

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program Chemie
Studijní obor Chemie v přírodních vědách



Bakalářská práce

Eva Vaněčková

Analýza velmi nízkých koncentrací polutantů vzduchu a jejich fotokatalytická oxidace

Analysis of very low pollutant concentrations in air and their photocatalytic oxidation

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, 28. 08. 2011

Podpis

Poděkování

*Děkuji Ing. Jiřímu Rathouskému CSc. za jeho podporu
a vstřícnost při vedení bakalářské práce.*

*Rovněž bych chtěla poděkovat RNDr. Jaromíru Jirkovskému CSc.
a Ing. Vítu Kalouskovi za ochotu a pomoc při měřeních.*

Abstrakt

Pro přípravu mezoporézních tenkých vrstev TiO_2 o definované struktuře byla použita sol-gel metoda v kombinaci se strukturou řídícími povrchově aktivními činidly. Byly zjišťovány různé vlastnosti vrstev, jmenovitě velikost jejich povrchu, tloušťka, porozita, schopnost absorpce světla a jejich vztah k fotokatalytické aktivitě při oxidaci NO. Byl prokázán signifikantní vliv těchto vlastností na účinnost fotokatalyzátoru.

Abstract

For preparation of the mesoporous thin layers of TiO_2 of define structure was used a sol-gel method in combination with structure directing surface-active agents. Various properties of the layers, such as size of surface area, thickness, porosity, light absorption ability and their relationship to photocatalytic activity during NO oxidation, were investigated. A significant influence of these properties to activity of the photocatalyst was proved.

Obsah

1	Úvod	6
2	Teoretická část	7
2.1	Oxid titaničitý – vlastnosti a využití	7
2.2	Fotokatalýza.....	8
2.2.1	Fotokatalýza na TiO ₂	9
2.2.2	Fotokatalytická aktivita	10
2.3	Mezoporézní tenké vrstvy	11
2.3.1	Sol-gel metoda	12
2.3.2	Metoda vytahování z roztoku - dip coating.....	12
2.3.3	EISA (evaporation-induced self-assembly).....	13
2.4	Základní techniky	14
2.4.1	Profilometrie	14
2.4.2	Sorpční metoda – BET izoterma	15
2.4.3	Molekulová absorpční spektrofotometrie v UV-VIS	16
2.5	Testování fotokatalytické aktivity.....	17
2.6	Cíl práce	19
3	Experimentální část	20
3.1	Reagencie.....	20
3.2	Použité přístroje a aparatury	21
3.3	Příprava tenkých vrstev TiO ₂	23
3.3.1	Příprava solu.....	23
3.3.2	Nanášení tenkých vrstev na substrát – Dip-coating.....	24
3.3.3	Kalcinace.....	24
3.4	Charakterizace tenkých vrstev.....	24
3.4.1	Měření tloušťky vrstev	24
3.4.2	Měření povrchu	25
3.4.3	Měření absorbance	25
3.5	Fotokatalytické testování v plynné fázi	26
4	Výsledky a diskuze	30
4.1	Tloušťka vrstev.....	30
4.2	Velikost povrchu	32
4.3	Absorpční spektra	33

4.4	Fotokatalitická oxidace NO	34
5	Závěr	39

1 Úvod

Oxidy dusíku jsou významnou složkou znečištění ovzduší, pocházející především ze spalování fosilních paliv. Jejich zvýšená koncentrace v atmosféře je příčinou vzniku fotochemického smogu. Z tohoto důvodu v současnosti vyvstává otázka, jak tyto významné polutanty eliminovat. Použití TiO_2 jako fotokatalyzátoru, aplikovaného na povrch budov či silnic, je slibnou alternativou, jak snížit množství škodlivin v životním prostředí. Jeho hlavní výhodou je, že UV záření o intenzitě menší než $1\text{mW}/\text{cm}^2$, potřebné pro aktivaci tohoto fotokatalyzátoru, je přirozenou součástí slunečního světla. Jeho další významnou vlastností je fotoindukovaná superhydrofilita, která dává povrchům smáčivý charakter. Vrstvy TiO_2 nanesené na tyto povrchy tak získávají samočistící schopnost.

2 Teoretická část

2.1 Oxid titaničitý – vlastnosti a využití

Oxid titaničitý, TiO_2 , je vysoce stabilní sloučenina využitelná jako fotokatalyzátor pro různé oxidačně-redukční reakce, např. při odstraňování polutantů nebo výrobě vodíku. Přirozeně se vyskytuje ve třech krystalových modifikacích, jako anatas, rutil a brookit. Anatas, který je stabilní při nízkých teplotách, krystalizuje v tetragonální struktuře. Jeho šířka zakázaného pásu 3,2 eV odpovídá energii fotonu o vlnové délce 388 nm. Při teplotách nad 900 K přechází anatas na rutil. Rutil je nejstabilnější při vyšších teplotách, proto se někdy vyskytuje ve vyvřelých horninách. Krystalizuje taktéž v tetragonální krystalové mříži. Brookit, který se vyskytuje pouze v nerostech, má orthorhombickou krystalovou strukturu. Dosud nenašel komerční využití. Existují i další uměle připravené struktury, např. kotunit, který je jedním z nejtvrdších polykrystalických materiálů. ^{1,2}

Tab. 2.1: Základní fyzikální vlastnosti anatasu

Šířka zakázaného pásu	3,26 eV
Index lomu	2,49 - 2,55
Hustota	3,90 g·cm ⁻³
Teplota krystalizace	250 °C
Dielektrická konstanta	55
Tvrдость	5,5 -6,0 Mohsovy stupnice

Průmyslově se ve velkém množství vyrábí oxid titaničitý rutilového typu, používaný v barvách jako bílý pigment. Je běžně užívaným materiálem v kosmetických přípravcích a potravinových doplňcích. Pro fotokatalýzu má však větší význam anatas, jelikož vykazuje vyšší fotoaktivitu.

Díky jeho specifickým vlastnostem, především fotokatalytické aktivitě a fotokatalyticky indukované superhydrofilitě, mají vrstvy tvořené nanočásticemi anatasu na světle samočisticí schopnosti a dezinfekční účinky. Na povrchu pokrytém

takovouto vrstvou dochází působením ultrafialového záření, které je součástí nejen přímého slunečního svitu, ale v menší míře i denního světla v interiérech, k oxidativní mineralizaci nejen usazených organických sloučenin a mikroorganismů, ale také plynných škodlivin obsažených v okolním ovzduší. Navíc anorganické prachové částice na očištěném, vysoce hydrofilním povrchu neulpívají a mohou z něj být snadno odstraněny, např. deštěm. ³

TiO₂ nachází široké uplatnění díky polovodičové elektrické vodivosti, transparentnosti pro viditelné světlo, vysokému indexu lomu, odolnosti vůči korozi, chemické stabilitě, netoxicitě a komerční dostupnosti. ⁴

Nejužívanější komerční formou TiO₂ je Aeroxide P-25 od německé firmy Degussa. ⁵ Transparentní vrstvy jsou používány např. jako součástky senzorů na detekci plynů nebo jako komponenty fotovoltaických článků. ⁶

2.2 Fotokatalýza

Oxid titaničitý je polovodič se šířkou zakázaného pásu 3,2 eV. Obecně jsou v polovodičích energetické hladiny elektronů seskupeny do energetických pásů. Nejvyšší obsazený pás je valenční a nejnižší neobsazený pás je vodivostní. Energetická bariéra mezi těmito pásy se nazývá zakázaný pás a šířka tohoto pásu je nejmenší energií, kterou musíme dodat, aby se polovodič stal elektricky vodivým. U polovodičů je jeho šířka mezi 0,5-3,2 eV.

Ozáříme-li fotokatalyzátor zářením o vhodné vlnové délce, tedy s minimální energií rovnou šířce zakázaného pásu, foton je částicí fotokatalyzátoru absorbován, elektron je excitován do pásu vodivostního a ve valenčním pásu tak vznikne kladná díra. Generují se tak páry elektron-díra, které mohou reagovat s naadsorbovanými částicemi na povrchu katalyzátoru. Pokud dojde k jejich zpětné rekombinaci, reakce neproběhne a energie je disipována ve formě tepla. ⁷

Oxidace proběhne tehdy, pokud je horní okraj valenčního pásu níž než energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic. K redukci bude docházet, pokud je energie na spodním okraji vodivostního pásu větší než redukční potenciál redukováných částic. ⁸

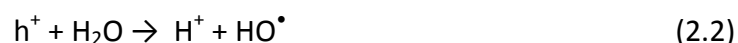
Většina fotodegradačních reakcí probíhá za přítomnosti kyslíku, a to buď vzdušného, nebo vázaného ve sloučeninách.

2.2.1 Fotokatalýza na TiO₂

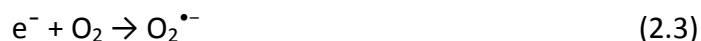
Ozářením TiO₂ dochází k aktivaci fotokatalyzátoru, vznikají páry elektron-díra. Ty se pak mohou chovat jako donory či akceptory elektronů.



Aby nedošlo ke zpětné rekombinaci elektronů a děr, musí být na povrchu TiO₂ naadsorbované molekuly, se kterými mohou reagovat. Je-li na povrchu fotokatalyzátoru adsorbována vrstva molekul vody, jsou tyto molekuly oxidovány děrami s redoxním potenciálem 2,53 V. Vznikají vysoce reaktivní hydroxylové radikály HO[•].



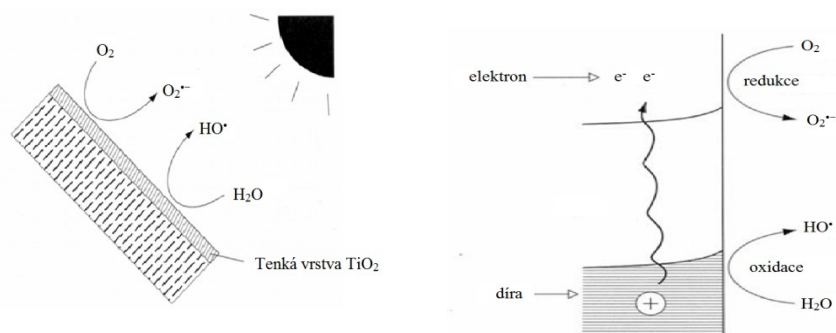
Generované elektrony ochotně reagují s molekulami kyslíku (z ovzduší či rozpuštěného ve vodě) obsahujícími nepárový elektron, za vzniku superoxidového anion radikálu O₂^{•-}.



Zejména tyto radikály jsou schopny rozkládat organické látky a mikroorganismy z okolního prostředí až na oxid uhličitý a vodu. Superoxidový anion radikál O₂^{•-} reaguje s H⁺ a vzniká perhydroxylový radikál HO₂[•]. Následující redukcí dalším H⁺ vzniká peroxid vodíku H₂O₂, jehož reakcí s elektronem z valenčního pásu vzniká další radikál HO[•].



Všechny tyto aktivní radikály se mohou účastnit degradace polutantů a nečistot.^{8,9}



Obr. 2.1: Mechanismus fotokatalýzy na TiO_2 ¹⁰

2.2.2 Fotokatalytická aktivita

Fotokatalytická aktivita je úzce spjata se strukturálními vlastnostmi vrstvy TiO_2 . Zejména charakter krystalinity (podíl krystalické fáze a velikost krystalů), tloušťka vrstvy, velikost specifického povrchu, velikost a tvar pórů a jejich distribuce rozhodují o účinnosti fotokatalytické reakce. Tyto strukturální vlastnosti zásadně ovlivňují množství absorbovaného záření katalyzátorem a přístupnost aktivních míst reaktantům.

Fotokatalytická aktivita je kvantitativním měřítkem účinnosti fotokatalyzátoru, vyjadřuje schopnost tohoto polovodiče vytvářet páry elektron-díra při absorpci záření a omezovat jejich nežádoucí rekombinaci. Dále vyjadřuje schopnost regenerace aktivních míst, kinetickou rychlost reakce a velikost specifického povrchu, tedy množství míst dostupných pro reaktanty.^{11,12}

Účinnost fotokatalytických procesů vyjadřujeme kvantovým výtěžkem, který je definován jako počet přeměněných molekul v závislosti na fotochemickém procesu, dělený počtem fotonů pohlcených v systému za stejnou dobu.¹³

Měření skutečné absorpce světla, je v heterogenních systémech velmi obtížné v důsledku rozptylu světla na povrchu polovodiče. Bez rekombinace by kvantový výtěžek dosahoval ideální hodnoty 1. V tomto případě by v reakci bylo využito všech absorbovaných fotonů.

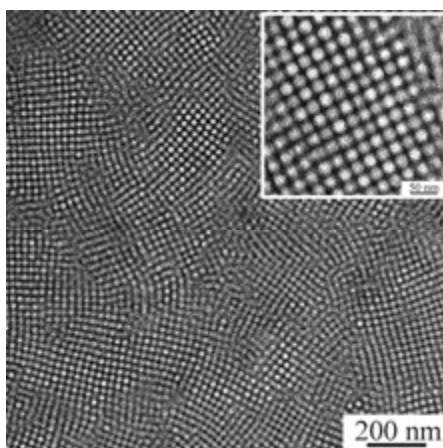
Existuje několik způsobů, jak stanovit fotokatalytickou aktivitu fotokatalyzátoru. Např. fotokatalytickým rozkladem barviva (methylenové modři) či znečišťující látky ve vodě (4-chlorfenolu), oxidací plyných látek (oxidu dusnatého), degradací těkavých

organických sloučenin (acetaldehydu), nebo rozkladem tenkých vrstev kapaliny či pevné látky (kyseliny olejové).¹⁴

Fotokatalyzátory s velkou a dobře dostupnou plochou mají schopnost adsorbovat velké množství přeměňovacích látek, což může vést k vyšší fotokatalytické účinnosti. Zároveň také platí, že čím větší je krystalinita, tím vyšší je fotokatalytická účinnost. Vysokoteplotní úprava obvykle zlepšuje krystalinitu nanomateriálů z oxidu titaničitého, ale může vyvolat hromadění nanočástic, a tím snížit specifický povrch fotokatalyzátoru. Soudě dle výše uvedených obecných skutečností, mezi fyzikálními vlastnostmi a fotokatalytickou aktivitou je velmi komplikovaný vztah. Optimální podmínky pro dosažení vysoké fotoaktivity se mohou lišit případ od případu.¹⁵

2.3 Mezoporézní tenké vrstvy

Mezoporézní vrstvy se v zásadě připravují dvěma způsoby – fyzikálními (plasmová depozice, naprašování), které většinou vyžadují náročné experimentální vybavení, a chemickými (metoda sol-gel), které jsou experimentálně velmi jednoduché. Velikost mesopórů je 2-50 nm (dle UPAC). Výhodou takových tenkých vrstev je především relativně velký specifický povrch, na kterém se mohou přeměňované látky adsorbovat, a dobrá dostupnost pórů, jelikož difusní vzdálenost je velmi malá.



Obr. 2.2: Snímek mezoporézního filmu TiO_2 pořízený transmisním elektronovým mikroskopem¹⁶

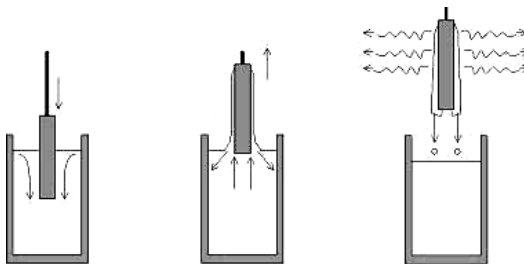
2.3.1 Sol-gel metoda

Touto metodou se připravují homogenní tenké krystalické vrstvy oxidů kovů. Jako prekurzory se nejčastěji používají organické sloučeniny kovů, jako jsou alkoxy, např. tetraisopropoxid titaničitý, nebo roztoky anorganických solí kovů, např. chlorid titaničitý. Sol je polymerní koloidní suspenze pevných částic v kapalině s extrémně vysokou homogenitou. Během sol-gel procesu dochází k hydrolyze prekurzorů vzdušnou vlhkostí a jejich následné polykondenzaci, přičemž se sol mění na gel. Pro získání definované mezoporézní struktury se používají v sol-gel procesu různá strukturu řídící povrchově aktivní činidla jako jsou poloxamery, známé též pod komerčním názvem Pluronic. Tento proces se označuje jako EISA proces čili Evaporation-induced self-assembly (bližší vysvětlení níže). Krystalická forma TiO_2 vzniká kalcinací, během níž jsou odstraněny (vypáleny) veškeré organické struktury.

K nanášení tenkých filmů na substrát bylo vyvinuto několik technik, jako jsou spin coating (metoda rotačního lití), dip coating (metoda vytahování z roztoku), spray coating (nanášení stříkáním), chemické napařování, atd.

2.3.2 Metoda vytahování z roztoku - dip coating

Tato technika společně se sol-gel procesem umožňuje nanášení tenké rovnoměrné vrstvy na substrát. Po ponoření do solu je substrát (v našem případě sklo) vytahován nastavenou konstantní rychlostí. Stanovená rychlost (v) vytahování určuje tloušťku nanášené vrstvy. Čím rychleji je substrát vytahován, tím tlustší vrstva ulpí na povrchu substrátu, což je dáno viskozitou, povrchovým napětím a gravitačním zrychlením. Po vytažení se odpařuje rozpouštědlo a reakcí se vzdušnou vlhkostí vzniká tuhý gel. Po sušení a kalcinaci je možno postup opakovat a získat tak vícevrstvé filmy požadované tloušťky.



Obr. 2.3: Jednotlivé fáze metody „dip coating“¹⁷

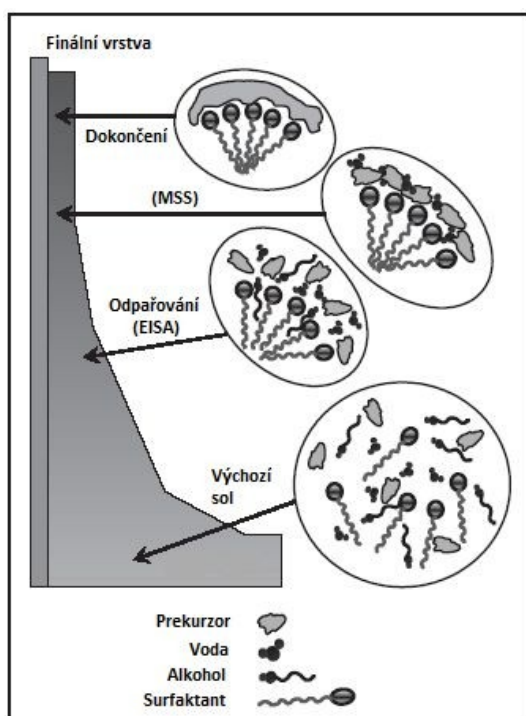
Všechny faktory, které ovlivňují tloušťku filmu, zahrnuje Landau-Levich-Derjaguinova rovnice:

$$h = 0,94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}, \quad (2.7)$$

kde η je viskozita, ρ hustota, γ_{LV} povrchové napětí mezi kapalinou a párou, g je gravitace.¹⁷

2.3.3 EISA (evaporation-induced self-assembly)

Tato technika umožňuje rychlou výrobu strukturovaných, nebo nanokompozitních materiálů ve formě vláken, filmů, nebo prášku. Self-assembly označuje spontánní organizaci materiálů, přes nekovalentní interakce, bez vnějších vlivů. Tuto schopnost vykazují amfifilní povrchově aktivní látky (surfaktanty), nebo blokové kopolymery složené z hydrofobní a hydrofilní části. Ve vodném roztoku se seskupují svými nepolárními částmi do micel kulové či válcové struktury. Se zvyšující se koncentrací (nad kritickou micelární koncentrací - CMC) jsou pak organizovány do



pravidelných struktur. Tyto struktury mohou sloužit jako templát pro přípravu mezoporézních pevných látek, především oxidů kovů. Tímto způsobem již byla vyrobena řada materiálů s rozličnou, dobře definovanou strukturou. Při nanášení solu (obsahujícího prekurzor kovu, surfaktant a těkavé rozpouštědlo) dip-coating technikou, dochází k odpařování těkavé složky a v důsledku překročení CMC pak dochází k organizaci struktury (evaporation-induced, tedy odpařováním vyvolaná).

Obr. 2.4: Fáze organizace struktury filmu

s použitím EISA techniky, pomocí dip-coating metody¹⁶

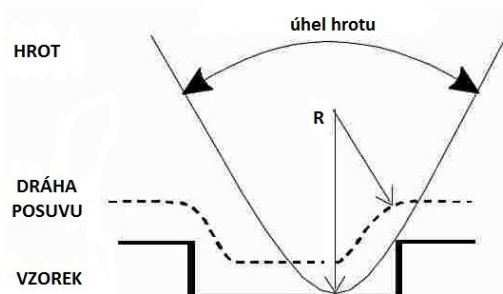
Po odpaření rozpouštědla je ještě možné ovlivnit mezostrukturu změnou rovnovážného stavu (MSS - modulable steady state) vnějšími parametry, jako je vlhkost a teplota.¹⁹

K přípravě mezoporézních filmů na bázi oxidu kovů byla v nedávné době vyvinuta obecná sol-gel metoda, jež kombinuje EISA proces blokového polymeru s charakterem molekulárních anorganických látek. Tento postup umožňuje připravit mezoporézní filmy s dobrými optickými a mechanickými vlastnostmi.¹⁹

2.4 Základní techniky

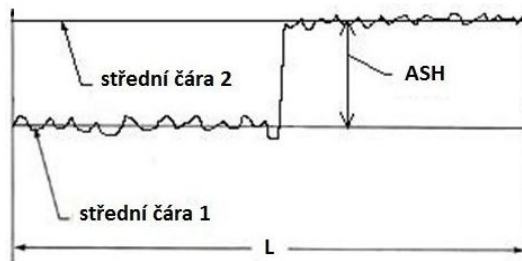
2.4.1 Profilometrie

Profilometrie je metoda k měření profilů tenkých vrstev a jejich charakteristických vlastností, jako je tloušťka vrstvy, drsnost či vlnitost povrchu. Mechanický profilometr využívá k měření těchto parametrů diamantového hrotu, který je v kontaktu s měřeným vzorkem. Vzorek umístěný na pohyblivé podložce se pohybuje horizontálně ve zvoleném směru. Vertikální výchylky hrotu jsou zaznamenávány v závislosti na pozici vzorku. Vertikální rozlišovací schopnost bývá obvykle v řádech desítek nm a lze ji ovlivnit vhodným nastavením parametrů snímání vzorku (délka a doba scanu, přitlačná síla hrotu, rozsah vertikálního měření). Výhodou kontaktní profilometrie, oproti jiným nekontaktním (optickým) metodám, je především menší vliv na povrchu vzorku přítomných nečistot na přesnost měření. (Navíc je tato metoda přímá, tudíž nevyžaduje kalibraci.) Nelze ji však použít pro měření měkkých povrchů.²⁰



Obr. 2.5: Princip kontaktního měření profilu²⁰

Jelikož povrch porézního materiálu vykazuje mnoho nerovností, využívá se pro stanovení tloušťky vrstvy analytická funkce ASH (Delta average step height), která ji vypočítá z rozdílu výšek dvou středních čar profilu.



Obr 2.6: Analytická funkce ASH ²¹

Střední čáry jsou určeny jako nulový součet odchylek z rovnice

$$\int_0^l y(x)dx = 0, \quad (2.8)$$

kde x je vertikální a y horizontální výchylka hrotu.

2.4.2 Sorpční metoda – BET izoterma

Pro charakterizaci morfologie povrchů pevných látek se využívá fyzikální adsorpce, při níž jsou zachycovány molekuly plynu na povrchu tuhých látek vlivem adsorpčního potenciálu. Adsorpce při konstantní teplotě závisí na relativním tlaku, který je definován jako poměr daného rovnovážného tlaku p a saturačního tlaku adsorbátu p_0 . Při fyzisorpci se adsorpční rovnováha ustavuje rychle, jde o děj reverzibilní. Inertní plyny jsou na povrchu pevné látky vázány Van der Waalsovými silami, které jsou slabé, ale s velkým dosahem. Proto dochází k vícevrstvé adsorpci. Řízený proces sorpce slouží k určení specifické plochy povrchu, tj. velikost plochy vztažená na jednotku hmotnosti. Nejčastěji využívanou metodou je tzv. BET izoterma, ta oproti dříve navržené Langmuirově izotermě zahrnuje právě skutečnost adsorpce více vrstev plynu na adsorbent. Matematické vyjádření BET izotermy je

$$V_a = V_m \frac{c \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_0}\right]}, \quad (2.9)$$

kde V_a a V_m jsou objemy celkově adsorbovaných molekul a molekul v monovrstvě při daném tlaku a teplotě, C je BET konstanta a p a p_0 je rovnovážný a saturační tlak adsorbátu. Linearizací této rovnice můžeme regresní analýzou určit V_m , a tedy i počet naadsorbovaných molekul plynu v monovrstvě. Známe-li průměrnou plochu, kterou obsadí jedna molekula plynu, můžeme tak odhadnout celkovou plochu adsorbentu.²²

Nejčastěji používaným adsorbátem je dusík při 77 K, ovšem pro měření velmi malých ploch v řádech cm^2 tato technika není dostatečně citlivá. Pro zvýšení citlivosti lze pak použít plyny s nižší tenzí par, jako je např. krypton při 77 K. Plocha obsazeného místa molekulou kryptonu je $0,210 \text{ nm}^2$.

Měření adsorpční izotermy se nejčastěji provádí volumetricky, tedy postupným přidáváním známého objemu plynu do byrety se vzorkem a měřením rovnovážného tlaku uvnitř. Pro zjištění adsorbovaného množství plynu je nutné znát objem mimo vzorek, proto před vlastním měřením použijeme plyn, který neinteraguje se vzorkem, nejčastěji helium.²²

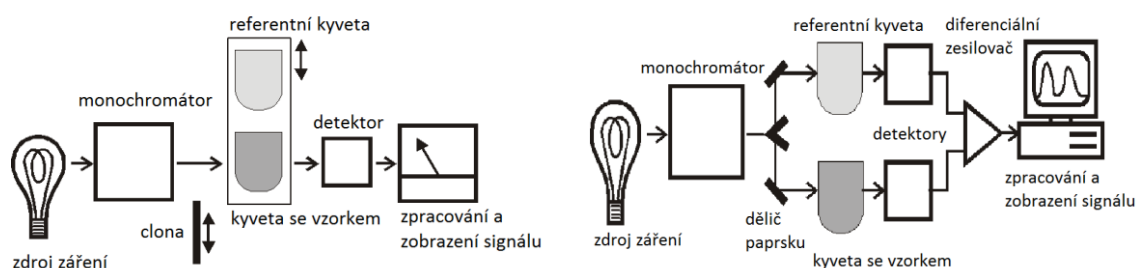
Tvar izotermy je charakteristický pro daný materiál, závisí na velikosti a tvaru pórů adsorbentu, na použitém adsorbátu a na druhu a síle interakce mezi nimi. Obecně platí, že můžeme klasifikovat šest typů izoterem. Mezoporézní materiály vykazují hysterezní smyčku adsorpce a desorpce (typ IV).

2.4.3 Molekulová absorpční spektrofotometrie v UV-VIS

Je jednou z nejstarších a nejvyužívanějších optických metod analytické chemie pro kvantitativní stanovení látek schopných absorbovat záření v oblasti vlnových délek 200 – 770 nm. Je založena na interakci elektromagnetického záření s hmotou, při které dochází k přenosu energie. UV-VIS záření interaguje s valenčními elektrony molekulových orbitalů, které jsou excitovány ze základních do vyšších energetických hladin. Část záření, které energeticky odpovídá rozdílu těchto hladin, je absorbováno. Aby molekula vykazovala tuto schopnost, musí obsahovat tzv. chromofory. Chromofory bývají některé funkční skupiny, anebo nenasycené vazby.

Zařízení pro měření absorpčních spekter se nazývá spektrofotometr. Obecně se skládá ze zdroje záření, disperzního optického prvku pro vymezení úzkého svazku

vlnových délek a detektoru měřicího prošlé záření. Bývá v jednopaprskovém či dvoupaprskovém uspořádání.



Obr. 2.7: Schéma molekulového absorpčního spektrofotometru v jednopaprskovém a dvoupaprskovém uspořádání²³

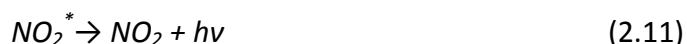
Nejčastěji využíváme UV-VIS absorpční spektrofotometrii pro stanovení koncentrace analytu v roztoku, ale i pro zjištění absorpce pevných transparentních látek. Necháme-li na vzorek dopadat monochromatické záření, zářivý tok prošlý vzorkem je ochuzen o záření pohlcené (absorbované), odražené a rozptýlené (reflexe). V absorpčních metodách analyzujeme pouze záření pohlcené, proto je nutné při měření vzorků s reflexním povrchem použít vhodné příslušenství, např. integrační koule či reflexní sondu.

2.5 Testování fotokatalytické aktivity

Instrumentální metoda na měření nízkých koncentrací oxidů dusíku NO_x využívá jevu, který se nazývá chemiluminiscence. Luminiscence je emise záření a předpona (chemi-) naznačuje, že energie vyzářená ve formě světelného kvanta byla původně získána chemickou reakcí. Molekula oxidu dusnatého NO je oxidována ozonem O₃ a excitována do vyšších energetických hladin.

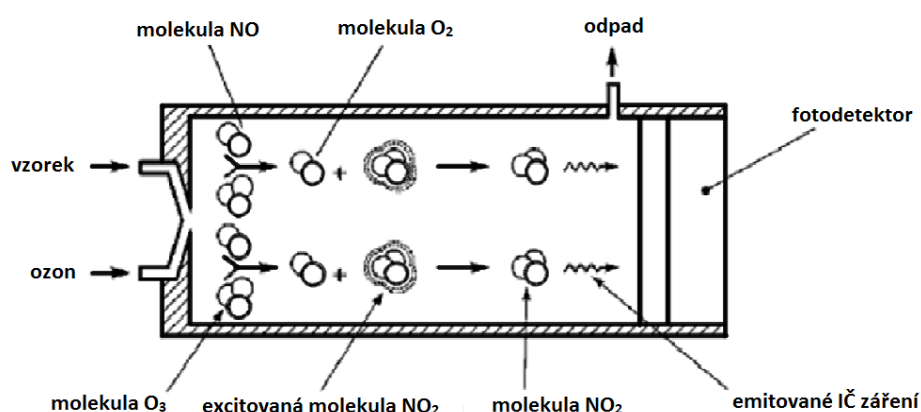


Při návratu na nejnižší základní hladinu vyzáří foton, který nám poskytuje analytický signál.



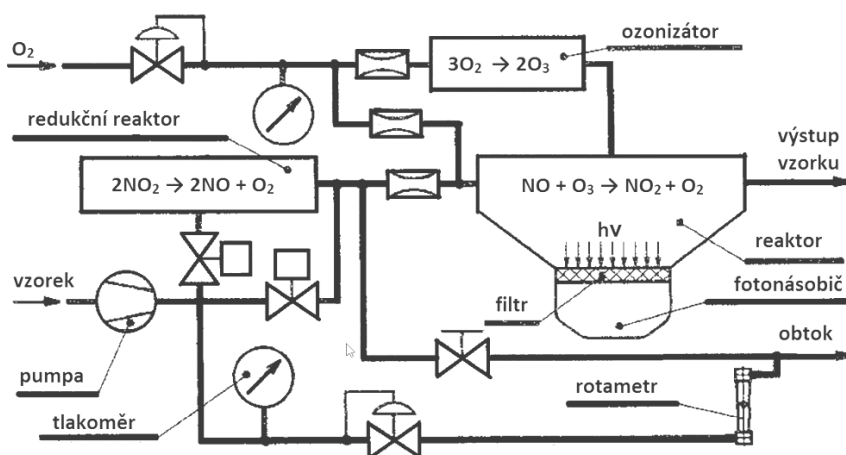
Energie vyzářeného fotonu odpovídá blízké infračervené oblasti (600 až 2500 nm). Chemiluminiscenční záření má malou intenzitu, proto je pro detekci nutno použít fotonásobič.

Základní součástí chemiluminiscenčního analyzátoru je měřicí komora se dvěma přívody, jejíž součástí je i detektor záření.



Obr. 2.8: Měřicí komora chemiluminiscenčního analyzátoru²⁴

Do měřicí komory je přiváděn měřený plyn obsahující oxid dusnatý a ozon. Ozon je vyráběn ze vzdušného kyslíku působením ultrafialového záření. Aby výstupní signál byl přímo úměrný koncentraci oxidu dusnatého, je potřeba zajistit dostatečný přísun ozonu (musí být v nadbytku). Kinetika reakce je silně závislá na teplotě, proto musí být měřicí komora temperována. Chceme-li měřit koncentraci oxidu dusičitého NO_2 chemiluminiscenčním analyzátozem, musí být nejprve převeden na NO. Tato konverze probíhá v konvertoru (redukčním reaktoru). Tedy analyzujeme-li směs obou oxidů dusíku, systém střídavě (přepínáním pomocí elektromagnetického ventilu) měří ze vzorku procházejícího konvertorem (tedy celkový obsah NO_x) a mimo konvertor (tedy obsah NO). Obsah NO_2 je pak stanoven jejich porovnáním.²⁴



Obr. 2.9: Blokové schema chemiluminiscenčního analyzátoru²⁵

Již od 70. let minulého století probíhal dynamický vývoj chemiluminiscenčních analyzátorů, a to především pro monitoring polutantů ve vzduchu. Stanovení takovými přístroji jsou nejen vysoce citlivá (1 až 10^4 ppm v emisích, 1 až 10^3 ppb v imisích), ale i selektivní. Další výhodou chemiluminiscenční analýzy plynů oproti jiným luminiscenčním (fluorescenčním) metodám spočívá v absenci vlivu tzv. zhášečů (N_2 , O_2). Jejich obsah v analyzované směsi se nemění, a tedy vliv zmiňovaných zhášečů je během analýzy konstantní.²⁶

2.6 Cíl práce

Cílem této práce je připravit mezoporézní vrstvy TiO_2 , s organizovanou strukturou, vhodné pro fotokatalýzu a zjistit vliv některých významných parametrů (tloušťky, velikosti povrchu a počtu těchto vrstev) na účinnost a selektivitu fotokatalytické oxidace NO.

3 Experimentální část

3.1 Reagencie

Tab. 3.1: Reagencie

Prekurzor titanu

Tetraisopropoxid titaničitý	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ (purum, >97%)	Aldrich
-----------------------------	--	---------

Surfactant

Pluronic® F 127	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ <p style="text-align: center;">x ~ 100 y ~ 65 z ~ 100</p>	Aldrich
-----------------	--	---------

Rozpouštědla

ethanol (EtOH)	C ₂ H ₅ OH (denat.)	
1-butanol	C ₄ H ₉ OH (p.a.)	Fisher

Kyselina

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

Substrát

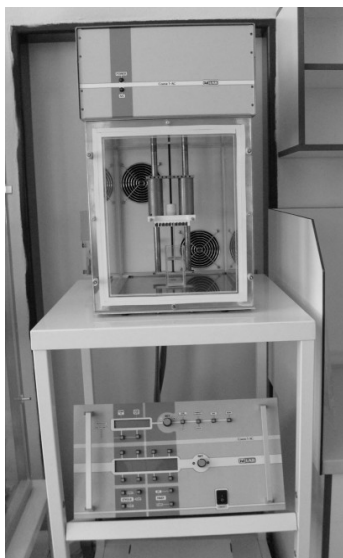
Sodno-vápenaté sklo		Menzel
---------------------	--	--------

Standardní polutant

Oxid dusnatý	NO (50 ppm v N ₂)	Linde
--------------	-------------------------------	-------

3.2 Použité přístroje a aparatury

Coater 5 AC, výrobce ID Lab (Praha, ČR)



Obr. 3.1: Coater 5 AC

Toto zařízení zajišťuje naprostou plynulost a přesnost pohybu vzorků při jejich namáčení.

Verze AC namáčecího zařízení je vybavena regulací teploty a vlhkosti uvnitř potahovací komory. Během celého experimentu jsou tak zaručeny stabilní podmínky. Zařízení se skládá z řídicí jednotky a samostatného potahovacího boxu. Všechny parametry namáčení lze nastavit.²⁷

Alpha-Step 500 surface profilometr, výrobce Tencor Instruments (California, USA)

Tento přístroj snímá dvourozměrný profil povrchu vzorku pomocí diamantového hrotu. Přítlačná síla může být volena v rozmezí 1 až 100 mg. Možné je nastavit tři délky scanu s odpovídajícím rozlišením (13 μm = ± 25 Å, 300 μm = ± 50 Å, 2000 μm = ± 155 Å). Rychlost scanu se pohybuje od 2 $\mu\text{m/s}$ do 2000 $\mu\text{m/s}$. Přístroj je vybaven kamerou a optikou se zvětšením až 210x.²⁸



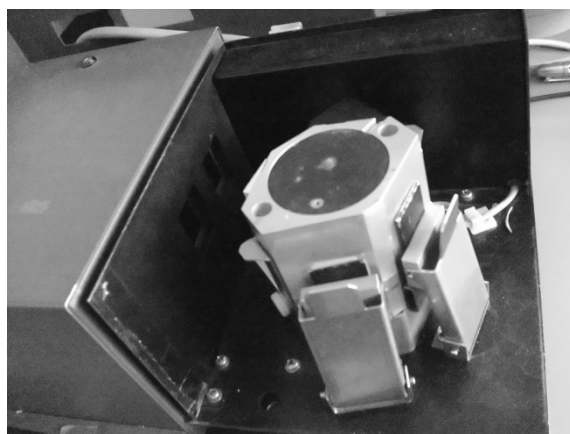
Obr. 3.2: Profilometr Tencor Alpha-Step 500²⁹

APNA- 370, výrobce Horiba (Kyoto, Japonsko)

Analyzátor měří koncentrace NO_x a pracuje na principu chemilumiscence za sníženého tlaku. Je doplněn duální Cross-Flow modulační technikou, která využívá vlastnost některých molekul pohlcovat infračervené světlo určitých vlnových délek. Ta minimalizuje drift nuly (1ppb / týden), zajišťuje dlouhodobou stabilitu měření (drift spanu 1,5 % měřicího rozsahu / týden) a přináší vysokou citlivost měření (práh detekce 0,5 ppb). Je možné zvolit měřicí rozsahy 0-100/200/500/1000 ppb. Součástí analyzátoru je ozonizátor s vysoušecí automatickou recyklací pro přípravu ozonu z okolního vzduchu.³⁰

PE Lambda 19 UV-VIS-NIR spectrophotometer, výrobce Perkin Elmer (Waltham, USA)

Je přístrojem pro zjištění absorbance v rozmezí 185 - 3200 nm vlnových délek. Je vhodný pro kvantitativní, ale i kvalitativní analýzu. Zdrojem záření pro UV oblast záření je deuteriová výbojka, pro VIS-NIR oblast halogenová žárovka. Detektor pro UV oblast je fotonásobič, pro NIR polovodičový detektor PbS. Přístroj pracuje v dvoupaprskovém uspořádání. Součástí příslušenství je integrační koule, která umožňuje analyzovat vzorky s reflexními vlastnostmi.



Obr. 3.3: Integrační sféra

Reflexní měření jsou prováděna ve spektrálním rozsahu od 250 nm do 2500 nm. Oblast využití je široká, např. zjištění neznámé koncentrace, vlnové délky maxima, šířky zakázaného pásu krystalů, optické hustoty materiálů atd.³¹

ASAP 2010, výrobce Micromeritics (Norcross, USA)

Tento přístroj slouží k měření povrchových vlastností rozličných materiálů. Umožňuje analyzovat především velikost povrchu, porozitu, velikost a distribuci pórů. Skládá se z analyzátoru vybaveného dvěma porty pro přípravu vzorku a jednoho pro analýzu, řídicího modulu a ovládacího rozhraní (software verze 5.02), umožňujícího snadnou a přesnou kontrolu nad jednotlivými operacemi. Micromeritics měří v rozsahu od 0,35 až přes 1000 m²/g a v rozsahu tlaku od 0 do 950 Torr.³²



Obr. 3.4: ASAP 2010 Mikromeritics

3.3 Příprava tenkých vrstev TiO₂

3.3.1 Příprava solu

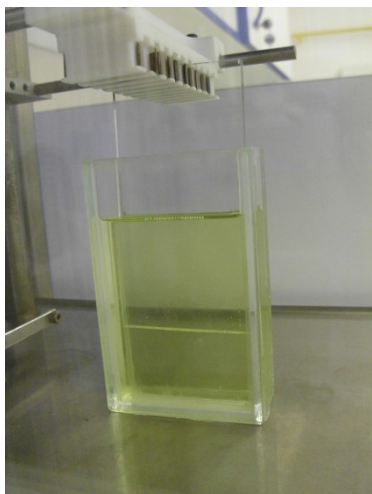
- **Sol E:**

Metodou dle Jia Hong Pan³³, upravenou v ÚFCh JH, byly připraveny dva soly. 3,1 g Pluroniku F127 (P-F127) bylo rozpuštěno v 60 ml etanolu (EtOH). Roztokem bylo mícháno do úplného rozpuštění P-F127, roztok se tak stal čirým. V jiné nádobě bylo smícháno 14 ml tetraisopropoxidu titaničitýho (TTIP) s 2,8 ml HCl. Molární poměr těchto složek byl TTIP : P-F127 : HCl : EtOH = 1 : 0,005 : 10 : 24. Tyto dva roztoky byly smíchány do jedné kádinky, umístěné na magnetické míchačce, a byly míchány po dobu 3 hodin. Finální roztok byl transparentní a lehce nažloutlý.

- **Sol F**

Pro přípravu druhého solu bylo jako rozpouštědlo použito 95 ml butanolu pro dosažení stejného molárního poměru. P-F127 v něm byl rozpouštěn po dobu 50 minut za mírného ohřívání. Dále byl postup stejný jako při přípravě prvního solu.

3.3.2 Nanášení tenkých vrstev na substrát – Dip-coating



Tenké vrstvy TiO_2 byly nanесeny na skleněné destičky o rozměrech 5 x 10 cm, předem omyté v kyselině chlorovodíkové a v etanolu, v ID Lab Coateru 5 AC. Všechny vzorky byly vytahovány z roztoku konstantní rychlostí 60 mm/min při 31,4 % vlhkosti a laboratorní teplotě. Po odpaření rozpouštědla byly vzorky vloženy do exsikátoru s nasyceným roztokem kyseliny vinné (85% vlhkost), kde byly ponechány ke stárnutí na 24 hodin.

Obr. 3.5: Potahování skla solem

3.3.3 Kalcinace

Vzorky byly vloženy v žíhacích nádobách do pece s nastavitelným teplotním programem. Rychlost zvyšování teploty byla nastavena na 1 °C/min až do 350 °C, při níž byly vzorky kalcinovány po dobu 3 hodin. Pro dosažení požadované tloušťky vrstev byly dip-coating a kalcinace opakovány.

3.4 Charakterizace tenkých vrstev

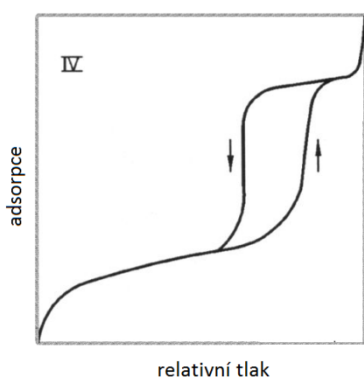
3.4.1 Měření tloušťky vrstev

Měření proběhlo na Alpha step 500 surface profilometru. Vzorek byl vložen na pohyblivou podložku v pracovním prostoru. Pomocí regulátorů horizontální polohy hrotu byla nastavena výchozí pozice scanu a hrot byl ovládním přes klávesnici spuštěn na povrch vzorku. Přesné umístění a scanovací dráha byly monitorovány pod optickou

kontrolou (zvětšený obraz na monitoru přístroje). Ta je především nutná k zábraně poškození hrotu při případném překročení dráhy mimo vzorek. Pro zpřesnění výsledků byl vždy každý vzorek měřen v obou opačných směrech, výstupní data byla posléze ovládacím softwarem zprůměrována. Tloušťka vrstev byla vyhodnocena analytickou funkcí ASH (Delta average step height, součást ovládacího programu).

3.4.2 Měření povrchu

Nejčastěji používaným adsorbátem je dusík při 77 K, ovšem pro měření velmi malých ploch v řádech cm^2 tato technika není dostatečně citlivá. Pro zvýšení citlivosti lze pak použít plyny s nižší tenzí par, jako je např. krypton. Plocha obsazeného místa molekulou kryptonu je $0,210 \text{ nm}^2$. Před měřením byly vzorky v byretě přes noc evakuovány při $150 \text{ }^\circ\text{C}$, aby bylo zajištěno dokonalé vyčištění povrchu. Na této přípravě vzorků silně závisí přesnost měření. Jednotlivé vzorky byly ponořeny do Dewarovy



nádoby s kapalným dusíkem (77 K) a nejprve byl změřen mrtvý objem pomocí helia. Pro zjištění BET izotermy byl jako adsorbát použit vysoce čistý krypton s nízkým saturačním tlakem (cca $1,6 \text{ Torr}$ pro tuhý krypton). Mezoporézní materiály vykazují izotermu typu IV. Měření bylo prováděno pomocí Micromeritics ASAP 2010.

Obr. 3.6: BET izoterma typu IV²²

3.4.3 Měření absorbance

Absorpční spektra mezoporézních filmů byla získána pomocí UV-VIS-NIR spektrofotometru, vybaveného integrační koulí. Nejprve byla proměřena transmisní a reflexní spektra samotného skla a pak spektra vzorků na skle. Odpovídající absorpční spektrum bylo vypočítáno ze vztahu

$$A_b = 1 - T - R, \quad (3.1)$$

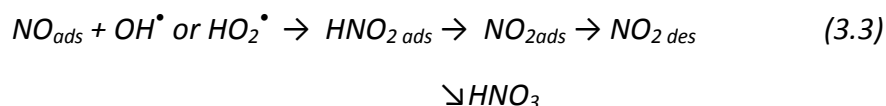
kde A_b je absorpce, T je transmise a R je reflexe a absorpance A použitím výrazu

$$A = -\log(1 - A_b). \quad (3.2)$$

Absorbance samotných tenkých filmů TiO₂ pak byla určena z rozdílu absorbancí vzorku na skle a samotného skla. Jelikož u výsledných spekter byly patrné značné oscilace, byla jednotlivá spektra fitována Boltzmannovou funkcí a křivky proložené metodou nelineárních nejmenších čtverců.

3.5 Fotokatalytické testování v plynné fázi

Na povrchu fotokatalyzátoru TiO₂ probíhá oxidace NO dle rovnice:



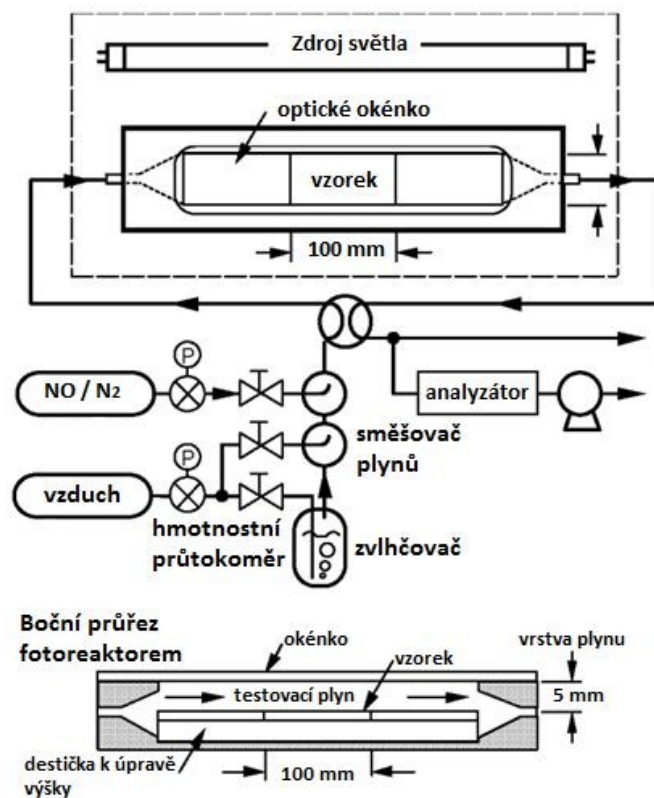
Během fotokatalytické oxidace adsorbované molekuly oxidu dusnatého NO nejprve reagují s hydroxylovými radikály HO[•] nebo s perhydroxylovými radikály HO₂[•] za tvorby adsorbovaných molekul kyseliny dusité HNO₂, které jsou dále oxidovány na oxid dusičitý NO₂. NO₂ je buď desorbován, nebo převeden na kyselinu dusičnou HNO₃. Stupeň konverze NO na HNO₃ závisí na době zdržení NO₂ v adsorbovaném stavu a zásadně se zvyšuje s porositou katalyzátoru.

Výpočet stupně konverze NO:

$$NO \text{ konverze } (\%) = \frac{[NO]_{vstup} - [NO]_{výstup}}{[NO]_{vstup}} \times 100, \quad (3.4)$$

kde [NO]_{vstup} a [NO]_{výstup} jsou koncentrace NO na vstupu a na výstupu fotoreaktoru.

Experimentální uspořádání pro fotokatalytické testování v plynné fázi se skládá z části přívodu plynu, fotoreaktoru a chemiluminiscenčního NO-NO_x analyzátoru plynů Horiba APNA 370.

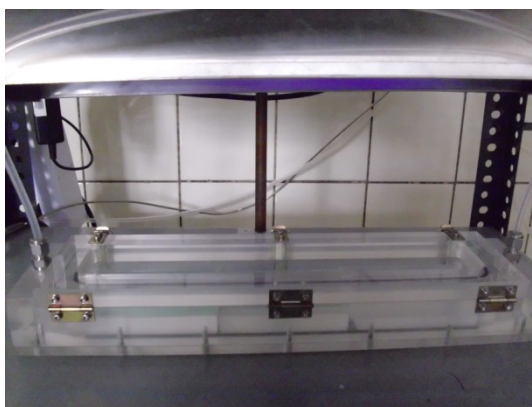


Obr. 3.7: Blokové schéma aparatury pro fotokatalytické testování TiO_2 pro odbourávání NO_x ¹⁶



Obr. 3.8: Sestavená aparatura pro fotokatalytické testování TiO_2 pro odbourávání NO_x ¹⁶

Před vlastním testováním byl vzorek, pro odstranění zbytkových organických nečistot, ozařován UV zářením minimálně 5 hodin a pak vložen do kádinky s destilovanou vodou na 2 hodiny. Vzorek byl vložen do fotoreaktoru v definované vzdálenosti mezi vzorkem a oknem 5 mm a fotoreaktor byl přiklopen víkem.



Obr. 3.7: Fotoreaktor navržen institutem AIST (Tsukuba, Japonsko) pro fotokatalytické testování TiO_2 pro odbourávání NO_x

Po otevření ventilů k zásobníkům plynů (vzduch a NO/N_2) byl zapnut průtokoměr (Bronkhorst). Plyná reakční směs byla připravena smícháním proudů suchého (1500 l/min) a vlhkého vzduchu (1500 l/min) za účelem získání požadované vlhkosti 50 % s proudem NO/N_2 (62,5 ml/min) pro dosažení požadované vstupní koncentrace NO 1 ppm. Do systému začal proudit plyn přes „by pass“, tedy mimo reaktor. Na počítači byl spuštěn program SMA-360 PC1.2, který zaznamenává koncentrace měřených plynů. Systém se nechal ustálit na konstantní hodnoty (cca 30 min). Poté byl plyn zaveden do reaktoru a za temna se znovu ustaloval (cca 30 min). Po dosažení konstantní koncentrace plynu na výstupu fotoreaktoru byla zahájena reakce osvětlením vzorku třemi 15 W UV lampami (Philips TLD-15W/08) z takové vzdálenosti, aby intenzita na povrchu katalyzátoru byla dle normy 1 mW/cm^2 . Intenzita UV záření byla měřena fotometrem ILT-1400A s použitím detektoru SEL-033/UVA/W. Vzorek byl ozařován po dobu 2 hodin. Tímto způsobem bylo testováno 6 vzorků. Jedno, dvou

a třívrstvé od každého solu. Postup se shoduje s ISO standardem 22197-1:2007, pro testování fotokatalytické aktivity v plynné fázi.

4 Výsledky a diskuze

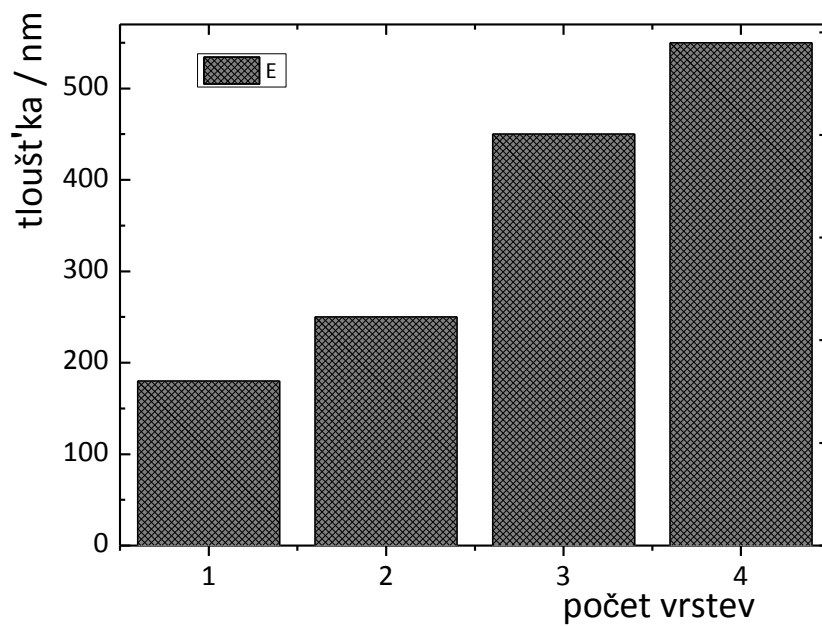
V jednotlivých měřeních se vyskytují vzorky E a F. Rozdíl mezi nimi je v použitém solu pro jejich přípravu (viz. 3.3.1).

4.1 Tloušťka vrstev

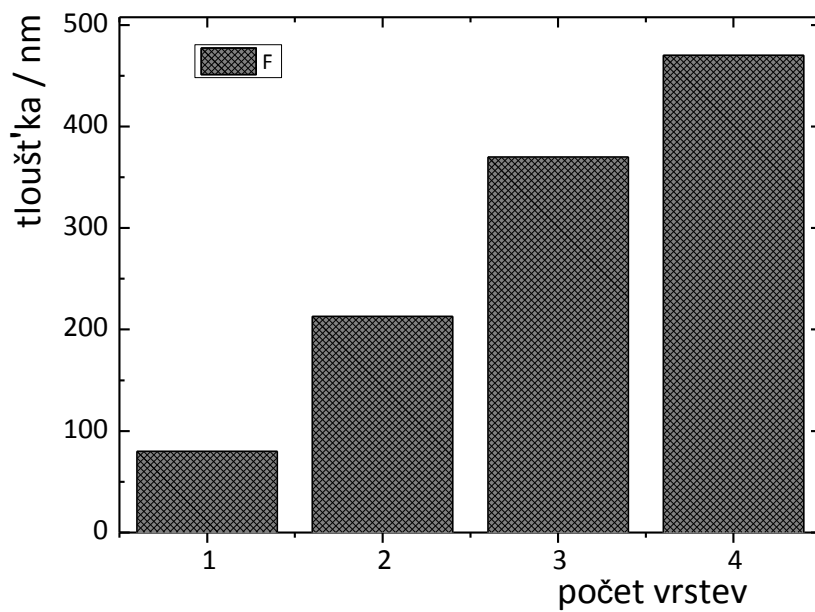
Jak ukazují výsledky, tloušťka filmu u obou typů vzorků celkem pravidelně vzrůstá. Každá vrstva vzorků E je vždy tlustší než u vzorku F. Landau-Levičův vzorec nelze pro výpočet tloušťky vrstvy použít, jelikož nebere do úvahy některé důležité parametry, zejména předpokládá newtonské chování solu, dále není zahrnut vliv odpařování rozpouštědla (velmi významný parametr, který bude určitě různý pro etanol a butanol). Bylo by vhodnější pro zvolený systém analyzovat vliv rychlosti vytahování. Nesmíme také zapomenout, že tloušťka byla změřena pro kalcinované filmy. Nevíme, zda smrštění a sintrace probíhá identicky pro oba systémy. Celkem vzato analýza je značně komplikovaná a při našich dnešních znalostech těžko proveditelná korektně.

*Tab. 4.1: Naměřené hodnoty tlouštěk
vzorků E a F pro jednotlivé vrstvy*

Počet vrstev	Tloušťka / nm	
	E	F
1	180	80
2	250	213
3	450	370
4	550	470



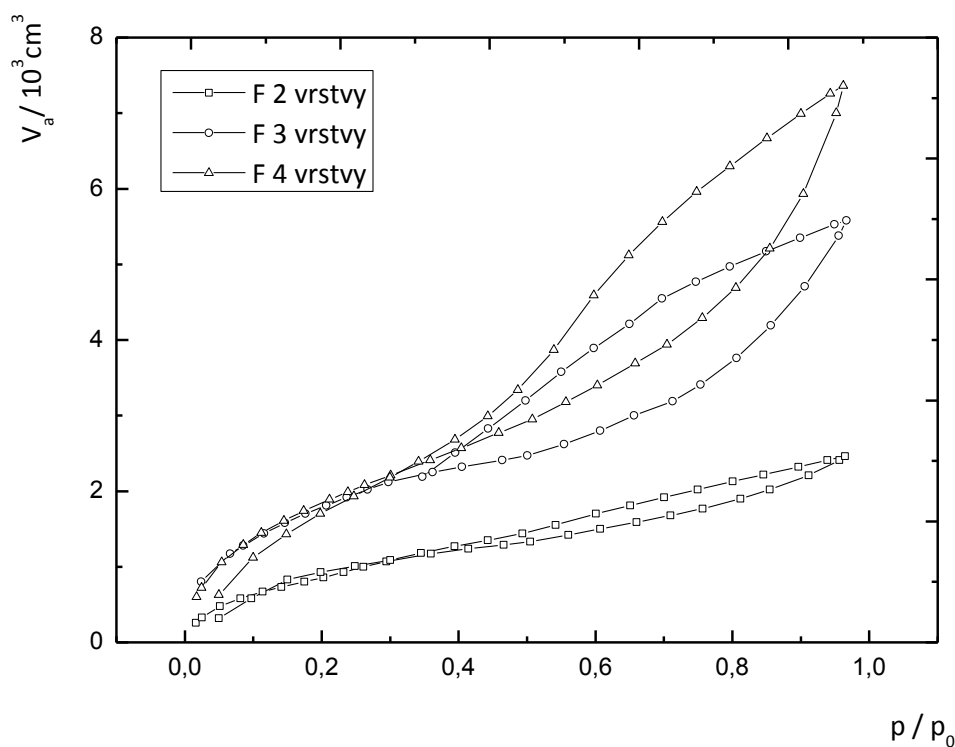
Obr. 4.1: Graf závislosti tloušťky filmu na počtu nanesených vrstev vzorků E



Obr. 4.2: Graf závislosti tloušťky filmu na počtu nanesených vrstev vzorků F

4.2 Velikost povrchu

Při relativním tlaku menším než ca 0,3 dochází postupně k vytvoření statistické monovrstvy kryptonu na povrchu, což umožňuje výpočet plochy povrchu podle BET rovnice. Při vyšších tlacích dochází k adsorpci dalších vrstev (vícevrstevná adsorpce) a následně ke kapilární kondenzaci a zaplnění pórů adsorbátem. K desorpci molekul kryptonu dochází při nižších tlacích než při adsorpci, což svědčí o přítomnosti mezopórů. Z tvaru adsorpční izotermy při relativním tlaku blízcím se 1 vyplývá, že vzorek pravděpodobně obsahuje i větší póry, které nebyly zcela vyplněny adsorbátem a touto metodou je nelze měřit.



Obr. 4.3: Bet izotermy vzorků F,

kde V_a je objem adsorbovaných molekul Kr a p/p_0 je relativní tlak.

Z tvaru hysterezní smyčky vyplývá, že distribuce velikostí pórů je poměrně široká. Lze odhadnout, že vrstvy obsahují póry o velikosti 5-10 nm, které mají největší vliv na aktivitu a selektivitu filmu vůči fotokatalytické oxidaci NO. Velikosti povrchů jednotlivých vzorků byly vypočítány pomocí BET rovnice, která velice dobře odpovídala

průběhu experimentálních bodů (BET konstanta – 20 až 28, malé odchylky od linearity v rozsahu relativních tlaků 0,05 až 0,3 – korelační koeficient blízky 1).

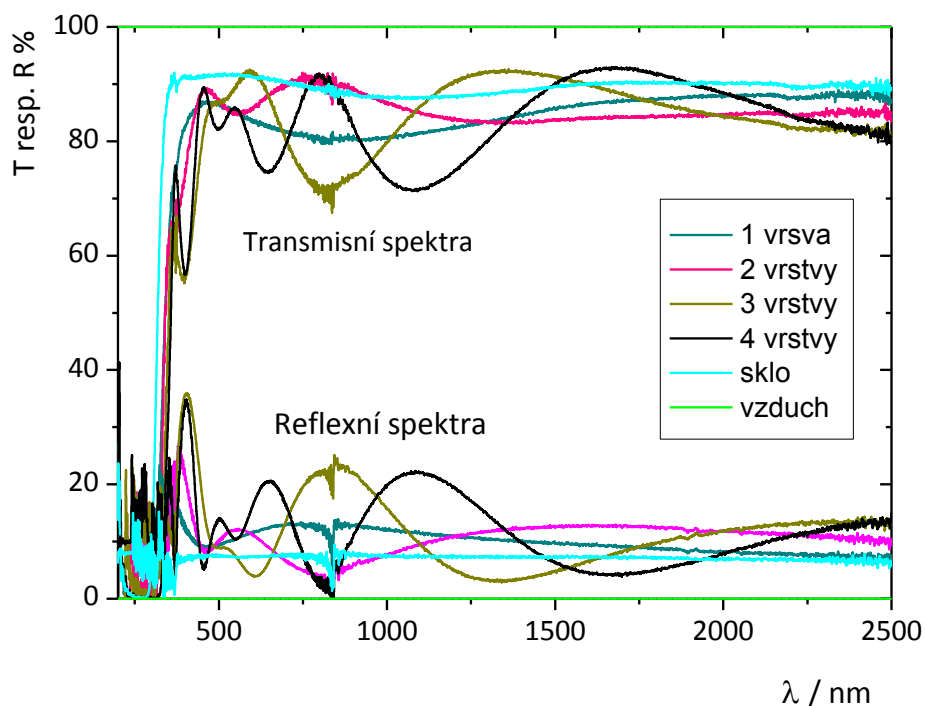
Tab. 4.2: Stanovené hodnoty velikosti povrchu (S_{BET})

a relativní plochy povrchu (S_{rel})

vzorek	$S_{\text{BET}} / \text{cm}^2$	S_{rel}
F 1 vrstva	776	27
F 2 vrstvy	1059	37
F 3 vrstvy	2053	71
F 4 vrstvy	2155	74

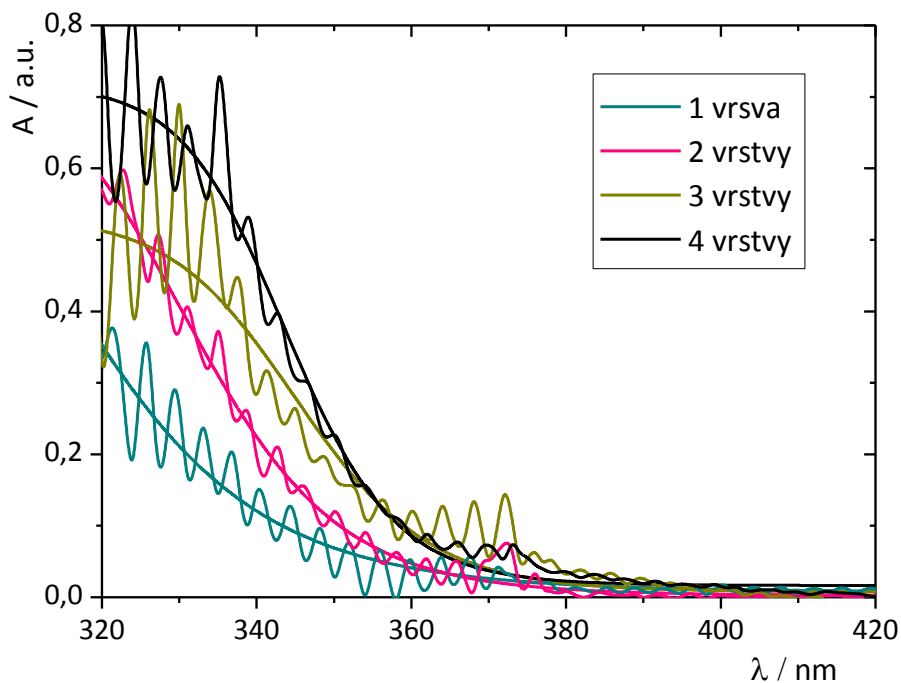
4.3 Absorpční spektra

Z obr. 4.4 je zřejmé, že pro zjištění absorpčních spekter je nutné proměřit transmisní i reflexní spektra s použitím integrační koule.



Obr. 4.4: Transmisní (T) a reflexní (R) spektra jednotlivých vrstev vzorků F

U výsledných absorbancí (obr. 4.5) jsou patrné značné oscilace, zřejmě způsobené interferencemi, ke kterým dochází na tenkých vrstvách. Pravidelný nárůst absorpance s počtem vrstev TiO₂ se však zdá být evidentní.



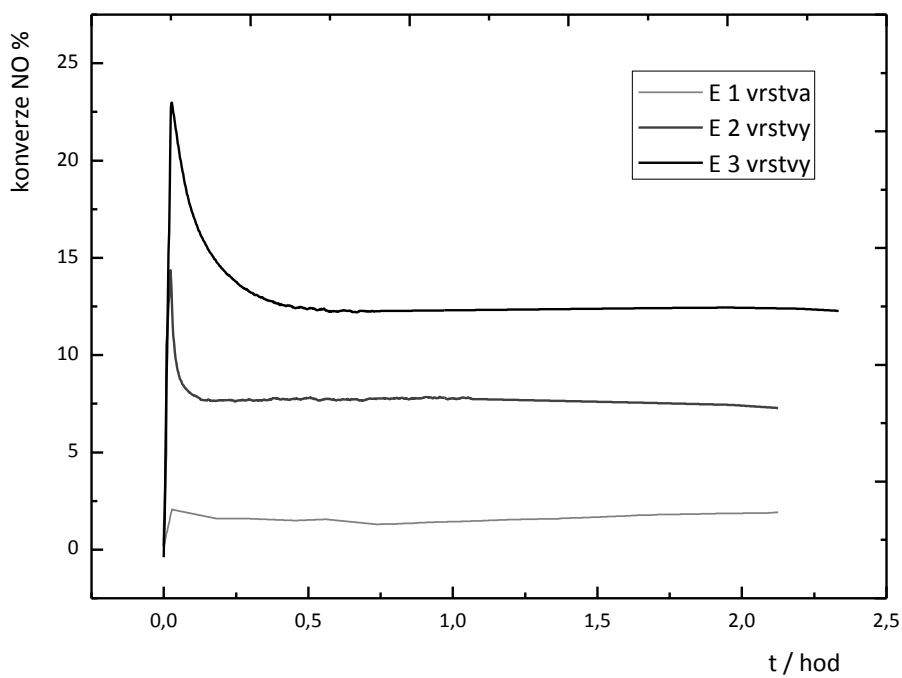
Obr. 4.5: Graf závislosti absorpance (A) jednotlivých vrstev vzorků F na vlnové délce (λ)

4.4 Fotokatalytická oxidace NO

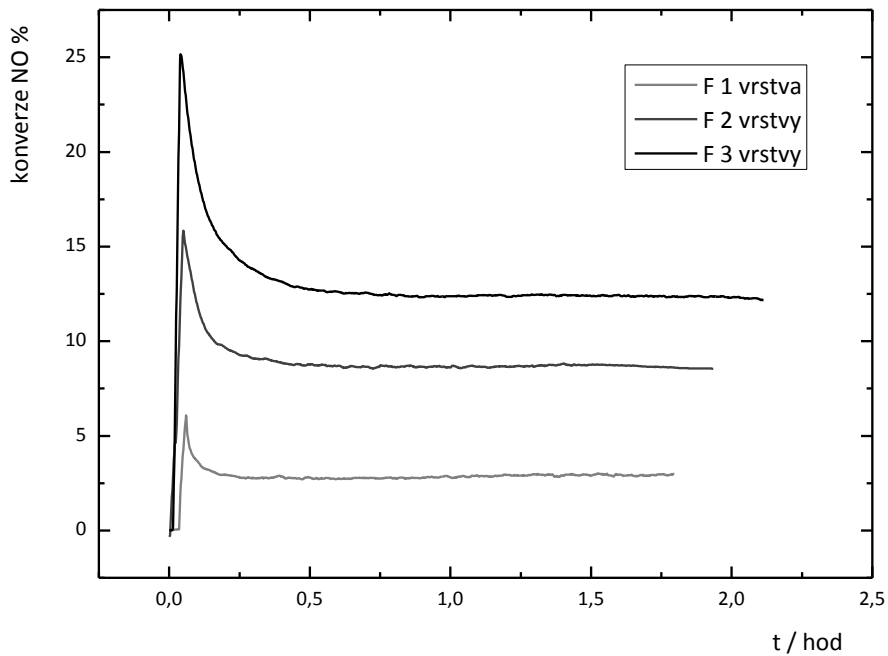
S cílem zjistit fotokatalytickou účinnost TiO₂ při oxidaci NO byly testovány jedno až třívrstvé vzorky od dvou typů solů. Pro srovnatelnost dat byla všechna měření provedena za stejných experimentálních podmínek, dle ISO normy 22197-1:2007.

Tab. 4.3: Fotokatalytická účinnost vyjádřená konverzí NO

vzorek	konverze NO %
E - 1 vrstva	1,5
E - 2 vrstvy	7,6
E - 3 vrstvy	12,4
F - 1 vrstva	2,9
F - 2 vrstvy	8,8
F - 3 vrstvy	12,4

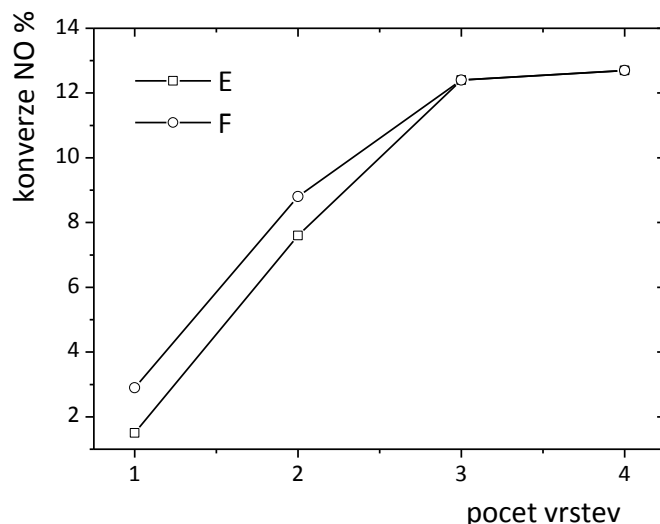


Obr. 4.6 : Graf závislosti konverze NO na čase pro jednotlivé vrstvy vzorků E



Obr. 4.7 : Graf závislosti konverze NO na čase pro jednotlivé vrstvy vzorků F

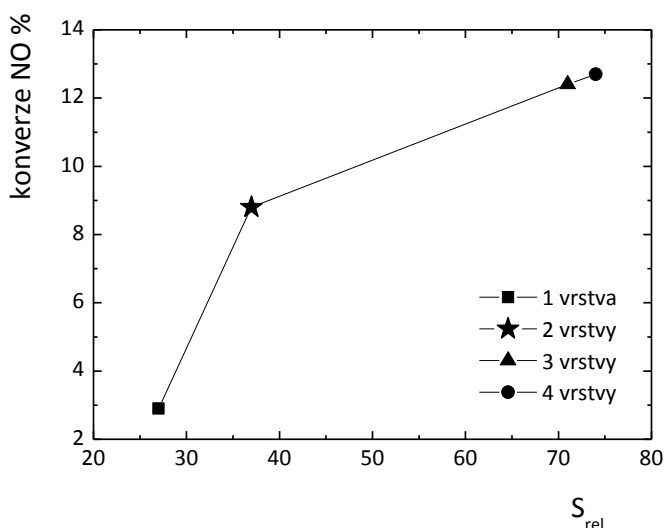
Okamžitě po osvětlení vzorků je na počátku zaznamenán prudký nárůst konverze. Následuje poměrně rychlý pokles a po ca 0,5 hod. je dosažena v podstatě ustálená hodnota. Pokles souvisí s jeho částečnou deaktivací. Příčinou regrese aktivity je pravděpodobně nahromadění kyseliny dusičné na nejaktivnějších centrech fotokatalytického povrchu, jež fyzicky zabraňuje přístupu polutantů. Lze ji však snadno odstranit opláchnutím vodou, což vede k obnovení vysoké výchozí aktivity. Přítomnost kyseliny byla potvrzena snížením pH vody, která byla právě použita k omytí vzorku. Skutečnost, že lze tímto způsobem povrch zbavit nahromaděné kyseliny má praktický význam pro využití TiO₂, jako součásti povrchových úprav v exteriérech vystavených dešti. Alternativním vysvětlením poklesu konverze NO by mohla být fotodesorpce molekul NO neadsorbovaných v předchozím kroku bez osvětlení. Z porovnání s komerčně dostupnými materiály, jako jsou P25 Degussa a neporézní Pilkington active glass, testovanými za stejných experimentálních podmínek v ÚFCh JH, vyplývá, že neporézní samočistící sklo má výrazně nižší aktivitu. Vrstvy připravené z prášku P25 mají sice srovnatelnou nebo vyšší aktivitu, avšak při výrazně větší tloušťce. Z těchto srovnání vyplývá zásadní vliv morfologických vlastností filmu na jeho aktivitu. Vysoká účinnost mezoporézních materiálů je vysvětlována lokálním zvýšením parciálního tlaku reaktantů v pórech a dutinách filmu. Adsorbované molekuly jsou uvnitř pevně vázány, jak vyplývá z desorpční BET izotermy. V důsledku toho dílčí produkt NO₂ je dále přeměněn na kyselinu dusičnou, místo toho, aby byl desorbován. Selektivita této reakce je žádoucí, jelikož je potřeba se vyhnout desorpci škodlivého NO₂. Co se týče vlivu počtu vrstev na fotokatalytickou účinnost, oba vzorky vykazují přibližně stejnou tendenci zmenšujícího se rozdílu konverze mezi jednotlivými vrstvami s jejich rostoucím počtem (celková konverze však roste).



Obr. 4.8 : Graf závislosti konverze NO na počtu vrstev vzorků E a F

Měření konverze NO bylo provedeno i se čtyřvrstevným vzorkem, nicméně oproti třívrstevnému již nebyl zaznamenán významný rozdíl (konverze 12,7 %). Příčinou může být vliv přípravy vzorku, především kalcinace (u třívrstevného – první vrstva kalcinována třikrát, druhá dvakrát, třetí jednou), jejímž opakováním se bortí mezoporézní struktura.

Jednovrstevný materiál má relativně nízkou aktivitu, což souvisí s jeho malou tloušťkou a také s negativním vlivem sodných iontů, které difundují ze sodnovápenatého skla použitého jako substrátu a částečně deaktivují oxid titaničitý.



Obr. 4.9 : Graf závislosti konverze NO na velikosti relativní plochy vzorků F

Tomuto nežádoucímu vlivu se lze vyhnout použitím vysoce čistého (ale drahého) křemičitého skla, nebo na substrát jako prvotní vrstvu nanést SiO_2 .⁵

5 Závěr

Z provedených měření vyplývá přímá souvislost mezi velikostí povrchu mezoporézního filmu z TiO_2 a jeho fotokatalytickou aktivitou. Povrch se zvětšuje s tloušťkou filmu, kterou lze snadno řídit počtem nanášených vrstev. Maximální konverze NO činila 12,7 % pro čtyři vrstvy, což v porovnání s třívrstevným vzorkem (12,4 %) není významný rozdíl. Opakovaná kalcinace vzorku tudíž snižuje účinnost mezoporézního fotokatalyzátoru. Navíc na povrchu vzniká HNO_3 a brání přístupu dalším reaktantům. Jednovrstvý vzorek je negativně ovlivněn použitým substrátem a vykazuje jen malou aktivitu. Na základě těchto úvah bych k úpravám povrchů, vystavených přímému slunečnímu záření, doporučila nanášet filmy dvouvrstvé či třívrstvé, s uvažováním časové náročnosti jejich přípravy a při zajištění jejich omývání, např. deštěm.

Literatura

1. Diebold, U.: *Surface Science Reports*, **48**, 53 (2003).
2. Oppenlander, T.: *Photochemical Purification of Water and Air*. Weinheim, Wiley-VCH, 2003.
3. NANOPIN: Vlastnosti fotokatalytického TiO₂. Dostupné z URL: http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01.html [29.8.2011]
4. Devilliers, D.: *Energie*, **17**, 3 (2006).
5. Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T.: *TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Tokyo, BKC, 1999.
6. Kment, Š.; Klusoň, P.; Churpita, O.; Straňák, V.; Chichina, M.; Hubička, H.: Fyzikální a chemická příprava funkčních vrstev oxidu titaničitého. In *Nanomateriály a fotokatalýza*. Sborník příspěvků. Josef Krýsa, NANOPIN, 2007.
7. Pekař, M.; Klučáková, M.; Veselý, M.; Čeppan, M.: *Praktikum Fyzikální chemie II (Fotochemické procesy)*, Brno, Fakulta chemická VUT, 2000.
8. Litter, M. I.: *Environmental*, **23**, 89 (1999).
9. Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.: *Environmental*, **31**, 145 (2001).
10. Lukešová, M.: *Preparation of structured thin layers of titanium dioxide, Bachelor's thesis*, Brno, Fakulta chemická VUT, 2009, s. 12.
11. Fox, M. A.; Dulay, M. T.: *Chem. Rev.*, **83**, 341 (1995).
12. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Jr.: *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
13. Braun, A. M.; Maurette, M.; Oliveros, E.: *Photochemical Technology*, John Wiley&Sons, 1991.
14. Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.: *Nature*, **388**, 431 (1997).
15. Beydoun, D.; Amal, R.; Low, G.; McEvoy, S. J.: *Nanopart. Res.*, **1**, 439 (1999).
16. Rathouský, J.: *Organizované nanostrukturní vrstvy - Nové materiály s atraktivními aplikacemi*, část 1 a 2. Dostupné z URL: http://www.jh-inst.cas.cz/www/data/meeting/soubor/Rathousky_prezentace_cast1.pdf
http://www.jh-inst.cas.cz/www/data/meeting/soubor/Rathousky_prezentace_cast2.pdf [29.8.2011]
17. Schmidt, H.; Mennig, M.: *Wet Coating Technologies for Glass*. Dostupné z URL: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm> [29.8.2011]

18. Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H.: *Adv. Mater.* **11**, 579 (1999). Dostupné z URL: <<http://www.scribd.com/doc/51928668/EISA-made-easy>> [29.8.2011]
19. Kalousek, V.; Rathouský, J.: *Samočistící povrchy – fotokatalytický rozklad kyseliny olejové*, In *Nanomateriály a fotokatalýza*, Krýsa, J.; Klusoň, P.: Praha, VŠCHT, 2008, s. 53.
20. Tencor Alpha Step 500 Stylus Profilometer: User's Guide, Southwest Texas state university. Dostupné z URL: <<http://uweb.txstate.edu/~wg06/manuals/AlphaStep500/AlphaStepHome.htm>> [29.8.2011]
21. Čech, R.: *Studování povrchu mechanickým profilometrem*, Brno, Masarykova univerzita, 2010, s. 14.
22. Pechoušek, J.: *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu*, Olomouc, Univerzita Palackého, Centrum výzkumu nanomateriálů, 2010. Dostupné z URL: <<http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>> [29.8.2011]
23. Opekar, F.; Jelínek, I.; Rychlovský, P.: *Základní analytická chemie*, 2. vydání, Praha, Karolinum, 2010.
24. Kadlec, K.: *Provozní analyzátory plynů*. Dostupné z URL: <http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=33683> [29.8.2011]
25. Blažek, J.: *Měření emisí spalovacích motorů a příprava přístrojů před měřením*. Dostupné z URL: <http://www.ksd.tul.cz/studenti/texty/experiment_metody/In-TECH2_emise.pdf> [29.8.2011]
26. Němcová, I.; Čermáková, L.; Rychlovský, P.: *Spektrometrické analytické metody*, Praha, Karolinum, 1997.
27. Coater 5 AC – specifikace, ID Lab. Dostupné z URL: <http://www.idlab.cz/doc/coater5_ac_specifications_cz.pdf> [29.8.2011]
28. Tencor Alpha-step 500, User manual, Tencor Instruments. Dostupné z URL: <<https://snf.stanford.edu/SNF/equipment/characterization-testing/alphastep-500/Alphastep%20500%20User%20Manual-1.pdf/view>> [29.8.2011]
29. Tencor Alpha-Step 500 Surface Profiler, Louisiana state university. Dostupné z URL: <<http://www.camd.lsu.edu/microfabrication/equipment/tencor.htm>> [29.8.2011]
30. APNA-370 analyzátor NOx v ovzduší - specifikace, Horiba. Dostupné z URL: <<http://www.horiba.com/cz/process->

environmental/products/ambient/details/apna-370-ambient-nox-monitor-274/>
[29.8.2011]

31. UV-VIS-NIR spectrophotometer, Small description, SICART. Dostupné z URL:
<<http://www.sicart.res.in/UV-VIS.pdf>> [29.8.2011]
32. Micromeritics ASAP 2010 Sorptometer, Science Analytical Facilities. Dostupné z URL:
<http://www.science.saf.kuniv.edu/index.php?page=facility_sm> [29.8.2011]
33. Kim, Y. J.; Lee, Y. H.; Lee, M. H. ; Kim, H. J.; Pan, J. H.: *Langmuir*, **24**, 13225 (2008).