

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

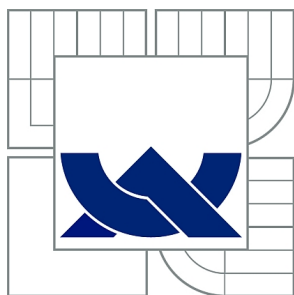
STUDIUM FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY OXIDU TITANIČITÉHO
FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPIÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

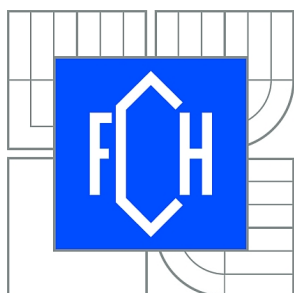
MARTINA BLAŠKOVÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY OXIDU TITANIČITÉHO FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPIÍ

STUDY OF TITANIUM DIOXIDE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY BY FLUORESCENCE
SPECTROSCOPY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTINA BLAŠKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2013



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0715/2012** Akademický rok: **2012/2013**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Martina Blašková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí práce **Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Studium fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého fluorescenční spektroskopii

Zadání bakalářské práce:

1. Seznamte se současným stavem poznání v oblasti hodnocení fotokatalytické aktivity.
2. Nastudujte principy a metodiku hodnocení fotokatalytické aktivity pomocí fluorescenční detekce HTPA.
3. Zhodnoťte možnosti využití této techniky ve vsádkových reaktorech.

Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Martina Blašková
Student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Táto práca sa zaoberá princípmi a metodikou hodnotenia fotokatalytickej aktivity oxidu titaničitého pomocou fluorescenčnej detekcie kyseliny hydroxytereftalovej a zhodnotením využitia tejto metódy vo vsádkových reaktoroch.

Na fluorescenčné štúdium aktivity sme využili kyselinu hydroxytereftalovú ako primárny oxidačný produkt kyseliny tereftalovej vo forme roztoku alebo vo forme imobilizovaných vrstiev. V kvapalnej fázi sme fluorescenciu kyseliny hydroxytereftalovej sledovali pomocou konvenčného fluorimetru a vláknového spektrometru. V pevnej fázi sme fluorescenciu kyseliny hydroxytereftalovej sledovali pomocou spektrofluorimetru s držiakom na pevné vzorky.

ABSTRACT

This thesis deals with principles and methodology of evaluation of photocatalytic activity of titanium dioxide by fluorescence detection of hydroxyterephthalic acid and assessment of use this method in batch reactor.

To the fluorescence study of activity we used hydroxyterephthalic acid as a primary product of oxidation terephthalic acid as a solution or in the form of immobilized layers. In the liquid phase we monitored fluorescence of hydroxyterephthalic acid by using a conventional fluorimeter and fiber spectrometer. In the solid state we monitored fluorescence of hydroxyterephthalic acid by spectrofluorometer with holder of solid samples.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Oxid titaničitý, fotokatalytická aktivita, fluorescenčná spektroskopia

KEYWORDS

Titanium dioxide, photocatalytic activity, fluorescence spectroscopy

BLAŠKOVÁ, M. *Studium fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého fluorescenční spektroskopii*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. PetrDzik, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Podakovanie:

Chcela by som sa poďakovať Ing. Petrovi Dzikovi, Ph.D., za jeho cenné rady, pripomienky a čas. Ďalej by som sa chcela poďakovať mojej rodine a priateľom, bez podpory ktorých by táto práca nemohla vzniknúť.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1 Oxid titaničitý	8
2.2 Fotokatalýza	8
2.2.1 Fotochemické procesy na povrchu polovodičov.....	8
2.2.2 Fotokatalytické procesy na povrchu TiO ₂	9
2.2.3 Využitie TiO ₂	10
2.3 Príprava vrstiev TiO₂	11
2.3.1 Prehľad.....	11
2.3.2 Metódy nanášania TiO ₂ z kvapalnej fáze.....	11
2.4 Fluorescenčná spektroskopia	14
2.4.1 Fluorescencia.....	14
2.4.2 Jablonského diagram.....	15
2.4.3 Fluorescenčné spektrá.....	16
2.4.4 Stokesov posun.....	17
2.4.5 Franck-Condónov princíp.....	18
2.4.6 Zhášanie fluorescence.....	18
2.4.7 Inštrumentácia.....	19
2.5 Metódy testovania fotokatalytickej aktivity TiO₂	19
2.5.1 Fotoredukcia.....	19
2.5.2 Fotooxidácia.....	19
2.5.3 Fotoindukovaná zmena hydrofility.....	20
2.6 Kyselina tereftalová	21
2.6.1 Výroba.....	21
2.6.2 Využitie.....	21
2.6.3 Fotodegradácia TPA.....	21
2.6.4 Fluorescenčná metóda hodnotenia samočistiach vlastností.....	22
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	23
3.1 Chemikálie a použité zariadenia	23
3.1.1 Chemikálie.....	23
3.1.2 Prístroje.....	23
3.1.3 Software.....	23
3.2 Príprava roztokov a vzoriek	24
3.2.1 Príprava zásobných roztokov.....	24
3.2.2 Príprava roztokov na kalibráciu.....	24
3.2.3 Príprava vodného roztoku TPA do vsádkového reaktoru.....	25
3.2.4 Príprava pevných vzoriek.....	25
3.3 Meranie na fluorimetri AMINCO – Bowman Series 2	26
3.4 Modelová reakcia vo vsádkovom reaktore	27
3.5 Meranie na vláknovom spektrometri RED TIDE USB650	27
3.6 Meranie na spektrofluorimetri HORIBA JOBIN YVON – „fluorológ“	27
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA	29
4.1 Meranie na fluorimetri AMINCO – Bowman Series 2	29
4.1.1 Kalibračné roztoky HTPA.....	29
4.1.2 Kalibračné roztoky TPA + HTPA.....	30
4.1.3 Kalibračné roztoky HTPA vo vodnom roztoku TPA.....	32
4.1.4 Vzorky HTPA zo vsádkového reaktoru.....	33
4.2 Meranie na vláknovom spektrometri RED TIDE USB650	36

4.2.1	Kalibračné roztoky HTPA vo vode.....	36
4.2.2	Kalibračné roztoky HTPA v alkoholovom roztoku TPA.....	36
4.2.3	Kalibračné roztoky HTPA vo vodnom roztoku TPA.....	37
4.2.4	Vzorky z reaktoru.....	38
4.3	Meranie na fluorológu HORIBA JOBIN YVON.....	39
4.3.1	Kalibrácia – vrstvy TPA + HTPA.....	39
4.3.2	Vrstvy TPA + TiO ₂	40
5	ZÁVER.....	44
6	CITÁCIE.....	45
7	ZOZNAM SKRATIEK.....	48

1 ÚVOD

Oxid titaničitý je jedným z najzákladnejších materiálov v našom živote, pretože je súčasťou farieb, kozmetiky či doplnkov potravy. Medzi jeho 2 najrozšírenejšie formy patrí TiO_2 vo forme pigmentu a TiO_2 vo forme katalyzátoru, pričom oba typy majú významne odlišné vlastnosti.

Oxid titaničitý patrí medzi polovodiče a je chemicky aktivovaný svetelnou energiou. Fotoaktivita TiO_2 umožňuje rozklad rôznych organických nečistôt, chemikálií či baktérií, čo sa využíva na odstraňovanie týchto látok zo vzduchu, vody a rôznych povrchov.

Oxid titaničitý ako fotokatalyzátor môžeme využívať dvoma spôsobmi – ako suspenziu TiO_2 vo vodnom roztoku alebo ako dnes používanjšiu imobilizovanú vrstvu TiO_2 na pevnom substráte, ktorá sa nanáša najčastejšie z kvapalnej fáze pomocou rôznych metód ako je napr. metóda vytáhovania z roztoku, metóda rotačného liatia, nanášanie liatím, nanášanie striekaním či materiálóvá tlač.

Na testovanie fotokatalytickej aktivity TiO_2 sa používa viacero metód ako je fotoredukcia, fotooxidácia či fotoindukovaná zmena hydrofilicity.

Oxid titaničitý sa používa na prípravu samočistiacich povrchov, ktoré využívajú fotoindukovanú zmenu hydrofilicity (kryty lámp), ďalej sa používa na čistenie vzduchu, na ochranu povrchov proti zahmlievaniu a na prípravu samosterilizujúcich povrchov.

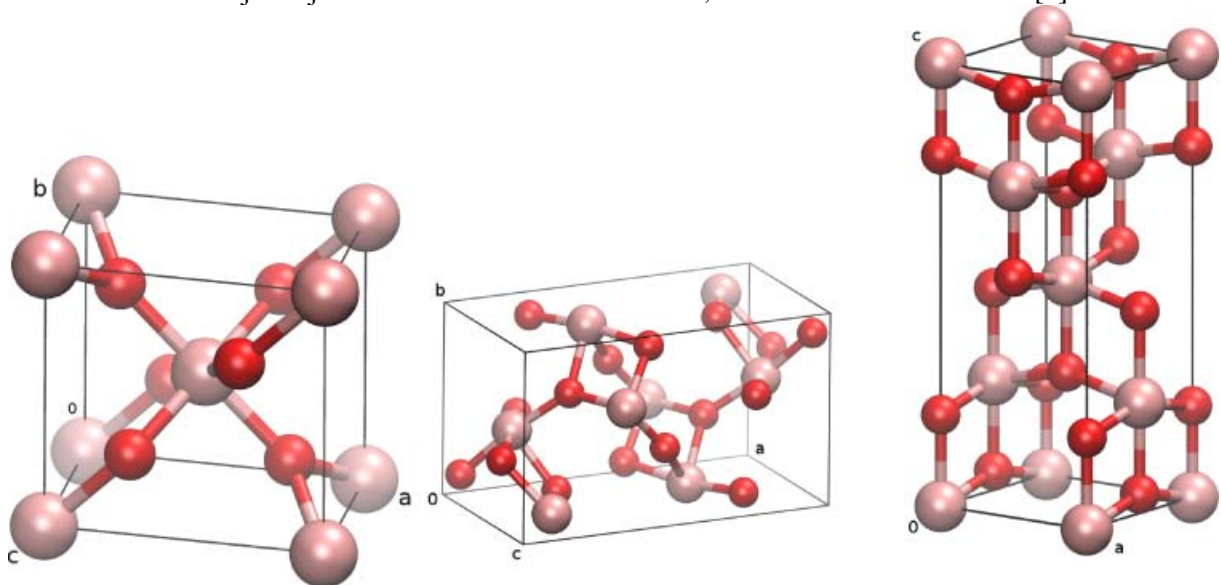
Cieľom tejto práce je preskúmať kyselinu tereftalovú ako látku na testovanie fotoaktivity a preskúmať najmä možnosť priameho fluorescenčného stanovenia jej koncentrácie.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý sa vyskytuje najčastejšie v troch rôznych modifikáciách:

- rutil – stabilný pri vysokých teplotách, používa sa na výrobu farieb, má tetragonálnu kryštalickú štruktúru
- anatas – stabilný pri nižších teplotách, má vyššiu fotokatalytickú aktivitu, má tetragonálnu kryštalickú štruktúru
- brookit – najčastejšie sa nachádza len v mineráloch, má ortorombickú štruktúru[1]



Obrázok 1 Modifikácie TiO_2 – rutil, brookit a anatas (zľava doprava) [2]

Oxid titaničitý je jedným z najviac skúmaných prechodných oxidov kovov a slúži ako modelová zlúčenina pre experimenty. Hlavným dôvodom je použitie TiO_2 (vo forme nanočastíc či povrchu) v rôznych aplikáciách ako napr. polovodiče.[2]

Dôvodom vyššej fotoaktivity anatasovej ako rutilovej formy je rozdiel štruktúr ich energetických pásov. Energia zakázaného pásu pre polovodič udáva minimálnu energiu svetla potrebnú k tomu, aby bol materiál elektricky vodivý. Pre TiO_2 vo forme anatasu je táto energia 3,2 eV (UV svetlo o $\lambda = 388$ nm) a pre rutilovú formu je 3,0 eV (UV svetlo o $\lambda = 413$ nm).

Najviac používaným z komerčných typov oxidu titaničitého je typ P – 25 od nemeckej firmy Degussa, ktorý sa vyrába tzv. aerosil procesom a je zmesou 70% anatasu a 30% rutilu. Na získanie vysokej reaktivity sa predpokladá, že častice by mali byť čo najmenšie a povrch by mal byť čo najväčší bez špeciálnych úprav. [1]

2.2 Fotokatalýza

Pojem fotokatalýza zahŕňa svetlo a katalyzátor, ktoré sú potrebné na priebeh chemickej reakcie. Fotokatalýza je definovaná ako zrýchlenie reakcie pomocou katalyzátoru, pričom katalyzátor môže urýchľovať reakciu interakciou so substrátom, s excitovaným stavom alebo s primárnym fotoproduktom. [5]

2.2.1 Fotochemické procesy na povrchu polovodičov

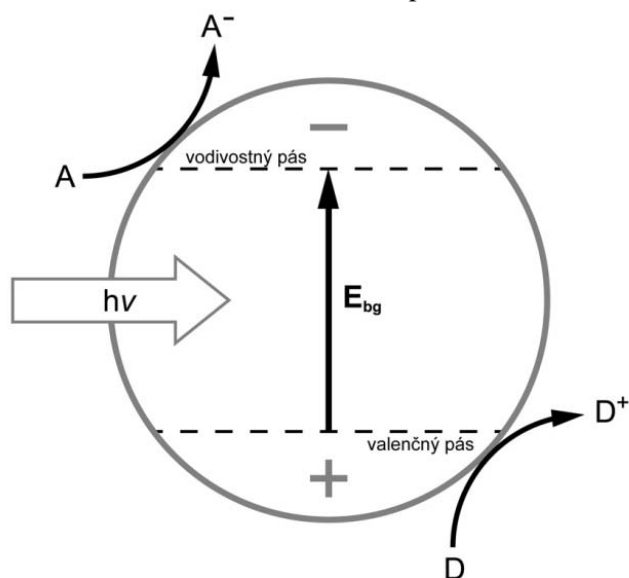
Fotochemické procesy na povrchu polovodičov sa nazývajú fotochemické reakcie. V polovodičoch sú energetické hladiny elektrónov zoskupené do energetických pásov, pričom najvyšší zaplnený energetický pás je tzv. valenčný (vb) a najnižší prázdny energetický pás je vodivostný pás (cb).

Energetický rozdiel medzi týmito dvoma pásmi nazývame šírka zakázaného pásu (E_{bg}). Polovodiče majú šírku zakázaného pásu menšiu ako 3,2 eV. Ak je šírka zakázaného pásu väčšia ako 3,2 eV, tak sa jedná o izolátory. [5]

Polovodiče môžu pôsobiť ako citlivé látky pre svetlom indukované redoxné procesy. Potom, čo fotokatalyzátor absorbuje fotón s energiou rovnou alebo väčšou ako je energia zakázaného pásu, tak dochádza k excitácii elektrónu z valenčného pásu do vodivostného pásu za vzniku tzv. diery (h^+) vo valenčnom páse.



V prípade neprítomnosti vhodného akceptoru dochádza v priebehu niekoľkých nanosekúnd k disipácii energie a súčasne k rekombinácii elektrón – diery. Pokiaľ je prítomný vhodný akceptor alebo povrchový defekt, tak k rekombinácii nedochádza a prebehne redoxná reakcia. [6]



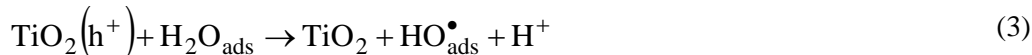
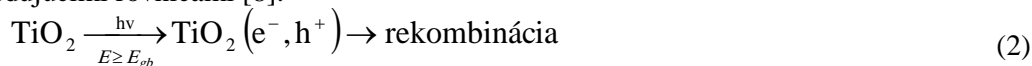
Obrázok 2 Znáznornenie fotochemických dejov, ktoré môžu prebiehať na polovodiči

Dnes patria medzi najčastejšie využívané fotokatalyzátory ešte ZnO, SnO₂, WO₃, CdS, CdTe, ZnS a ZnSe. Z týchto fotokatalyzátorov sa dnes využíva najmä TiO₂, pretože absorbuje žiarenie v UV oblasti, šírka zakázaného pásu je 3,2 eV a je relatívne lacný, fotochemicky stály a nerozpustný vo vode. Tento fotokatalyzátor sa používa ako neformálny štandard na porovnávanie účinnosti iných fotokatalyzátorov. [7]

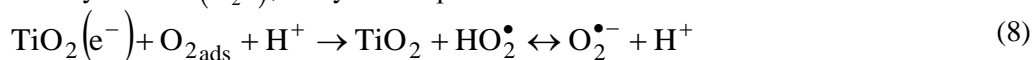
2.2.2 Fotokatalytické procesy na povrchu TiO₂

Fotokatalytické reakcie sa používajú najmä k degradačným reakciám, pričom často dochádza k úplnej mineralizácii organických látok v roztoku a k rozkladu vody za uvoľňovania vodíku. [11]

Heterogénny fotokatalytický proces je komplexom po sebe idúcich reakcií, ktoré môžu byť vyjadrené nasledujúcimi rovnicami [8]:



Oxidácia je prezentovaná ako priamy útok diery alebo môže byť sprostredkovaná pomocou HO[•] radikálov v ich voľnej alebo adsorbovanej forme. Oxidácia vedie k mineralizácii organickým zlúčeninám na oxid uhličitý a vodu. Obecné, A je rozpustený kyslík (O₂), ktorý je transformovaný na superoxidový aniónový radikál (O₂^{•-}), ktorý môže spôsobiť tvorbu ďalších radikálov HO[•]:



Akceptor elektrónov (A) môže byť aj kovový ión s vhodným redoxným potenciálom na transformáciu do iného oxidačného stavu:



Fotokatalytickú účinnosť častíc polovodiča vo vodnom roztoku je možné zvýšiť pokrytím častíc vzácnym alebo prechodným prvkom ako je napr. platina, zmenšením veľkosti častíc, alebo vhodnou kombináciou s adsorbentami rôzneho druhu. [5]

2.2.3 Využitie TiO₂

2.2.3.1 Samočistiace povrchy

Samočistiace povrchy založené na fotokatalyzátoroch pracujú na úplne inom princípe ako bežné materiály, ktoré sú odolné voči špiny a znečisteniu. Ich výhodou je to, že dokážu čistiť bez použitia toxických chemikálií. [1]

Samočistiace účinky sú založené na dvoch špeciálnych vlastnostiach TiO₂. Prvou z týchto vlastností je fotokatalytická aktivita, ktorá pomocou ultrafialového žiarenia ($\lambda < 390 \text{ nm}$) umožňuje degradovať organické štruktúry na povrchu TiO₂. [3] Táto technológia má veľkú výhodu, pretože môže využívať slnečné svetlo alebo ostatky UV svetla z fluorescenčných lúčiarok, čím šetrí nielen peniaze ale aj redukuje použitie čistiacich prostriedkov. Túto metódu ako prvý demonštrovali Watanabe, Hashimoto a Fujishima v roku 1992 na dlaždici pokrytej vrstvou TiO₂. Jedným z prvých komerčných využití tejto metódy bolo vytvorenie samočistiacich krycích skiel na lampy v diaľničných tuneloch, v Japonsku. [4]

Druhou špeciálnou vlastnosťou TiO₂ je fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita. Neožiarený povrch TiO₂ má hydrofóbny charakter. Vyzrážaná vodná para na ňom tvorí drobné kvapky, ktoré rozptyľujú svetlo a vytvárajú nepriehľadný povrch. Pôsobením UV žiarenia sa povrch TiO₂ stáva hydrofilným, kvapky sa spoja a vytvorí sa priehľadný film, po ktorom kvapky a nečistoty stekajú. [3] Tieto samočistiace povrchy sa využívajú najčastejšie ako vonkajšie stavebné materiály, pretože môžu byť vystavené nielen nadbytočnému slnečnému žiareniu ale aj dažďu. [4]

2.2.3.2 Čistenie vzduchu

Jedným z najdôležitejších využití fotokatalýzy TiO₂ je dekontaminácia, deodorizácia a čistenie vzduchu vo vnútri budov.

Jedným z problémov sú tzv. prchavé organické zlúčeniny (VOC) ako je napríklad formaldehyd a toluén, ktoré sú uvoľňované z nábytku, či konštrukčných materiálov vo vnútri budov a spôsobujú rôzne choroby obyvateľstva. Konvenčne sú VOC odstraňované bežnými čističkami vzduchu s filtrami, ktoré však svoju funkciu po čase strácajú a oprava týchto filtrov môže spôsobiť opäť znečistenie ovzdušia. Naproti tomu, fotokatalytické čističky vzduchu znečistenie hneď rozkladajú

namiesto toho aby ho zhromažďovali. Fotokatalytické čističky vzduchu sa využívajú napríklad v nemocniciach, kanceláriách, hoteloch, školách, reštauráciách či športových kluboch.

Ďalším problémom je znečisťovanie vzduchu oxidmi dusíku (NO_x) z automobilov. Oxid titaničitý je schopný odstraňovať oxidy dusíku. Bolo navrhnuté, že oxid dusnatý vo vzduchu je oxidovaný po tom, čo je katalyzátor vystavený svetlu a potom je cez medzistupeň – oxid dusičitý – prevedený na kyselinu dusičitú. Kyselina dusičná reaguje s cementom za vzniku dusičnanu vápenatého, ktorý je zmývateľný dažďovou vodou. Táto metóda je testovaná v Japonsku, Francúzsku a Taliansku na niekoľkých cestách a diaľniciach. [4]

2.2.3.3 Povrchy s ochranou proti zahmlievaniu

Zahmlenie zrkadiel a skiel je dôsledkom kondenzácie malých vodných kvapiek na ich povrchu. Povrchy s ochranou proti zahmlievaniu využívajú superhydrofílnosť TiO_2 a preto sa na nich netvorí kvapky ale vytvára sa súvislý povlak, ktorý bráni zahmleniu. Tento tenký povlak má počiatočný uhol zmáčania pre vodu niekoľko desiatok stupňov ale po ožiarení UV svetlom sa uhol zmáčania pre vodu znižuje, až dosiahne takmer nula stupňov. V tomto momente je schopnosť povrchu odpudzovať vodu nulová a jedná sa o tzv. superhydrofílnosť. [1]

Medzi prvé komerčne využívané aplikácie tohto objavu boli používané spätné zrkadlá na automobiloch. Dnes sa táto technológia využíva na úpravu povrchov zrkadiel, skla alebo v klimatizáciách. [4]

2.2.3.4 Samosterilizujúce povrchy [4]

Fotokatalyzátor TiO_2 je schopný zabíjať baktérie a preto môžeme pripravovať samosterilizujúce povrchy. Tieto povrchy sú najčastejšie využívané v nemocniciach alebo v zariadeniach pre seniorov. Fujitsima a spol. v spolupráci s LOTO Ltd. vyvinuli antibakteriálnu dlaždicu, ktorá bola vytvorená z obyčajnej dlaždice pokrytej kompozitnou vrstvou Ti – Cu. Testom zistili, že hodinu po ožiarení UV svetlom boli všetky baktérie zabité. Po nainštalovaní týchto antibakteriálnych dlaždíc poklesol počet baktérií nielen na stenách, ale aj vo vzduchu.

Výhodou týchto samosterilizujúcich povrchov je, že im stačí iba svetlo a kyslík. TiO_2 povrchy nie sú jedovaté a nespôsobujú znečistenie životného prostredia na rozdiel od chemických prostriedkov.

2.3 Príprava vrstiev TiO_2

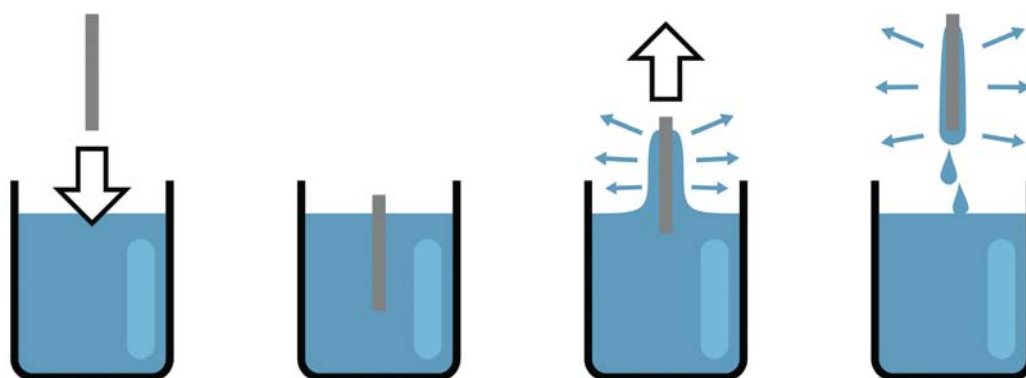
2.3.1 Prehľad

Oxid titaničitý je veľmi dobrý fotokatalyzátor pretože je aktívny, fotochemicky inertný, netoxický, účinný a pomerne lacný. TiO_2 ako fotokatalyzátor môžeme používať dvoma spôsobmi a to ako suspenziu TiO_2 vo vodnom roztoku, alebo ako imobilizovanú vrstvu na podpornom substráte. Dnes sa z praktických dôvodov využíva imobilizačná metóda, pretože pri použití TiO_2 ako suspenzie vo vodnom roztoku nastáva problém s oddelením nanočastíc TiO_2 po fotokatalytickej reakcii a ich opätovným použitím. [9]

2.3.2 Metódy nanášania TiO_2 z kvapalnej fázy

2.3.2.1 Dip coating (metóda vyťahovania z roztoku)

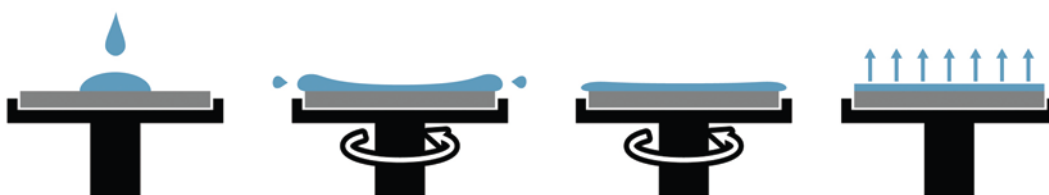
Jednoduchá a priama metóda na nanášanie tenkých vrstiev roztoku na substrát. Proces začína ponorením substrátu do nádrže s roztokom, ponechaním substrátu v roztoku na určitý čas, čo zaisťuje aby bol substrát celý pokrytý roztokom a končí vyťahnutím substrátu z roztoku. Na hrúbku nanesej vrstvy má vplyv rýchlosť vyťahovania substrátu z roztoku, rýchlosť vyparovania rozpúšťadla, povrchové napätie a fyzikálne vlastnosti roztoku. Táto metóda je veľmi ekonomická a pripravené vrstvy majú výborné elektrické a optické vlastnosti. [10]



Obrázok 3 Dip coating

2.3.2.2 Spin coating (metóda rotačného liatia)

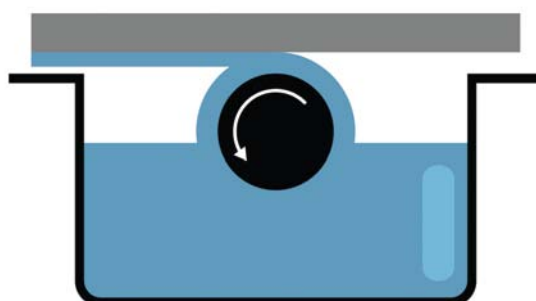
Substrát sa otáča okolo vlastnej osi, ktorá je kolmá k natieranému povrchu. Do stredu substrátu je nanosená vrstva roztoku, ktorý sa pomocou odstredivej sily rozprestrí po celom povrchu substrátu. Hrúbka nanesej vrstvy môže byť od stoviek nanometrov až po 10 mikrometrov. [11]



Obrázok 4 Spin coating

2.3.2.3 Capillary coating (metóda valcového nanášania)

Vrstvy pripravené touto metódou majú výborné optické vlastnosti a ďalšou výhodou tejto metódy je to, že pri nanášaní využijeme celý objem nanášaného roztoku, takže neostáva žiadny odpad. Náterový valec, ktorý je čiastočne ponorený do náterového roztoku sa otáča pod substrátom bez toho aby sa ho dotýkal. Vplyvom otáčania medzi valcom a substrátom dochádza k vytvoreniu menisku, čím sú dosiahnuté laminárne podmienky nanášania a náter je nanosený na substrát rovnomerne. Hrúbka takto naneseného filmu je 15 μm . [11]



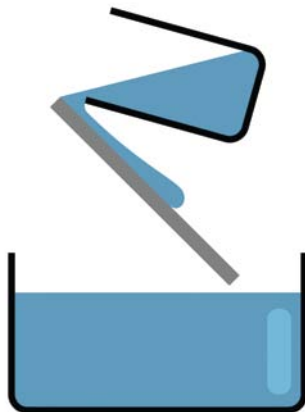
Obrázok 5 Capillary coating

2.3.2.4 *Spray coating (nanášanie striekaním)*

Príprava vrstiev touto metódou má oproti dipcoatingu niekoľko výhod a to, že rýchlosť nanášania je $1 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, čo je desaťkrát rýchlejšie a odpad z náterového roztoku je menší. Táto metóda sa využíva v priemysle ekologických lakov a na pokrývanie nerovnomerne tvarovaného skla. [11]

2.3.2.5 *Flow coating (nanášanie liatím)*

Pri tejto metóde je kvapalnú náter liaty cez substrát. Hrúbka filmu závisí na sklone substrátu, viskozite náteru a na rýchlosti vyparovania rozpúšťadla. [11]



Obrázok 6 *Flow coating*

2.3.2.6 *Materiálová tlač*

Materiálová tlač zahŕňa postupy, v ktorých sú komerčné tlačové techniky využívané k depozícií funkčnej kvapaliny na substrát. Výsledkom môže byť homogénna tenká vrstva, lokálne ovrstvené plošky alebo 3D mikroštruktúry. [12]

Atramentová tlač je jednou z tlačových techník vhodných pre materiálovú tlač. Pri depozícií je kvapalnú roztok vystrekovaný v malých kvapkách z tlačovej hlavy smerom k substrátu. Materiálové tlačiarne sa od atramentových tlačiarní líšia lepšou presnosťou ($5 \mu\text{m}$) a lepšou opakovateľnosťou ($20 \mu\text{m}$) mechanických posunov. [13]

Materiálová tlač má oproti dip a spin coatingu niekoľko výhod a to, že plocha pokrývaného substrátu je väčšia ako pár centimetrov (materiálovou tlačou môžeme vytlačiť obrazce o veľkosti niekoľkých metrov štvorcových – záleží od typu tlačiarne), využitie náterového roztoku je omnoho efektívnejšie, a vytvorený film nie je príliš náchylný k povrchovým kazom. [13][14]

Tabuľka 1 Porovnanie depozitných techník[14]

	Dip coating	Spin coating	Atramentová tlač
Efektívnosť využitia prekurzoru	~ 95% odpad	~ 95% odpad	~ 5% odpad
Veľkosť ovrstvovanej plochy	~ dm	~ cm	~ m
Citlivosť k povrchovým kazom	vysoká	vysoká	nízka defekty sú pretlačené
Možnosť „priameho vzorkovania“ (bez masky)	nie je	nie je	výborná

Materiálová tlač sa využíva na výrobu elektricky vodivých dráh, elektronických súčiastok (kondenzátory, diódy, tranzistory, filtre pre LCD monitory), biomateriálov (proteíny, nukleové kyseliny, neuróny) či keramických vrstiev. [12]

Atramentová tlač prakticky funguje na dvoch princípoch:

- **Kontinuálne atramentové tlačiarne** – vytvárajú konštantný prúd malých kvapiek atramentu, ktoré sú nabíjané a elektricky kontrolované. Nabité kvapky atramentu sú vychýlené pomocou elektrického poľa a nenabité kvapky dopadajú na substrát.
- **drop on demand (DOD)** – kvapka atramentu je produkovaná iba vtedy, keď je to potrebné. Pre DOD rozlišujeme dve techniky tlače a to termálnu atramentovú tlač a piezoelektrickú tlač. Termálna tlač vytvára kvapky atramentu zahriatím a vyparením kvapaliny v tryske. Piezoelektrická tlač vytvára a katapultuje atramentové kvapky z trysky mechanickou deformáciou tryskovej komory, čo sa deje vďaka piezoelektrickým vlastnostiam komory a vyslaniu elektrického signálu. Frekvencia vytvárania kvapiek je vyššia u piezoelektrickej tlače. [15]

Materiálová tlačiareň FujiFilm Dimatix 2831 umožňuje ukladanie tekutého materiálu na substrát o formáte A4, pričom využíva piezo atramentový cartridge na jedno použitie. Potlačovaný substrát je uložený na vodorovnej doske, ktorá sa v priebehu tlače posúva dopredu a nad substrátom sa pohybuje tlačová hlava so zásobníkom atramentu. Táto tlačiareň je schopná tlačiť vzorky o veľkosti 200x300 mm s maximálnou hrúbkou substrátu 25 mm. Substrát možno zahriať na 60 °C. Tlačová hlava je unikátna, pretože dovoľuje používateľovi, aby si cartridge naplnil svojou vlastnou tekutinou, pričom objem jedného cartridge je 1,5 ml. Tlačová hlava pracuje na piezoelektrickom princípe a obsahuje 16 trysiek. Súčasťou tlačiarne sú aj dve kamery. Pomocou stroboskopickkej kamery môžeme sledovať trysky a tvorbu kvapiek, ich objem a rýchlosť. Vertikálna kamera sníma pohľad na substrát a slúži najmä na nastavenie počiatku tlače. [16]



Obrázok 7 Materiálová tlačiareň Dimatix[16]

2.4 Fluorescenčná spektroskopia

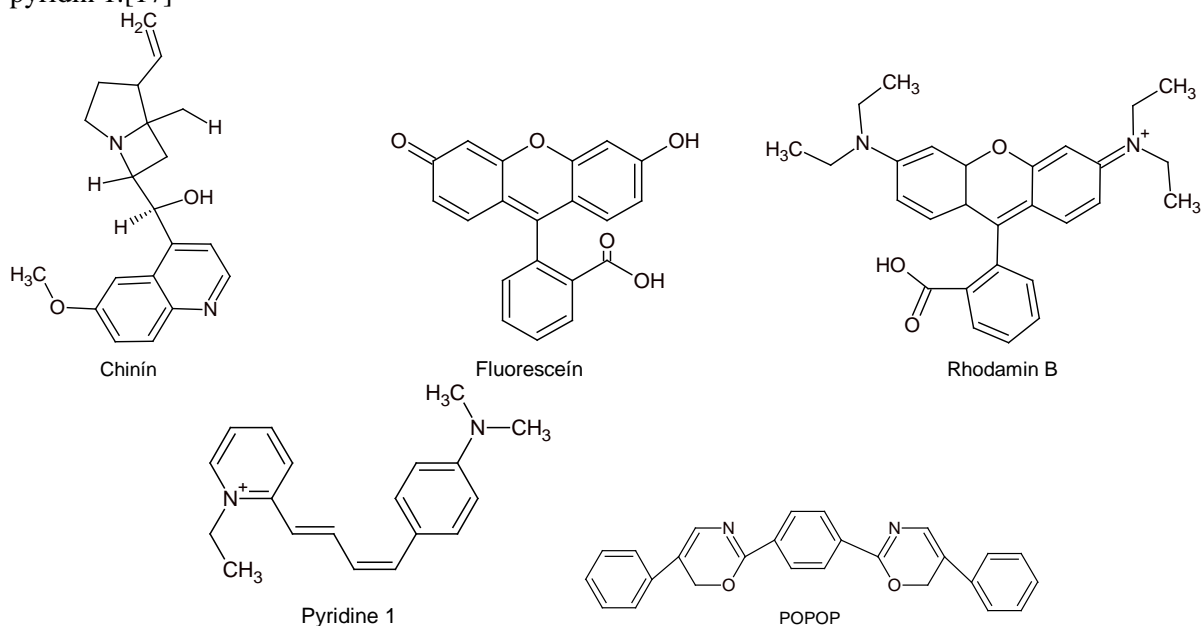
2.4.1 Fluorescencia

Využitie fluorescencie za posledných dvadsať rokov dosiahlo veľmi veľký pokrok a dnes sa fluorescencia využíva vo vedných odboroch ako biotechnológie, prietoková cytometria, forenzná a genetická analýza atď.

Fluorescencia patrí medzi luminiscenčné metódy. Luminiscencia je emisia žiarenia hmotou pri deexcitácii – v excitovanom singletovom stave je elektrón na excitovanom orbitale párovaný s druhým elektrónom na základnom orbitale s opačným spinom. Návrat do základného stavu je spinovo povolený a pri tomto návrate dochádza k vyžiareniu fotónu. Luminiscenciu delíme podľa doby dosvitu na fluorescenciu – krátka doba dosvitu a fosforescenciu – dlhá doba dosvitu.

Rýchlosť emisie fluorescencie je 10^8 s^{-1} a doba existencie fluorescencie je 10 ns. Doba existencie je čas medzi excitáciou a návratom späť do základného stavu.

Názov fluorescence je odvodený od minerálu fluoritu – kazivca (CaF_2), u ktorého bol tento jav pozorovaný prvýkrát. Najčastejšie pozorujeme fluorescenciu u aromatických zlúčenín – tzv. fluorofórov medzi ktoré patrí napríklad chinín, POPOP, fluoresceín, akridínová oranž, rhodamin B či pyridín 1.[17]

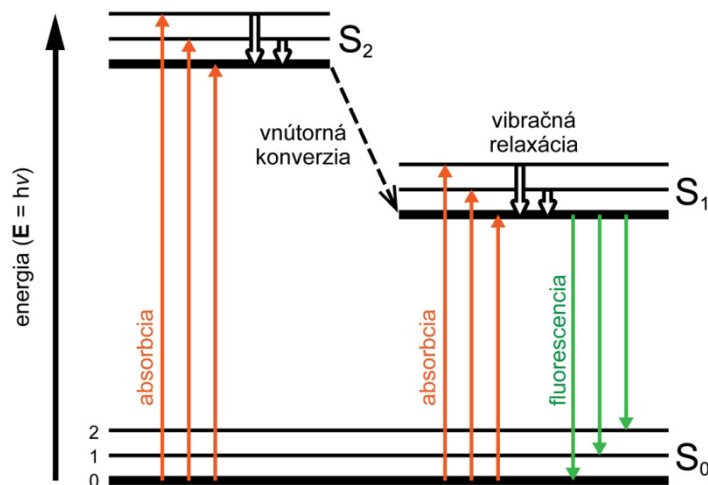


Obrázok 8 Vzorce typických fluorofórov

2.4.2 Jablonského diagram

Jablonského diagram sa používa na ilustráciu molekulových procesov, ktoré môžu nastať v excitovaných stavoch. Tento diagram je pomenovaný po profesorovi Alexandrovi Jablonskom, ktorý je považovaný za otca fluorescenčnej spektroskopie. [17]

Najskôr dochádza k excitácii elektrónu zo základnej energetickej hladiny S_0 na jednu z mnohých vibračných hladín excitovanej hladiny S_1 (S_2) (oranžová šípka). Po excitácii na jednu z vibračných hladín S_1 (S_2), dochádza k prechodu na najnižšiu vibračnú hladinu najnižšieho excitovaného stavu S_1 – tzv. vibračná relaxácia, ktorá trvá približne 10^{-12} s alebo menej. Prechod medzi S_1 a S_2 sa nazýva vnútorná konverzia (čiarkovaná šípka). K tomuto prechodu môže dôjsť v prípade, keď sú hladiny S_1 a S_2 veľmi blízko a elektrón môže prejsť medzi nimi bez toho, aby sa zmenila jeho energia – tzv. nežiarivý prechod. Pri prechode z S_1 na S_0 dochádza k vyžiareniu nadbytočnej energie emisiou fotónu a k návratu elektrónu na základnú hladinu – fluorescencia – tzv. žiarivý prechod (zelená šípka). [17]

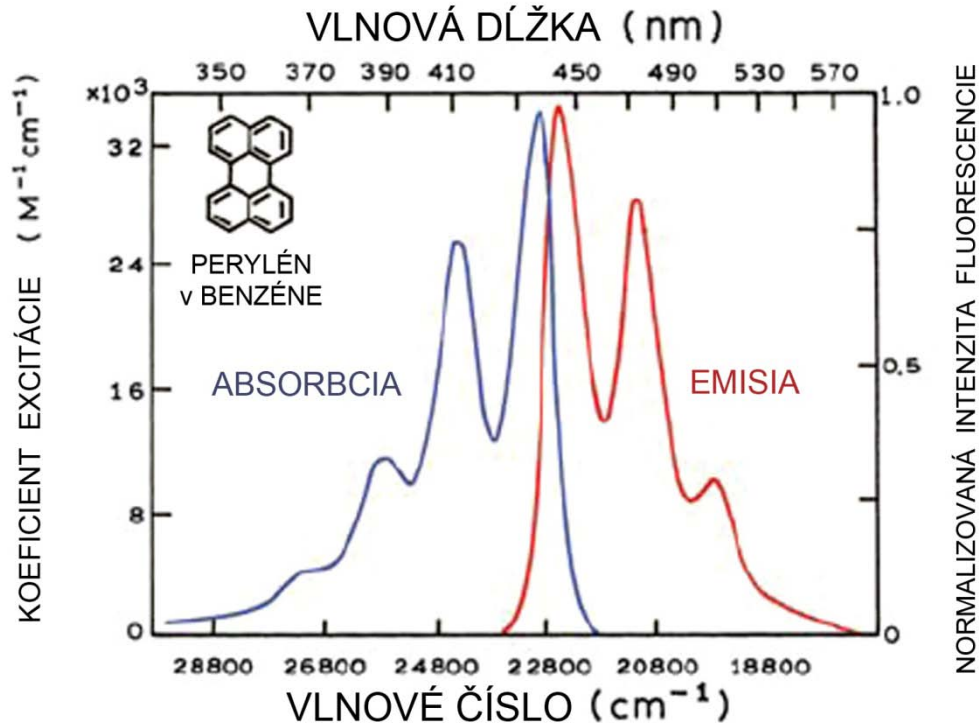


Obrázok 9 Jablonského diagram

2.4.3 Fluorescenčné spektrá

Fluorescenčné spektrá môžeme rozdeliť na

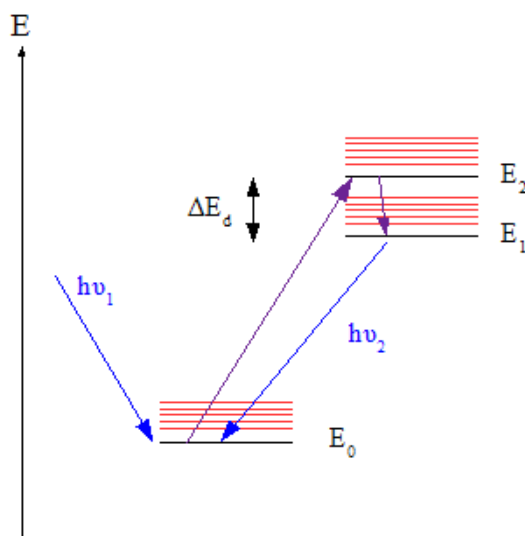
- Excitačné (absorpčné) – vyjadruje závislosť intenzity fluorescence na vlnovej dĺžke budiaceho žiarenia v krátkovlnnej oblasti
- Emisné (fluorescenčné) – vyjadruje závislosť intenzity fluorescence na vlnovej dĺžke emitovaného žiarenia[18]



Obrázok 10 Fluorescenčné spektrá[17]

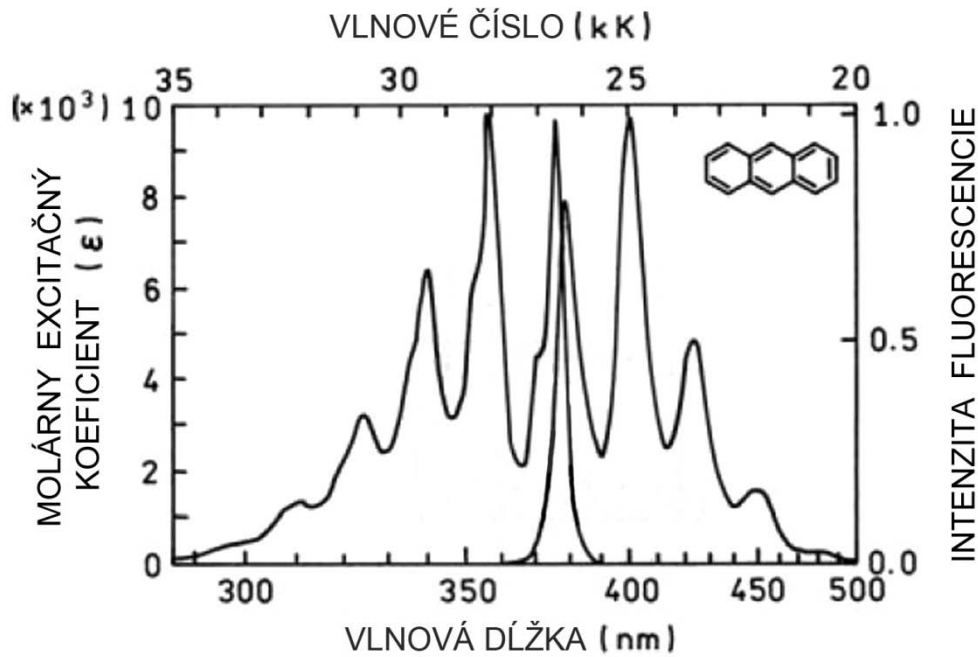
Pre emisné spektrum platí niekoľko pravidiel:

Kashovo pravidlo – tvar emisného spektra nie je ovplyvnený vlnovou dĺžkou excitácie a preto môžeme excitovať so žiarením s akoukoľvek vlnovou dĺžkou. Po excitácii na vyššie vlnové hladiny je prebytok energie rýchlo rozptýlený, opúšťa fluorofór na najnižšej vibračnej hladine S₁ (proces relaxácie trvá 10⁻¹² s) a vďaka tejto rýchlej relaxácii nie sú spektrá závislé od vlnovej dĺžky.[17]



Obrázok 11 Znázornenie Kashovho pravidla [19]

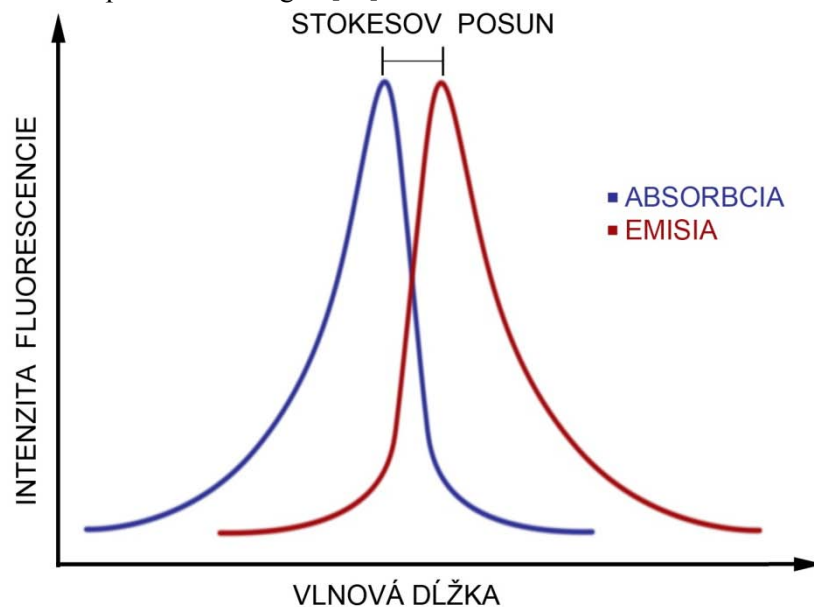
Zrkadlové pravidlo – tvar emisného spektra je zrkadlovým obrazom absorpčného spektra. Táto symetrická povaha spektier je dôsledkom rovnakých prechodov zapojených do emisie a absorpcie žiarenia a podobnosti energetických vibračných hladín S_0 a S_1 . [17]



Obrázok 12 Zrkadlové pravidlo [17]

2.4.4 Stokesov posun

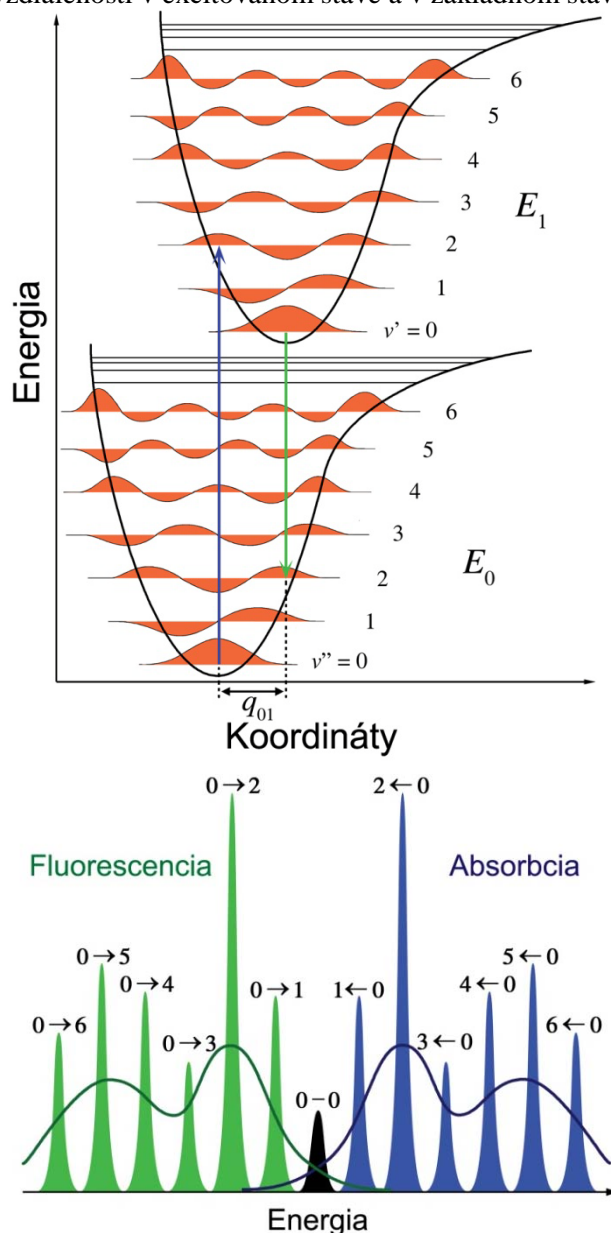
Stokesov posun je rozdiel medzi excitačným a emisným spektrom v nanometroch. Jedným z hlavných dôvodov Stokesovho posunu je rýchly pokles elektrónu na najnižšiu vibračnú hladinu S_1 . Ďalším dôvodom sú fluorofóry, ktoré spôsobujú Stokesov posun vďaka ich rozpúšťacím účinkom, komplexným formáciám či prenosom energie. [17]



Obrázok 13 Stokesov posun

2.4.5 Franck-Condónov princíp

Vysvetľuje intenzitu vibronických pochodov – zmeny v elektrických a vibračných energetických hladinách molekuly vzhľadom k absorpciám alebo emisiám fotónu. Počas prechodu elektrónu sa v molekule nemení medzijadrová vzdialenosť ani väzbové uhly. Graficky ho znázorňujeme pomocou vertikálnych prechodov, ktoré vyjadrujú skutočnosť, že častica zo základného elektrónového a vibračného stavu prechádza do takých vyšších vibračných excitovaných stavov, ktoré zodpovedajú rovnakej medzijadrovej vzdialenosti v excitovanom stave a v základnom stave. [7]



Obrázok 14 Grafické znázornenie Franck – Condónovho princípu [20]

2.4.6 Zhášanie fluorescence

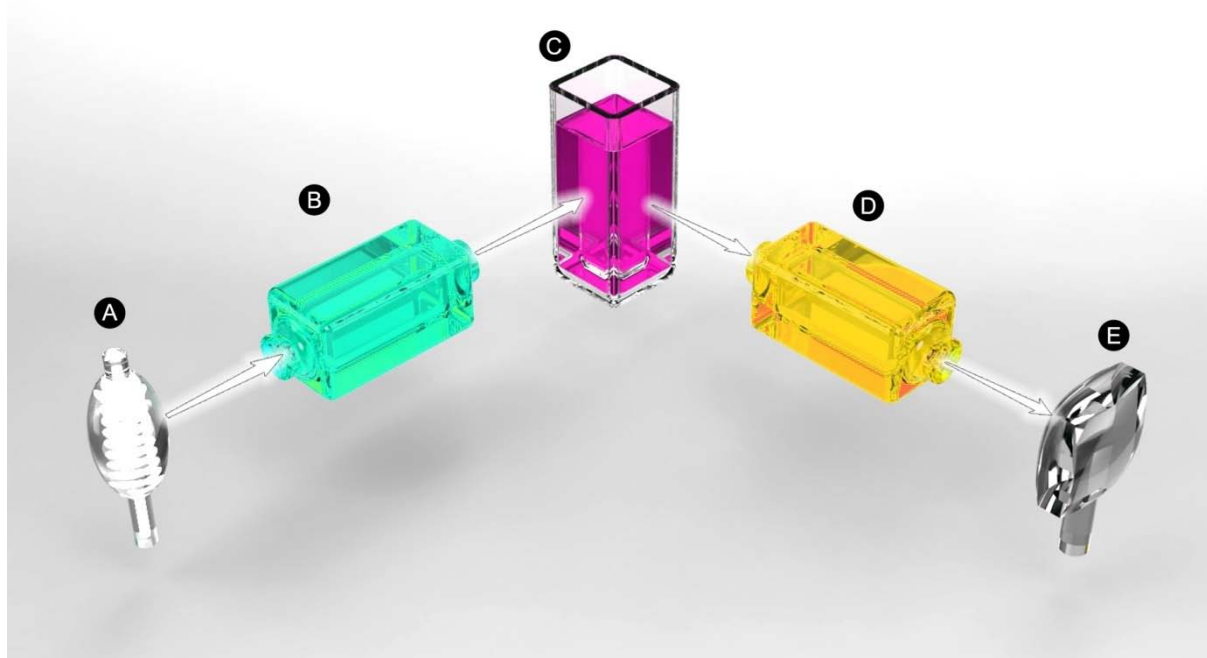
Proces, pri ktorom dochádza k znižovaniu intenzity fluorescence. K zhášaniu môže dochádzať rôznymi cestami:

- Zhášanie kolíziou – excitovaný fluorofór je deaktivovaný po kontakte s inou molekulou v zlúčenine – tzv. zhášačom (napr. O₂, halogény, amíny, atď).
- Fluorescenčné zhášanie – fluorofóry môžu vytvárať nefluoreskujúce komplexy so zhášačmi.

[17]

2.4.7 Inštrumentácia

- Zdroj žiarenia - vysokotlaková xenónová výbojka (A)
- Excitačný a emisný monochromátor – mriežka (B, D)
- Kyveta so vzorkom (C)
- Fotonásobič, fotodióda (E)[18]



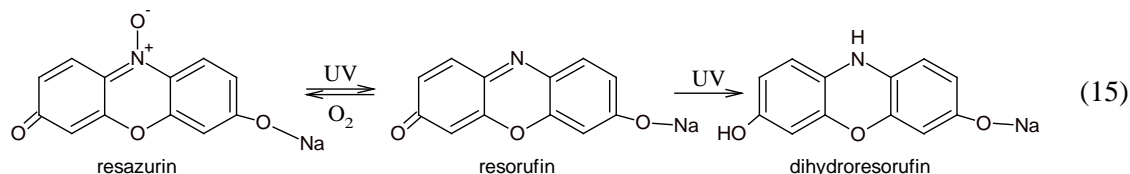
Obrázok 15 Inštrumentácia fluorimetrie

2.5 Metódy testovania fotokatalytickej aktivity TiO₂

Aktivita tenkých vrstiev TiO₂ závisí na mnohých faktoroch, ako je napríklad hrúbka vrstvy, hrúbka substrátu či nerovnosť vrstvy. Na stanovenie aktivity fotokatalytických povrchov existuje viacero metód, ako je fotoredukcia, fotooxidácia a fotoindukovaná zmena hydrofilítity.[21]

2.5.1 Fotoredukcia

Redukcia elektrónov, ktorá je inicializovaná UV žiarením. Jednou z najznámejších metód využívajúcich fotoredukciu je test založený na zmene farby redoxného farbiva (napríklad resazurínu). Táto metóda je založená na zachytení organického farbiva v polymérnej matrici umiestnenej na fotokatalytickom povrchu. Po ožiarení je farbivo (modrý resazurín) redukované pomocou elektrónov na inú formu (ružový resorufín) a po niekoľkohodinovom ožarovaní dochádza k úplnej deštrukcii farbiva (bezfarebný dihydroresorufín). [21][22]



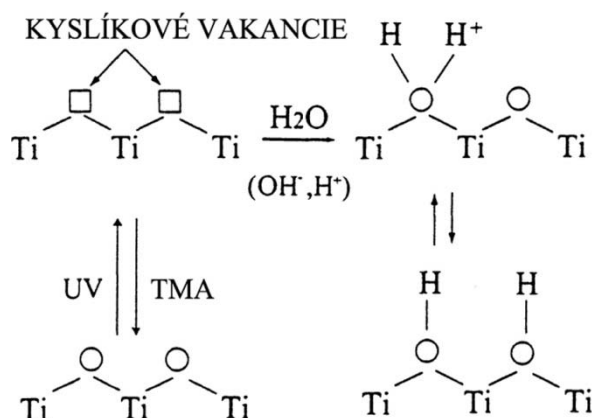
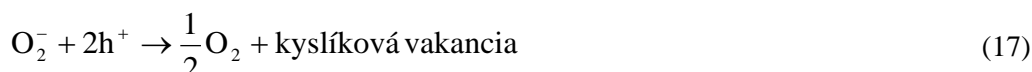
2.5.2 Fotooxidácia

Oxidácia, ktorá je katalyzovaná UV žiarením, prípadne slnečným žiarením. Medzi metódy, ktoré využívajú fotooxidáciu patrí metóda, ktorá skúma rýchlosť degradácie kyseliny stearovej po ožiarení UV svetlom. Degradácia kyseliny stearovej je nepriamo sledovaná pomocou merania zmeny kontaktného uhlu vody alebo priamo extrakciou do nepolárneho rozpúšťadla pomocou HPLC alebo FTIR. [21]

2.5.3 Fotoindukovaná zmena hydrofility

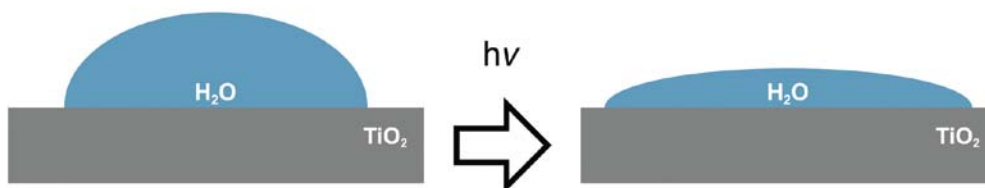
Na povrchu TiO₂ prebiehajú dva unikátne procesy – fotokatalýza a fotoinduktívna zmena hydrofility. Bolo preukázané, že ak povrch TiO₂ obsahuje určité množstvo SiO₂, tak vykazuje hydrofilné vlastnosti po ožiarení. Hoci sú tieto dva procesy odlišné, tak môžu prebiehať súčasne na jednom povrchu TiO₂.

V tomto procese sú stále produkované diery a elektróny, ale reagujú inak. Elektróny redukujú kationy Ti(IV) na Ti(III) a diery oxidujú anióny O²⁻. Atómy kyslíku sú vysunuté, čím vznikajú kyslíkové vakencie. Tieto kyslíkové vakencie sú obsadzované molekulami vody, ktoré produkujú adsorbované OH skupiny a robia povrch hydrofilným.[23]



Obrázok 16 Mechanizmus fotoindukovanej hydrofility[1]

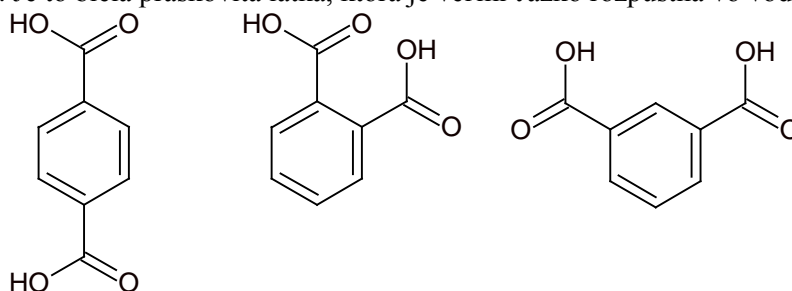
Molekuly vody adsorbované na povrchu TiO₂ sa po ožiarení UV svetlom vyparujú. Po tom, čo množstvo vody adsorbovanej na povrchu TiO₂ poklesne, tak sa znižuje aj vznik vodíkových väzieb a povrchové napätie v zhlukoch vody. Zníženie povrchového napätia je jednou z najdôležitejších hnacích síl, vďaka ktorým sa zhluky vody na povrchu TiO₂ termodynamicky rozprestrú a vytvoria tenkú vrstvu vody. Teplotná zmena počas ožarovania UV svetlom sa zhoduje so zmenou kontaktného uhla vody na povrchu TiO₂ – po približne 30 minútach ožarovania je kontaktný uhol rovný nule a voda sa rozprestrí po celom povrchu TiO₂. [24]



Obrázok 17 Kvapky vody pred ožiarení a po ožiarení

2.6 Kyselina tereftalová

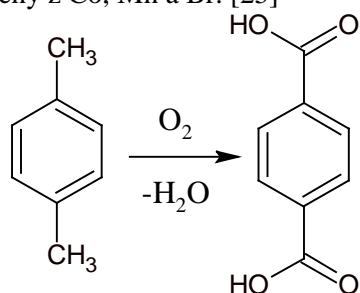
Kyselina tereftalová (TPA) alebo 1,4-benzodikarboxylová kyselina je jedným z troch izomérov kyseliny ftalovej. Je to biela práškovitá látka, ktorá je veľmi ťažko rozpustná vo vode a v alkoholoch.



Obrázok 18 Kyselina tereftalová, kyselina ftalová a kyselina isoftalová

2.6.1 Výroba

Kyselina tereftalová sa vyrába oxidáciou p-xylénu kyslíkom, pričom táto reakcia prebieha cez vznik medziproduktu – p-toluénovej kyseliny, ktorá oxiduje na TPA. Pri tejto oxidácii sa využíva katalyzátor zložený z Co, Mn a Br. [25]



(19)

2.6.2 Využitie

Kyselina tereftalová sa využíva na výrobu polyethyléntereftalátu (PET) – výroba fliaš, oblečenia; polybutyléntereftalátu, ale aj ako náplň do dymových granátov. [25]

TPA sa môže využívať aj na ekologické čistenie odpadových vôd a to pomocou pokročilých oxidačných procesov, ako je fotokatalytická oxidácia (UV – TiO₂), fotochemická oxidácia (UV – H₂O₂) či ozonizácia (O₃). Všetky tieto procesy fungujú na princípe vytvárania veľmi reaktívnych oxidačných voľných radikálov, ktoré oxidujú organické znečistenie a to buď úplne (mineralizácia znečistenia) alebo čiastočne – prevedením znečistenia na menej škodlivú zlúčeninu, ktorá môže byť spracovaná biologicky. [26]

2.6.3 Fotodegradácia TPA

Na čistenie odpadových vôd sa využíva najmä fotokatalytická oxidácia, ktorá je založená na ožiarení polovodiča (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS...), ktorý môže byť indukovaný na páry elektrón – diery fotónmi so správnou energiou. Diery valenčného pásu sú silnými oxidantmi a elektróny vodivostného pásu sú silnými reductantmi. Tieto časti sa následne rekombinujú alebo reagujú s adsorbovanými donormi a akceptormi na povrchu polovodiča.

Fotokatalytickou degradáciou sa zaoberali Shataei a spol., ktorí skúmali vplyv rôznych faktorov ako intenzita svetla, prídavok H₂O₂ na degradáciu TPA s použitím TiO₂ ako fotokatalyzátoru.

Bolo zistené, že:

- fotodegradácia TPA je časovo závislá na dobe ožiarenia a so zvyšujúcou dobou ožiarenia sa zvyšuje,
- pre pH od 6 do 9 sa fotodegradácia zvyšuje a potom klesá,
- intenzita žiarenia je dôležitá, pretože ovplyvňuje rýchlosť a kinetiku reakcie,

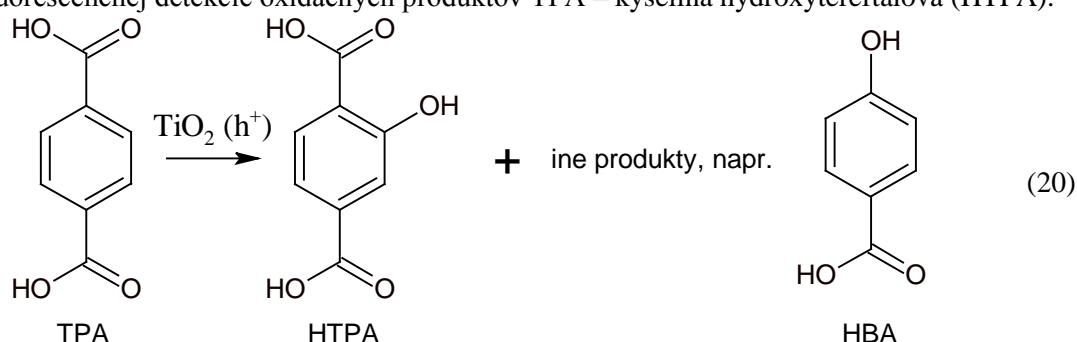
- fotodegradácia sa zvyšuje s prídavkom katalyzátora (do 2,5 g/l) a potom klesá (množstvo prídavku závisí od typu a počiatočnej koncentrácie látky),
- s prídavkom H₂O₂ narastá aj intenzita fotodegradácie. [27]

2.6.4 Fluorescenčná metóda hodnotenia samočistiach vlastností

Samočistiaci efekt TiO₂ je založený na fotochemickej degradácii a mineralizácii organického znečistenia a na fotoindukovanej hydrofilite povrchov TiO₂. Poznáme niekoľko štandardných metód na hodnotenie samočistiach vlastností:

- blednutie roztoku metylénovej modrej pri kontakte s tenkou vrstvou katalyzátora,
- fotodegradácia pevnej vrstvy vyššej mastnej kyseliny (napr. kyselina stearová),
- zachytenie organického farbiva (napr. rezazurín) v pevnej polymérnej matrici uloženej nad katalytickou vrstvou.

Na základe nevýhod týchto metód bola navrhnutá nová metóda, ktorá je založená na uložení homogénnej vrstvy sodnej soli TPA v polymérnom nosiči na fotokatalytický povrch a na vysokej citlivosti fluorescenčnej detekcie oxidačných produktov TPA – kyselina hydroxytereftalová (HTPA).



Počiatočná oxidácia TPA môže prebiehať 2 cestami:

- ako priamy prenos náboja z ožiareného TiO₂ – dochádza k foto-Kolbeho reakcií čo vedie k vzniku kyseliny hydroxybenzoovej (HBA),
- útok primárne fotogenerovaného hydroxylového radikálu – je vytvorený nestabilný OH – adukt z TPA, ktorý sa okamžite transformuje po pridaní molekuly kyslíku v tripletovom stave (³O₂) a následnej eliminácii hydroxyperoxylového radikálu (HO₂[•]) na HTPA.

Medzi hlavné výhody tejto metódy patrí:

- zahŕňa fázové rozhrania: pevná fáza – pevná fáza a pevná fáza – plynná fáza,
- je to priama a kvantitatívna metóda na sledovanie fotokatalytického oxidačného procesu,
- vďaka fluorescenčnej detekcii môžeme sledovať relatívne pomalý proces oxidácie v krátkom časovom úseku,
- vrstva TPA je fotostabilná a vysoko transparentná pre viditeľnú a UVA radiáciu,
- hlavnou výhodou TPA je to, že oproti ostatným izomérom kyseliny ftalovej, pri fotooxidácii vzniká iba jeden primárny produkt – HTPA. [28]

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Chemikálie a použité zariadenia

3.1.1 Chemikálie

- Kyselina tereftalová, Aldrich Chemistry
- Kyselina hydroxytereftalová, Aldrich Chemistry
- Hydroxid sodný, PENTA
- Ethanol absolútny, PENTA
- Polyvinylpyrolidon K – 25
- Isopropylalkohol, PENTA
- 2-propoxyethanol, Fluka analytical
- Glycerol, LACHEMA Brno
- Oxid titaničitý
- Deionizovaná voda

3.1.2 Prístroje

- Fluorimeter AMINCO – Bowman Series 2
- Fluorológ HORIBA JOBIN YVON
- Vláknový spektrometer RED TYDE USB650 UV
- Optické vlákno P600 – 2 – SR
- Kolimátor
- Fluorescenčná kyveta, 101 – QS, 10×10 mm
- Fotochemický vsádkový reaktor
- Čerpadlo
- Nízkotlaková ortuťová výbojka Osram, 125 W
- Materiálová tlačiareň Dimatix DMP 2831
- Vysokotlaková ortuťová výbojka, Osram HQL, 125 W
- Elektromagnetické miešadlo s ohrevom, Merci s.r.o.
- Mikroskop
- Fotoaparát Nikon
- Analytické váhy
- Laboratórne sklo
- Ultrazvuk

3.1.3 Software

- Microsoft Word 2007
- Microsoft Excel 2007
- OriginPro, verzia 8.0
- AB2
- FluorEssence, verzia 3.5
- Spectra Suite, verzia 3.5
- Camera Control Pro 2

3.2 Príprava roztokov a vzoriek

3.2.1 Príprava zásobných roztokov

Najskôr bol pripravený zásobný roztok kyseliny tereftalovej o koncentracii $0,0031 \text{ mol.dm}^{-3}$. Na prípravu 500,0 ml 0,0031 M roztoku TPA bolo navážených 5,0000 g TPA, ďalej bolo pridaných 310,0 ml 0,2 M roztoku NaOH a odmerná banka bola doplnená po rysku absolútnym ethanolom.

Zásobný roztok kyseliny hydroxytereftalovej o koncentracii $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ bol pripravený zmiešaním 0,0184 g HTPA, 0,0087 g NaOH, 50,00 ml H_2O a odmerná banka (100,00 ml) bola po rysku doplnená absolútnym ethanolom.

Použitie zmesného rozpúšťadla voda – ethanol bolo nutné kvôli obmedzenej rozpustnosti TPA vo vode.

3.2.2 Príprava roztokov na kalibráciu

3.2.2.1 Kalibračné roztoky HTPA vo vode

Do odmerných baniek o objeme 25,00 ml bolo zo zásobného roztoku HTPA pripravených 13 kalibračných roztokov s rôznymi koncentraciami HTPA (viď *Tabuľka 2*).

Vysoké koncentrácie HTPA boli použité preto, aby bol zaistený dostatočne silný signál fluorescencie.

Tabuľka 2 Koncentračná rada roztokov HTPA

Roztok	c [mol.dm^{-3}]	Roztok	c [mol.dm^{-3}]
H ₁	$2 \cdot 10^{-5}$	H ₈	$2,5 \cdot 10^{-7}$
H ₂	$1 \cdot 10^{-5}$	H ₉	$1,25 \cdot 10^{-7}$
H ₃	$8 \cdot 10^{-6}$	H ₁₀	$1 \cdot 10^{-7}$
H ₄	$4 \cdot 10^{-6}$	H ₁₁	$1 \cdot 10^{-8}$
H ₅	$2 \cdot 10^{-6}$	H ₁₂	$1 \cdot 10^{-9}$
H ₆	$1 \cdot 10^{-6}$	H ₁₃	$1 \cdot 10^{-10}$
H ₇	$5 \cdot 10^{-7}$		

3.2.2.2 Kalibračné roztoky HTPA v alkoholovom roztoku TPA

Kalibračné roztoky kyseliny tereftalovej a hydroxytereftalovej boli pripravené do 8 odmerných baniek o objeme 25,00 ml. Do odmernej banky bolo vždy napipetovaných 2,50 ml príslušného kalibračného roztoku HTPA a odmerná banka bola doplnená po rysku zásobným roztokom TPA (viď *Tabuľka 3*).

Tabuľka 3 Koncentračná rada roztokov HTPA v alkoholovom roztoku TPA

Roztok	Zloženie	c _{HTPA} [mol.dm^{-3}]
T ₁	TPA + 2,5 ml H ₁	$2 \cdot 10^{-6}$
T ₂	TPA + 2,5 ml H ₃	$8 \cdot 10^{-7}$
T ₃	TPA + 2,5 ml H ₄	$4 \cdot 10^{-7}$
T ₄	TPA + 2,5 ml H ₅	$2 \cdot 10^{-7}$
T ₅	TPA + 2,5 ml H ₆	$1 \cdot 10^{-7}$
T ₆	TPA + 2,5 ml H ₇	$5 \cdot 10^{-8}$
T ₇	TPA + 2,5 ml H ₈	$2,5 \cdot 10^{-8}$
T ₈	TPA + 2,5 ml H ₉	$1,25 \cdot 10^{-8}$

3.2.2.3 Kalibračné roztoky HTPA vo vodnom roztoku TPA

Do 9 odmerných baniek (25,00 ml) boli pripravené kalibračné roztoky HTPA ($c = 1.10^{-5}$ M) vo vodnom roztoku TPA ($c = 1.10^{-5}$ M). Roztok HTPA bol pripravený zo zásobného roztoku HTPA (viď 3.2.1) a roztok TPA bol pripravený z vodného roztoku TPA do reaktoru (viď 3.2.3).

Do odmernej banky bolo napipetované požadované množstvo HTPA (viď *Tabuľka 4*) a odmerná banka bola po rysku doplnená roztokom TPA.

Tabuľka 4 Množstvo HTPA v jednotlivých roztokoch

Roztok	V_{HTPA} [ml]	c_{HTPA} [mol.dm ⁻³]
1	2,5	1.10^{-6}
2	5,0	2.10^{-6}
3	7,5	3.10^{-6}
4	10,0	4.10^{-6}
5	12,5	5.10^{-6}
6	15,0	6.10^{-6}
7	17,5	7.10^{-6}
8	20,0	8.10^{-6}
9	22,5	9.10^{-6}

3.2.3 Príprava vodného roztoku TPA do vsádzkového reaktoru

Roztok kyseliny tereftalovej bol pripravený do odmernej banky o objeme 1 000,00 ml tak, že v 300,00 ml H₂O bolo rozpustených 0,020 g TPA, 0,0119 g NaOH a tento roztok bol chvíľu povarený na elektromagnetickej miešačke s ohrevom. Po vychladnutí bol roztok doplnený po rysku deionizovanou vodou. Kyselina tak bola prevedená na svoju soľ a bol pripravený jej nasýtený roztok.

3.2.4 Príprava pevných vzoriek

3.2.4.1 Úprava substrátu

Ako substrát na nanášanie vrstiev TiO₂ boli použité sodno – vápenaté sklá o rozmeroch 76×26×1,1 mm. Kvôli tomu, aby nedochádzalo k znižovaniu fotochemickej aktivity migráciou sodných iónov do vrstvy TiO₂ tak boli sklá vyvarené v 50% kyseline sírovej pri teplote 130-150 °C po dobu 2 hodín. Po vyvarení boli sklá umyté v deionizovanej vode a usušené.

3.2.4.2 Príprava atramentov HTPA + TPA na kalibráciu

Do 6 vialiek o objeme 10,00 ml bola pripravená koncentračná rada atramentov obsahujúcich rôznu koncentráciu HTPA. Do vialky bolo napipetovaných 3,00 ml 10% roztoku polyvinylpyrolidonu v isopropanole, 0,30 ml glycerolu, 2,70 ml 0,0031 M TPA, 0,30 ml HTPA (viď *Tabuľka 5*) a 3,00 ml propoxyethanolu.

Tabuľka 5 Koncentrácia HTPA v jednotlivých atramentoch

Atrament	$c_{\text{HTPA}}[\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$
A ₁	$2\cdot 10^{-5}$
A ₂	$8\cdot 10^{-6}$
A ₃	$4\cdot 10^{-6}$
A ₄	$2\cdot 10^{-6}$
A ₅	$1\cdot 10^{-6}$
A ₆	$5\cdot 10^{-7}$

3.2.4.3 Nanášanie atramentov na kalibráciu

Vrstvy atramentu boli nanášané pomocou metódy materiálovej tlače tlačiarňou Dimatix DMP 2831. Na kalibráciu boli pripravené 2 série vzoriek – prvá séria obsahovala len jednu vrstvu atramentu a druhá séria obsahovala 10 vrstiev atramentu.

3.2.4.4 Príprava atramentu TPA

Do vialky o objeme 10,00 ml bolo napipetovaných 3,00 ml 10% roztoku polyvinylpyrolidonu v isopropanole, 0,30 ml glycerolu, 2,70 ml 0,0031 M TPA, 0,30 ml H₂O a 3,00 ml propoxyethanolu.

3.2.4.5 Nanášanie atramentu TPA

Vrstvy atramentu boli nanášané pomocou materiálovej tlače tlačiarňou Dimatix DMP 2831. Na sklo bola nanosená vrstva (1-4) katalyzátoru TiO₂, na ktorú bola nanosená vrstva atramentu TPA (20,00 µl). Ako katalyzátory boli použité 2 soli TiO₂ – sol E5 – 12 a sol E20. Vzorky katalyzátoru pochádzajú z predchádzajúcich diplomových prác.

3.3 Meranie na fluorimetri AMINCO – Bowman Series 2

Na tomto jednopaprskovom fluorimetri bola zmeraná intenzita fluorescencie v závislosti na vlnovej dĺžke pre kalibračné roztoky HTPA (viď *Tabuľka 2*), HTPA + TPA v alkoholovom roztoku (viď *Tabuľka 3*), HTPA + TPA vo vodnom roztoku (viď *Tabuľka 4*) a tiež pre vzorky HTPA zo vsádzkového reaktoru.

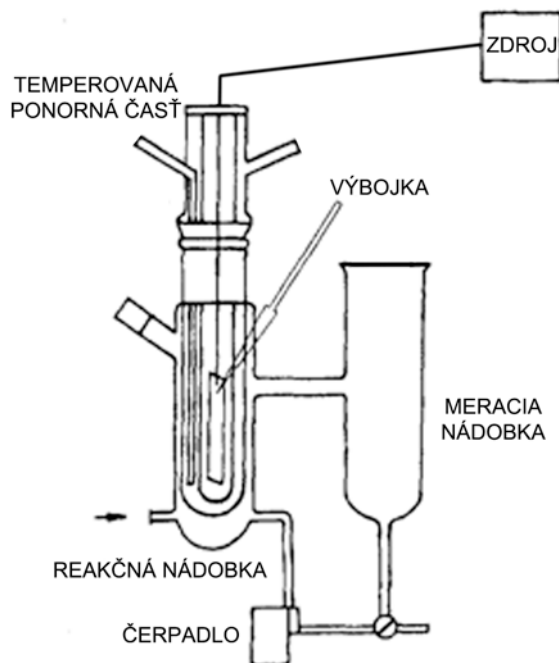
Podmienky pre jednotlivé merania boli vždy rovnaké: emisia bola nastavená na 440 nm, rozsah emisného spektra bol 350-550 nm, excitácia bola nastavená na 325 nm, rozsah excitačného spektra bol 250-400 nm a fotonásobič bol nastavený na 670 V.



Obrázok 19 Fluorimeter AMINCO – Bowman Series 2 [29]

3.4 Modelová reakcia vo vsádkovom reaktore

Do vsádkového reaktoru sme vložili fóliu so 4 vrstvami TiO_2 , do reaktoru sme naliali 250,00 ml pripraveného roztoku TPA, zapli sme chladenie, čerpadlo, nízkotlakovú ortuťovú výbojku a po dobu 3 hodín sme každých 10 minút odoberali vzorku roztoku HTPA, ktorej fluorescenciu sme následne zmerali na fluorimetri a na vláknovom spektrometri. Tento postup sme opakovali aj pre fóliu bez TiO_2 .



Obrázok 20 Zjednodušený náčrt vsádkového reaktoru [5]

3.5 Meranie na vláknovom spektrometri RED TIDE USB650

Na vláknovom spektrometri sme zmerali intenzitu fluorescencie pre maximálnu vlnovú dĺžku λ_{MAX} pre kalibračné roztoky HTPA (viď *Tabuľka 2*), HTPA + TPA v alkoholovom roztoku, (viď *Tabuľka 3*), HTPA + TPA vo vodnom roztoku (viď *Tabuľka 4*) a pre vzorky HTPA zo vsádkového reaktoru.

Podmienky jednotlivých meraní boli rovnaké: integračný čas bol nastavený na 3 500 ms, priemer bol nastavený na 2 merania a boxcar bol nastavený tiež na 2.



Obrázok 21 Vláknový spektrometer RED TIDE USB650 [30]

3.6 Meranie na spektrofluorimetri HORIBA JOBIN YVON – „fluorológ“

Na fluorológu sme zmerali intenzitu fluorescencie v závislosti na vlnovej dĺžke pripravených pevných vzoriek TPA + HTPA na kalibráciu (viď 3.2.4.3) a pripravené pevné vzorky TPA + TiO_2 (viď 3.2.4.5). Pevné vzorky TPA + TiO_2 sme 10 minút ožarovali lampou s vysokotlakovou ortuťovou výbojkou

a potom sme zmerali fluorescenciu. Tento postup sme opakovali celkom šesťkrát – pokiaľ doba ožiarenia vzoriek nebola 1 hodinu.

Podmienky pre obe merania boli rovnaké: excitácia bola nastavená na 320 nm (slit na 2 nm) a rozsah emisného spektra bol nastavený od 340 nm do 600 nm (slit bol nastavený na 3 nm).



Obrázok 22 Fluorológ HORIBA JOBIN YVON [31]

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

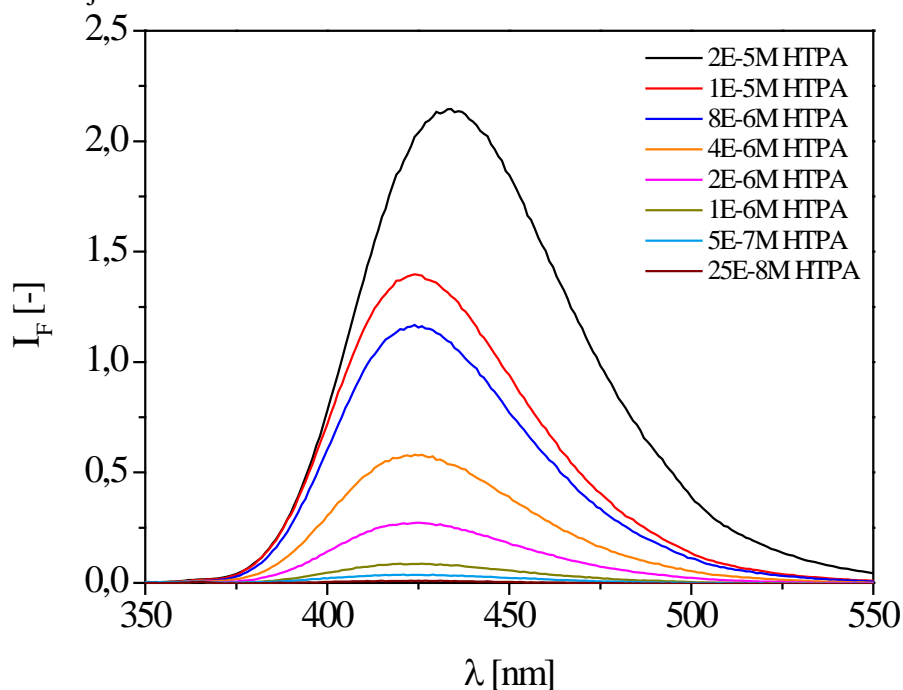
4.1 Meranie na fluorimetri AMINCO – Bowman Series 2

4.1.1 Kalibračné roztoky HTPA

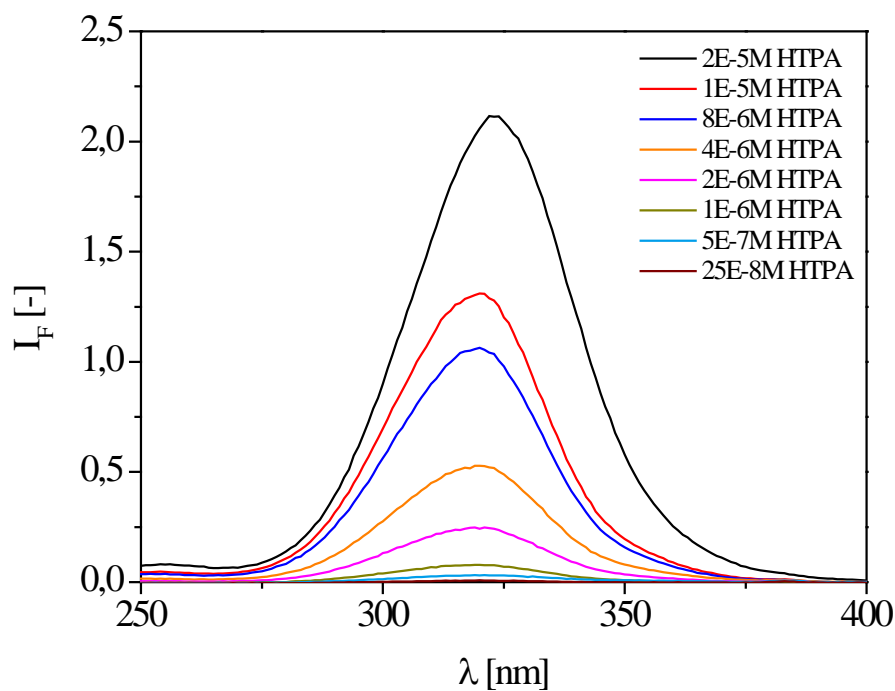
Cieľom tohto experimentu bolo preštudovať fluorescenčné vlastnosti samotnej HTPA, t.j. najmä emisné a excitačné spektrá.

Na fluorimetri bola zmeraná intenzita fluorescencie v závislosti na vlnovej dĺžke pripravených roztokov HTPA (viď *Tabuľka 2*). Z grafov (viď *Obrázok 23 a Obrázok 24*) môžeme vidieť, že intenzita fluorescencie bola zaznamenaná pre roztoky H₁-H₈, pretože potom už odozva prístroja nebola dostatočná.

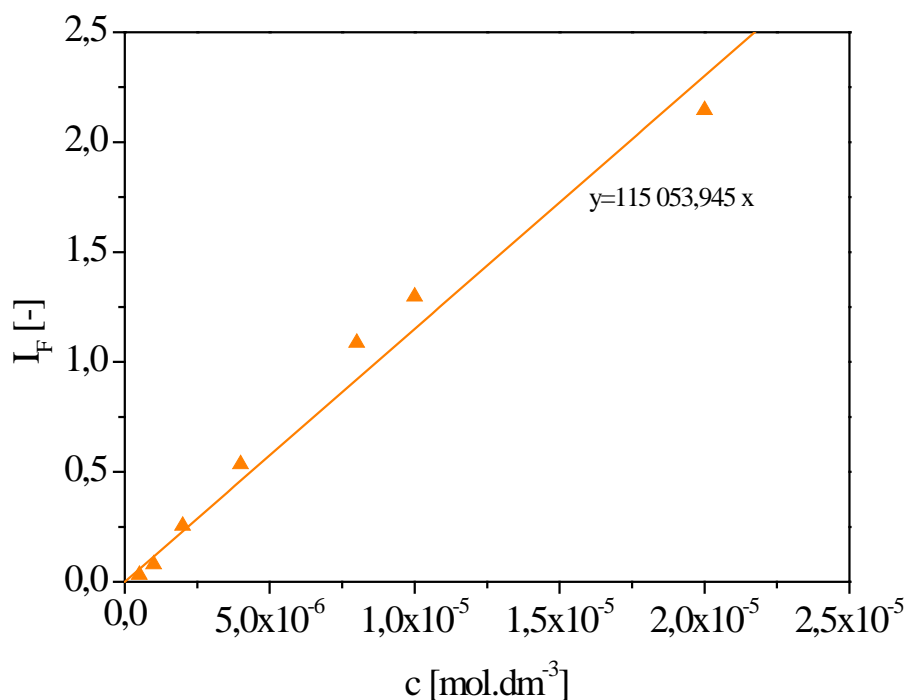
Kalibračná krivka (viď *Obrázok 25*) bola zostrojená ako závislosť intenzity fluorescencie pre maximálnu vlnovú dĺžku λ_{MAX} na koncentrácií. Maximálna vlnová dĺžka emisného spektra λ_{MAX} bola stanovená na 412 nm. Zo zostrojenej kalibračnej krivky môžeme vidieť, že intenzita fluorescencie stúpa spolu s narastajúcou koncentráciou HTPA.



Obrázok 23 Emisné spektrum kalibračných roztokov HTPA



Obrázok 24 Excitačné spektrum kalibračných roztokov HTPA



Obrázok 25 Kalibračná krivka pre HTPA

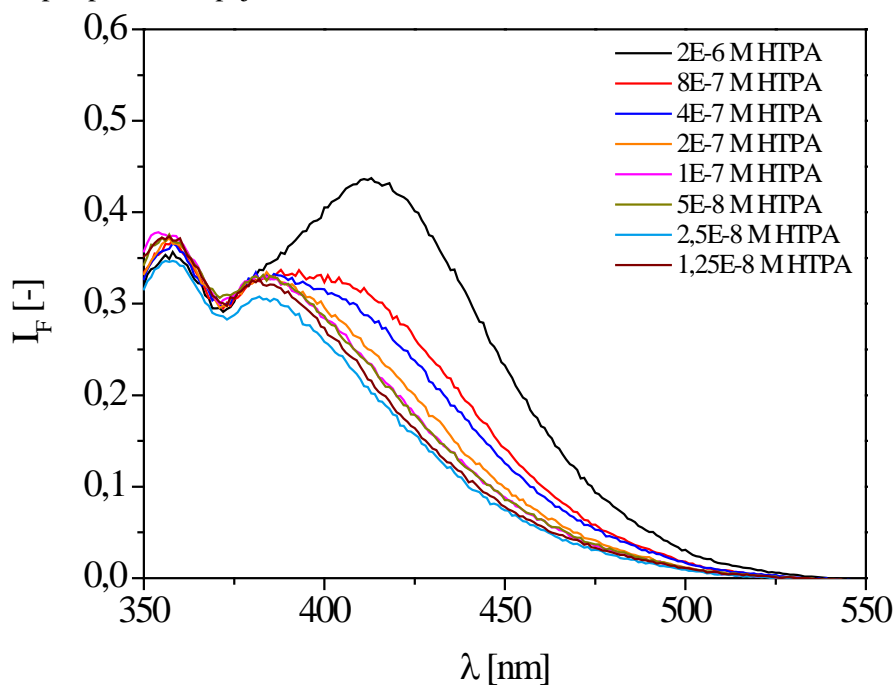
4.1.2 Kalibračné roztoky TPA + HTPA

Cieľom tohto experimentu bolo preštudovať vzájomné interakcie TPA a HTPA, t.j. ako sa ovplyvňujú. Na fluorimetri bola zmeraná intenzita fluorescence v závislosti na vlnovej dĺžke pripravenej série kalibračných roztokov TPA + HTPA (viď Tabuľka 3).

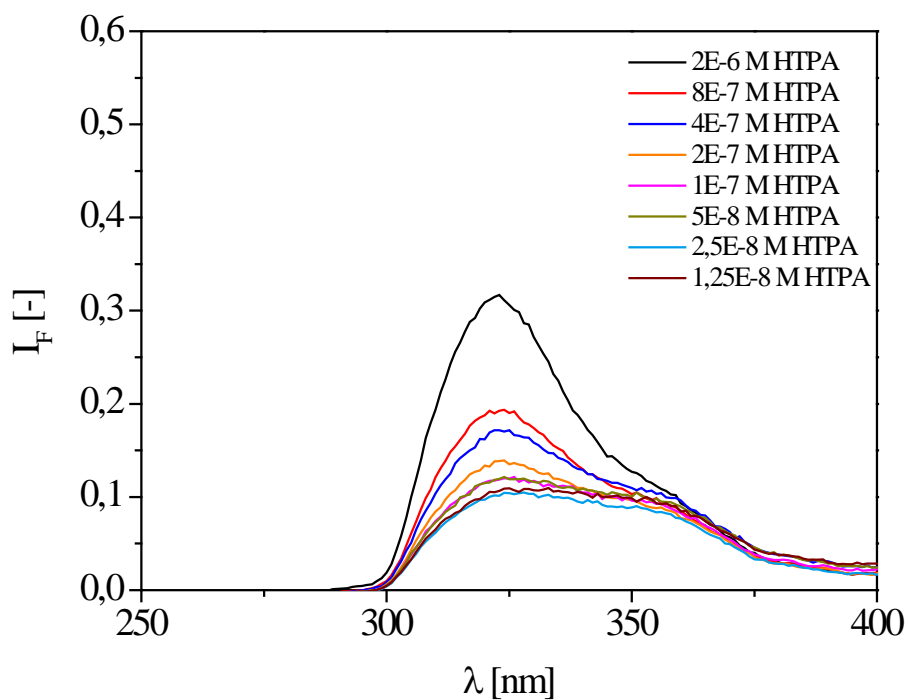
Kalibračná krivka bola zostrojená ako závislosť rozdielu intenzít fluorescence pre maximálnu vlnovú dĺžku ($\lambda_{MAX} = 413 \text{ nm}$) na koncentrácií. Rozdiel intenzít fluorescence sme určili tak, že od

intenzity fluorescence roztokov T₁-T₈ sme odčítali intenzitu fluorescence roztoku T₈, ktorý sme určili ako baseline.

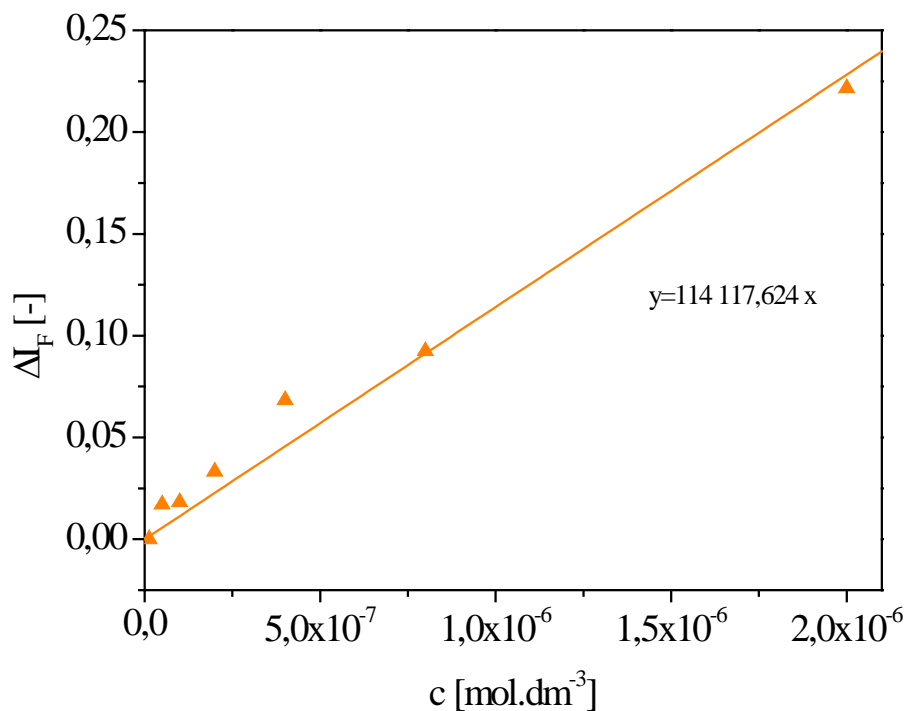
Z uvedených grafov (viď *Obrázok 26*, *Obrázok 27* a *Obrázok 28*) môžeme vidieť, že intenzita fluorescence stúpa spolu so stúpajúcou koncentráciou HTPA v TPA.



Obrázok 26 Emisné spektrum kalibračných roztokov TPA + HTPA



Obrázok 27 Excitačné spektrum kalibračných roztokov TPA + HTPA



Obrázok 28 Kalibračná krivka pre TPA + HTPA

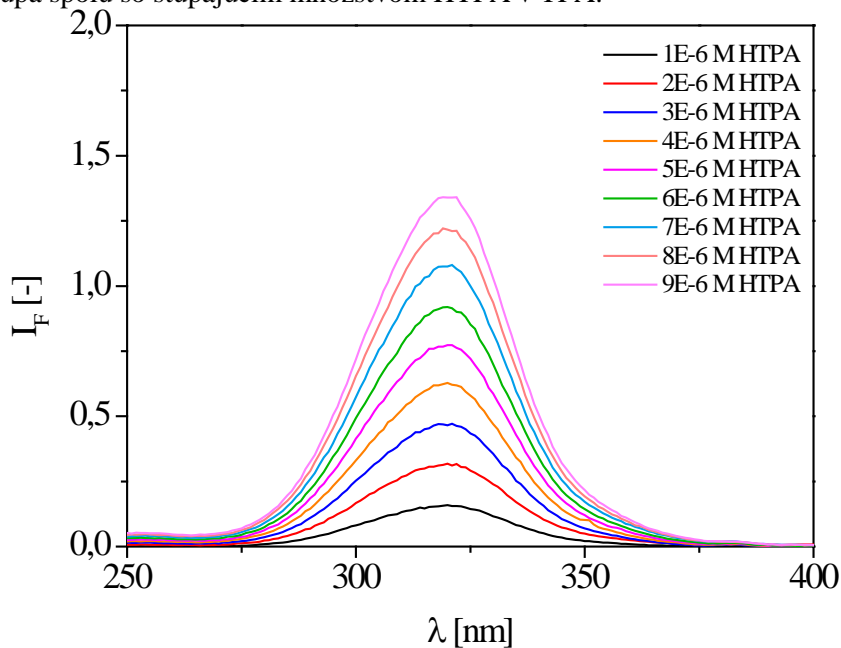
4.1.3 Kalibračné roztoky HTPA vo vodnom roztoku TPA

Táto zmes bola navrhnutá tak, aby obsahovala stále rovnakú molaritu ftalátu. Týmto verne simulujeme zloženie reakčnej zmesi, v ktorej dochádza ku konverzií TPA na HTPA.

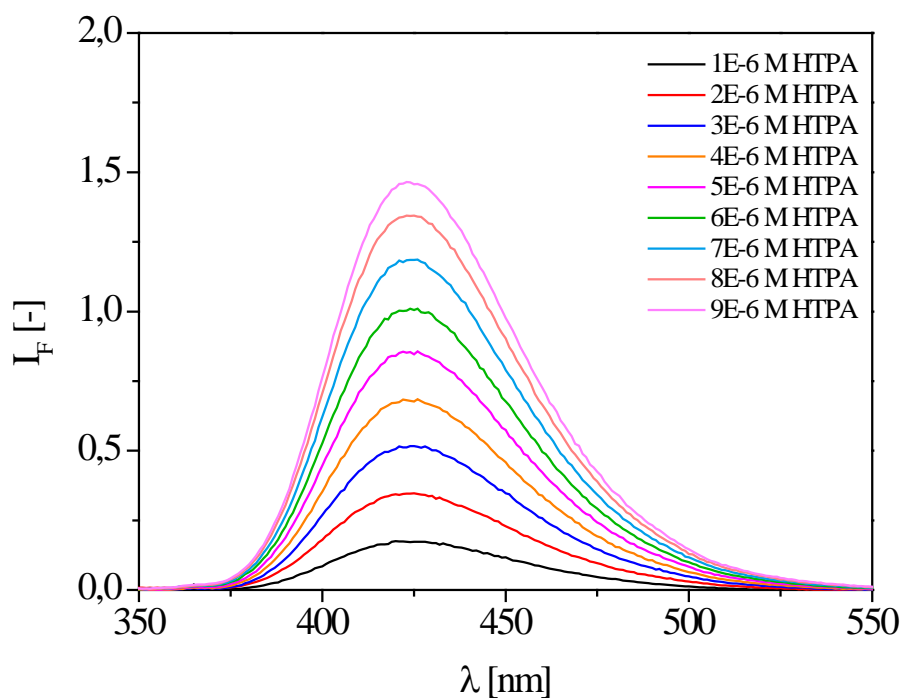
Na fluorimetri bola zmeraná intenzita fluorescencie v závislosti na vlnovej dĺžke pripravenej série kalibračných roztokov HTPA vo vodnom roztoku TPA (viď *Tabuľka 4*).

Kalibračná krivka bola zostrojená ako závislosť intenzity fluorescencie pre maximálnu vlnovú dĺžku ($\lambda_{MAX} = 423$ nm) na objeme HTPA.

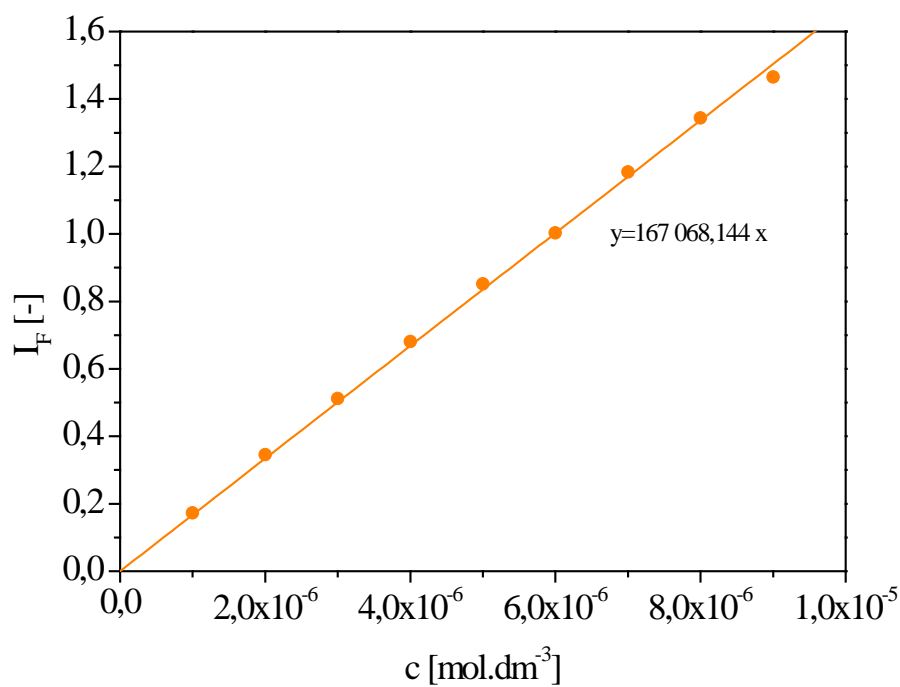
Z uvedených grafov (viď *Obrázok 29*, *Obrázok 30* a *Obrázok 31*) môžeme vidieť, že intenzita fluorescencie stúpa spolu so stúpajúcim množstvom HTPA v TPA.



Obrázok 29 Emisné spektrum kalibračných roztokov HTPA vo vodnom roztoku TPA



Obrázok 30 Excitačné spektrum kalibračných roztokov HTPA vo vodnom roztoku TPA



Obrázok 31 Kalibračná krivka pre HTPA vo vodnom roztoku TPA

4.1.4 Vzorok HTPA zo vsádzkového reaktoru

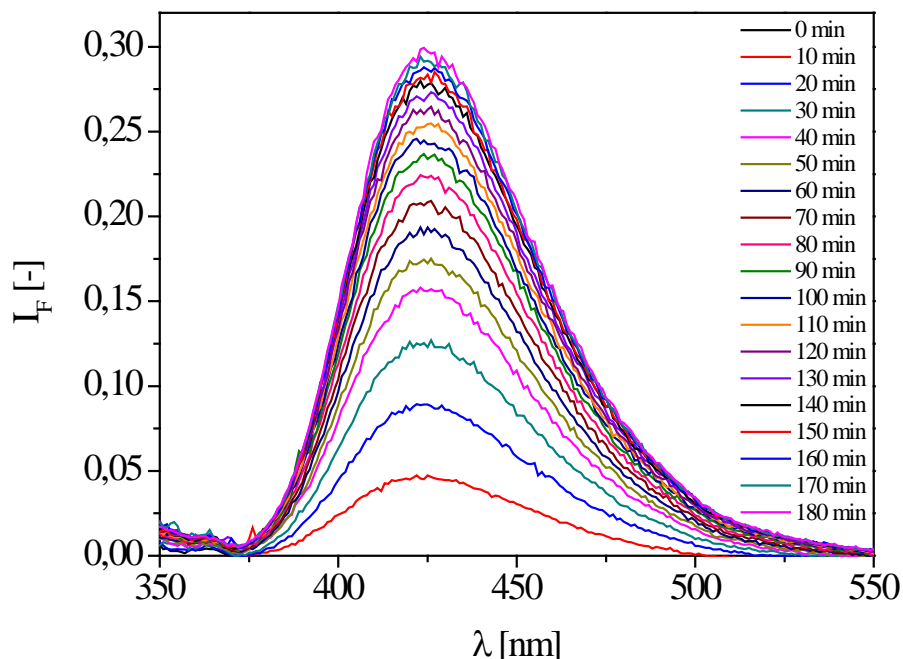
Na fluorimetri bola zmeraná intenzita fluorescencie v závislosti vlnovej dĺžky odobraných vzoriek HTPA z reakcie, ktorá prebiehala vo vsádzkovom reaktore po dobu troch hodín.

Prvá reakcia prebiehala vo vsádzkovom reaktore, v ktorom bola vložená fólia so 4 vrstvami TiO₂ (viď Obrázok 32), druhá reakcia prebiehala vo vsádzkovom reaktore, v ktorom bola vložená len čistá

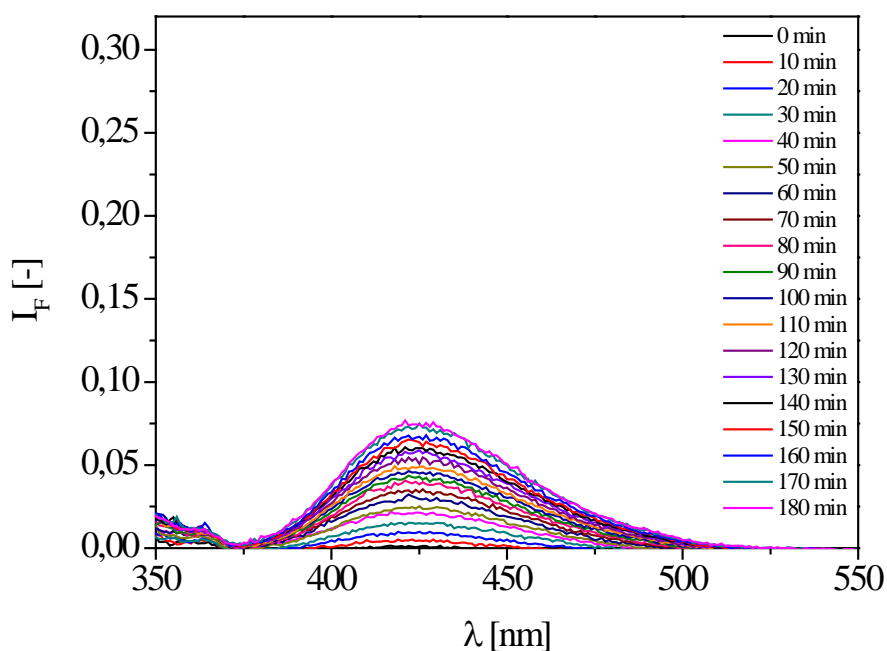
fólia bez TiO_2 (viď *Obrázok 33*). Reakcia bez TiO_2 prebiehala pre kontrolu a detekciu priamej fotolýzy.

Z grafov (viď *Obrázok 32*, *Obrázok 33* a *Obrázok 34*) môžeme vidieť, že intenzita fluorescence narastá spolu s časom.

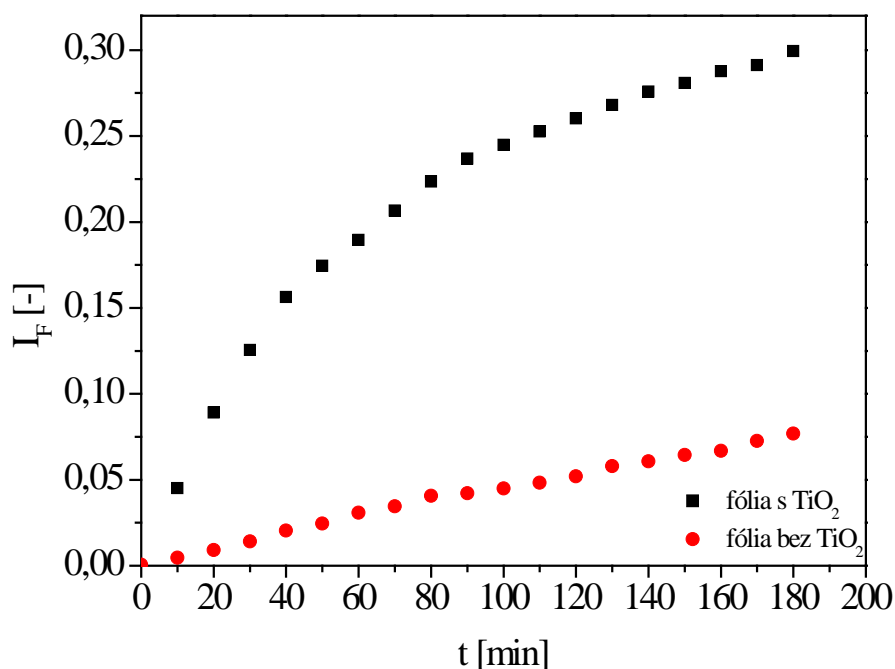
Graf časovej závislosti intenzity fluorescence (viď *Obrázok 34*) bol zostrojený ako závislosť intenzity fluorescence pre maximálnu vlnovú dĺžku (s TiO_2 : λ_{MAX} 424 nm; bez TiO_2 : $\lambda_{\text{MAX}} = 421$ nm). Z tohto grafu časovej závislosti môžeme vidieť, že intenzita fluorescence je omnoho väčšia pre reakciu, ktorá prebieha za pomoci fotokatalyzátora TiO_2 . V porovnaní s reakciou bez TiO_2 , u ktorej intenzita fluorescence narastá lineárne, tak u reakcie s TiO_2 môžeme vidieť brzdený nárast intenzity fluorescence, čo je spôsobené tým, že pri tejto reakcii vznikajú oxidáciou HTPA ďalšie oxidačné produkty, ktoré jej konkurujú.



Obrázok 32 Emisné spektrum HTPA (fólia s TiO_2)



Obrázok 33 Emisné spektrum HTPA (fólia bez TiO_2)



Obrázok 34 Časová závislosť intenzity fluorescencie

Zo zostrojenej získanej kalibračnej krivky (viď Obrázok 31) sme získali rovnicu:

$$y = 167068,144 \cdot x \Leftrightarrow I_F = 167068,144 \cdot c_{\text{HTPA}} \quad (21)$$

Z tejto rovnice sme si odvodili vzťah na výpočet koncentrácie HTPA vo vzorkách z reaktoru:

$$I_F = 167068,144 \cdot c_{\text{HTPA}} \Rightarrow c_{\text{HTPA}} = \frac{I_F}{167068,144} \quad (22)$$

Tabuľka 6 Vypočítané koncentrácie HTPA pre reakciu s TiO₂ a bez TiO₂

t [min]	S TiO ₂		Bez TiO ₂	
	I _F [-]	c _{HTPA} [mol.dm ⁻³]	I _F [-]	c _{HTPA} [mol.dm ⁻³]
10	0,045166	2,7034E-07	0,004578	2,7400E-08
20	0,089111	5,3338E-07	0,009155	5,4800E-08
30	0,125427	7,5075E-07	0,014038	8,4026E-08
40	0,156250	9,3525E-07	0,020447	1,2239E-07
50	0,174561	1,0448E-06	0,024414	1,4613E-07
60	0,189514	1,1344E-06	0,030823	1,8449E-07
70	0,206604	1,2366E-06	0,034485	2,0641E-07
80	0,223389	1,3371E-06	0,040588	2,4295E-07
90	0,236816	1,4175E-06	0,042114	2,5208E-07
100	0,244751	1,4650E-06	0,044861	2,6852E-07
110	0,252686	1,5125E-06	0,048218	2,8861E-07
120	0,260315	1,5581E-06	0,05188	3,1053E-07
130	0,267944	1,6038E-06	0,057983	3,4706E-07
140	0,275879	1,6513E-06	0,06073	3,6350E-07
150	0,280762	1,6805E-06	0,064392	3,8542E-07
160	0,287781	1,7225E-06	0,066834	4,0004E-07
170	0,291138	1,7426E-06	0,072632	4,3474E-07
180	0,29377	1,7919E-06	0,076904	4,6032E-07

Z vypočítaných hodnôt koncentrácie HTPA (viď *Tabuľka 6*) môžeme vidieť, že koncentrácia HTPA narastá spolu s časom a tiež že, množstvo HTPA, ktoré vznikne pri reakcii TPA s TiO_2 je o jeden rád vyššie ako množstvo HTPA, ktoré vznikne pre reakcií bez TiO_2 .

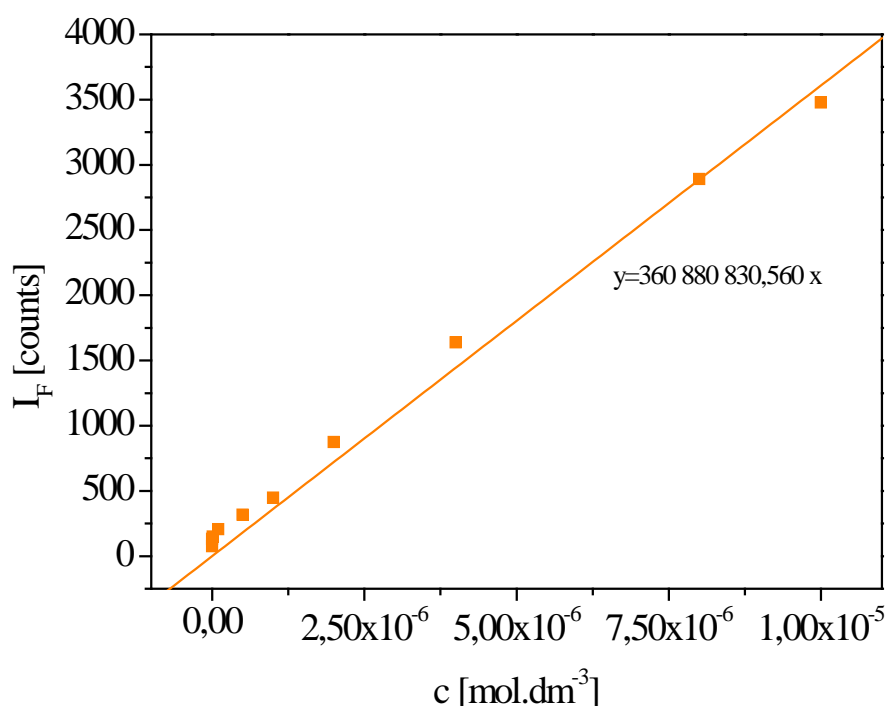
4.2 Meranie na vlákňovom spektrometri RED TIDE USB650

4.2.1 Kalibračné roztoky HTPA vo vode

Na vlákňovom spektrometri bola zmeraná intenzita fluorescencie v závislosti na vlnovej dĺžke pripravenej kalibračnej rady HTPA (viď *Tabuľka 2*).

Kalibračná krivka bola zostrojená ako závislosť intenzity fluorescencie pre maximálnu vlnovú dĺžku λ_{MAX} na koncentrácií HTPA. Maximálna vlnová dĺžka λ_{MAX} bola stanovená na 426 nm.

Ako môžeme vidieť z kalibračnej krivky (viď *Obrázok 35*) tak intenzita fluorescencie stúpa spolu so stúpajúcou koncentráciou HTPA.



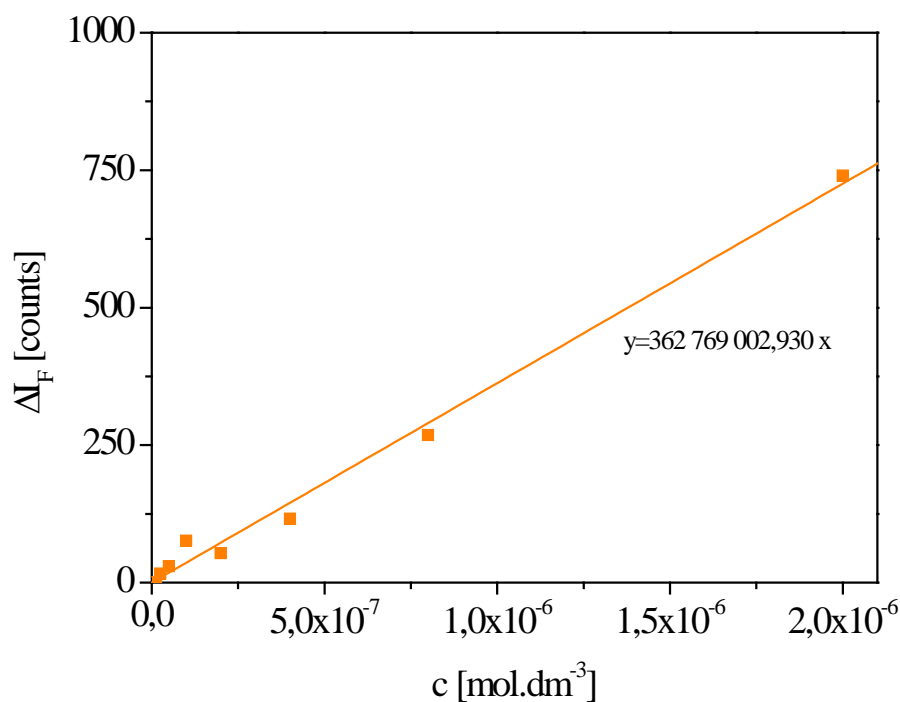
Obrázok 35 Kalibračná krivka HTPA

4.2.2 Kalibračné roztoky HTPA v alkoholovom roztoku TPA

Na vlákňovom spektrometri bola zmeraná intenzita fluorescencie v závislosti na vlnovej dĺžke pripravenej kalibračnej rady TPA + HTPA (viď *Tabuľka 3*).

Kalibračná krivka bola zostrojená ako závislosť intenzity fluorescencie pre maximálnu vlnovú dĺžku ($\lambda_{\text{MAX}} = 424$ nm) na koncentrácií HTPA.

Ako môžeme vidieť z kalibračnej krivky (viď *Obrázok 36*) tak intenzita fluorescencie stúpa spolu so stúpajúcou koncentráciou HTPA v TPA.



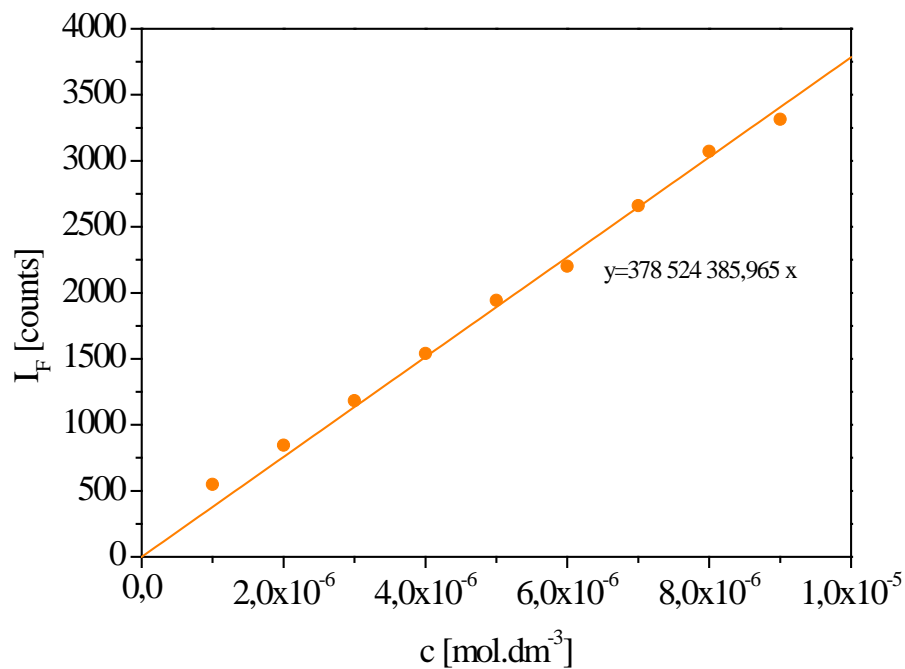
Obrázok 36 Kalibračná krivka TPA + HTPA

4.2.3 Kalibračné roztoky HTPA vo vodnom roztoku TPA

Na vlákňovom spektrometri bola zmeraná intenzita fluorescencie v závislosti na vlnovej dĺžke pripravenej kalibračnej rady HTPA + TPA (viď *Tabuľka 4*).

Kalibračná krivka bola zostrojená ako závislosť intenzity fluorescencie pre maximálnu vlnovú dĺžku ($\lambda_{\text{MAX}} = 425 \text{ nm}$) na objeme HTPA.

Ako môžeme vidieť z kalibračnej krivky (viď *Obrázok 37*) tak intenzita fluorescencie stúpa spolu so stúpajúcim množstvom HTPA vo vodnom roztoku TPA.

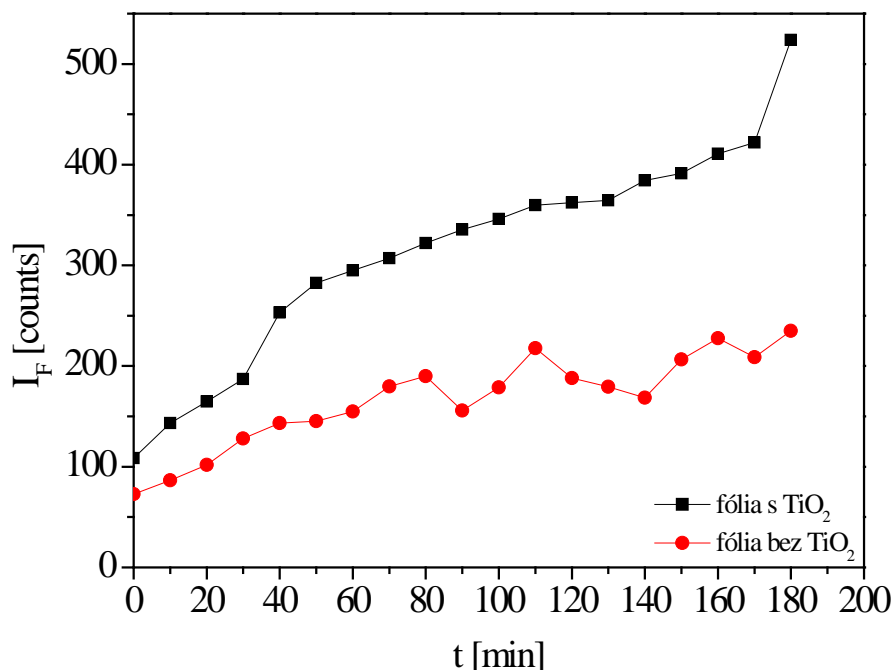


Obrázok 37 Kalibračná krivka HTPA vo vodnom roztoku TPA

4.2.4 Vzorky z reaktoru

Na vláknovom spektrometri bola zmeraná intenzita fluorescencie v závislosti na vlnovej dĺžke odobraných vzoriek HTPA z reakcie TPA + TiO₂, ktorá prebiehala vo vsádkovom reaktore (viď 3.4).

Graf časovej závislosti intenzity fluorescencie (viď *Obrázok 38*) bol zostrojený ako závislosť intenzity fluorescencie pre maximálnu vlnovú dĺžku ($\lambda_{MAX} = 424$ nm) na čase odoberania jednotlivých vzoriek. Z tohto grafu môžeme vidieť, že reakcia, ktorá prebiehala s TiO₂ má hodnoty intenzity fluorescencie vyššie ako reakcia, ktorá prebiehala bez TiO₂.



Obrázok 38 Časová závislosť intenzity fluorescencie

Zo zostrojenej získanej kalibračnej krivky (viď *Obrázok 37*) sme získali rovnicu:

$$y = 378524385,965 \cdot x \Leftrightarrow I_F = 378524385,965 \cdot c_{HTPA} \quad (23)$$

Z tejto rovnice sme si odvodili vzťah na výpočet koncentrácie HTPA vo vzorkách z reaktoru:

$$I_F = 378524385,965 \cdot c_{HTPA} \Rightarrow c_{HTPA} = \frac{I_F}{378524385,965} \quad (24)$$

Z vypočítaných hodnôt koncentrácie HTPA (viď *Tabuľka 7*) môžeme vidieť, že koncentrácia HTPA narastá spolu s časom a tiež že, množstvo HTPA, ktoré vznikne pri reakcii TPA s TiO₂ je o jeden rád vyššie ako množstvo HTPA, ktoré vznikne pre reakcii bez TiO₂.

Zhoda medzi vypočítanými koncentraciami HTPA u fluorimetru a vláknového spektrometru je uspokojivá. Vláknový spektrometer je zaťažovaný väčšou chybou, pretože signál sa pohyboval v spodných 25% kalibračného rozsahu a preto bol zaťažovaný veľkým šumom.

Tabuľka 7 Vypočítané koncentrácie HTPA pre reakciu s TiO₂ a bez TiO₂

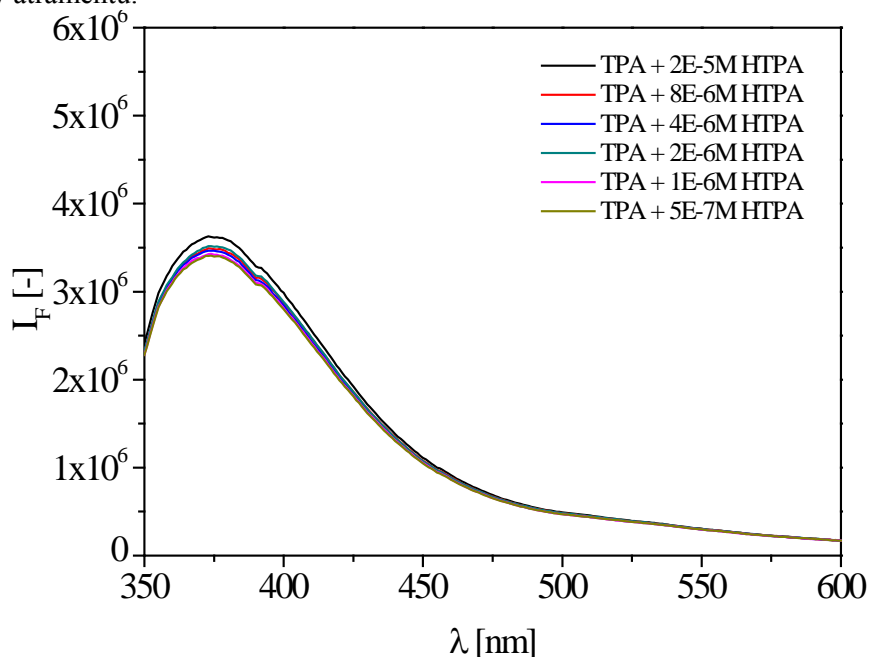
t [min]	S TiO ₂		Bez TiO ₂	
	I _F [counts]	c _{HTPA} [mol.dm ⁻³]	I _F [counts]	c _{HTPA} [mol.dm ⁻³]
10	143,20	2,8685E-07	86,50	1,9262E-07
20	164,82	3,7831E-07	101,81	2,2852E-07
30	187,14	4,3543E-07	128,01	2,6897E-07
40	253,25	4,9439E-07	143,24	3,3818E-07
50	282,64	6,6905E-07	145,18	3,7842E-07
60	294,86	7,4669E-07	154,90	3,8354E-07
70	307,17	7,7897E-07	179,59	4,0922E-07
80	322,16	8,1149E-07	189,95	4,7445E-07
90	335,63	8,5109E-07	155,88	5,0182E-07
100	346,06	8,8668E-07	178,75	4,1181E-07
110	359,73	9,1423E-07	217,65	4,7223E-07
120	362,21	9,5035E-07	188,12	5,7500E-07
130	364,48	9,5690E-07	179,35	4,9698E-07
140	384,25	9,6290E-07	168,55	4,7381E-07
150	391,30	1,0151E-06	206,60	4,4528E-07
160	410,85	1,0338E-06	227,44	5,4580E-07
170	422,08	1,0854E-06	208,68	6,0086E-07
180	523,77	1,1151E-06	234,83	5,5130E-07

4.3 Meranie na fluorológu HORIBA JOBIN YVON

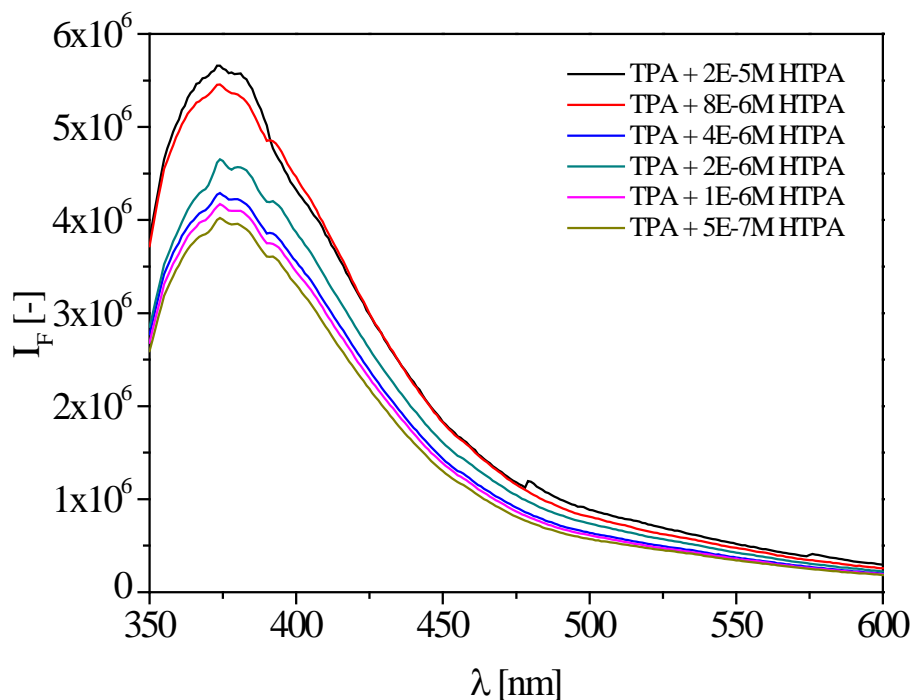
4.3.1 Kalibrácia – vrstvy TPA + HTPA

Cieľom tohto experimentu bolo priame sledovanie vzniku HTPA v polotuhej vrstve indikátorového atramentu na ožarovanom fotokatalytickom povrchu.

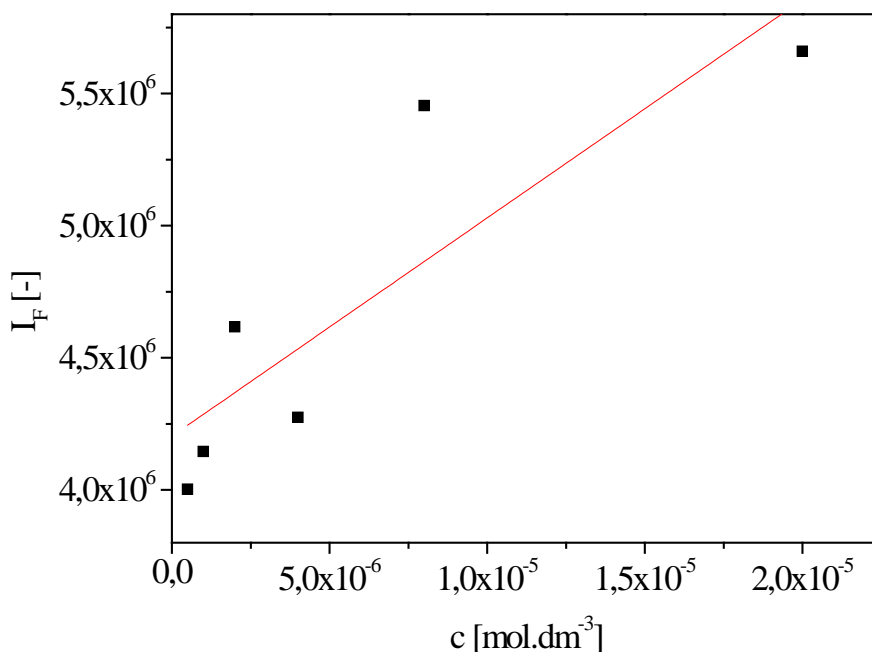
Na fluorológu bola zmeraná závislosť intenzity fluorescence v závislosti na vlnovej dĺžke pripravenej série pevných vzoriek TPA s rôznou koncentráciou HTPA (vid' Tabuľka 5) pre jednu a desať vrstiev atramentu.



Obrázok 39 Graf závislosti intenzity fluorescence na vlnovej dĺžke pre 1 vrstvu atramentu



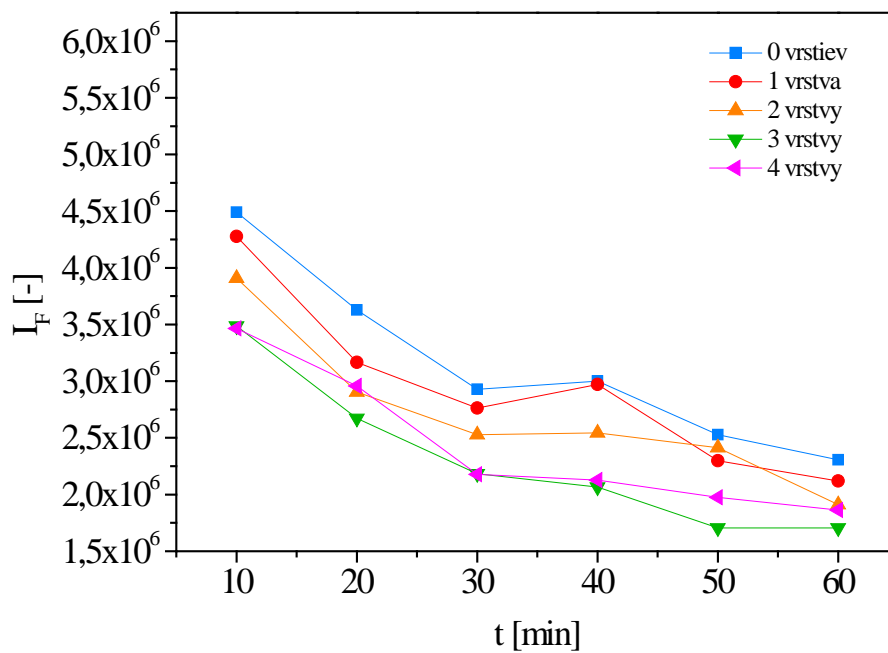
Obrázok 40 Graf závislosti intenzity fluorescence na vlnovej dĺžke pre 10 vrstiev atramentu



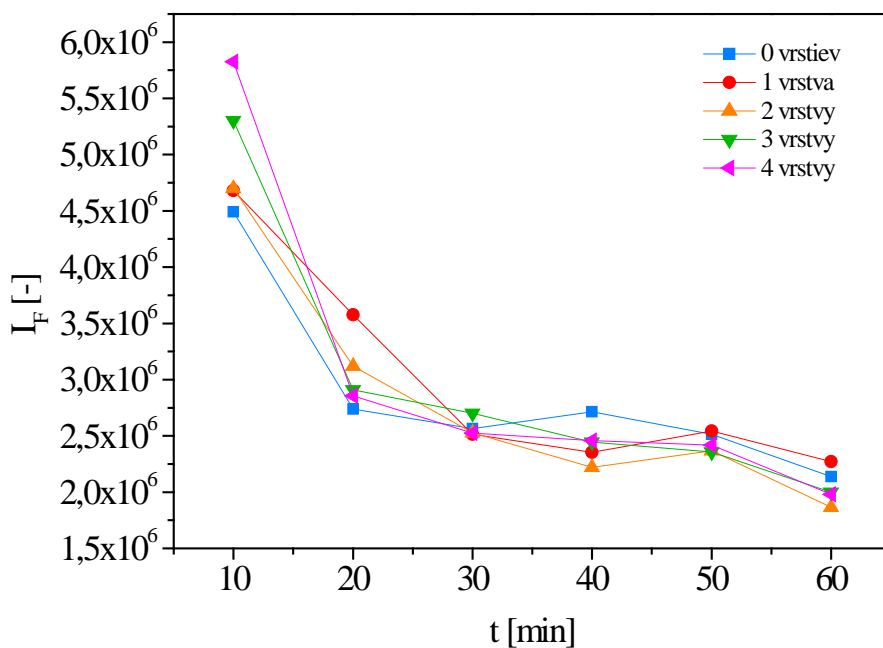
Obrázok 41 Kalibračná krivka pre 10 vrstiev atramentu

4.3.2 Vrstvy TPA + TiO₂

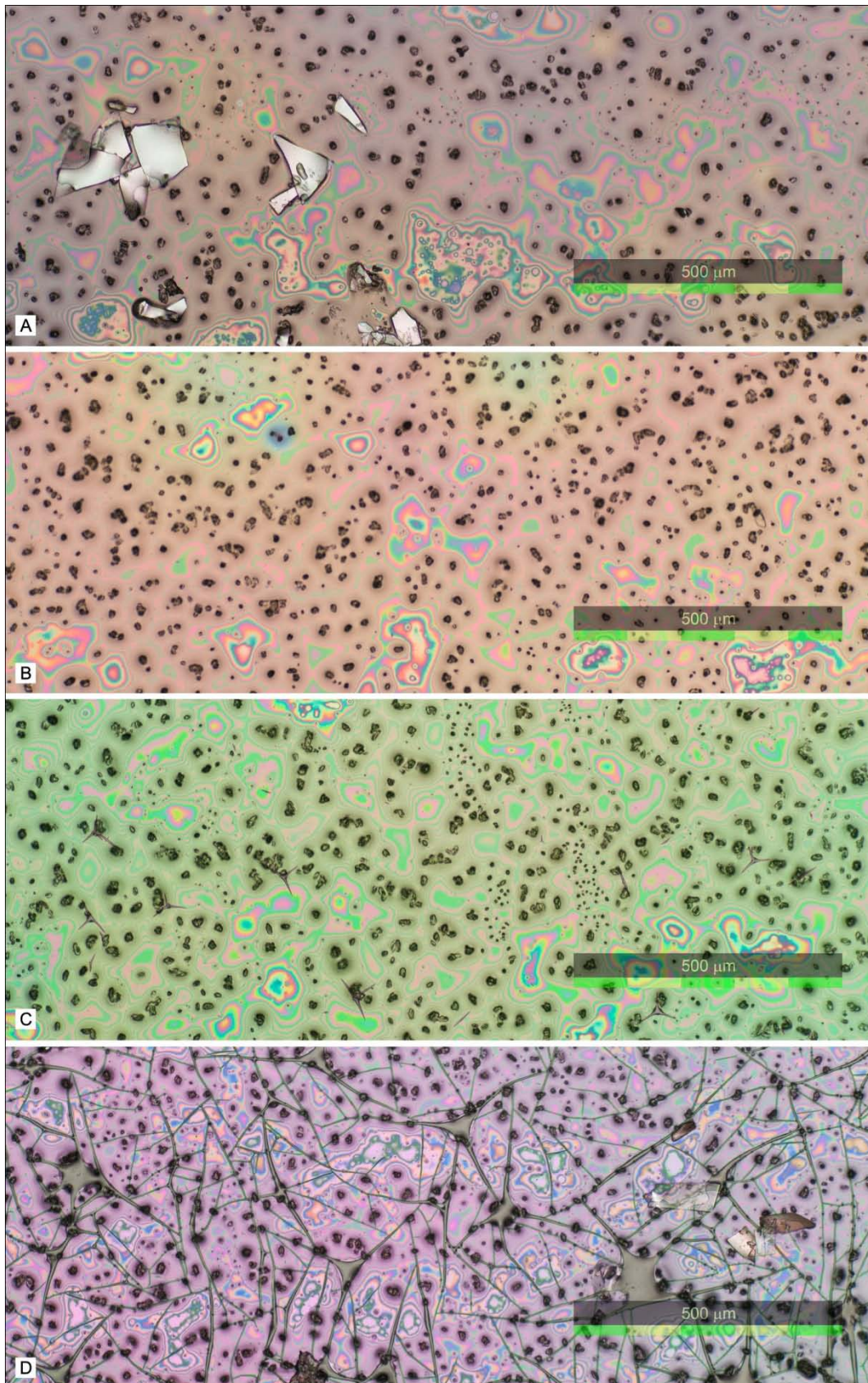
Na fluorológu bola zmeraná závislosť intenzity fluorescence v závislosti na vlnovej dĺžke pripravenej série pevných vzoriek TPA s TiO₂. Z nameraných hodnôt (viď *Obrázok 42 a Obrázok 43*) môžeme vidieť, že pre rôzne časy ožiarenia intenzita fluorescence klesá a tiež klesá aj so zvyšujúcim sa počtom vrstiev katalyzátoru TiO₂. Tento pokles fluorescence môže byť spôsobený tým, že TPA skryštalizovala, čo môžeme vidieť na fotografiách z mikroskopu, ktoré boli spravené s desaťnásobným zväčšením (viď *Obrázok 44 a Obrázok 45*).



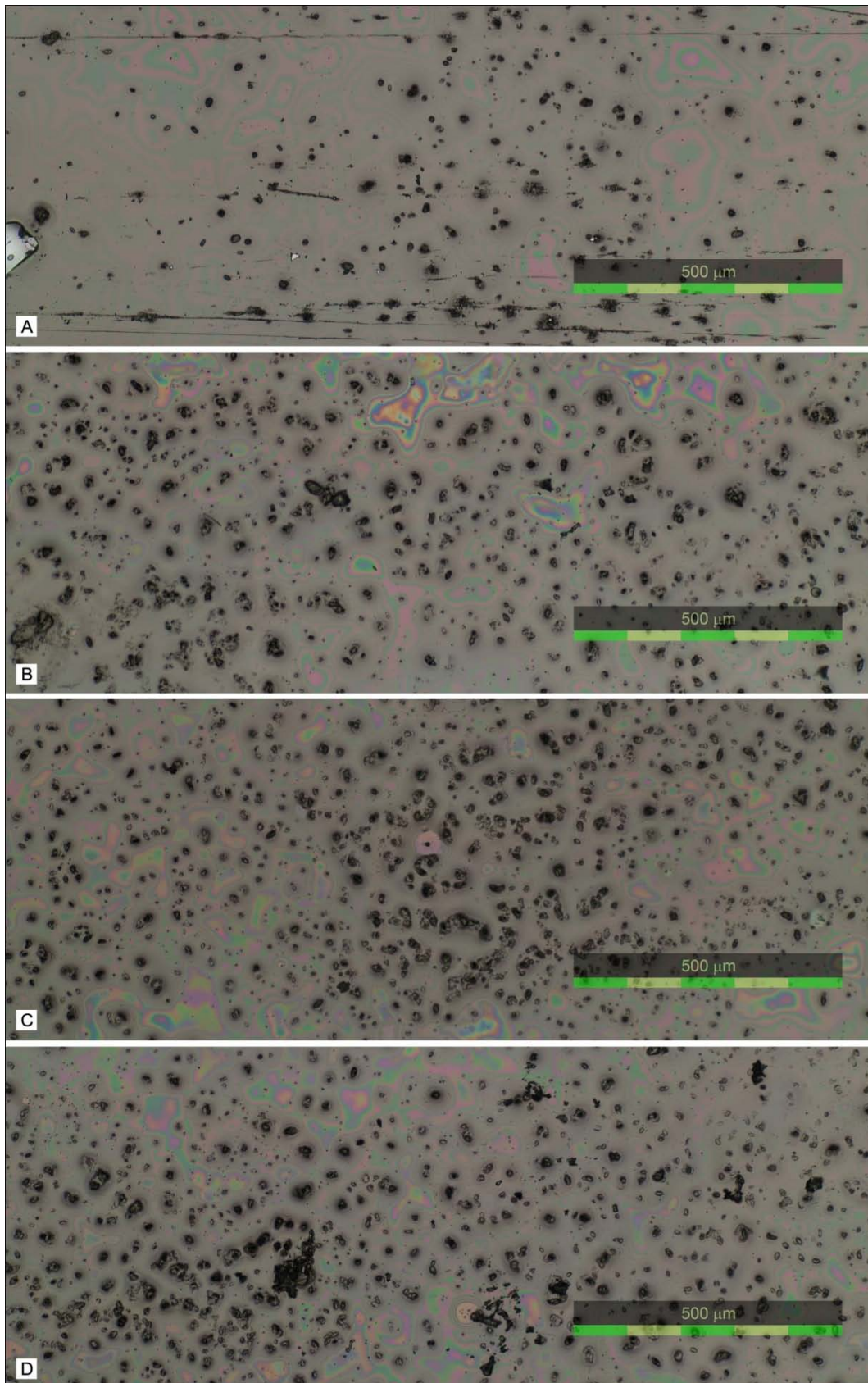
Obrázok 42 Graf závislosti intenzity fluorescence na dobe ožiarenia pre sol E5 - 12



Obrázok 43 Graf závislosti intenzity fluorescence na dobe ožiarenia pre sol E20



Obrázok 44 Sol E5 – 12: snímky z mikroskopu
(A – 1 vrstva TiO₂, B – 2 vrstvy TiO₂, C – 3 vrstvy TiO₂, D – 4 vrstvy TiO₂)



Obrázok 45 Sol E20: snímky z mikroskopu
(A – 1 vrstva TiO_2 , B – 2 vrstvy TiO_2 , C – 3 vrstvy TiO_2 , D – 4 vrstvy TiO_2)

5 ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo naštudovať princíp a metodiku hodnotenia fotokatalytickej aktivity oxidu titaničitého pomocou fluorescenčnej spektroskopie a zhodnotiť využitie tejto metódy vo vsádkových reaktoroch. Naše zistenia môžeme zhrnúť do niekoľkých bodov:

- Boli pripravené tri sady kalibračných roztokov: HTPA + H₂O, HTPA v alkoholovom roztoku TPA a HTPA vo vodnom roztoku TPA, ktorých intenzita fluorescencie bola následne zmeraná na fluorimetri a na vláknovom spektrometri.
- Na fluorimetri a na vláknovom spektrometri sme zistili, že intenzita fluorescencie narastá spolu s narastajúcou koncentráciou HTPA (viď *Obrázok 25, Obrázok 28, Obrázok 31, Obrázok 35-Obrázok 37*).
- Ďalej sme previedli modelové reakcie: TPA s TiO₂ a TPA bez TiO₂ vo vsádkovom reaktore, z ktorých sme získali vzorky HTPA, odoberané po 10 minútach. Intenzitu fluorescencie týchto vzoriek sme premerali na fluorimetri a na vláknovom spektrometri. Z nameraných a vypočítaných hodnôt (viď *Tabuľka 6 a Tabuľka 7*) môžeme vidieť, že v oboch prípadoch dochádza k zvyšovaniu koncentrácie HTPA s časom, a že u reakcie TPA s TiO₂ je nárast koncentrácie TPA výrazne vyšší.
- Porovnaním získaných hodnôt z fluorimetru a z vláknového spektrometru sme dosiahli uspokojivú zhodu vo vypočítaných koncentráciách HTPA, takže môžeme povedať, že modelová reakcia vo vsádkovom reaktore funguje.
- Alternatívou na meranie zvyšujúcej sa koncentrácie HTPA je použitie vláknového spektrometra s prietokovou celou, kedy by bola zvyšujúca sa intenzita fluorescencie zaznamenávaná počas celej doby reakcie.
- Ako ďalšie boli materiálomou tlačou pripravené pevné vzorky atramentu TPA + HTPA na kalibráciu, ktorých intenzita fluorescencie bola zmeraná na fluorológu. Z našich nameraných hodnôt môžeme vidieť, že intenzita fluorescencie stúpa so zvyšujúcou sa koncentráciou HTPA. (viď *Obrázok 41*).
- Ako posledné boli materiálomou tlačou pripravené 2 sady pevných vzoriek atramentu TPA na (1-4 vrstvy) TiO₂ (sol E5 – 12 a sol E20). Jednotlivé sklá boli v desať minútových intervaloch ožarované po dobu jednej hodiny vysokotlakovou ortuťovou výbojkou. Predpokladali sme, že pri ožiarení dôjde k oxidácii TPA na HTPA, pričom HTPA by sa mala prejaviť stúpajúcou intenzitou fluorescencie. Z našich nameraných hodnôt môžeme vidieť, že intenzita fluorescencie klesá so zvyšujúcou sa dobou ožiarenia, čo si vysvetľujeme tým, že TPA sa nepodarilo udržať v roztoku pretože pri schnutí TPA vykryštalizovala (viď *Obrázok 44 a Obrázok 45*) a preto budeme v tejto práci pokračovať a hľadať vhodnú kompozíciu bez kryštálikov TPA.

6 CITÁCIE

- [1] FUJISHIMA, A., K. HASHIMOTO a T. WATANABE. *TiO₂ FOTOKATALÝZA: základy a aplikace*. Prvé. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [2] MOELLMANN, J., S. EHRLICH, R. TONNER AND S. GRIMME A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics-Condensed Matter*, Oct 2012, 24(42), 8.
- [3] Vlastnosti fotokatalytického TiO₂. In: *Nanopin* [online]. 2006 [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01.html
- [4] FUJISHIMA, A., X. T. ZHANG AND D. A. TRYK TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, Dec 2008, 63(12), 515-582.
- [5] PEKAŘ, M., M. KLUČÁKOVÁ, M. VESELÝ a M. ČEPPAN. *Fyzikální chemie a fotochemie: praktikum*. Prvé. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003. ISBN 80-214-2470-2.
- [6] HOFFMANN, M. R., S. T. MARTIN, W. Y. CHOI AND D. W. BAHNEMANN Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, Jan-Feb 1995, 95(1), 69-96
- [7] ŠIMA, J., M. ČEPPAN, V. JANČOVIČOVÁ, J. PROUSEK a D. VELIČ. *Fotochémiá: Princípy a aplikácie*. Prvé. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2011. ISBN 978-80-227-3440-0.
- [8] LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis - Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B-Environmental*, Nov 1999, 23(2-3), 89-114.
- [9] SEGOTA, S., L. CURKOVIC, D. LJUBAS, V. SVETLICIC, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. *Ceramics International*, May 2011, 37(4), 1153-1160.
- [10] JITTAVANICH, K., C. B. CLEMONS, K. L. KREIDER, M. ALJARRAH, et al. Modeling, simulation and fabrication of coated structures using the dip coating technique. *Chemical Engineering Science*, Dec 2010, 65(23), 6169-6180.
- [11] SCHMIDT, H. a M. MENNIG. Wet Coating Technologies for Glass. In: *The Sol-Gel Gateway* [online]. 2000 [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>
- [12] DZIK, P., VESELÝ, M.. Užívateľské zkušenosti s materiálou tiskárnou Fujifilm Dimatix. *Užívateľské zkušenosti s materiálou tiskárnou Fujifilm Dimatix*. 2010, Prvé, s. 107-114. ISBN 978-80-227-3340-3.
- [13] DZIK, P. Materiálová tiskárna Dimatix. In: *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/materialova-tiskarna-dimatix>

- [14] DZIK, P., VESELY, M.: Material printing – a new approach to thin layer fabrication. IX. Seminar in Graphic Arts, Pardubice: University of Pardubice, 2009, s. 12–21. ISBN 978-80-395-200-6.
- [15] VESELY, M. a P. DZIK. Material Printing Methods for Titanium Dioxide Layers Preparation. *Material Printing Methods for Titanium Dioxide Layers Preparation*. 2010, Prvé, s. 174-175. ISBN 978-80-7080-750-7.
- [16] Dimatix Materials Printer DMP-2800. In: FujiFilm [online]. 2013 [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: http://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/dmp-2800/index.html#overview
- [17] LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third. Singapore: Springer, 2006. ISBN 0-387-31278-1. Dostupné z: http://download.springer.com/static/pdf/932/bfm%253A978-0-387-46312-4%252F1.pdf?auth66=1353529756_c1fb32927471d897a7b59d0512efc2e5&ext=.pdf
- [18] SOMMER, L.. *Základy analytické chemie II*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 347 s. ISBN 80-214-1742-0.
- [19] Kasha's rule. In: Wikipedia [online]. 2009 [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Kasha-s-rule.png>
- [20] Franck-Condon principle. In: Wikipedia [online]. 2006 [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Franck%E2%80%93Condon_principle
- [21] EVANS, P., S. MANTKE, A. MILLS, A. ROBINSON, et al. A comparative study of three techniques for determining photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, May 2007, 188(2-3), 387-391.
- [22] LAVRENČIČ ŠTANGAR, U., M. KETE, U. ČERNIGOJ a V. DUCMAN. Testing of Photocatalytic Activity of Self-Cleaning Surfaces. *Advances in Science and Technology*. 2010, roč. 68, č. 1, s. 126-134. ISSN 1662-0356. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.68.126. Dostupné z: <http://www.scientific.net/AST.68.126>
- [23] FUJISHIMA, A., T. N. RAO a D. A. TRYK. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000, roč. 1, č. 1, s. 1-21. ISSN 13895567. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556700000022>
- [24] TAKEUCHI, M., K. SAKAMOTO, G. MARTRA, S. COLUCCIA, et al. Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO₂ photocatalyst surface. *Journal of Physical Chemistry B*, Aug 2005, 109(32), 15422-15428.
- [25] Terephthalic acid. In: Wikipedia [online]. 2013 [cit. 2013-04-04]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Terephthalic_acid
- [26] THIRUVENKATACHARI, R., T. O. KWON, J. C. JUN, S. BALAJI, et al. Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA). *Journal of Hazardous Materials*, Apr 2007, 142(1-2), 308-314.

- [27] SHAFAEI, A., M. NIKAZAR AND M. ARAMI Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study. *Desalination*, Mar 2010, 252(1-3), 8-16.
- [28] CERNIGOJ, U., M. KETE AND U. L. STANGAR Development of a fluorescence-based method for evaluation of self-cleaning properties of photocatalytic layers. *Catalysis Today*, Apr 2010, 151(1-2), 46-52.
- [29] Spektrofluorimetr Aminco Bowman. In: *ChromSpec* [online]. 2004 [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://www.chromspec.cz/produkty/images/amincobow.jpg>
- [30] USB650 Red Tide Spectrometer. In: *Ocean Optics* [online]. 2012 [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://www.oceanoptics.com/images/Spectrometers/usb650large.jpg>
- [31] FluoroLog® - Our Modular Spectrofluorometer. In: *HORIBA* [online]. 2011 [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/typo3temp/pics/c28213facb.jpg>

7 ZOZNAM SKRATIEK

A	akceptor
c	koncentrácia
cb	vodivostný pás
D	donor
e ⁻	elektrón
E_{bg}	šírka zakázaného pásu
FTIR	infračervená spektroskopia s Furiérovov transformáciou
h ⁺	diera
HBA	kyselina hydroxybenzoová
HPLC	vysokoučinná kvapalinová chromatografia
HTPA	kyselina hydroxytereftalová
OH	hydroxylová skupina
TPA	kyselina tereftalová
UV	ultrafialové
vb	valenčný pás
VOC	prchavé organické zlúčeniny
λ	vlnová dĺžka