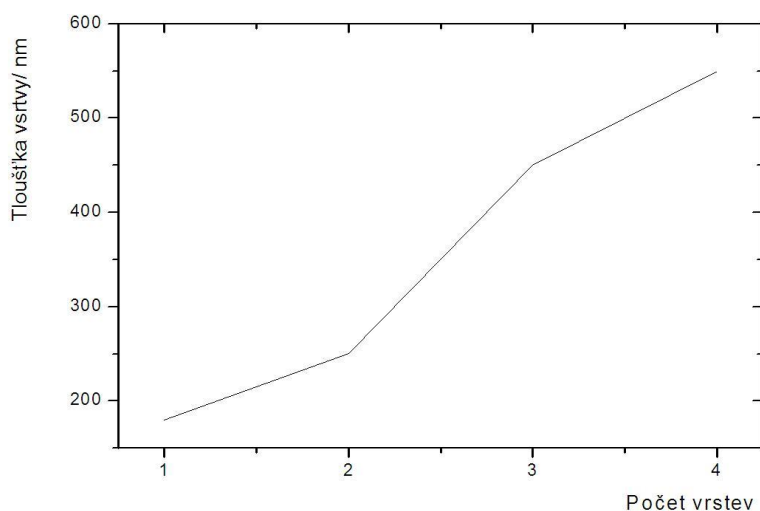
## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1. Vlastnosti vrstev

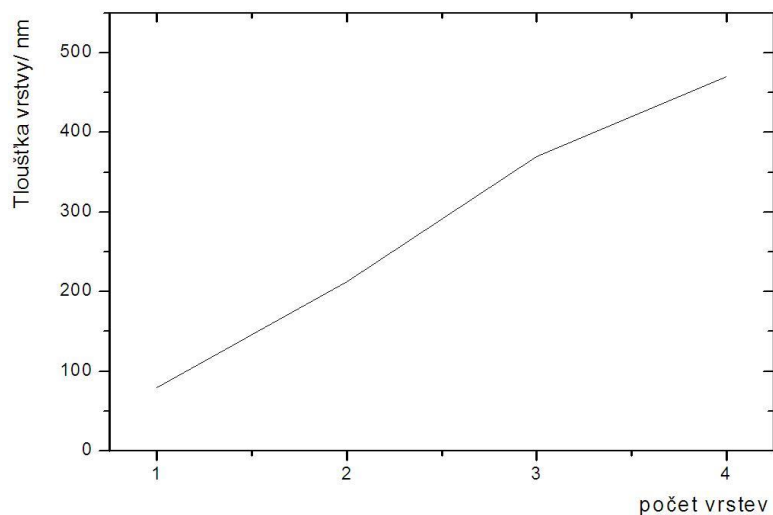
Jak již bylo uvedeno v teoretickém úvodu, tloušťka filmu závisí na rychlosti vytahování sklíčka ze solu. Čím větší rychlost byla na dip-coateru nastavena, tím větší vrstva solu se zachytila na sklíčko. Jako optimální rychlost potahování se ukázala být rychlost 60 mm/min. Menší rychlost by vedla k velmi tenkému filmu, který by byl velmi málo aktivní a u vyšších rychlostí a tedy tlustší vrstvy zase hrozí riziko, že vrstva špatně přilne k povrchu. Při nastavení rychlosti na 90 mm/min byly vrstvy již na první pohled méně homogenní než vrstvy s nižší rychlostí.

#### 4.1.1. Profilometrie

Měřením pomocí hrotového profilometru byla získána data o tloušťce vzorků o různých počtech vrstev. Tato závislost tloušťky vrstvy na počtu vrstev byla vynesena do grafu. U solu 2 je vidět téměř lineární závislost. Sol 1 má méně lineární průběh, avšak tloušťka první vrstvy u solu 1 je větší než u solu 2, při stejné rychlosti vytahování ze solu. Tloušťka první vrstvy u solu 1 je cca 180 nm, u solu 2 činí cca 80 nm. To je dáno odlišnými vizko-elastickými vlastnostmi obou solů. Se solem 1 bylo možno získat při čtvrté vrstvě tloušťky až 550 nm, vzorky se solem 2 měly při čtvrté vrstvě tloušťku cca 470 nm.



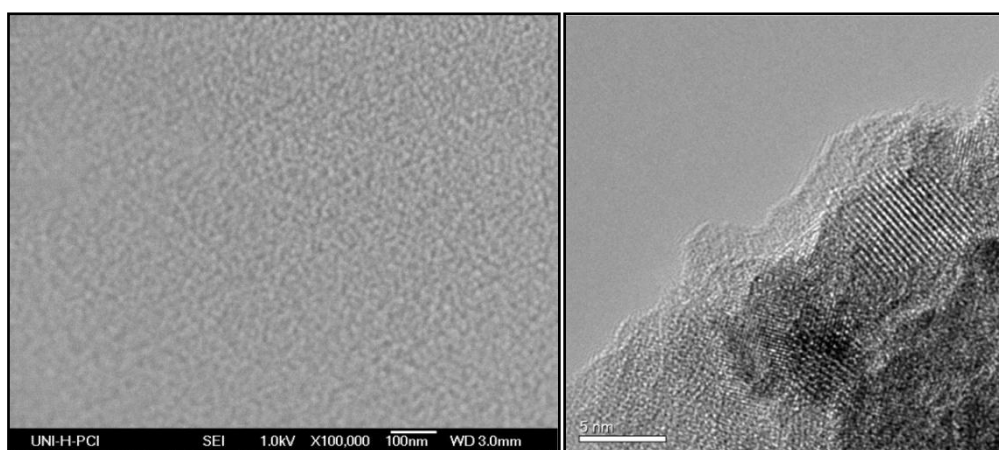
Obr 4.1 Graf závislosti tloušťky vrstvy na počtu vrstev (sol 1)



*Obr. 4.2 Graf závislosti tloušťky vrstvy na počtu vrstev (sol 2)*

#### **4.1.2. Elektronová mikroskopie**

Obrázky z elektronového mikroskopu SEM a TEM ukazují pravidelnou strukturu fotokatalyzátoru. Obr. 4.3 ukazuje typický jednovrstvý vzorek, který má celkem pravidelné rozložení pórů. Průměrná velikost póru je 5-10 nm. V Obr. 4.4 je vidět krystalová mřížka nanočástic anatasu, což dokazuje, že vrstva  $\text{TiO}_2$  má částečně krystalickou formu.

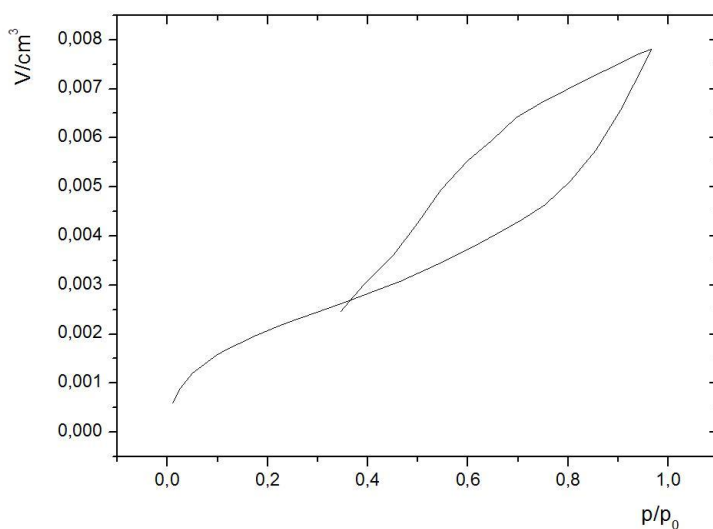


*Obr.4.3 SEM<sup>44</sup>*

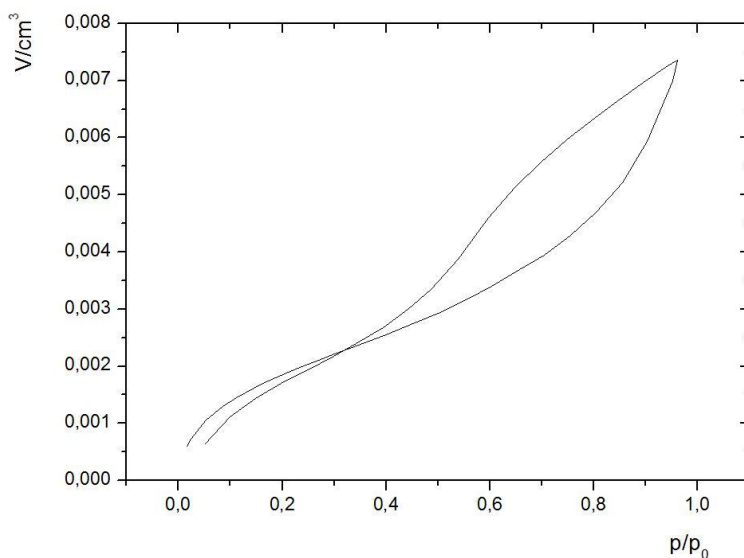
*Obr.4.4 TEM<sup>44</sup>*

### 4.1.3. Adsorpce kryptonu (BET)

Pomocí izotermy BET byl na základě adsorpčních isoterem pro krypton vypočítán specifický povrch vzorků. Na Obr. 4.5 a 4.6 jsou uvedeny izotermy typické pro mezoporézní vrstvy, jejichž charakteristickým prvkem je hystereze. Spodní část křivky odpovídá adsorpci plynu. Po dosažení relativního tlaku blízkého 1 je zahájena desorpce plynu, která sleduje horní větev hysterezní smyčky. Z tvaru izotermy vyplývá, že distribuce velikostí pórů je poměrně široká - vzorek obsahuje jak malé póry o velikosti 5-10 nm, tak póry větší, jak je patrné ze sklonu adsorpční větve při relativním tlaku blízcím se 1. Tvar izoterem je podobný pro vrstvy připravené z obou solí.



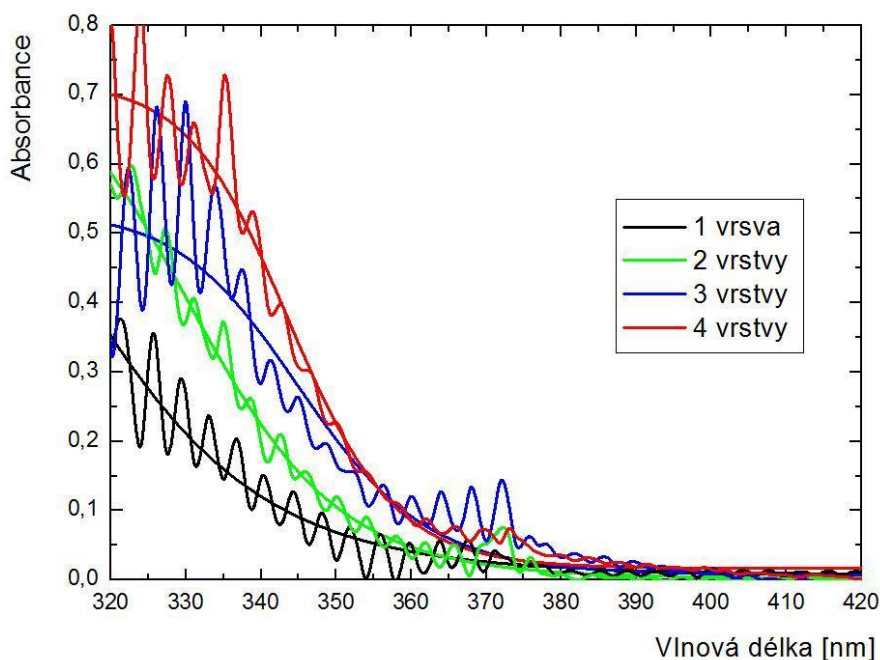
Obr. 4.5 Adsorpce kryptonu, Izoterma BET (sol 1, čtyřvrstvý vzorek)



Obr. 4.6 Adsorpce kryptonu, Izoterma BET (sol 2, čtyřvrstvý vzorek)

#### 4.1.4. Spektrofotometrie

UV/VIS Spektrum 1-4 vrstevých vzorků solu 1 (Obr. 4.7) ukazuje absorpční vrstev od cca 380 nm. To je v souladu s tvrzením, že u formy TiO<sub>2</sub> anatasu je šířka zakázaného pásu 3,2 eV, což odpovídá záření o vlnové délce nižší než 388 nm. V Grafu jsou vidět značné oscilace. Ty mohou být způsobeny buď interferencí na tenkých vrstvách vzorků, nebo je tento šum zaviněn daným spektrofotometrem. I přes oscilace je vidět nárůst absorpce s každou další vrstvou. Největší skok je opět mezi první a druhou vrstvou solu.



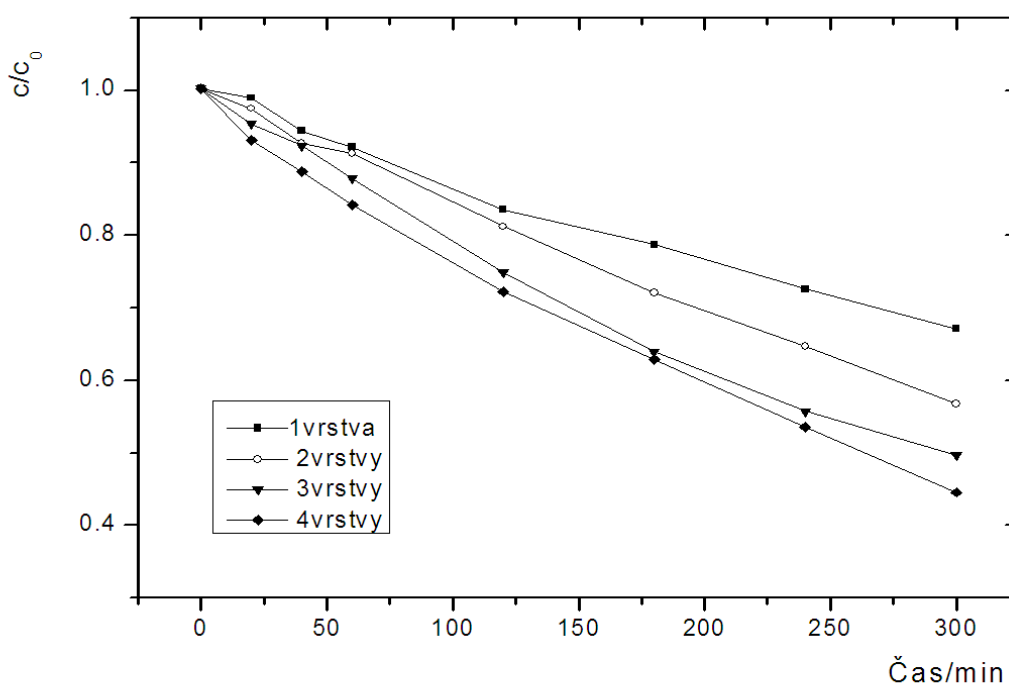
Obr. 4.7 UV/VIS Spektrum 1-4 vrstevých vzorků solu 1

#### 4.2. Fotokatalýza

Pomocí fotokatalýzy byl odbouráván 4-chlorfenol, který je organizací IUPAC pokládán za jeden ze standardních polutantů vody. Při jeho fotokatalytickém odbourávání vzniká hydrochinon a stopy 4-chlorkatecholu a benzochinonu. Počáteční koncentrace 4-chlorfenolu byla  $1 \cdot 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Do grafů byla vynesena závislost podílu koncentrací (koncentrace v čase  $t$  ku počáteční koncentraci) na čase.

Graf solu 1, s vrstvami vzorku od jedné do čtyř, ukazuje u každé vrstvy téměř lineární průběh degradace 4-chlorfenolu. S nárůstem počtu vrstev roste degradační schopnost fotokatalyzátoru. Tento nárůst je u solu 1 postupný. Teoreticky by mohlo

platit, že čím více vrstev, tím lepší fotokatalytická účinnost, avšak závislost účinnosti na počtu vrstev rychle narůstá přibližně po třetí vrstvě a poté už jen velmi pozvolna. Mezi třetí a čtvrtou vrstvou je již vidět menší rozdíl v účinnosti, než mezi prvními dvěma vrstvami. Pomocí čtyřvrstevých vzorků bylo možno snížit původní koncentraci až o 60 % za 5 hodin ozařování. Při navyšování počtu vrstev již hrozí rizika špatného přilnutí k povrchu, nehomogenity vzorku, či různých poruch ve struktuře vzorku v důsledku opakované kalcinace.

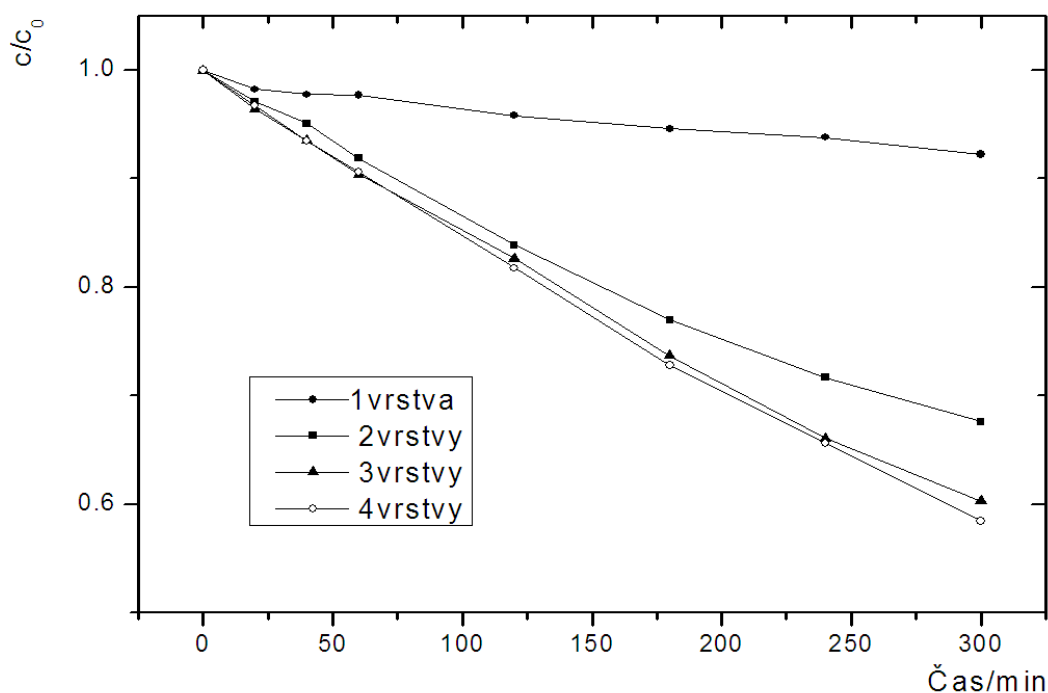


Obr 4.8 Graf fotokatalytické degradace 4-chlorfenolu (sol 1)

Graf solu 2 vykazuje velký skok mezi první a druhou vrstvou solu. Malá účinnost jedné vrstvy může být dána různými vlivy. Do první vrstvy při kalcinaci mohou totiž difundovat Na ionty ze skleněného sklíčka, a tím zhoršovat vlastnosti fotokatalyzátoru. Ionty narušují pravidelnou strukturu TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru a můžou jej i inaktivovat. Tento problém může být odstraněn použitím křemenného skla místo klasického, nebo potažením klasického sklíčka vrstvou SiO<sub>2</sub>. Dalším vysvětlením může být příliš malá tloušťka první vrstvy. Jak ukazují výsledky z profilometrie (Obr. 4.2)

první vrstva solu 2 má tloušťku jen cca 80 nm. To může být dáno špatným přilnutím solu k podkladu, tedy ke sklíčku.

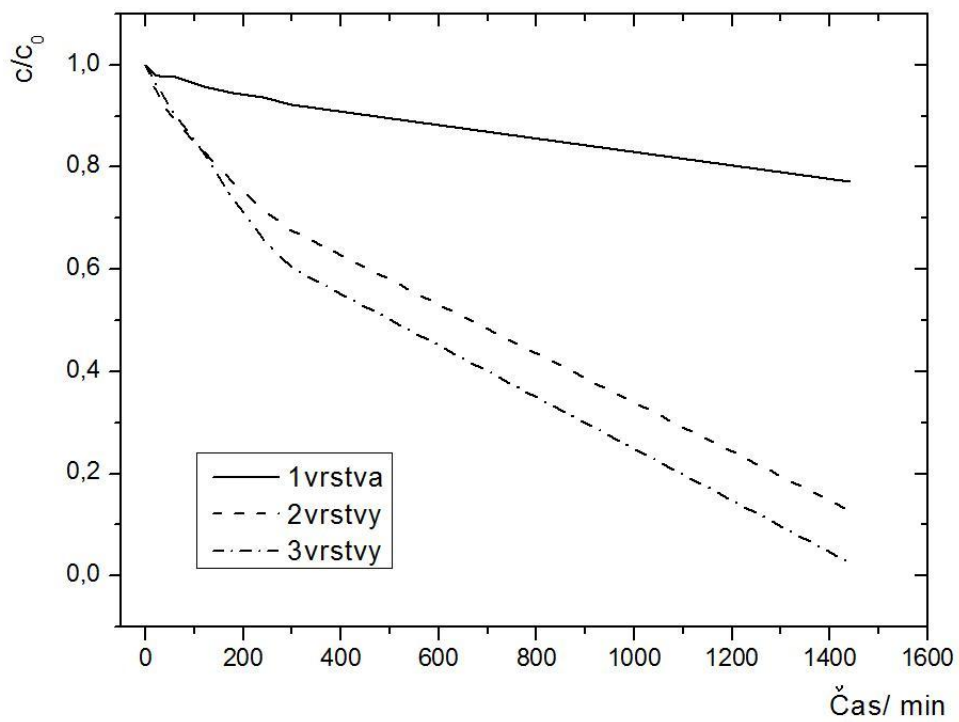
Čtyřvrstvý vzorek solu 2 snížil původní koncentraci 4-chlorfenolu až o 40 %. Největší rozdíl v účinnosti byl tedy mezi první a druhou vrstvou. Už menší rozdíl v účinnosti byl mezi druhou a třetí a čtvrtá vrstva se již velmi málo lišila od třetí. Proto se jako ideální ukázaly trojvrstvé vzorky, což platí pro oba soly. Taktéž platí, že aktivita prvních vrstev je celkem malá. Tudiž minimální počet vrstev jsou dvě.



Obr. 4.9 Graf fotokatalytické degradace 4-chlorfenolu (sol 2)

U solu 2 byla dále změřena účinnost odbourávání 4-chlorfenolu po 24-hodinovém ozařování. Po tomto čase klesla koncentrace polutantu u třívrstvého vzorku až k nule. U dvourstvého vzorku byla účinnost rovněž vysoká, koncentrace se snížila o cca 90 %.





Obr. 4.10 Graf fotokatalytické degradace 4-chlorfenolu po 24-hodinovém ozařování  
(sol 2)

## 5. ZÁVĚR

TiO<sub>2</sub> fotokatalýza ve vodné fázi se ukázala jako nadějnou cestou pro netoxické odbourávání polutantů. Je to metoda velmi ohleduplná k životnímu prostředí, která využívá přírodní zdroj UV záření, sluneční energii. Ve sluneční energii je obvykle dostatečná intenzita ultrafialového záření potřebná pro průběh reakce. K dosažení uspokojivé účinnosti je potřeba minimálně dvou vrstev solu. Optimum jsou tři vrstvy, kdy bylo dosaženo snížení koncentrace u solu 1 o 60 % a u solu 2, 40 %. Po 24hodinovém ozařování bylo i u solu 2 dosaženo velmi dobrých výsledků, koncentrace polutantu 4-chlorfenolu se blížila k nule. Je nutné říci, že počáteční koncentrace 4-chlorfenolu byla  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , což ukazuje to, že TiO<sub>2</sub> je velmi dobrým fotokatalyzátorem pro odbourávání nízkých koncentrací škodlivých látek. Není proto vhodný například pro čištění odpadních vod, či odbourání ropy po ropné havárii. Je však velmi účinný jako další krok, po předchozím čištění jinými mechanismy.

## LITERATURA

1. Vohlídal J.: *Chemická kinetika*. Nakladatelství Karolinum, Praha 2001 s. 127-129
2. Halliday D.; Resnick R.; Walker J.: *Fyzika, část 3 Elektrina a magnetismus*. Nakladatelství VUTIUM a PROMETHEUS, Praha, 2006, 6.vydání, s. 706-707
3. Lukeš I.; Mička Z.: *Teoretické základy anorganické chemie*. Nakladatelství Karolinum, Praha 2007, s.94
4. Obrázek Fotokatalýzy, dostupný z URL:  
<http://www.cosmodec.co.za/Scetch%20of%20photocatalysis.jpg> [29.8.2011]
5. <http://www.albagaia.com/images/BasicPrinciplesOfPhotocatalysis.pdf>  
[29.8.2011]
6. [http://www.vscht.cz/kat/download/lab2\\_stanoven\\_fotoindukovanych\\_vlastnosti.pdf](http://www.vscht.cz/kat/download/lab2_stanoven_fotoindukovanych_vlastnosti.pdf) [29.8.2011]
7. The A to Z of materials. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1179>  
[29.8.2011]
8. Mineralogy Database. <http://www.mindat.org/min-213.html> [29.8.2011]
9. Zlámal M.; García L. A.; Floriš T.; Krýsa J.: Fotokatalytická aktivita částicových vrstev v plynné a kapalně fázi. Sborník příspěvků, 4. Seminář výzkumného centra NANOPIN: Nanomateriály a Fotokatalýza, VŠCHT, 2010, s.50. Dostupné z URL:  
<http://www.nanopin.cz/pdf/sbornik10.pdf> [29.8.2011]
10. Mineralogy Database, Obrázek Anatasu, dostupný z URL:  
<http://www.mindat.org/photo-151196.html> [29.8.2011]
11. Marye Anne Fox?; Maria T. Dulay: Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995. Vol. 93.no.1 s.345
12. Fujishima A.; Hashimoto K.; Wanatabe T.: *TiO2 Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., 2002, s. 70-74
13. <http://www.enviweb.cz/clanek/havarie/83220/ropna-havarie-a-jeji-dusledky>  
[29.8.2011]
14. Kalousek V.: Nanostructure layers of titanium dioxide for the photocatalytic degradation of enviromental pollutants, VŠCHT, 2011, Disertační práce

15. Rathouský J.; Kalousek V.; Kolář M.; Jirkovský J.: Mesoporous films of TiO<sub>2</sub> as efficient photocatalysts for the purification of water ; *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2010, DOI: 10.1039/c0PP00185f
16. Fujishima A.; Hashimoto K.; Wanatabe T.: *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., 2002, s.41
17. Peterka F.: NANOPIN – Dosažené výsledky a možnosti jejich využití. Sborník příspěvků, seminář výzkumného centra NANOPIN: *Nanomateriály a fotokatalýza*, VŠCHT, 2007, s.9
18. Fujishima A.; Hashimoto K.; Wanatabe T.: *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., 2002, s.21-22
19. Fujishima A.; Hashimoto K.; Wanatabe T.: *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., 2002, s.41
20. Choi, H.; Stathatos, E.; Dionysiou, D. D.: Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films and particles using sol-gel method modified with nonionic surfactants, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 510, p. 107-114
21. Brinker C. J.; Lu Y.; Sellinger A.; Fan H.: *Adv. Mater.* **1999**, *11* Dostupné z URL: <http://www.scribd.com/doc/51928668/EISA-made-easy> [29.8.2011]
22. Schmidt H.; Mennig M.: Wet Coating Technologies for Glass, INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany; dostupné z URL: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm> [29.8.2011]
23. Faustini M.; Louis B.; Albouy P. A.; Kuemmel M; Grosso D.: Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions, *J. Phys. Chem. C* 2010, *114*, s.7637
24. Obrázek Spin-coatingu, dostupný z URL: [http://www.free-photos.biz/images/science/chemistry/solgel\\_spincoating.jpg](http://www.free-photos.biz/images/science/chemistry/solgel_spincoating.jpg) [29.8.2011]
25. Elektronová mikroskopie. Dostupné z URL: [http://home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/1\\_1.htm](http://home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/1_1.htm) [29.8.2011]
26. Obrázek Interakce elektronového paprsku se vzorkem , dostupné z URL: [http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/interkace\\_el\\_paprsku.gif](http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/interkace_el_paprsku.gif) [29.8.2011]
27. Goldstein J., *Scanning elektron microscopy and x-ray microanalysis*, Svazek 1, str.21,22, Google books, dostupné z URL:

- <http://books.google.com/books?id=ruF9DQxCDLQC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false> [29.8.2011]
28. Němcová I; Čermáková L; Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*, s. 93, Nakladatelství Karolinum, Praha 2004
29. Molekulová absorpční spektrometrie v UV/VIS oblasti. Dostupné z URL: [http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka\\_chemie/spektrab.htm](http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/spektrab.htm) [29.8.2011]
30. Němcová I; Čermáková L; Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*, s.13-14 + s. 101-107, Nakladatelství Karolinum, Praha 2004
31. Vohlídal J., *Chemická kinetika*, nakladatelství Karolinum, Praha 2001; s. 155-157 + s. 162-166
32. Pechoušek J.: Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu, UPOL, dostupné z URL: <http://fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/mereni-plochy-povrchu-pevnych-latek-urcovani-jejich-porozity-metodou-sorpce-plynu> [29.8.2011]
33. Schéma HPLC, dostupné z URL: [http://old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/praktika/B2\\_HPLC.jpg](http://old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/praktika/B2_HPLC.jpg) [29.8.2011]
34. HPLC. Dostupné z URL: <http://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/hplc.html> [29.8.2011]
35. HPLC. Dostupné z URL: <http://www.hplc.cz/> [29.8.2011]
36. Basic liquid chromatogramy. Dostupné z URL: <http://hplc.chem.shu.edu/HPLC/index.html> [29.8.2011]
37. [http://www.idlab.cz/doc/coater5\\_ac\\_specifications\\_cz.pdf](http://www.idlab.cz/doc/coater5_ac_specifications_cz.pdf) [29.8.2011]
38. Obrázek Dip-coateru, dostupný z URL: [http://www.idlab.cz/pic/large/coater\\_ac\\_on\\_tray.jpg](http://www.idlab.cz/pic/large/coater_ac_on_tray.jpg) [29.8.2011]
39. <http://cmi.epfl.ch/metrology/files/Alpha%20Step%20500/ALPHA%20STEP%200500%20MANUAL.pdf> [29.8.2011]
40. [http://www.science.saf.kuniv.edu/index.php?page=facility\\_sm](http://www.science.saf.kuniv.edu/index.php?page=facility_sm) [29.8.2011]
41. Obrázek přístroje Micromiretics ASAP 2010, Dostupný z URL: <http://www.science.saf.kuniv.edu/images/instruments/ASAP01.jpg> [29.8.2011]
42. <http://www.sicart.res.in/UV-VIS.pdf> [29.8.2011]

43. Kim Y. J.; Lee Y. H.; Lee M. H.; Kim H. J.; Pan J. H.; Lim G. Y.; Choi Y. S.; Kim K.; Park N.-G.; Lee Ch.; Lee W. I.: Formation of Efficient Dye-Sensitized Solar Cells by Introducing an Interfacial Layer of Long-Range Ordered Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Film, *Langmuir*, 2008, 24, 13225-13230
44. Obr. Převzaty z článku: J.Rathouský; Kalousek V.; Yarovi V.; Wark M; Jirkovský J: A low-cost procedure for the preparation of mesoporous layers of TIO<sub>2</sub> efficient in the environmental clean-up, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, DOI: 10.1016/j.photochem.2010.06.002