



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

PORÉZNÍ VRSTVY OXIDU TITANIČITÉHO

POROUS LAYERS OF TITANIUM DIOXIDE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

KATEŘINA SEKEROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2011



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0527/2010** Akademický rok: **2010/2011**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Kateřina Sekerová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí práce: **Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Porézní vrstvy oxidu titaničitého

Zadání bakalářské práce:

1. Zpracujte rešeršní přehled způsobů přípravy porézních vrstev TiO_2 a jejich využití ve fotokatalytických procesech.
2. Seznamte se s metodami charakterizace porézních vrstev TiO_2 .
3. Prostudujte vlastnosti porézních vrstev připravených sol-gelovým postupem.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

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

Kateřina Sekerová
Student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou, vlastnostmi a metodami charakterizace porézních vrstev oxidu titaničitého připravených sol-gelovým postupem. V teoretické části je zpracován rešeršní přehled o způsobech přípravy a využití porézních tenkých vrstev oxidu titaničitého ve fotokatalýze. Praktická část zahrnuje přípravu solu vhodného pro tisk porézních vrstev, jeho vlastnosti a charakterizaci těchto vrstev.

ABSTRACT

This thesis deals with the preparation, properties and methods of characterization of porous titanium oxide layers prepared by sol-gel process. The theoretical part contains a summary of the search methods of preparation and use of porous thin films of titanium dioxide photocatalysis. The practical part involves the preparation of sol suitable for printing of porous layers, the properties and characterization of these layers.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Oxid titaničitý, porézní tenké vrstvy, sol-gel proces

KEY WORDS:

Titanium dioxide, porous thin films, sol-gel process

SEKEROVÁ, K. *Porézní vrstvy oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Touto cestou chci vyjádřit velké poděkování Ing. Petru Dzikovi Ph.D za jeho odborné rady, vstřícnost a trpělivost při vedení mé bakalářské práce.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	CÍL PRÁCE	8
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	9
3.1	FOTOKATALÝZA	9
3.1.1	<i>Princip působení fotokatalyzátoru</i>	9
3.2	OXID TITANIČITÝ	10
3.2.1	<i>Využití oxidu titaničitého</i>	11
3.2.2	<i>Fotokatalytické reakce na povrchu oxidu titaničitého</i>	11
3.3	SOL-GEL.....	12
3.3.1	<i>Mechanismus sol-gel procesu</i>	13
3.3.2	<i>Mikrostruktura vrstvy</i>	13
3.3.3	<i>Předúprava povrchu skleněného substrátu</i>	13
3.4	METODY NANÁŠENÍ TENKÝCH VRSTEV TiO ₂	14
3.4.1	<i>Dip coating (metoda vytahování z roztoku)</i>	14
3.4.2	<i>Spin coating (metoda rotačního lití)</i>	14
3.4.3	<i>Capillary coating (metoda válcového nanášení)</i>	15
3.4.4	<i>Cell coating (metoda štěrbinového nanášení)</i>	15
3.4.5	<i>Flow coating (metoda nanášení litím)</i>	16
3.4.6	<i>Spray coating (metoda nanášení stříkáním)</i>	16
3.4.7	<i>Nanášení tenké vrstvy materiálovým tiskem</i>	17
3.4.7.1	<i>Materiálová tiskárna Dimatix</i>	18
3.5	CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV TiO ₂	22
3.5.1	<i>Optická mikroskopie</i>	22
3.5.1.1	<i>Složení světelného mikroskopu</i>	23
3.5.2	<i>Skenovací elektronová mikroskopie</i>	23
3.6	CHARAKTERIZACE NANÁŠENÝCH KOMPOZIC.....	25
3.6.1	<i>Viskozimetrie</i>	25
3.6.1.1	<i>Pádový viskozimetr</i>	25
3.6.2	<i>Tenziometrie</i>	26
3.6.2.1	<i>Metoda maximálního přetlaku v bublině</i>	26
3.6.3	<i>Měření hustoty</i>	27
3.6.3.1	<i>Hustoměr Density Meter DMA</i>	27
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
4.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	28
4.1.1	<i>Chemikálie</i>	28
4.1.2	<i>Vybavení laboratoře</i>	28
4.1.3	<i>Použitý software</i>	28
4.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ	29
4.2.1	<i>Příprava substrátu</i>	29
4.2.2	<i>Příprava solu TiO₂</i>	29
4.2.2.1	<i>Příprava výchozího solu</i>	29
4.2.2.2	<i>Příprava dalších solů</i>	29

4.2.3	<i>Tisk vzorků</i>	30
4.2.4	<i>Sušení a kalcinace</i>	31
4.3	CHARAKTERIZACE NANÁŠENÝCH KOMPOZIC.....	31
4.4	CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV TiO ₂	32
4.5	ÚPRAVA FOTOGRAFIÍ A TVORBA DATABÁZE.....	33
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	35
5.1	REOLOGICKÉ VLASTNOSTI SOLŮ.....	35
5.2	FOTOGRAFIE Z OPTICKÉHO MIKROSKOPU.....	35
5.2.1	<i>sol 1</i>	35
5.2.2	<i>sol 2</i>	36
5.2.3	<i>sol 3</i>	36
5.2.4	<i>sol 4</i>	36
5.3	FOTOGRAFIE ZE SEM.....	36
6	ZÁVĚR	39
7	SEZNAM ZKRATEK	40
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	41
9	PŘÍLOHY	44

1 ÚVOD

V dnešní době představuje znečišťování životního prostředí vážný globální problém. Jednou z možností jak jej řešit je využít technologii fotokatalýzy. Fotokatalyticky aktivní látky dokážou za působení světelné energie rozkládat různé nečistoty, organické sloučeniny, plísně, bakterie aj. Takovou látkou je i oxid titaničitý. Přitahuje velkou pozornost vědců na celém světě a to zejména pro jeho silnou oxidační schopnost, odolnost a netoxicitu. Nejprve byl využíván v práškové podobě zejména pro čištění vody. Dnes se výzkum zaměřuje na imobilizaci oxidu titaničitého ve formě tenkých filmů na povrch substrátu. Jedním ze způsobů imobilizace je materiálový tisk, který má oproti ostatním metodám řadu výhod. Nejčastěji se oxid titaničitý nanáší na skleněný substrát, protože na jeho vysoce hydrofilním povrchu voda utvoří souvislý transparentní film, ten snadno stéká a neulpívá na povrchu ve formě kapek. Toho lze využít při výrobě nemlžících se skel se samočisticí schopností. V praxi to mohou být zpětná zrcátka aut, brýlové čočky, zrcadla, okenní tabule aj.

2 CÍL PRÁCE

V rámci oficiálního obecného zadání bakalářské práce byly vytyčeny tyto konkrétní cíle:

- Prostudovat techniku nanášení kompozic materiálovým tiskem a vybrat vhodná rozpouštědla pro vylepšení tiskových vlastností výchozí kompozice solu.
- Pomocí materiálového tisku nanést vhodnou kompozici solu tak, aby vznikla homogenní vrstva oxidu titaničitáho, optimalizovat nastavení tisku.
- Charakterizovat reologické vlastnosti nanášených kompozic solů.
- Charakterizovat povrchovou strukturu tenkých vrstev oxidu titaničitého pomocí optické mikroskopie
- Charakterizovat povrchovou strukturu tenkých vrstev oxidu titaničitého pomocí skenovací elektronové mikroskopie
- Diskutovat vliv rozteče trysek tiskové hlavy a vliv teploty substrátu na povrchovou strukturu tenkých vrstev oxidu titaničitého.

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

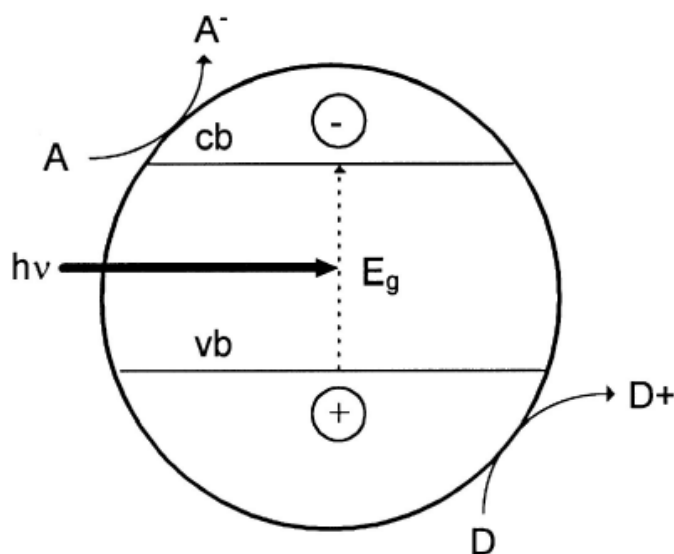
3.1 Fotokatalýza

Název fotokatalýza vznikl spojením dvou slov: foto (světlo) a katalýza (proces). Fotokatalytické reakce jsou fotochemické procesy, při nichž dochází k chemické transformaci látek působením fotokatalyzátoru a světelného záření o vhodné vlnové délce. Fotokatalyzátor interaguje se substrátem v jeho základním nebo excitovaném stavu anebo s primárním fotoproduktem. Na povrchu fotokatalyzátoru pak současně probíhají oxidační i redukční děje¹.

3.1.1 Princip působení fotokatalyzátoru

Nejvíce využívanými fotokatalyzátory jsou polovodiče s vhodnou kombinací požadovaných vlastností. Energetické hladiny polovodiče jsou uspořádány do elektronových strukturních pásů. Nejvyšší zaplněný energetický pás nazýváme valenční (*vb*) a nejnižší pás, který je neobsazený, nazýváme vodivostní (*cb*). Rozdíl energií mezi hranami valenčního a vodivostního pásu určuje šířku zakázaného pásu, což je jeden z nejdůležitějších parametrů pro povahu dané látky. Šířka zakázaného pásu polovodičů je v rozmezí 0,5–3,2 eV. Pokud je tato hodnota vyšší, jedná se o izolanty¹.

Elektrony valenční vrstvy jsou vázány slabě, a proto když fotokatalyzátor absorbuje záření (foton), jehož energie je vyšší než šířka zakázaného pásu, dojde k excitaci elektronu do vodivostního pásu. Současně se díky nepřítomnosti elektronu začne ve valenční sféře generovat díra. Elektron ve vodivostním a díra ve valenčním pásu mohou během několika nanosekund rekombinovat za současného uvolnění energie ve formě tepla a to buď na povrchu nebo uvnitř částice. Pokud se však na povrchu částice nebo v její těsné blízkosti nalézá vhodný donor (D) nebo akceptor (A), bude místo rekombinace iniciována redoxní reakce. V případě, že energie na spodním okraji valenčního pásu bude větší než redukční potenciál redukovaných částic, bude probíhat redukce. Oxidace proběhne tehdy, když bude horní okraj valenčního pásu nižší než energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic².



Obrázek 1: Zjednodušené schéma průběhu heterogenního fotokatalytického procesu na ozářeném povrchu polovodiče

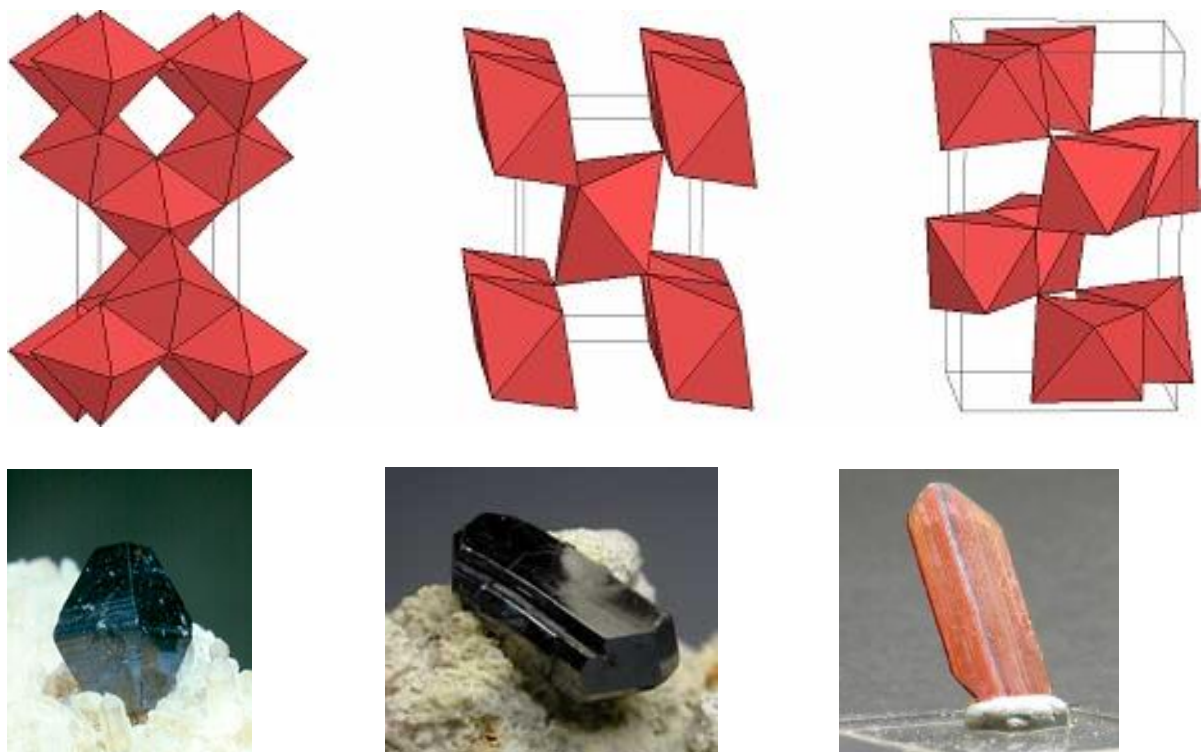
3.2 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je významný komerční materiál s širokým technologickým využitím. Je také nejvíce využívaným polovodičovým materiálem pro fotokatalytické účely a to díky jeho cenové dostupnosti a dalším výjimečným vlastnostem³:

- vysoká fotokatalytická aktivita
- vysoká účinnost
- chemická a biologická stabilita
- dobré optické vlastnosti (vysoká transparentnost a index lomu)
- dobré elektrické vlastnosti
- netoxičita

V přírodě se oxid titaničitý nachází ve třech různých krystalových strukturách (Obr. 2): anatas, rutil a brookit. Tyto krystalické modifikace jsou stechiometricky totožné, liší se uspořádáním jednotlivých atomů ve struktuře a vlastnostmi.

- **anatas** – tetragonální krystalová struktura, stabilní při nízkých teplotách (při teplotě okolo 915 °C se jeho struktura mění na strukturu rutilu, barva červená, hnědá až černá, případně žlutá nebo modrá, šířka zakázaného pásu 3,23 eV
- **rutil** – tetragonální krystalová struktura, nejstabilnější forma oxidu titaničitého, barva žlutá, červená až černá, krystaly průhledné i neprůhledné, šířka zakázaného pásu 3,02 eV
- **brookit** – orthorombická krystalová struktura, málo stabilní, malé praktické využití, barva červenohnědá až zelenočerná⁴



Obrázek 2: Krystalové struktury TiO₂. Zleva anatas⁵, rutil brookit⁶

Největší fotoaktivitu vykazuje anatas, což je pravděpodobně způsobeno rozdílem ve struktuře energetických pásů. Brookit se pro fotokatalytické účely nepoužívá. Šířka zakázaného pásu anatasu je větší než pro rutil a to odpovídá záření o nižší vlnové délce. Energie zakázaného pásu polovodiče určuje tedy minimální energii světla potřebnou k přechodu elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Materiál se tak stává elektricky vodivým a nepřítomností elektronů ve valenčním pásu dochází ke vzniku děr. Ty mohou reagovat s vodou za vzniku vysoce reaktivního hydroxylového radikálu (HO^\bullet).

Díry i hydroxylové radikály jsou silnými oxidanty a mohou být využity k oxidaci organických polutantů. Energie vodivostního pásu rutilu je podobná potenciálu pro elektrolytickou redukci vody na plynný vodík, anatas má tuto energii ještě vyšší, což znamená vyšší redukční schopnost elektronů a může probíhat elektrolytická redukce molekulárního kyslíku na superoxidový radikál (O_2^-), Ty jsou téměř stejně důležité jako díry pro rozklad organických polutantů⁷.

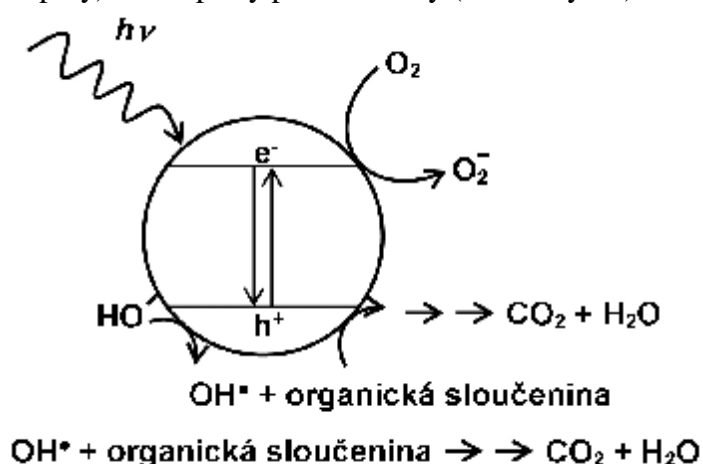
3.2.1 Využití oxidu titaničitého

V současné době se využívají dvě hlavní formy oxidu titaničitého: disperzní částice nebo suspenze částic v kapalině a tenké vrstvy nanesené na substrát. Nejběžnější komerční práškový oxid titaničitý je Aeroxid P25 německé firmy Evonic. Je směsí anatasu a rutilu v poměru 3:1⁸.

Díky svým vlastnostem má oxid titaničitý velké využití v různých odvětvích a produktech. Využívá se jako pigment do nátěrových hmot, barev, smaltů, keramiky, dále jako potravinářské barvivo (bělení mléka), přidává se jako účinná složka do některých kosmetických přípravků, využívá se ve sklářství, při výrobě ochranných a hygienických povrchů, filtrů pro čištění vody a vzduchu apod. Oxid titaničitý se také využívá v solárních článcích pro výrobu elektrické energie³.

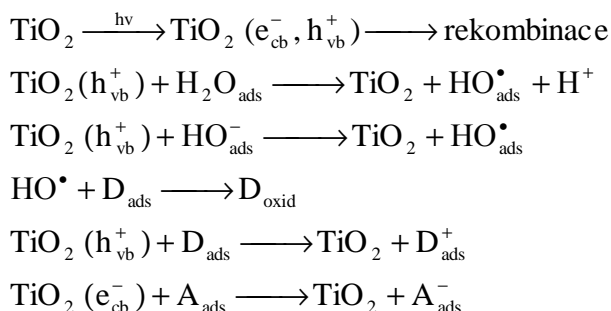
3.2.2 Fotokatalytické reakce na povrchu oxidu titaničitého

Fotokatalytická reakce na povrchu oxidu titaničitého (Obr. 3) je iniciována absorpcí fotonu o minimální energii šířky zakázaného pásu. Dojde ke vzniku páru elektron-díra. Vzhledem k poměrně rychlé rekombinaci je nutné, aby se na povrchu TiO_2 vyskytovaly naadsorbované donory pro díry (OH skupiny) a akceptory pro elektrony (molekuly O_2).

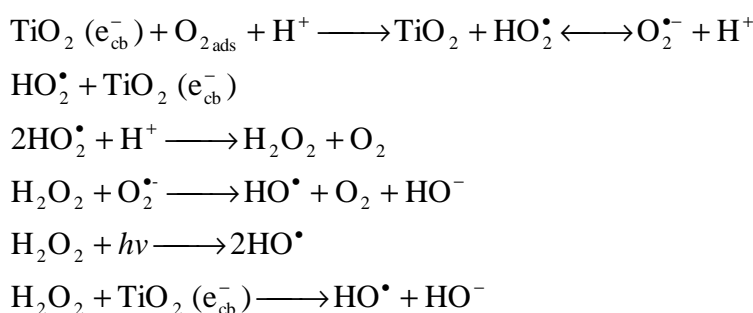


Obrázek 3: Schéma procesů probíhajících na povrchu polovodičové částice při fotochemické degradaci organických molekul kyslíkem

Během heterogenní fotokatalytické reakci na povrchu oxidu titaničitého se odehrává komplex reakcí, které popisují následující rovnice⁹:



Oxidace vede v mnoha případech až k úplné mineralizaci organických substrátů za vzniku CO_2 a H_2O . A představuje rozpuštěný kyslík transformovaný na superoxidový radikál ($\text{O}_2^{\bullet-}$), díky němuž dochází k tvorbě radikálu HO^\bullet :

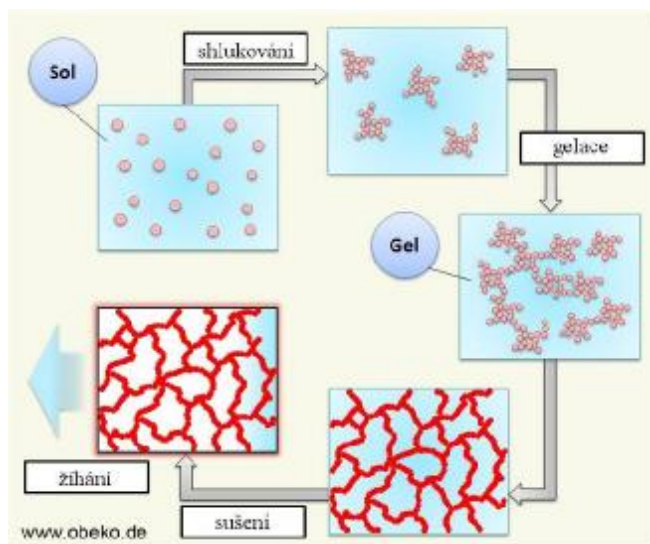


Po ozáření vodných suspenzí polovodičů dochází mimo oxidativní transformace také k produkci peroxidu vodíku, který by mohl být využit při čištění odpadních vod¹⁰.

Za přítomnosti vhodných organických sloučenin se i většina anorganických látek stává citlivými na fotokatalytickou transformaci na povrchu polovodiče. Jsou to například azidy, amoniak, sloučeniny síry, oxidy dusíku, sloučeniny chrómu, kyanid, rtuť a mnohé další.

3.3 Sol-gel

V současné době je metoda sol-gel prakticky nejefektivnějším způsobem přípravy tenkých vrstev oxidu titaničitého na substrát (Obr. 18). Díky ní se dají připravit homogenní, transparentní anebo porézní krystalické vrstvy. Má oproti jiným metodám řadu výhod (jednoduchost, homogenita, nízké náklady, optické vlastnosti, čistota produktu) ale i jednu nevýhodu a tou je nutnost kalcinace při teplotách několika set stupňů celsia. Tím se do značné míry omezuje výběr substrátu, který musí být termicky stabilní².



Obrázek 4: Schéma procesu sol-gel

3.3.1 Mechanismus sol-gel procesu

Základní složkou sol-gelových kompozic je roztok nejčastěji alkoxydu nebo acetylacetátu kovu. Tento prekurzor je hydrolyzován za vzniku solu, který je dále podroben polykondenzaci a následně polymerizaci.

Jednotlivé fáze procesu je možné popsat několika kroky¹¹:

- vytvoření solu
- vytvoření gelu: polykondenzací vytvořená síť oxidů a alkoholů, dochází k velkému nárůstu viskozity
- synerze gelu: pokračování polykondenzační reakce, dochází ke stárnutí gelu
- sušení gelu: ze sítě jsou odstraňovány molekuly vody a další těkavé látky
- kalcinace: při 200-300 °C dochází k odstranění organických zbytků, při 300-400 °C jsou odstraněny strukturální hydroxyly z xerogelu.

3.3.2 Mikrostruktura vrstvy

Pro získání mezoporézní vrstvy je možné přidat do solu různá aditiva, čímž je možné dosáhnout kontrolovatelné porozity ve vrstvě. Takovýmto strukturu řídícím činidlem je například polyethylenglykol (PEG)¹².

Na mikrostrukturu povrchu má také velký vliv molární poměr jednotlivých složek solu a druh rozpouštědla¹³.

3.3.3 Předúprava povrchu skleněného substrátu

Pokud bychom nanесли vrstvu oxidu titaničitého na běžné sodnovápenaté sklo, při kalcinačním zpracování by sodíkové ionty difundovaly do vznikajícího filmu. Tím by došlo k dramatickému snížení fotokatalytické aktivity vrstvy TiO₂. Je tedy třeba této migraci zabránit. Cílem je vytvoření určité bariéry, přes kterou se sodné ionty nedostanou do fotokatalytické vrstvy.

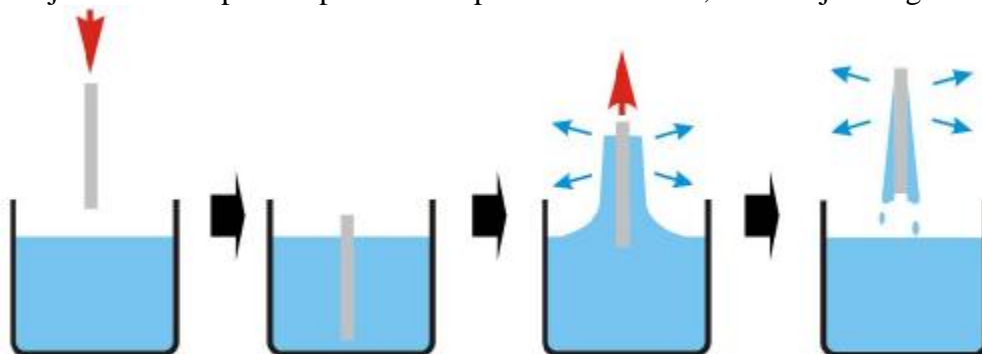
Jednou z možností je leptání skla v kyselině. Nejvhodnějším postupem je vyvařování skla v 9 M kyselině sírové. Dojde k reakci křemíku s vodíkem za vzniku protonové bariéry na povrchu skla. Tím se potlačí nežádoucí difúze sodných iontů¹⁴.

3.4 Metody nanášení tenkých vrstev TiO₂

V současnosti se používá TiO₂ ve dvou podobách: práškový nebo imobilizovaný na vhodný substrát. Fotokatalytická aktivita rychle roste se zvyšujícím se specifickým povrchem částic. Tím pádem je použití ve formě suspenze částic velice účinné¹⁵. Ovšem nastává problém jak ozářit všechny částice v suspenzi. Částice blízko zdroje světla brání průniku světla k částicím vzdálenějším. Také nutnost separace suspendovaného TiO₂ po reakci je technicky i finančně náročná. Těmto problémům se lze vyhnout použitím filmu imobilizovaného na inertoním nosiči. Pomocí různých nanášecích technik lze dosáhnout mezoporézní vrstvy TiO₂, jejíž hlavními výhodami jsou jak velký specifický povrch tak krátká difúzní vzdálenost. Ale i imobilizovaný katalyzátor má nevýhodu a tou je omezený přenos hmoty. Pokud je vrstva příliš silná, hluboko generované elektrony a díry se nedostanou na povrch a tedy se nezúčastní fotokatalytické reakce. Naopak, pokud je vrstva příliš tenká, pohltí jen málo záření a tím se také sníží účinnost reakce¹⁶.

3.4.1 Dip coating (metoda vytahování z roztoku)

Metoda vytahování z roztoku má 3 etapy (Obr. 4): ponoření substrátu, vytažení, gelace. Substrát je ponořen do kapaliny a poté vytahován přesně stanovenou rychlostí za dané teploty a atmosférických podmínek. Tloušťka vrstvy se pohybuje mezi 20 nm až 50 μm¹⁷ a je dána rychlostí vytahování, viskozitou kapaliny a úhlem, pod kterým se substrát z kapaliny vytahuje. Poté se odpaří rozpouštědlo z povrchu substrátu, čímž dojde ke gelaci vrstvy¹⁸.



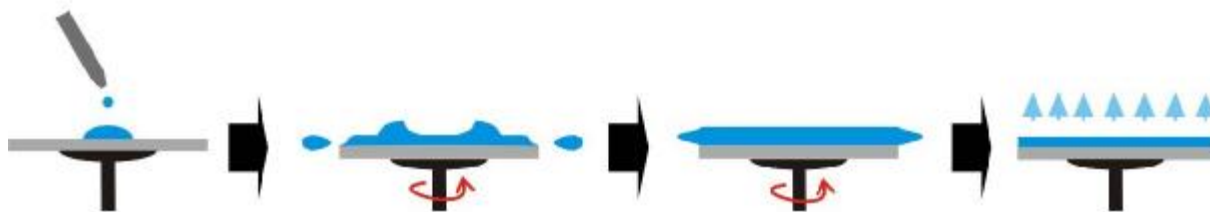
Obrázek 5: Jednotlivé fáze procesu vytahování z roztoku

3.4.2 Spin coating (metoda rotačního lití)

Metoda rotačního lití se skládá ze čtyř etap (Obr. 5): nanesení kapaliny na povrch substrátu, zvyšování rychlosti rotace na potřebnou rychlost, odstředování, odpařování.

Substrát rotuje kolem své osy kolmé k natíranému povrchu. Do středu se nanese kapalina, která se díky odstředivé síle rovnoměrně rozestře po povrchu. Během rotace dochází současně k úletu přebytečné kapaliny a následně k odpaření rozpouštědla. Tato metoda umožňuje získání rovnoměrných filmů o tloušťce několika set nanometrů až do několika desítek μm. Šířka vrstvy závisí na rychlosti rotace, koncentraci, povrchovém napětí, použitém rozpouštědle a obsahu pevných částic¹⁹.

Nevýhodou této metody jsou až 95 % ztráty roztoku v důsledku odstříkávání solu při rotaci.

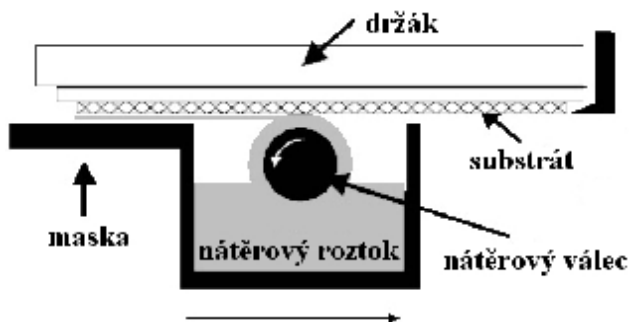


Obrázek 6: Jednotlivé fáze procesu rotačního lití

3.4.3 Capillary coating (metoda válcového nanášení)

Metoda válcového nanášení (Obr. 6) má výhodu, že je využita veškerá nátěrová kapalina a tudíž nevznikají žádné odpady.

Nátěrový válec, částečně ponořený do nátěrové kapaliny, se otáčí pod povrchem substrátu, kterého se nedotýká. Během procesu nanášení mezi nimi dochází k vytvoření menisku kapalné fáze a nátěr na povrchu substrátu je rovnoměrný. Tloušťka těchto vrstev je asi $15 \mu\text{m}^{II}$.

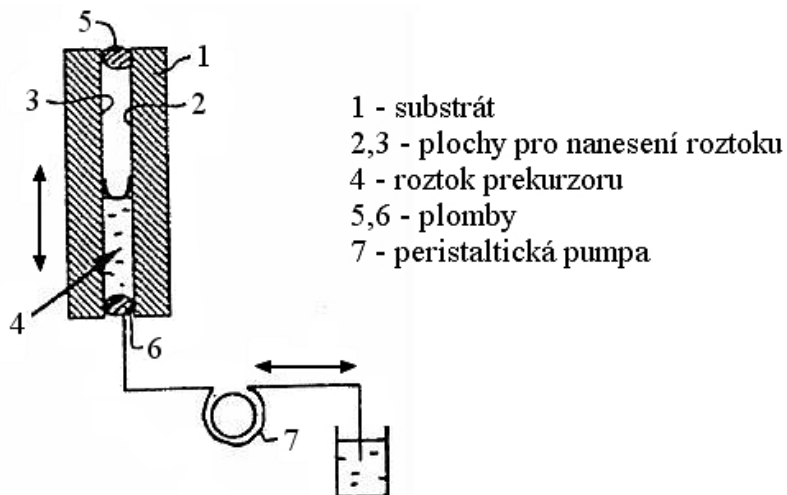


Obrázek 7: Schéma metody válcového nanášení

3.4.4 Cell coating (metoda štěrbinového nanášení)

Výhodou metody štěrbinového nanášení (Obr. 7) je možnost nanesení kapaliny jen na jednu stranu substrátu.

Dutina tvořená dvěma plochami substrátů se naplní nátěrovým roztokem. Ten je pak z dutiny odstraňován určitou rychlostí pomocí peristaltické pumpy. Následně se vrstva nechá zaschnout²⁰.

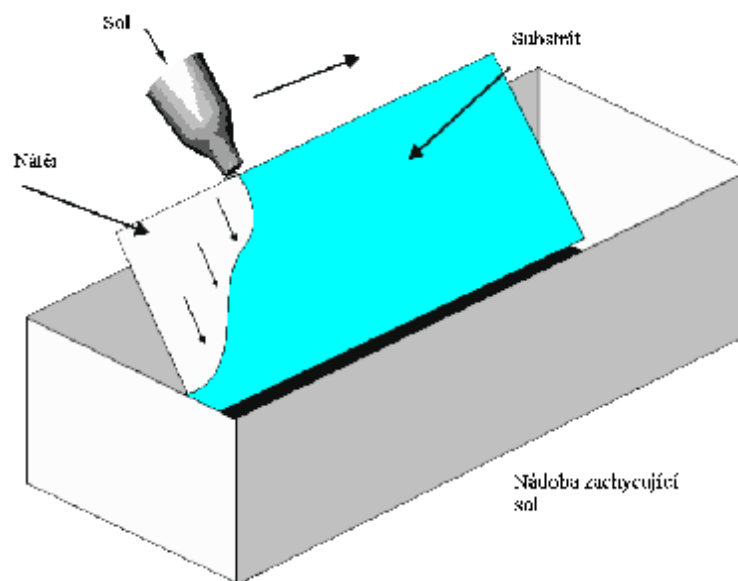


Obrázek 8: Schéma metody štěrbinového nanášení

3.4.5 Flow coating (metoda nanášení litím)

Výhodou této metody je možnost poměrně snadného pokrytí velkých a nerovinných substrátů. Po nanesení kapaliny se může provést odstředování, čímž dosáhneme homogenního povlaku. Pokud by se neprovádělo, tloušťka vrstvy by mohla být nerovnoměrná (v horní části menší než v dolní).

Tloušťka takovéto vrstvy závisí na úhlu sklonu substrátu, viskozitě kapaliny a použitém rozpouštědle^{II}.



Obrázek 9: Schéma metody nanášení litím

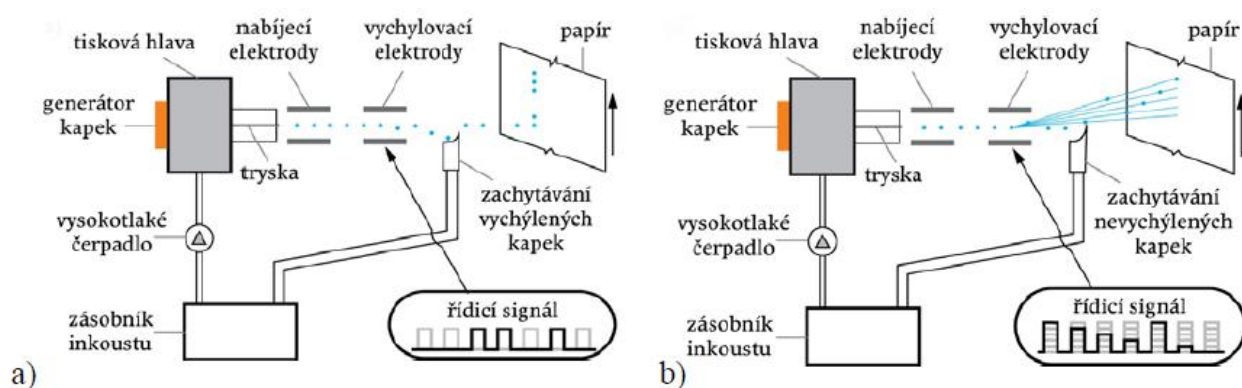
3.4.6 Spray coating (metoda nanášení stříkáním)

Výhodou této metody je rychlost a malé množství odpadu nátěrového roztoku. Kapalina je sprejována ve formě oblaku proti substrátu^{II}.

3.4.7 Nanášení tenké vrstvy materiálovým tiskem

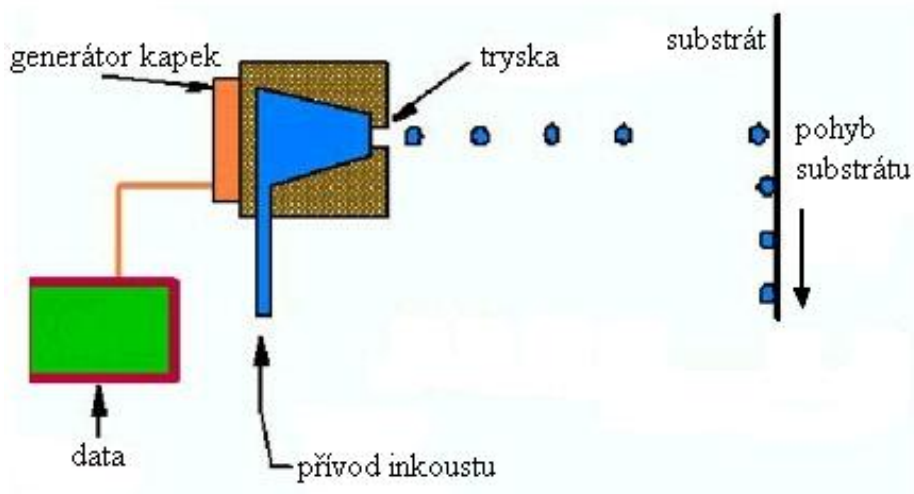
Výhodami nanášení tenkých vrstev pomocí tisku jsou rychlost, přesnost, jednoduchost a výkonnost. Využívá se k přípravě tenkých, rovnoměrných a souvislých filmů. Vrstvy mohou být tištěny na různé substráty (keramika, kov, sklo, biopolymery)²¹. Materiálový tisk se liší od inkoustového tím, že lze tisknout kromě inkoustu širokou škálu tekutin, které splňují požadavky dané výrobcem. Je třeba dodržet zejména hodnotu viskozity prekurzoru a obsah pevných částic. Nanášení tiskovou technikou je bezkontaktní.

Rozlišujeme dva způsoby tisku: drop-on-demand (DOD) a kontinuální tisk (CS). Kontinuální tisková technika generuje svislý proud kapiček o daném objemu. Inkoust se přivádí ze zásobníku do generátoru, kde jsou pomocí periodického působení piezoelektrického krystalu kapičky vstříkovány mezi dva páry elektrod. Následně mohou být jednotlivé kapičky vychýleny z přímého směru a to binárním nebo vícenásobným vychylováním (Obr. 9). DOD tisk (Obr. 10) je založen na základě vystřelování jednotlivých kapek, které tvoří obraz, pouze tehdy, když mají dopadnout na médium. To je řízeno pomocí digitálních dat, na základě kterých jsou generovány elektrické impulzy způsobující vypuzení kapky²².



Obrázek 10: Schéma kontinuálního tisku. (a) binární (b) vícenásobný

Roztokem prekurzoru se naplní zásobník tiskárny, ze kterého se tento roztok tiskne na substrát. Proces se řídí počítačem připojeným k tiskárně. Principem této techniky je přesné a kontrolované umístění mikrokapek z trysek tiskové hlavy na substrát. Během tisku je třeba průběžně kontrolovat polohu, velikost i počet kapek. Pro monitorování rychlosti kapiček a funkčnosti trysek jsou materiálové tiskárny vybaveny kamerou. Rozlišovací schopnost je dána velikostí stopy kapky¹⁵.



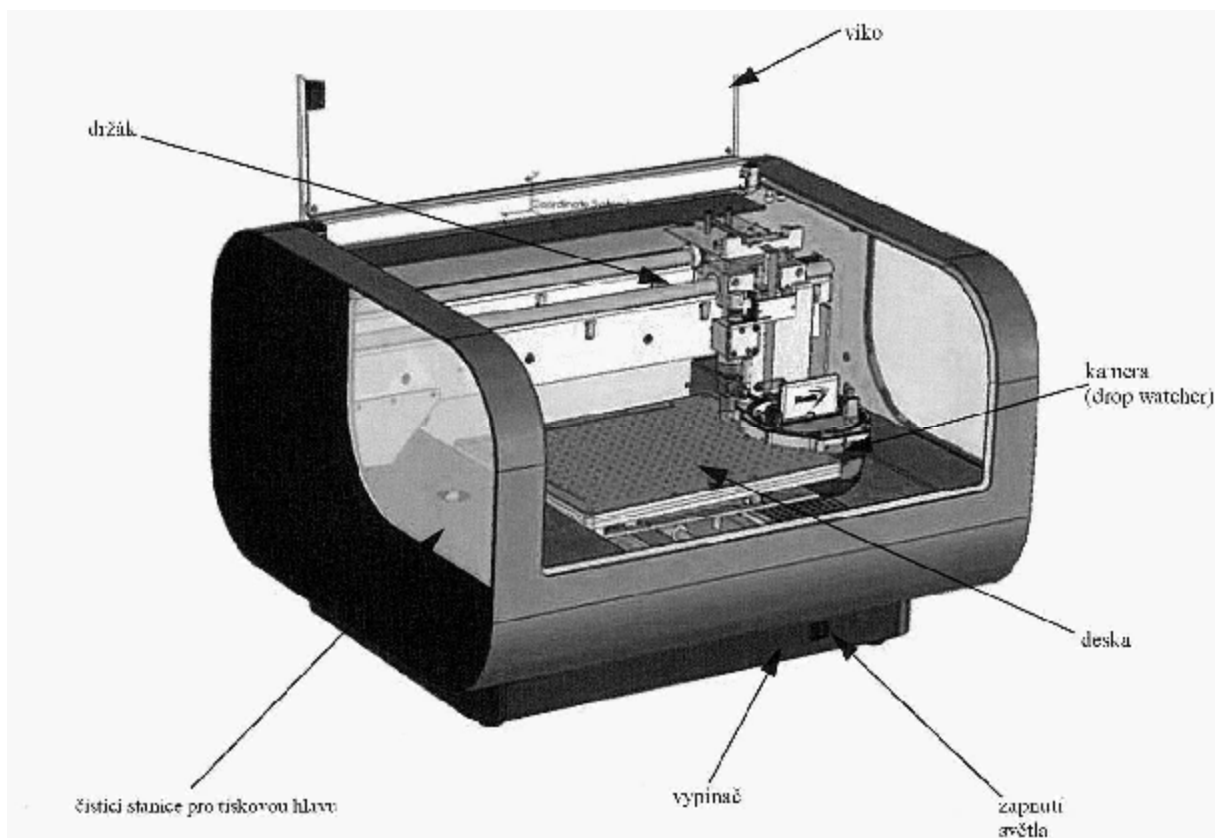
Obrázek 11: Schéma tisku DOD

3.4.7.1 Materiálová tiskárna Dimatix

Firma Dimatix se zabývá výrobou materiálových tiskáren a výrobou a vývojem piezoelektrických hlav do průmyslových inkoustových tiskáren. Piezoelektrická hlava je klíčovým prvkem tiskárny. Patentována je firmou Epson. Piezoelektrický systém využívá obráceného piezoelektrického jevu. To znamená, že pokud dojde ke stlačení určitého krystalu (keramika, křemen), elektricky se nabije. Obrácený jev tedy spočívá ve změně piezo prvků tiskové hlavy v důsledku přivedení napětí, čímž se kapička vypudí z trysky.

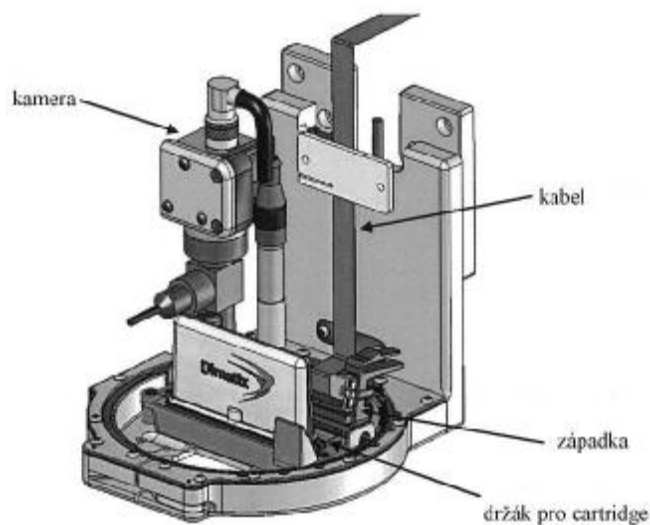
Materiálová tiskárna Dimatix (Obr. 11) umožňuje tisk na substrát v souřadnicích x, y, z. Má vyhřívanou vakuovou desku (max. 60 °C) a umožňuje i nastavení teploty trysek.

Oblast tisku je 210×315 mm, velikost tiskového bodu 5-254 μm, což odpovídá 100-5080 dpi. Tisk je možný z maximální možné výšky 25 mm. Tisková hlava má 16 trysek²³.



Obrázek 12: Materiálová tiskárna Dimatix

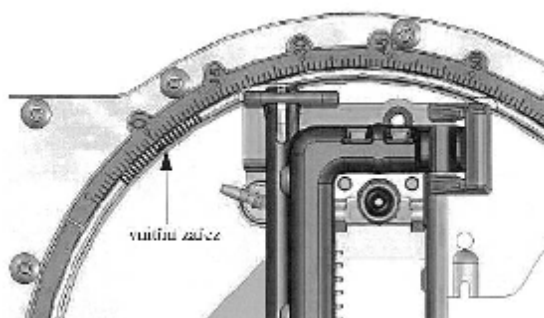
Hlavní součástí této tiskárny je držák na cartridge (Obr. 12), který umožňuje mechanické nastavení úhlu tisku v závislosti na požadované rozteči jednotlivých trysek. Aby bylo dosaženo správného nastavení, je třeba pro požadovanou rozteč trysek vyhledat v tabulce (Obr. 13) správnou hodnotu úhlu a nastavit jej s přesností na jednu desetinu. To umožňují vnitřní zářezy pro přesný odečet (Obr 14).



Obrázek 13: Držák na cartridge

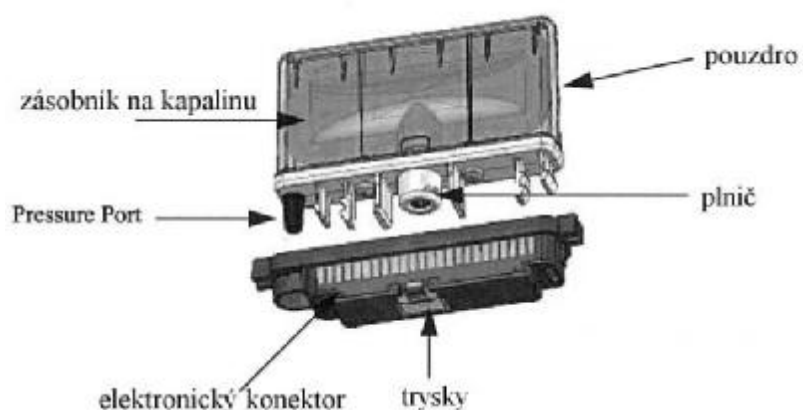
Resolution	Sabre angle	Drop spacing	Resolution	Sabre angle	Drop spacing
[dpi]	[°]	[μm]	[dpi]	[°]	[μm]
5080.00	1.1	5	188.15	32.1	135
2540.00	2.3	10	181.43	33.4	140
1693.33	3.4	15	175.17	34.8	145
1270.00	4.5	20	169.33	36.2	150
1016.00	5.6	25	163.87	37.6	155
846.67	6.8	30	158.75	39.0	160
725.71	7.9	35	153.94	40.5	165
635.00	9.1	40	149.41	42.0	170
564.44	10.2	45	145.14	43.5	175
508.00	11.4	50	141.11	45.1	180
461.82	12.5	55	137.30	46.7	185
423.33	13.7	60	133.68	48.4	190
390.77	14.8	65	130.26	50.1	195
362.86	16.0	70	127.00	51.9	200
338.67	17.2	75	123.90	53.8	205
317.50	18.4	80	120.95	55.8	210
298.82	19.6	85	118.14	57.8	215
282.22	20.8	90	115.45	60.0	220
267.37	22.0	95	112.89	62.4	225
254.00	23.2	100	110.43	64.9	230
241.90	24.4	105	108.09	67.7	235
230.91	25.7	110	105.83	70.9	240
220.87	26.9	115	103.67	74.7	245
211.67	28.2	120	101.60	79.8	250
203.20	29.5	125	100.00	90	254
195.38	30.8	130			

Obrázek 14: Tabulka zahrnující tiskové charakteristiky pro jednotlivá nastavení úhlu tisku



Obrázek 15: Nastavení úhlu tisku

Cartridge pro tiskárnu Dimatix (Obr. 15) se skládá z tiskové hlavy a tiskové kazety. Kazeta obsahuje zásobník pro tisknutou tekutinu o obsahu 1,5 ml. Ta se do zásobníku vpravuje pomocí stříkačky s filtrem 0,2 nebo 0,5 μm (Obr. 16), čímž se zabrání případnému proniknutí pevných částic, které by mohly ucpat trysky tiskové hlavy. Přes ni je pak kapalina tisknuta na substrát. Tisková hlava obsahuje 16 lineárně rozložených trysek. Výběrem tiskové hlavy lze zvolit objem kapek buď 1 nebo 10 pL¹⁷.



Obrázek 16: Cartridge materiálové tiskárny Dimatix



Obrázek 17: Schéma naplňování zásobníku tiskové kazety pomocí stříkačky s filtrem

Důležitou funkcí je možnost nastavení rychlosti tryskání na jednotlivých tryskách a možnost on-line pozorování tryskání díky on-line kameře a softwaru pro ovládání tiskárny, kde si lze v modulu „Drop Watcher“ kdykoli zpomalit i zastavit obraz a prohlédnout chování jednotlivých tryskajících kapek. Také si lze nastavit, které trysky budou zapnuty resp. vypnuty (Obr. 17) ¹⁷.



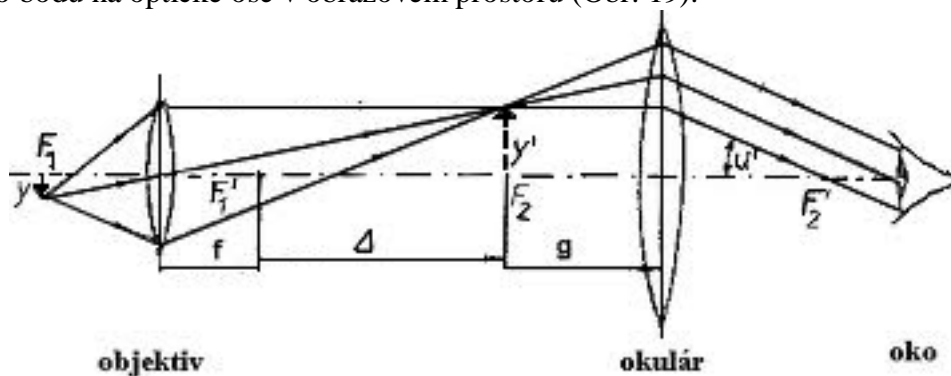
Obrázek 18: Náhled ovládacího softwaru pro Dimatix v záložce „drop watcher“

3.5 Charakterizace tenkých vrstev TiO_2

3.5.1 Optická mikroskopie

Metoda optické mikroskopie je vhodná pro pozorování mikrostruktury vzorků. Tyto přístroje umožňují vytvoření obrazu předmětů, které jsou příliš malé, aby je bylo možné pozorovat pouhým okem.

Obraz je tvořen pomocí světelného paprsku, který prochází soustavou čoček. Paprsky, které dopadají rovnoběžně na plochu čočky se v hlavní rovině lámou tak, že dopadají do jednoho bodu na optické ose v obrazovém prostoru (Obr. 19).



Obrázek 19: Schematické znázornění zobrazení pomocí objektivu a okuláru

Objektiv je optický prvek mikroskopu, který se nachází nejbližší k pozorovanému předmětu, vytváří skutečný a zvětšený obraz předmětu, tudíž se jedná o spojný systém.

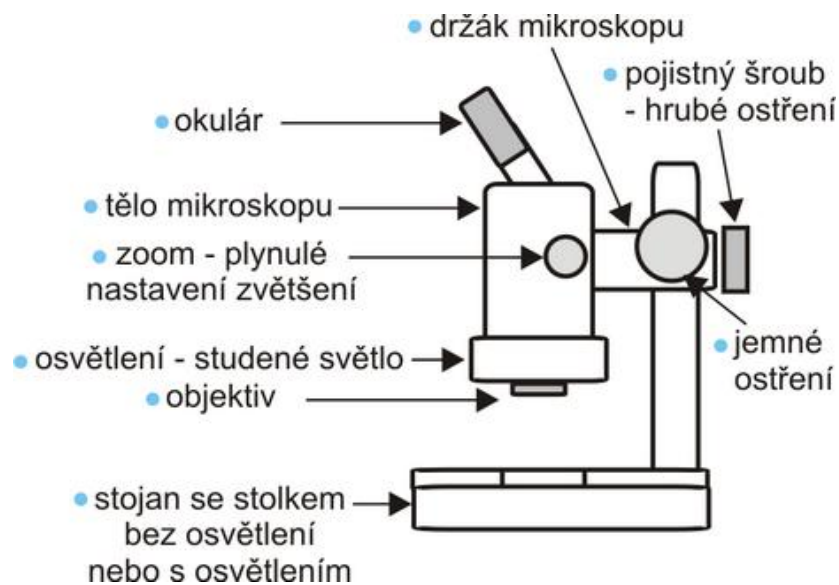
Objektiv obraz převrací. Okulár (druhý optický prvek mikroskopu) je nejbližší oku. Skutečný obraz vytvořený objektivem posouvá dále do oka, aby oko mohlo předmět dobře zaostřit. Nejméně se oko namáhá, když pozoruje předmět v nekonečnu a proto je okulár umístěn tak, aby se obraz vytvořený objektivem nacházel v ohnisku okuláru. Dalo by se říct, že okulár funguje jako lupa²⁴.

U běžných mikroskopů lze dosáhnout zvětšení 1000 krát, u speciálních až 2000 krát. Další zvětšení již není možné, neboť projevy vlnových vlastností světla omezují rozlišovací schopnost mikroskopu.

Při průchodu paprsků v určitém prostředí do jiného dochází k tzv. lomu. Tuto vlastnost prostředí popisuje veličina index lomu. Udává poměr rychlosti světla ve vakuu a rychlosti světla v daném prostředí. Pro světelnou mikroskopii jsou důležité indexy lomu vzduchu a skla, případně speciálních kapalných médií²⁵.

3.5.1.1 Složení světelného mikroskopu

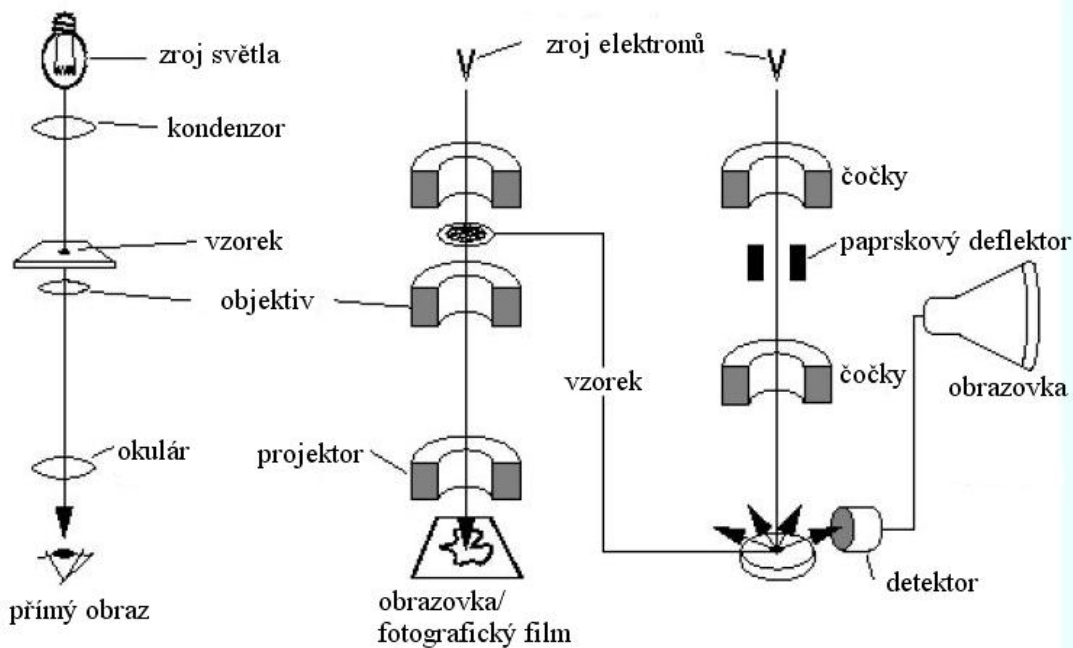
Mikroskop (Obr. 20) se skládá ze čtyř základních částí: mechanické, optické, osvětlovací a pozorovací (detektor). Mechanickou část tvoří podstavec, stojan a stolek se svorkami pro uchycení vzorku. Optická část jsou objektivy a okuláry, do osvětlovací části patří zdroj světla, kondenzor a clona. Detektorem může být lidské oko, kamera nebo fotoaparát.



Obrázek 20: Světelný mikroskop a jeho části

3.5.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie je založena na podobném principu jako světelná mikroskopie, avšak obraz je tvořen elektronovým paprskem. (Obr. 21)



Obrázek 21: Rozdíl principu fungování světelného a elektronového mikroskopu. Zleva: světelný mikroskop, TEM, SEM

Existují dva typy elektronových mikroskopů. Transmisní (prozařovací) elektronový mikroskop umožňuje pozorování vzorku v prošlém světle, zatímco skenovací elektronový mikroskop (SEM) pracuje v odraženém světle.

Elektronové mikroskopy využívají jako zdroj záření paprsek elektronů díky jejich jedinečným vlastnostem: záporný náboj lze urychlit elektrickým napětím a mají korpuskulárně-vlnový charakter²⁶.

Zdrojem elektronů je nejčastěji termoemisní nebo autoemisní wolframové vlákno. Emitované elektrony jsou urychleny napětím na anodě a vytváří primární svazek. Ten prochází skrz soustavu čoček na povrch vzorku. Pohyb elektronového svazku je synchronizován pomocí vychylovací cívky řádkovacího systému. Spolu s ním je synchronizován také pohyb elektronového svazku obrazovky. Při dopadu elektronů na povrch vzorku dochází k rozptylu elektronů (Obr. 22), který může být pružný nebo nepružný. Nepružný rozptyl znamená, že elektron ztrácí část své energie. Velmi významný je pružný rozptyl elektronů, kdy se energie neztrácí a elektron je pouze vychýlen pod určitým úhlem. Při takovémto dopadu elektronů na preparát dojde k emisi tzv. sekundárního elektronu, například Augerovy elektrony nebo charakteristické rtg. záření. Některé elektrony mohou vyvolat i emisi fotonů (katodoluminiscence). Tyto sekundární elektrony nesou informace o povrchové struktuře a chemickém složení daného vzorku²⁷.

Výhodou SEM je velká hloubka ostrosti, v důsledku které lze ve dvojrozměrných fotografiích nalézt určitý 3D aspekt.



Obrázek 22: Interakce elektronů se vzorkem

3.6 Charakterizace nanášených kompozic

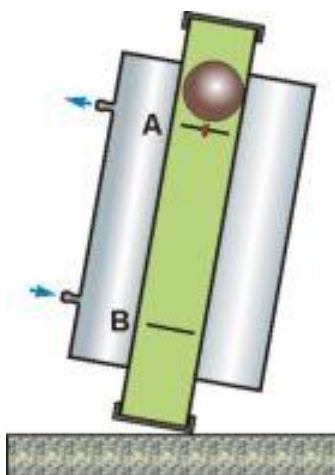
3.6.1 Viskozimetrie

Viskozita je fyzikální veličina, která popisuje jednu z nejdůležitějších vlastností kapalin. Charakterizuje vnitřní tření kapaliny neboli její odpor k pohybu. Definujeme dva druhy viskozity: dynamickou a kinematickou. Kinematická viskozita popisuje vztah mezi dynamickou viskozitou a hustotou roztoku.

3.6.1.1 Pádový viskozimetr

Mezi pádové viskozimetry se řadí viskozimetr Stokesův a Hopplerův. Skládá se z trubice o určitém poloměru, která je odkloněna od svislé polohy.

Do trubice je vložena kulička a poté se trubice naplní roztokem vzorku. Když se trubice nakloní, kulička klesá roztokem. Po krátké době zrychlení se rychlost kuličky ustálí, což značí rovnováhu mezi třecí a gravitační silou. Měří se čas pádu kuličky v trubici mezi dvěma označenými body²⁸(Obr. 23).



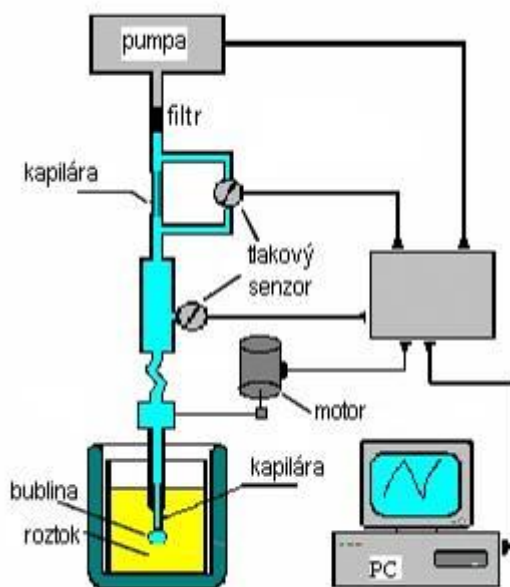
Obrázek 23: Zjednodušený princip pádového viskozimetru

3.6.2 Tenziometrie

Tenziometrie je metoda měření povrchového napětí kapalin. Tyto metoda se dají rozdělit do tří základních skupin: statické, semistatické, dynamické.

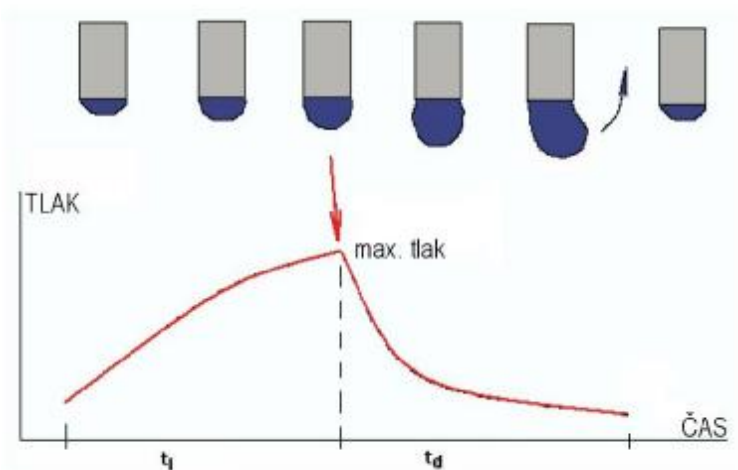
3.6.2.1 Metoda maximálního přetlaku v bublině

Tato metoda patří do skupiny semistatických metod měření povrchového napětí. Je založena na dosažení rovnovážného stavu soustavy. Avšak rovnováha stabilní není a proto je třeba zvolit optimální čas k přiblížení se rovnovážnému stavu (Obr. 24).



Obrázek 24: Schéma bublinového tenziometru

Do studovaného roztoku se ponoří kapilára. Na jejím konci se vytvoří přetlak pomocí bubliny plynu (nejčastěji vzduchu). S růstem bubliny se mění poloměr zakřivení. V okamžiku, kdy bublina dosáhne polokulovitého tvaru, dosahuje tlak v bublině maximální hodnoty. Při dalším zvětšení tlaku poloměr bubliny prudce roste, bublina se stane nestabilní a dojde k jejímu odtržení²⁹(Obr. 25).



Obrázek 25: Tenziometrie: schéma tvorby bubliny a změny kapilárního tlaku

3.6.3 Měření hustoty

Hustota je fyzikální veličina definovaná jako podíl hmotnosti a objemu. Setkáváme se i s pojmem relativní hustota, což je poměr hustoty kapaliny ku hustotě referenční kapaliny, obvykle vody. Hustota látek závisí především na teplotě.

Hustotu lze měřit pomocí hustoměru. Tyto přístroje lze podle principu měření rozdělit do čtyř skupin³⁰:

- hustoměry založené na měření vztlaku
- hustoměry založené na měření hydrostatického tlaku
- hustoměry pracující na principu vážení
- hustoměry využívající absorpci radioaktivního záření

3.6.3.1 Hustoměr Density Meter DMA

Hustoměry DMA vyrábí firma Anton Paar (Obr. 26). Tento analyzátor má několik předností, díky nimž je velmi využívaným přístrojem ve výzkumu a vývoji. Je to malé množství vzorku požadovaného pro měření (1 ml), vysoká přesnost měření (až $0,000005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), přesné měření teploty (v rozsahu až do $90 \text{ }^\circ\text{C}$), archivace výsledků.

Oscilační U-trubice je naplněna 1 ml vzorku. Přístroj elektronicky excituje U-trubicí, která simultánně osciluje svojí základní rezonanční a harmonickou frekvencí. Oscilační charakteristiky jsou kontrolovány referenčním oscilátorem zajišťujícím správnou frekvenci. Referenční oscilátor je umístěn v teplotním kontaktu s oscilační U-trubicí. Toto umístění umožňuje kompenzaci veškerých driftů způsobených teplotním stresem. Na základě těchto měření je hustota stanovena s mimořádnou přesností a současně je korigován vliv viskozity³¹.



Obrázek 26: Density Meter DMA firmy Anton Paar

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály a přístroje

4.1.1 Chemikálie

- Absolutní ethanol, Penta Chrudim
- Tetrabutoxid titaničitý, Fluka
- Diethanolamin, Sigma Aldrich
- Cyklohexanol, Lachema
- Polyethylenglykol 1500, Merck
- Glycerol, Lachema N.P. Brno
- Triethylenglykol-dimethylether, Sigma Aldrich
- Ethylenglykol, Penta Chrudim
- Diethylenglykol, Penta Chrudim

4.1.2 Vybavení laboratoře

- Laboratorní mikroskla, Marienfeld
- Analytické váhy Scaltec, SPB 32
- Muflová pec MF5 a regulátor teploty E5CN, Omron
- Sušárna Venticell
- Elektromagnetické míchadlo, Merci s.r.o.
- Optický mikroskop Nikon Eclipse E200
- Fotoaparát Nikon D5000
- Dimatix Materials Printer DMP-2800
- Tenziometr BPA-800P firmy KSV
- Kapalným viskozimetr Automated Micro Viscometer firmy Anton Paar
- Hustoměr Density Meter DMA 4500 firmy Anton Paar

4.1.3 Použitý software

- Microsoft Excel
- Camera Control Pro 2
- Dimatix Drop Manager
- Adobe Photoshop Lightroom 3.3

4.2 Příprava vzorků

4.2.1 Příprava substrátu

Substrátem pro tisk vrstvy solu byly sodnovápenatá sklíčka o rozměrech 76x26x1 mm. Protože nebyla zkoumána fotokatalytická aktivita vrstev, nebylo třeba povrch sklíček před tiskem upravovat.

4.2.2 Příprava solu TiO₂

Byly připraveny 4 soly s různým složením rozpouštědel pro tisk vrstvy na skleněný substrát pomocí materiálové tiskárny Dimatix. Jednotlivá rozpouštědla a jejich koncentrace byly voleny podle předpokládaných fyzikálních vlastností tak, aby sol co nejlépe vyhovoval tisku a aby vrstva byla co nejvíce homogenní.

4.2.2.1 Příprava výchozího solu

Pro přípravu výchozí kompozice solu³² (sol 1) byl jako rozpouštědlo použit absolutní ethanol. V kádince bylo smícháno 67,3 ml absolutního ethanolu se 17 ml tetrabutoxidů titaničitých a 4,8 ml diethanolaminu. Kádinka byla zakryta hodinovým sklíčkem a směs byla 2 h míchána na magnetické míchačce. Poté byla z byrety za stálého míchání přikapána směs 0,9 ml destilované vody a 10 ml absolutního ethanolu. V tomto solu byly rozpuštěny 2 g polyethylenglykolu. Hotový sol byl přelit do skleněné lahve a uskladněn v chladničce.

4.2.2.2 Příprava dalších solů

Na základě fyzikálních vlastností rozpouštědel byly vybrány pro přípravu jednotlivých solů tyto:

- sol 2: cyklohexanol
- sol 3: směs cyklohexanolu a glycerolu v poměru 9:1
- sol 4: triethylenglykol-dimethylether
- sol 5: diethylenglykol
- sol 6: ethylenglykol

Všechny soly byly připraveny stejným způsobem jako výchozí sol (sol 1) s tím rozdílem, že 20 % celkové hmotnosti solu bylo nahrazeno jiným rozpouštědlem. To znamená, že při přípravě bylo použito pouze 47,3 g absolutního ethanolu. Dále byl sol míchán stejným způsobem, ale množství přidaného PEG bylo sníženo na 1g. Do hotového solu bylo přidáno zvolené rozpouštědlo v poměru 4:1, čímž bylo dosaženo stejného poměru jednotlivých složek solu, stejně jako tomu bylo u výchozího solu 1.

Prakticky bylo připraveno vždy 10 ml jednotlivých solů. K 8 ml byly přidány 2 ml rozpouštědla, resp. 2 ml směsi rozpouštědel pro sol 3. Pro tento bylo napipetováno 0,2 ml glycerolu a 1,8 ml cyklohexanolu.

Sol 5 resp. sol 6 byly z experimentu vyřazeny. Po přidání příslušného rozpouštědla vznikla pevná bílá sraženina (Obr. 27). Pravděpodobně v kompozici došlo k vysrážení polyethylenglykolu. Ostatní čtyři soly byly čiré.

Tyto soly byly také uchovávány v chladničce ve skleněné lahvi.

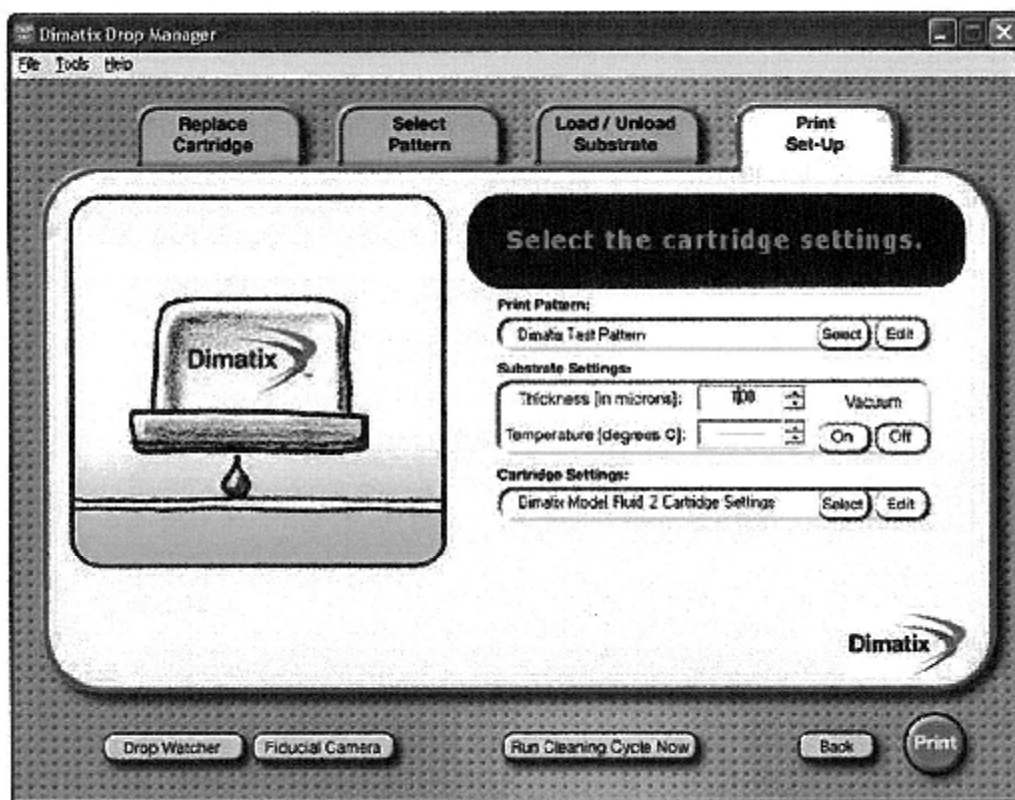


Obrázek 27: Zleva: sol 1-6, bílá sraženina v solu 5 resp. solu 6

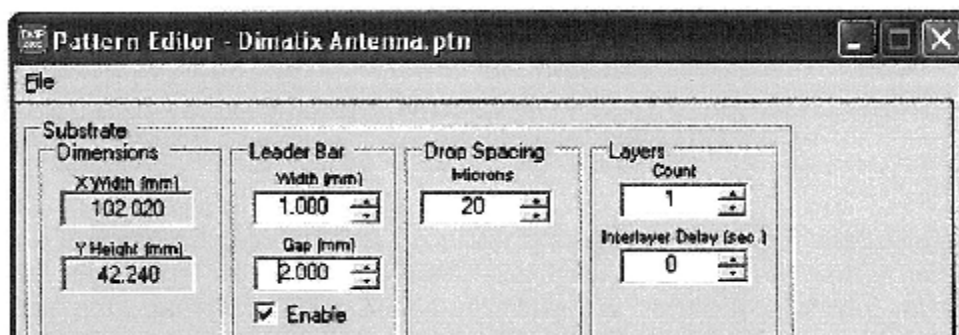
4.2.3 Tisk vzorků

Nejprve byl sol nadávkován pomocí stříkačky do tiskové kazety přes 0,2 μm filtr. Na kazetu byla nasazena tisková hlava. Následně byl spuštěn program Dimatix Drop Manager pro ovládání tiskárny a v režimu „replace cartridge“ byla cartridge nasazena do držáku.

Poté byl nastaven režim tisku (Obr. 28). Nejprve se zvolil obrazec, a to 2 čtvercové plochy o rozměrech 20x20 mm, dále požadovaná teplota substrátu a rozteč trysek tiskové hlavy (Obr. 29). Na všech tryškách byla nastavena stejná rychlost tryskání.



Obrázek 28: Program Dimatix Drop Manager



Obrázek 29: Program Dimatix Drop Manager

Pro každý sol (1-4) byla na skleněný substrát natištěna sada 16 vzorků. Pro 4 různé rozteče trysek tiskové hlavy byly natištěny vzorky při čtyřech různých teplotách substrátu. Teploty substrátu: 30 °C, 40 °C, 50 °C a 60 °C – vliv na rychlost odpařování rozpouštědla. Vzdálenosti trysek: 20 μm, 40 μm, 60 μm a 80 μm – udávají šířku natištěných pásků. Pro jednotlivé vzdálenosti trysek byl vždy nastaven odpovídající úhel na držáku pro cartridge podle tabulky (Obr. 13).

Nakonec byly pro každý sol natištěny na malá sklíčka pro SEM vrstvy 14x14 mm.

4.2.4 Sušení a kalcinace

Ovrstvená sklíčka byla zakryta, aby se na ně nelepily nečistoty a zasušena v sušárně při 110 °C po dobu 30 minut, kdy došlo k odpaření vázaných molekul vody. Nakonec byla provedena kalcinace v kalcinační muflové peci MF5 s rychlostí ohřevu 3 °C/min při 450 °C po dobu 3 hodin.

4.3 Charakterizace nanášených kompozic

Charakterizace solů 1-4 byla hodnocena pomocí měření viskozity, hustoty a povrchového napětí. Viskozita byla měřena na kapalném viskozimetru Automated Micro Viscometer (Obr. 30), hustota byla měřena na přístroji Density Meter DMA 4500 a povrchové napětí bylo měřeno na tenziometru BMA 800-P (Obr. 31).



Obrázek 30: Automated Micro Viscometer firmy Anton Paar



Obrázek 31: Tenzimetr BMA 800-P

4.4 Charakterizace tenkých vrstev TiO₂

Struktura vrstev jednotlivých vzorků byla studována pod optickým mikroskopem Nikon Eclipse E200 (Obr. 32). Pomocí programu Camera Control Pro 3 a fotoaparátu Nikon D5000 (Obr. 33) byly nafoceny snímky jednotlivých vzorků při desetinásobném optickém zvětšení objektivu (viz. příloha).

Fotografie ze SEM jsou také přiloženy v příloze.



Obrázek 32: Optický mikroskop Nikon Eclipse E200



Obrázek 33: Fotoaparát Nikon D5000

Fotoaparát Nikon D5000 je digitální zrcadlovka s rozlišením fotocitlivého snímače typu CMOS 12,2Mpx. Umožňuje ukládání souborů *jpeg* nebo *raw* dat. *Raw* data jsou surová (nekorigovaná) data jednotlivých fotocitlivých prvků. Tyto data jsou ve fotoaparátu zesílena zvolenou citlivostí ISO. Konkrétně na tomto přístroji lze nastavit citlivost ISO 100 až 6400.

Místo objektivu byl na tělo fotoaparátu nasazen projektiv. Fotoaparát se připevnil na tubus mikroskopu. K počítači byl připojen pomocí USB kabelu³³.

Pro ovládání fotoaparátu přes počítač byl použit program Camera Control Pro 2. V něm byl nastaven expoziční čas, citlivost ISO, clona a formát uložených dat (*raw*). Dále byla vybrána cílová složka pro ukládání vyfotografovaných snímků a pro každý snímek byla přiřazena klíčová slova, která umožňují pozdější třídění fotografií v databázi. Klíčová slova popisují použité zvětšení, způsob tisku, název vzorku aj.

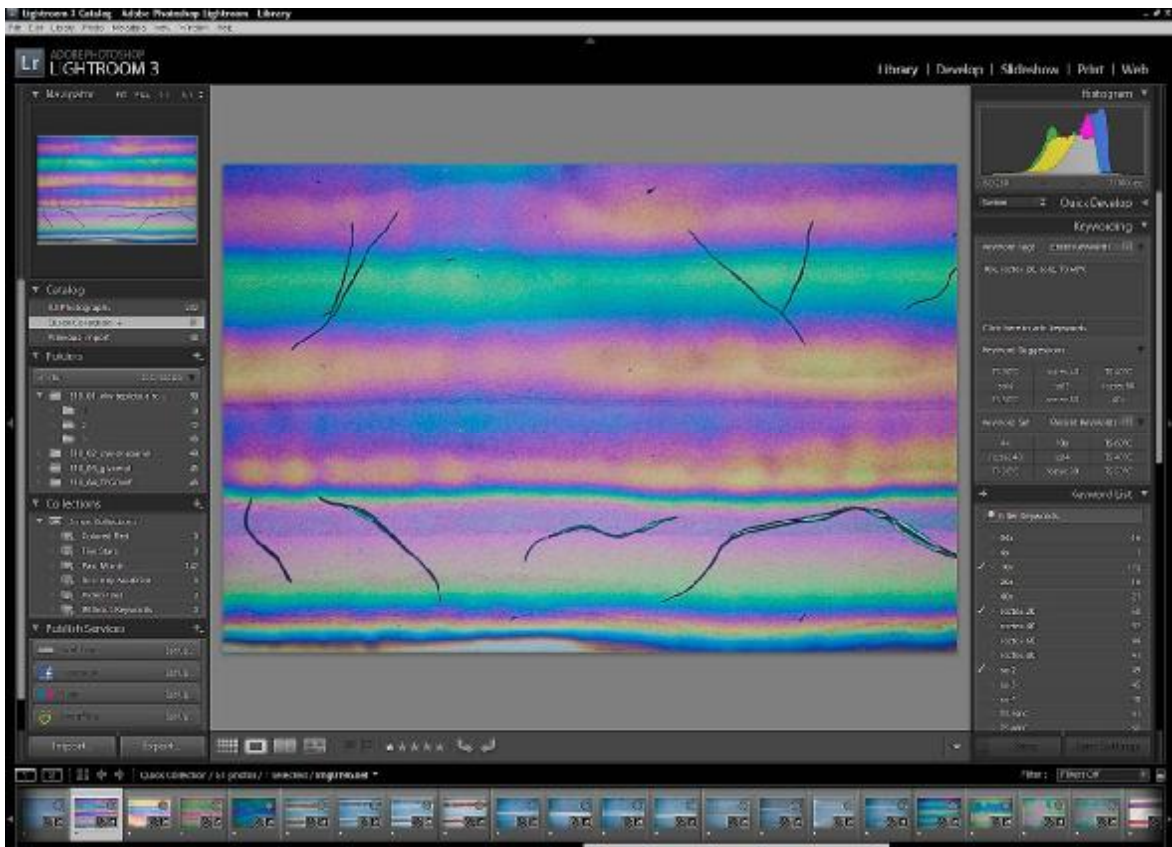
4.5 Úprava fotografií a tvorba databáze

Databáze fotografií byla vytvořena v programu Adobe Photoshop Lightroom 3.3, ve kterém byla provedena také jejich úprava. Tento program slouží k načítání fotografií z libovolných médií (fotoaparát, pevné disky), dále slouží k vykreslení snímků z *raw* dat, prohlížení a úpravám, tisku, vytváření prezentací a filtrování na základě metadat. Program neobsahuje pokročilé funkce pro úpravu fotografií, jako má například program Adobe PhotoShop, umožňuje však pružné, rychlé a přehledné zpracování velkého množství snímků.

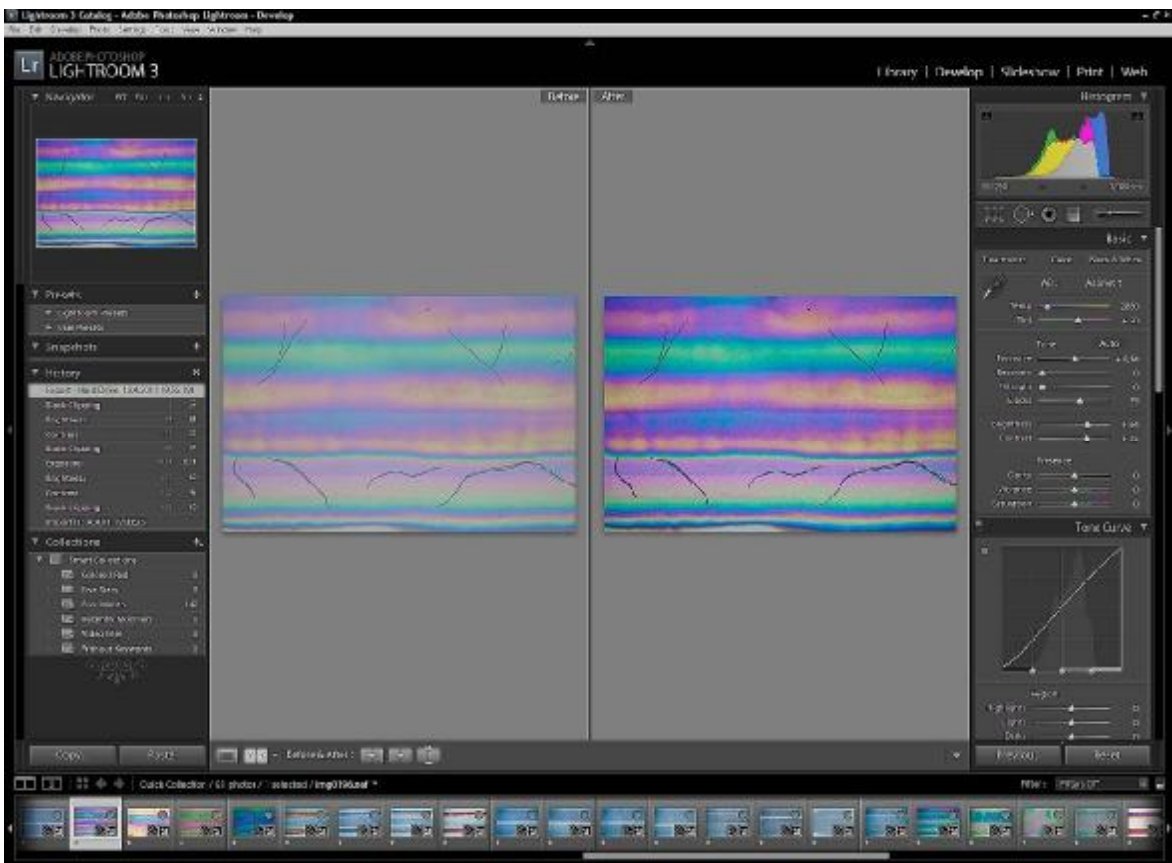
Pracovní plocha obsahuje 3 panely nástrojů (nalevo, napravo a dole) a uprostřed je k dispozici náhled snímku. Levý panel obsahuje záložky katalogu a složek, spodní panel má posuvnou lištu s náhledy vybraných snímků. Na pravém panelu se lze pohybovat ve čtyřech záložkách: knihovna, vyvolání, prezentace, web. Pro účely zpracování fotografií pro tuto bakalářskou práci bylo pracováno jen v prvních dvou záložkách. V modulu Knihovna (Obr. 34) lze pracovat s metadaty, klíčovými slovy a nastavovat filtrování. Modul Vyvolání (Obr. 35) slouží pro úpravu jednotlivých snímků.

Fotografie vrstev z optického mikroskopu byly importovány a po zpracování byly vybrané snímky vyexportovány ve formátu *jpeg* a uloženy na pevný disk.

Mikrofotografie jsou uvedeny v příloze.



Obrázek 34: Adobe Photoshop Lightroom 3.3 – modul Library



Obrázek 35: Adobe Photoshop Lightroom 3.3 – modul Develop

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Reologické vlastnosti solů

Naměřené hodnoty viskozity, hustoty a povrchového napětí jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 1 : Reologické vlastnosti solů

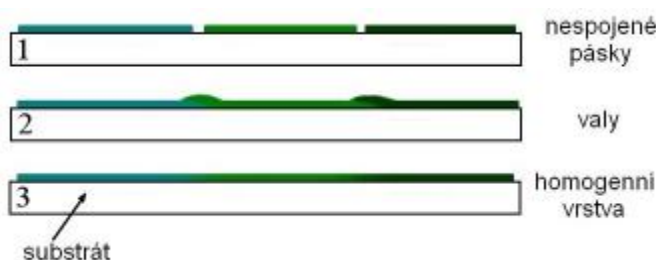
	sol 1	sol 2	sol 3	sol 4
povrchové napětí [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]	23,6	23,9	25,8	25,4
teplota [$^{\circ}\text{C}$]	24,4	24,1	24,1	24,4
hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0,8672	0,88291	0,88992	0,89171
dynamická viskozita [$\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$]	2,2981	2,8783	3,2891	1,9721

Nejvyšší hodnoty reologických vlastností byly naměřeny pro sol 3, tedy sol, kde jako rozpouštědlo byla použita směs cyklohexanolu s glycerolem. Nejméně viskózní je sol 4, hustotu má však nejvyšší.

5.2 Fotografie z optického mikroskopu

Při tisku se sol v závislosti na nastavené teplotě a rozteči trysek chová různě. Obrázek 36 znázorňuje tři možnosti tohoto chování solů.

1. Jednotlivé pásy tištěného solů se mezi sebou vůbec nespojí. To způsobuje hlavně nízká viskozita rozpouštědla v kombinaci s vysokou rychlostí jeho vypařování a špatným smáčením. Pokud se rozpouštědlo odpaří příliš rychle, pásy solů a případně i jednotlivé kapky se nespojí mezi sebou a vznikne tak nespojitá vrstva
2. Mezi pásy vznikají valy. Natištěný pásek zaschne dřív, než se stihne natisknout vedlejší pásek. Sol z jednoho pásku pak překrývá kraj vedlejšího pásku. Tím dojde k tvorbě valu.
3. Dochází k tvorbě homogenní vrstvy. Jednotlivé pásy solů se mezi sebou optimálně spojí.



Obrázek 36: Možnosti chování solů při tisku

5.2.1 sol 1

Všechny natištěné vrstvy při nastavení rozteče trysek $20\ \mu\text{m}$, $40\ \mu\text{m}$ a $60\ \mu\text{m}$ vytvořily během tisku jednotlivých pásků valy. Při rozteči trysek $20\ \mu\text{m}$ byly navíc vrstvy úplně popraskané.

Naopak při rozteči $80\ \mu\text{m}$ docházelo k tvorbě nespojité vrstvy, mezi pásy se tvořily mezery. Nebylo tedy dosaženo homogenní plochy, což bylo způsobeno rychlým odpařováním rozpouštědla (ethanolu). Natištěný pásek solů zaschnul dřív, než se stihl natisknout další.

5.2.2 sol 2

Vrstvy TiO₂ získané ze solu 2 měly podobnou strukturu jako předcházející vrstvy. Avšak při rozteči trysek 20 μm se trhliny tvořily nejvíce při teplotě tisku 40 °C, při vyšších teplotách se počet prasklin snižoval. Při teplotě tisku 30 °C však vznikla téměř homogenní vrstva s menším počtem drobných prasklin.

5.2.3 sol 3

Glycerol je velmi viskózní rozpouštědlo, což se projevilo na struktuře povrchu vrstev zejména pro rozteč trysek 80 μm. Již při teplotě substrátu 30 °C se tvořily nespojitosti a se zvyšující se teplotou docházelo i k lokálnímu ucpávání trysek. Dokonce se i jednotlivé kapičky mezi sebou mnohdy nespojily.

Při rozteči trysek 40 μm a 60 μm opět vznikaly valy mezi tisknutými pásky, i když ve srovnání s ostatními soly již nebyly tak vysoké.

Při rozteči trysek 20 μm a teplotě substrátu 30 °C a 40 °C se vytvořily homogenní vrstvy, které celkově velmi drobně popraskaly. Při teplotě 50 °C a 60 °C se v důsledku rychlejšího odpařování rozpouštědla již tvořily valy. Tyto vrstvy také celkově popraskaly, ale tyto trhliny byly mnohem větší.

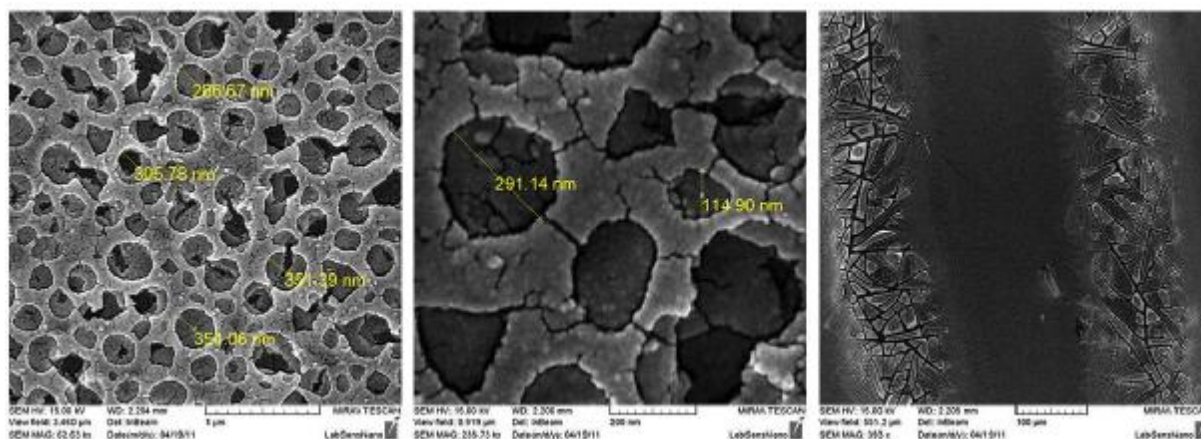
5.2.4 sol 4

Struktura povrchu těchto vrstev z velké části podobná s ostatními soly. Při rozteči trysek 40 μm a 60 μm dochází ke vzniku valů mezi pásky a při rozteči trysek 80 μm vznikly nespojitě vrstvy.

Ovšem povrchová struktura vrstev tisknutých při rozteči trysek 20 μm měla odlišný charakter. Došlo ke vzniku malých ostrůvků TiO₂ a to pro všechny teploty substrátu.

5.3 Fotografie ze SEM

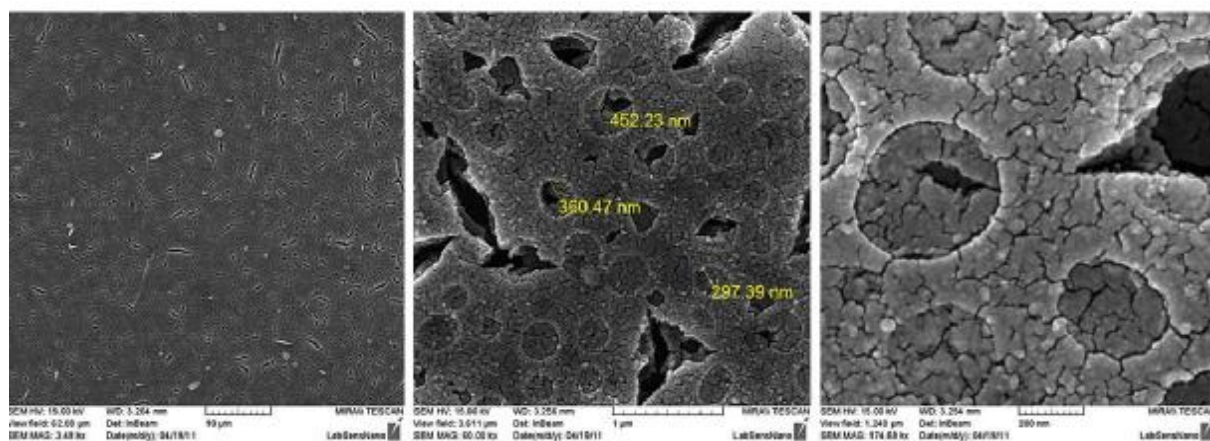
5.3.1.1 sol 1:



Obrázek 37: Snímky SEM – sol 1

Ethanol je pro tvorbu pórů velmi vhodným rozpouštědlem. Ve vrstvě vznikla hustá síť pórů (Obr. 37). Vrstva však praská.

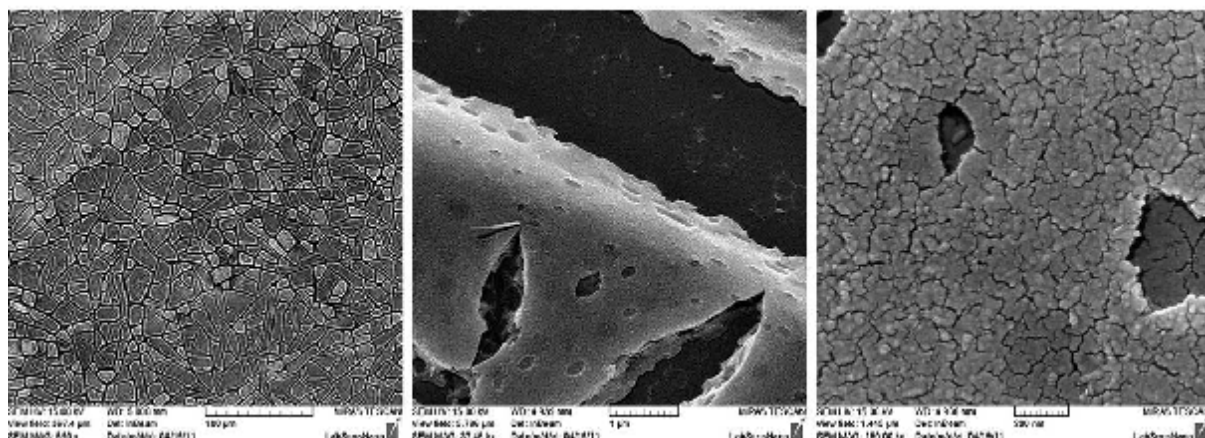
5.3.1.2 sol 2:



Obrázek 38: Snímky SEM – sol 2

I v této vrstvě došlo k vytvoření pórů (Obr. 38). Jejich počet je však daleko menší. Objevují se zde navíc praskliny, které mají přibližně stejnou velikost jako póry a teoreticky by také mohly znamenat určité zvýšení fotokatalytického efektu.

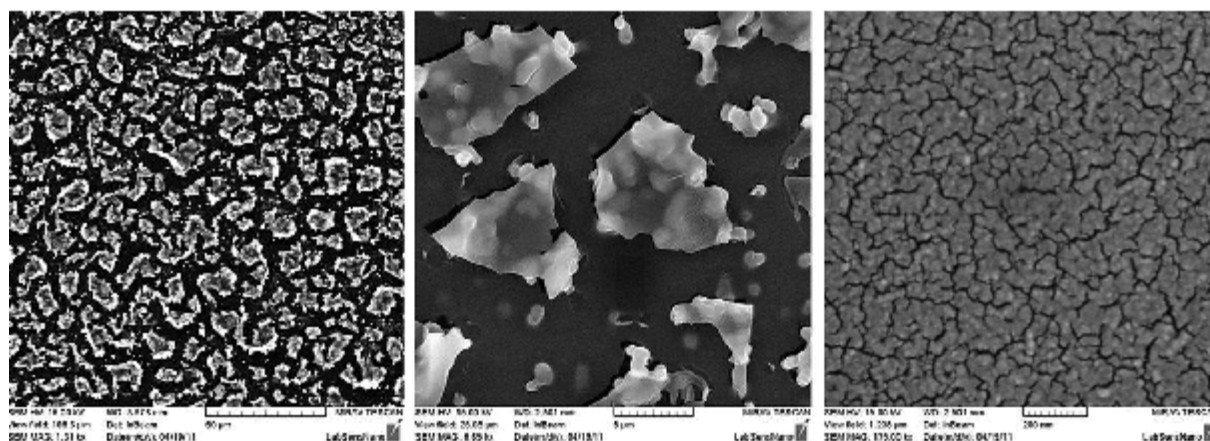
5.3.1.3 sol 3:



Obrázek 39: Snímky SEM – sol 3

Ve struktuře je vidět síť trhlin po celém povrchu vrstvy (Obr. 39). Tyto trhliny jsou hladké, neznamenají tedy rapidní zvýšení specifického povrchu.

5.3.1.4 sol 4:



Obrázek 40: Snímky SEM – sol 4

Ve struktuře je vidět jakási „ostrůvkovitá“ struktura povrchu TiO₂ (Obr. 40). Tyto „ostrůvky“ jsou hodně členité, mají tedy relativně velký specifický povrch. Z hlediska průběhu fotokatalýzy by takovýto povrch také mohl být zajímavý.

6 ZÁVĚR

Na základě pozorování a objektivních výsledků provedených experimentů lze vyvodit následující závěry:

- Byly namíchány čtyři soly s různým složením rozpouštědel a ty byly materiálovým tiskem naneseny na skleněný substrát.
- Byly připraveny tenké vrstvy oxidu titaničitého pomocí procesu sol-gel.
- Soly byly charakterizovány měřením reologických vlastností: hustoty, povrchového napětí a viskozity. Hodnoty povrchových napětí se pohybovaly v rozmezí od $23,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ do $25,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, hodnoty viskozity byly přibližně mezi $1,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ a $3,3 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$. Hustota kompozic byla naměřena v rozmezí $0,867 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ až $0,892 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
Nejvyšší viskozitu měla kompozice s glycerolem (sol 3), nejnižší pak kompozice s TEGDME, u této kompozice však byla naměřena nejvyšší hustota.
- Vzorky byly analyzovány pomocí optické mikroskopie, kdy byla sledována především homogenita natisknutých vrstev a další povrchová struktura. Přes optický mikroskop byly vyfotografovány snímky jednotlivých vzorků. Byla vytvořena databáze všech snímků, ty byly zpracovány a exportovány. Z výchozí kompozice (sol 1) byly natištěny nehomogenní vrstvy. Záměna části rozpouštědla za cyklohexanol (sol 2) způsobila zvýšení homogenity a při teplotě substrátu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a rozteči trysek $20 \text{ }\mu\text{m}$ byla získána téměř hladká vrstva TiO_2 . Třetí tisková kompozice (sol 3) poskytla také lepší výsledek. Při nejvyšší použité rozteči trysek sice byla vrstva mnohem více nespojitá než u ostatních kompozic, zato při nejnižší rozteči trysek se vytvořila vždy homogenní vrstva se sítí drobných prasklinek na celém jejím povrchu. Kompozice s TEGDME (sol 4) měla při rozteči trysek $20 \text{ }\mu\text{m}$ úplně odlišný charakter. Vznikla homogenní vrstva skládající se z drobných „ostrůvků“ TiO_2 a to pro všechny použité teploty substrátu.
- Vzorky byly dále analyzovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Zde bylo sledováno, zda dochází nebo nedochází k tvorbě pórů. Ethanol je velmi vhodným rozpouštědlem pro tvorbu pórů, což bylo ověřeno. V kompozici s cyklohexanolem (sol 2) se vyskytují póry přibližně stejné velikosti, avšak s mnohem menší četností výskytu. Mezi póry se navíc objevily přibližně stejně velké praskliny. Další dva vzorky již póry neobsahují, ale z kompozice solu 4 vznikla vrstva „ostrůvkovitého“ charakteru s velkým specifickým povrchem, což by pravděpodobně mohlo mít kladný vliv na fotokatalytickou aktivitu.
- Byl diskutován vliv teploty substrátu při tisku a nastavení rozteče trysek na strukturu povrchu. Zvýšení teploty substrátu způsobuje zrychlení odpařování rozpouštědla, čímž dochází k tvorbě valů mezi jednotlivými natisknutými pásky. Zvětšením rozteče trysek se zvětší také šířka tisknutého pásku, ale tím dojde také ke zmenšení tloušťky vrstvy. Při větších roztečích trysek je tloušťka vrstvy menší než průměr póru, logicky tedy v takové vrstvě póry vznikat nemohou.

7 SEZNAM ZKRATEK

A	akceptor
aj.	a jiné
cb	vodivostní pás
CMOS	fotocitlivý snímač (Complementary Metal Oxide Semiconductor)
CS	kontinuální tisk (Continual Stream)
D	donor
DOD	drop-on-demand
E _g	šířka zakázaného pásu
ISO	International Organization for Standardization
jpeg	formát souboru
PEG	polyethylenglykol
raw	formát souboru
SEM	Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
TEGDME	triethylenglykol-dimethylether
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
vb	valenční pás

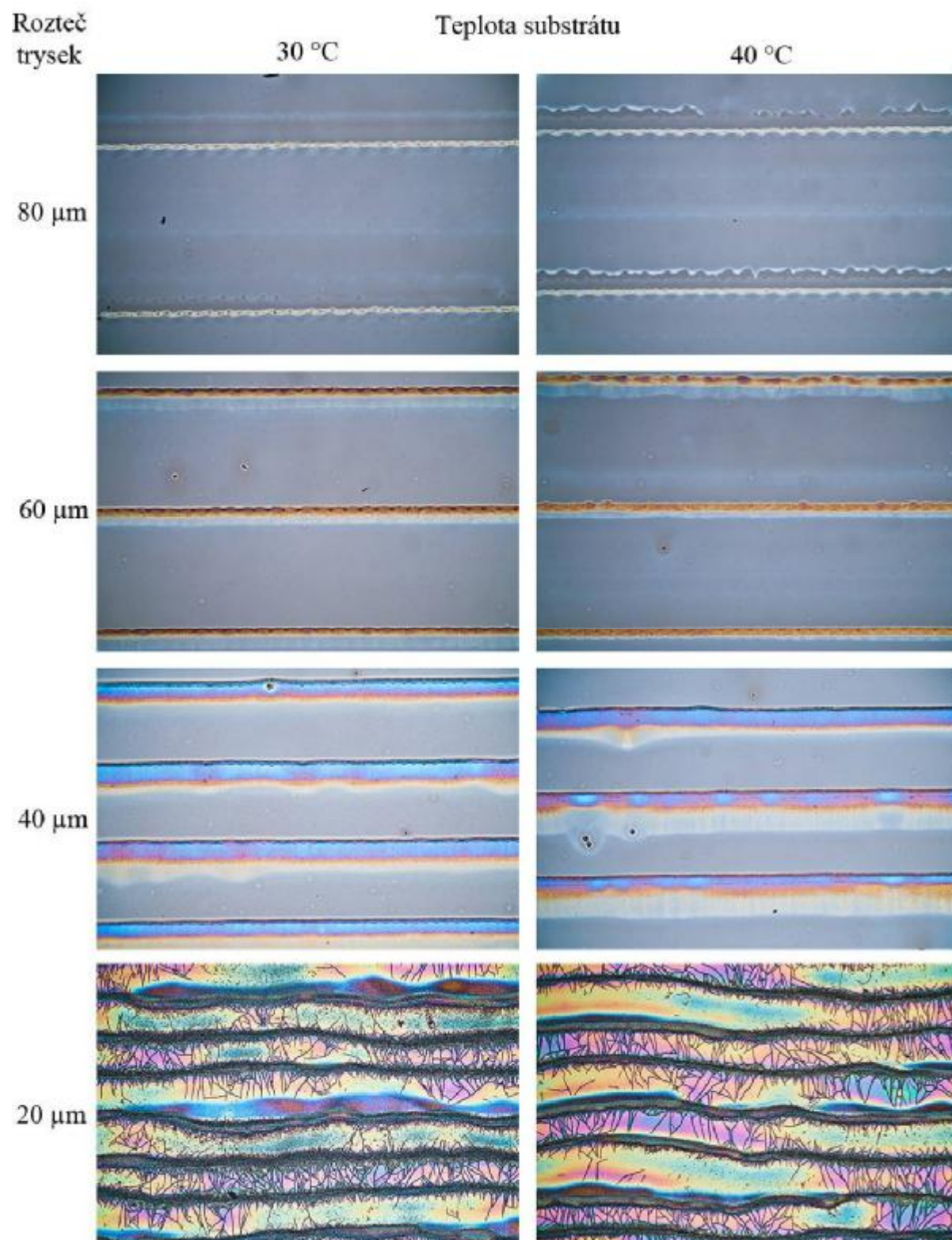
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1 Pekař, M., Klučáková, M., Veselý, M., Čeppan, M.: *Praktikum Fyzikální chemie II (Fotochemické procesy)*, VUT v Brně, Fakulta chemická, 2000, ISBN 80-214-1550-9.
- 2 Shan, A.Y., Ghazi, T. I. M., Rashid, S. A.: Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: *A review, Applied Catalysis A: General*, vol. 389, is. 1-2, 2010, p. 1-8, ISSN 0926-860X.
- 3 Boccaccini A. R., Rossetti, M., Roether J. A., Zein, S. H. S., Ferrari, M.: Development of titania coatings on glass foams, *Construction and Building Materials*, vol. 23, is. 7, 2009, p. 2554-2558, ISSN 0950-0618.
- 4 Yoon, K. H., Noh, J. S., Kwon, Ch. H., Muhammed, M.: Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process, *Materials chemistry and Physics*, 2006, vol. 95, p. 79-83.
- 5 Sammler: dostupné z WWW: <<http://www.mineralien-imhof.ch/sammler.html>>
- 6 Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Brookit_Pakistan.jpg>
- 7 Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.: TiO₂ Photocatalysis, *Fundamentals and applications*, MKC, Inc., 1999 ISBN 4-969051-03-X
- 8 Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., Matsumura, M.: Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases, *Journal of Catalysis*, vol. 203, 2001, p. 82-86, ISSN 0021-9517
- 9 Litter, M. I.: Heterogenous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, vol 23, p. 89-114
- 10 Hirakawa, T., Yawata, K., Nosaka, Y.: Photocatalytic reactivity for O₂⁻ and OH radical formation in anatase and rutile TiO₂ suspension as the effect of H₂O₂ addition, *Applied Catalysis A: General*, vol. 325, is. 1, 2007, p. 105-111, ISSN 0926-860X.
- 11 Veber, A., Kunej, S., Korosec, R. C., Suvorov, D.: The effects of solvents on the formation of sol-gel-derived Bi₁₂SiO₂₀ thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, is. 12, 2010, p. 2475-2480, ISSN 0955-2219
- 12 Huang, W., Lei, M., Huang, H., Chen, J., Chen, H.: Effect of polyethylene glycol on hydrophilic TiO₂ films: Porosity-driven superhydrophilicity, *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, is. 24, 2010, p. 3954-3961, ISSN 0257-8972
- 13 Yoko, T., Hu, L., Kozuka, H., Sakka, S.: Photoelectrochemical properties of TiO₂ coating films prepared using different solvents by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, vol. 283, is. 1-2, 1996, p. 188-195, ISSN 0040-6090
- 14 Bierská, L.: *Příprava samočisticích povrchů na bázi oxidu titaničitého*. Brno, 2006, Diplomová práce. VUT v Brně, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc
- 15 Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W.: Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 1995, vol. 95, p. 69-96

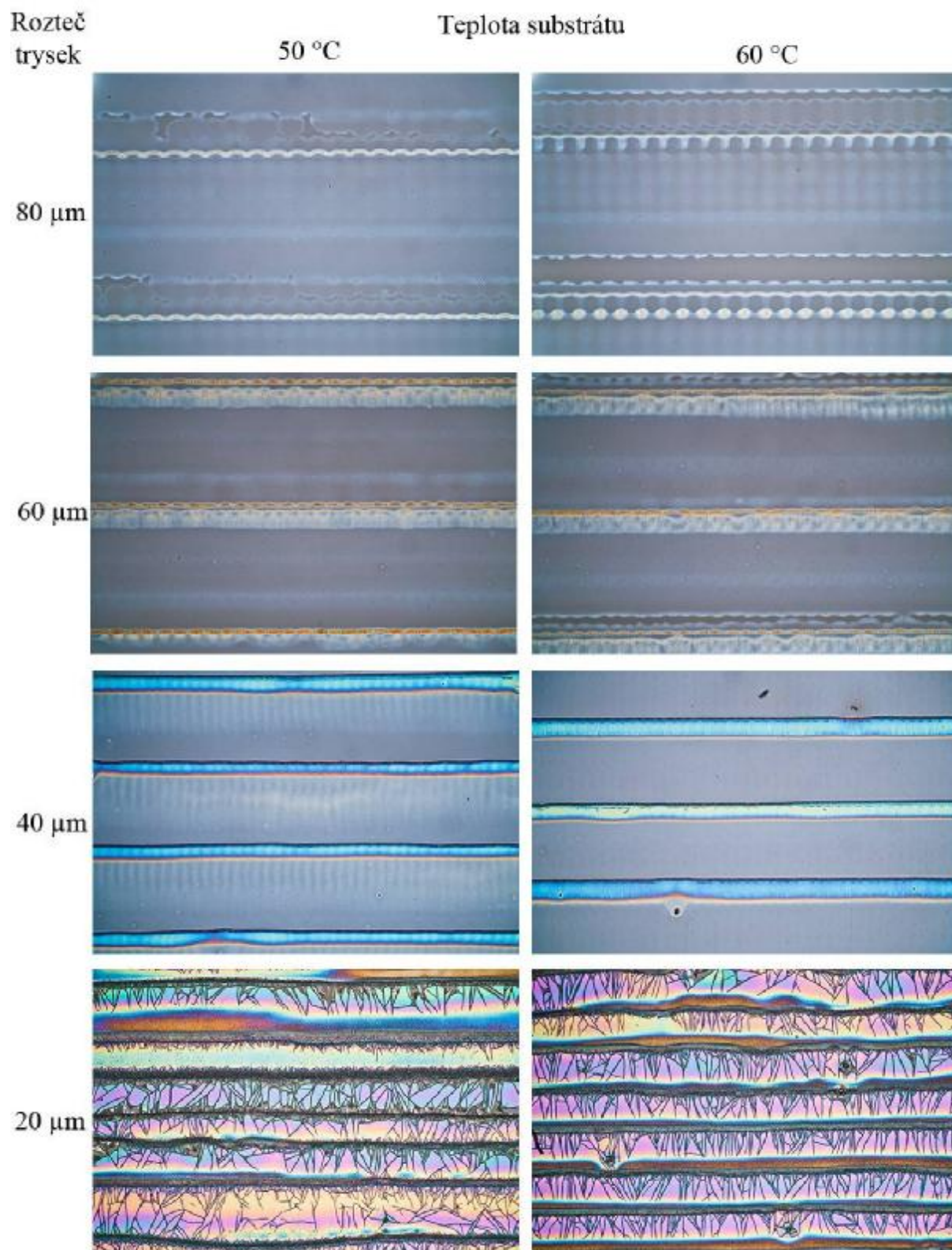
-
- 16 Rachel, A., Subrahmanyam, M., Boule, P.: Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37, is. 4, 2002, p. 301-308, ISSN 0926-3373
- 17 Schmidt, H., Menning, M.: *Wet coating Technologies for glass*, [online]. Dostupné z WWW: <<http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>>
- 18 Nguyen, H. T., Miao, L., Tanemura, S., Tanemura, M., Toh, S., Kaneko, K., Kawasaki, M.: Structural and morphological characterization of anatase TiO₂ coating on [chi]-Alumina scale fiber fabricated by sol-gel dip-coating method, *Journal of Crystal Growth*, vol. 271, is. 1-2, 2004, p. 245-251, ISSN 0022-0248
- 19 Spin coat theory: Spin Coating Process Theory. [online]. Dostupný z WWW: <<http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>>
- 20 Šeffler, L., *Příprava fotokatalyticky aktivních vrstev oxidu titaničitého*, Brno, 2008, 32 s., Bakalářská práce. VUT v Brně, ÚFSC. Vedoucí bakalářské práce Doc. Ing. Michal Veselý, CSc
- 21 Veselý, M.; Dzik, P.; Chomoucká, J. Preparation of Polymer Films by Inkjet Printer. *In VIII Seminar in Graphic Arts. Conference Proceedings*. Pardubice, Universita Pardubice. 2007. p. 227–229. ISBN 978-807-1949-91-6
- 22 Kučera, J.: Inkoustový tisk [online]. Dostupný z WWW: <<http://www.fi.muni.cz/usr/jkucera/pv109/2004/xmacuga.htm>>
- 23 FUJIFILM Dimatix, Inc., [online]. Dostupné z WWW: <<http://www.dimatix.com/index.asp>>
- 24 Reichl, J., Všeticka, M.: *Encyklopedie fyziky*. [online]. Dostupné z WWW: <<http://fyzika.jreichl.com/index.php?sekce=browse&page=501>>
- 25 Hruška, E.: *Základní metody světelné mikroskopie*, [online] Dostupné z WWW: <[http://www.are.cz/documents/ZAKLADNI_METODY_SVETELNE_MIKROSKOP IE.pdf](http://www.are.cz/documents/ZAKLADNI_METODY_SVETELNE_MIKROSKOP_IE.pdf)>
- 26 Šafářová, K.: *Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie*. [online]. Dostupné z WWW: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf>
- 27 Nebesářová, J.: *Elektronová mikroskopie pro biology*. [online]. Dostupné z WWW: <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>>
- 28 Trojan, M.: *Viskozimetrie systémů hyaluronan-amfifil*. Brno, 2010, Bakalářská práce. VUT v Brně, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Chytil, PhD.
- 29 Herzog, M.: *Interakce hyaluronan tenzid – dynamická tenziometrie*. Brno, 2010, Bakalářská práce. VUT v Brně, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
- 30 Příbyl, T.: *Analýza kapalin*, Brno 2006, Bakalářská práce. VUT v Brně, Ústav automatizace a informatiky. Vedoucí bakalářské práce Ing. František Vdoleček, CSc.

-
- 31 Anton Paar, *Měření hustoty a koncentrace, Generation M* [online]. Dostupné z WWW: <http://www.anton-paar.com/001/en/Web/Document/download/3085?cLng=cs>
- 32 Yu, J. C., Yu J., Tang, H. Y., Zhang, L.: Effect of surface microstructure on the photoinduced hydrophilicity of porous TiO₂ thin films. *J Mater. Chem*, 2002, is. 12, p. 81-85
- 33 Nikon, [online]. Dostupné z WWW: http://www.nikon.cz/cs_CZ/

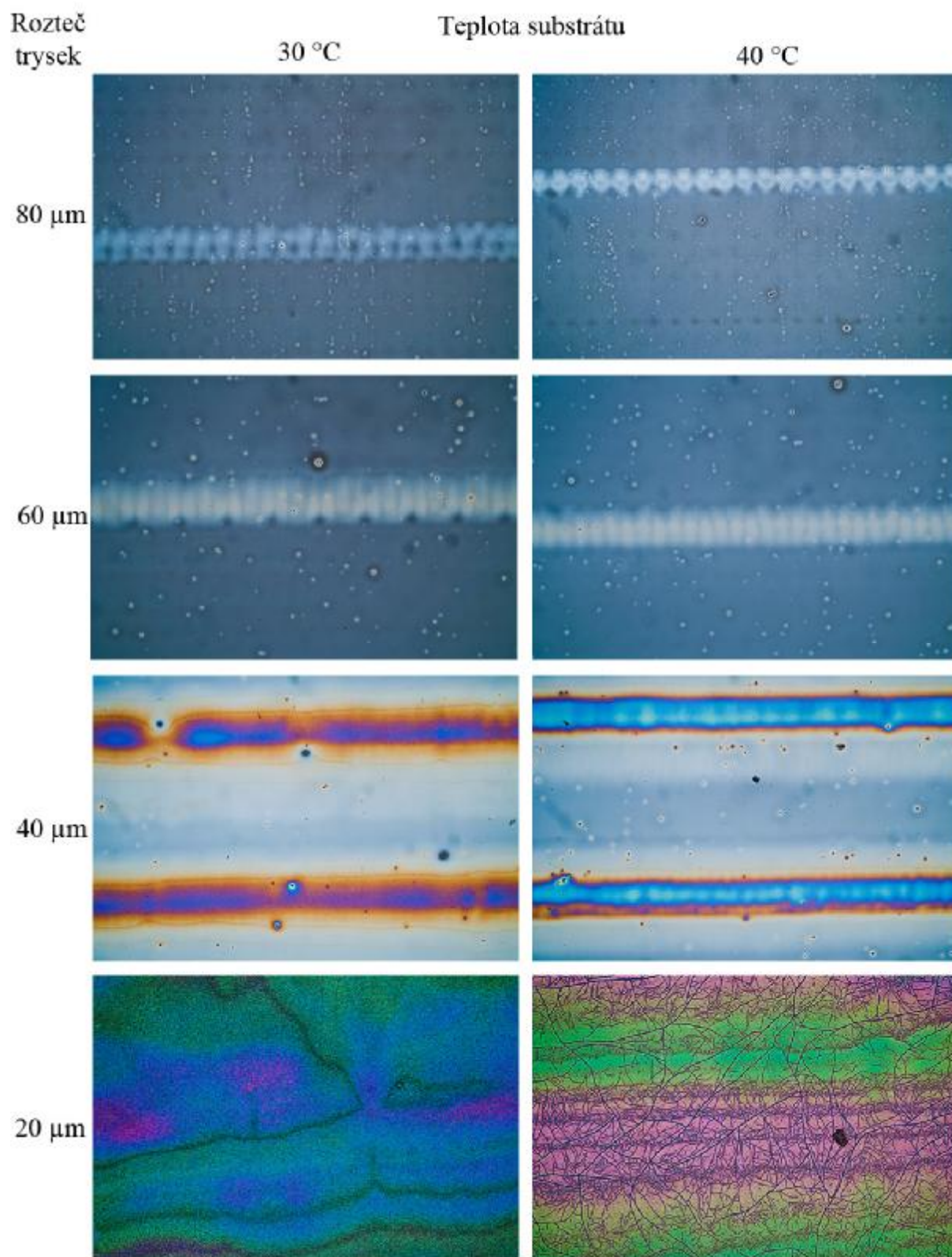
9 PŘÍLOHY



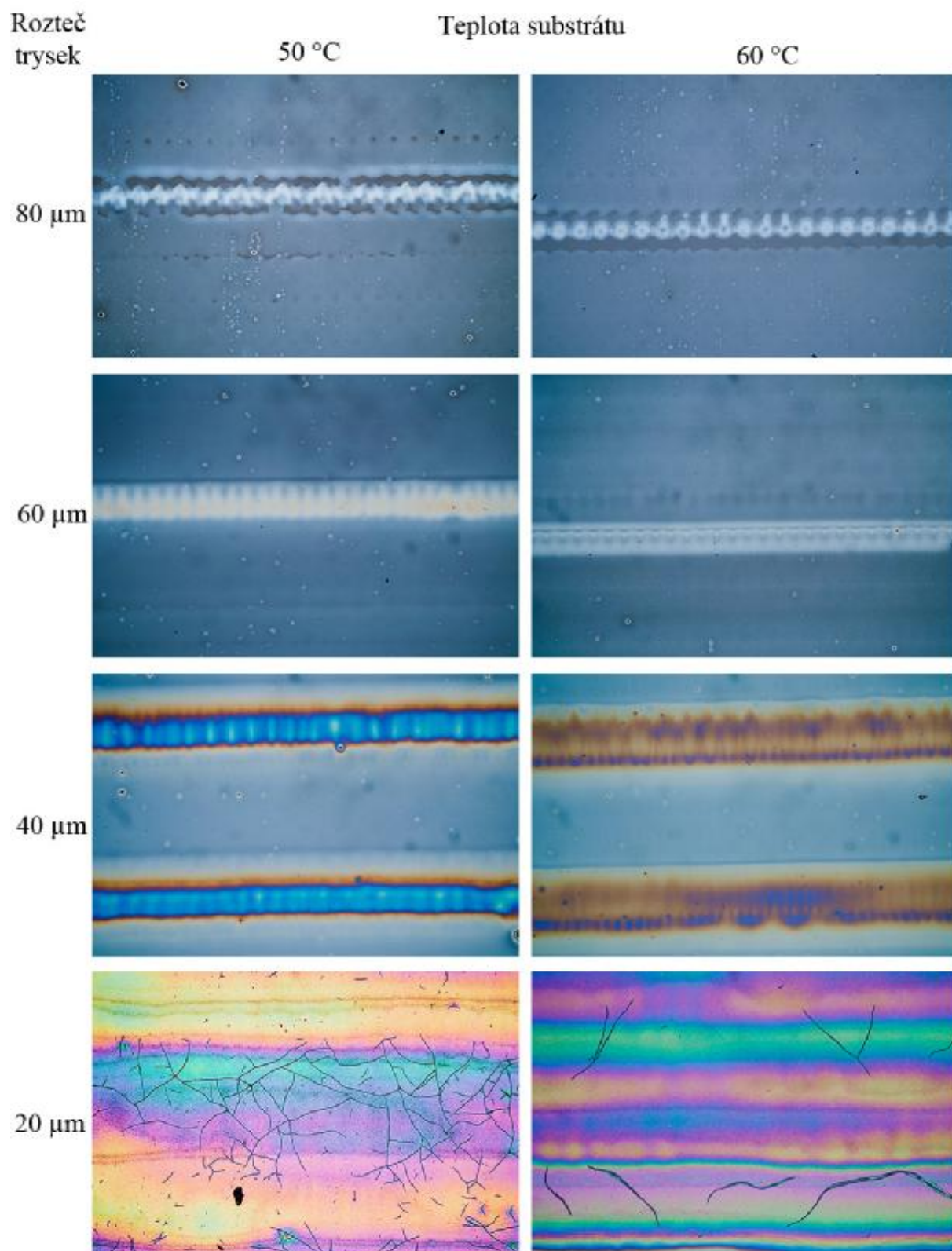
Obrázek 41: Snímky z optického mikroskopu – sol 1, TS 30 °C a 40 °C



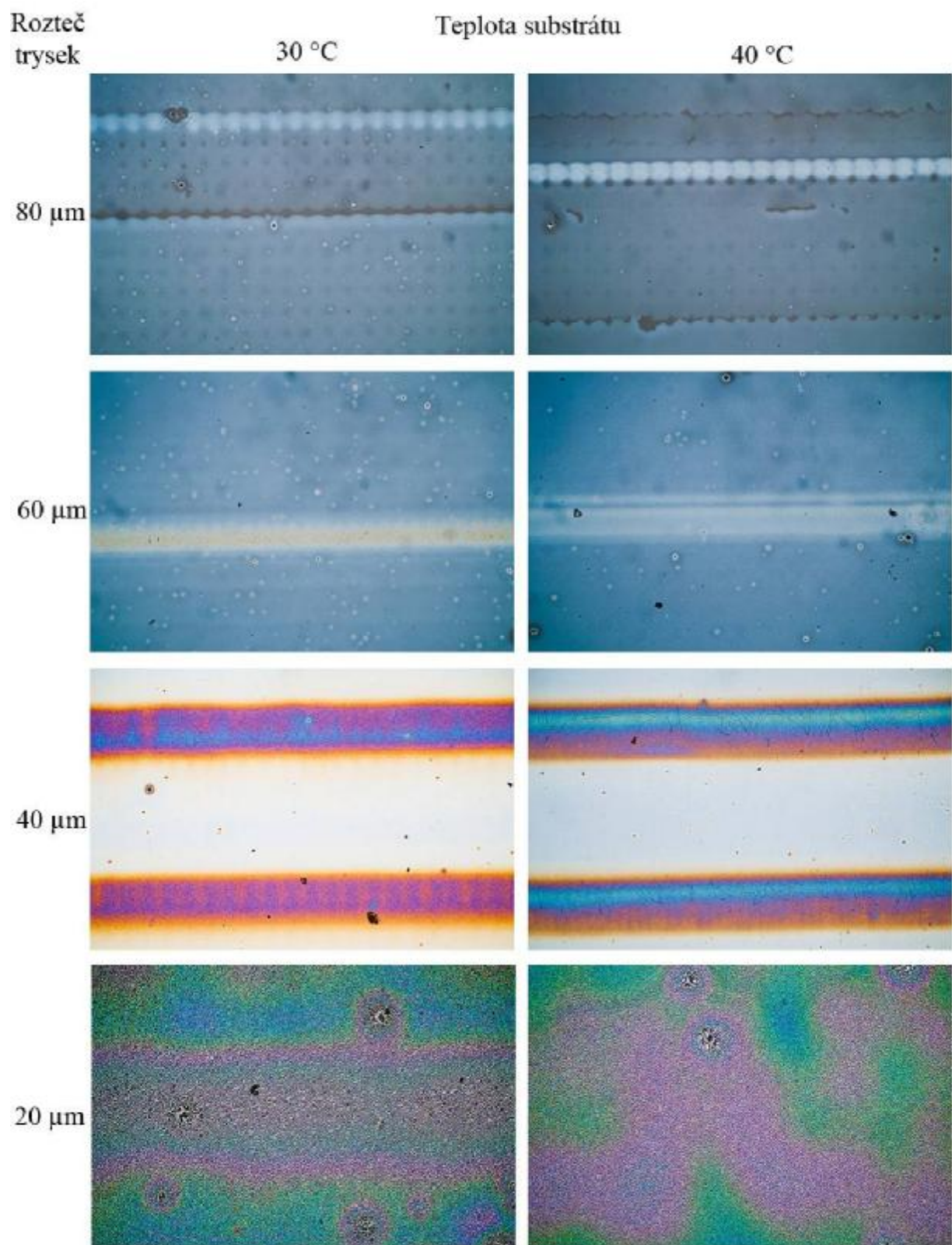
Obrázek 42: Snímky z optického mikroskopu – sol 1, TS 50 °C a 60 °C



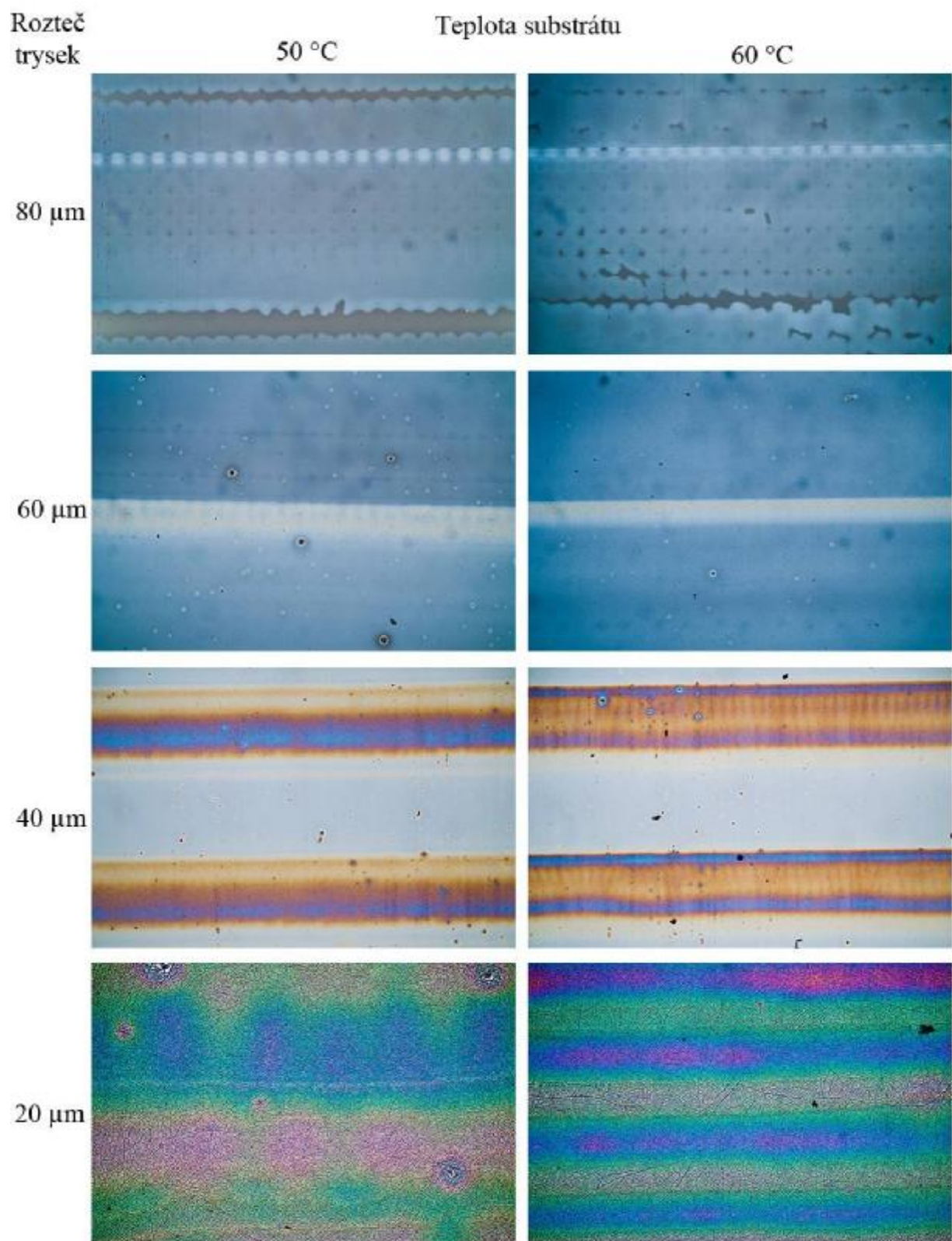
Obrázek 43: Snímky z optického mikroskopu – sol 2, TS 30 °C a 40 °C



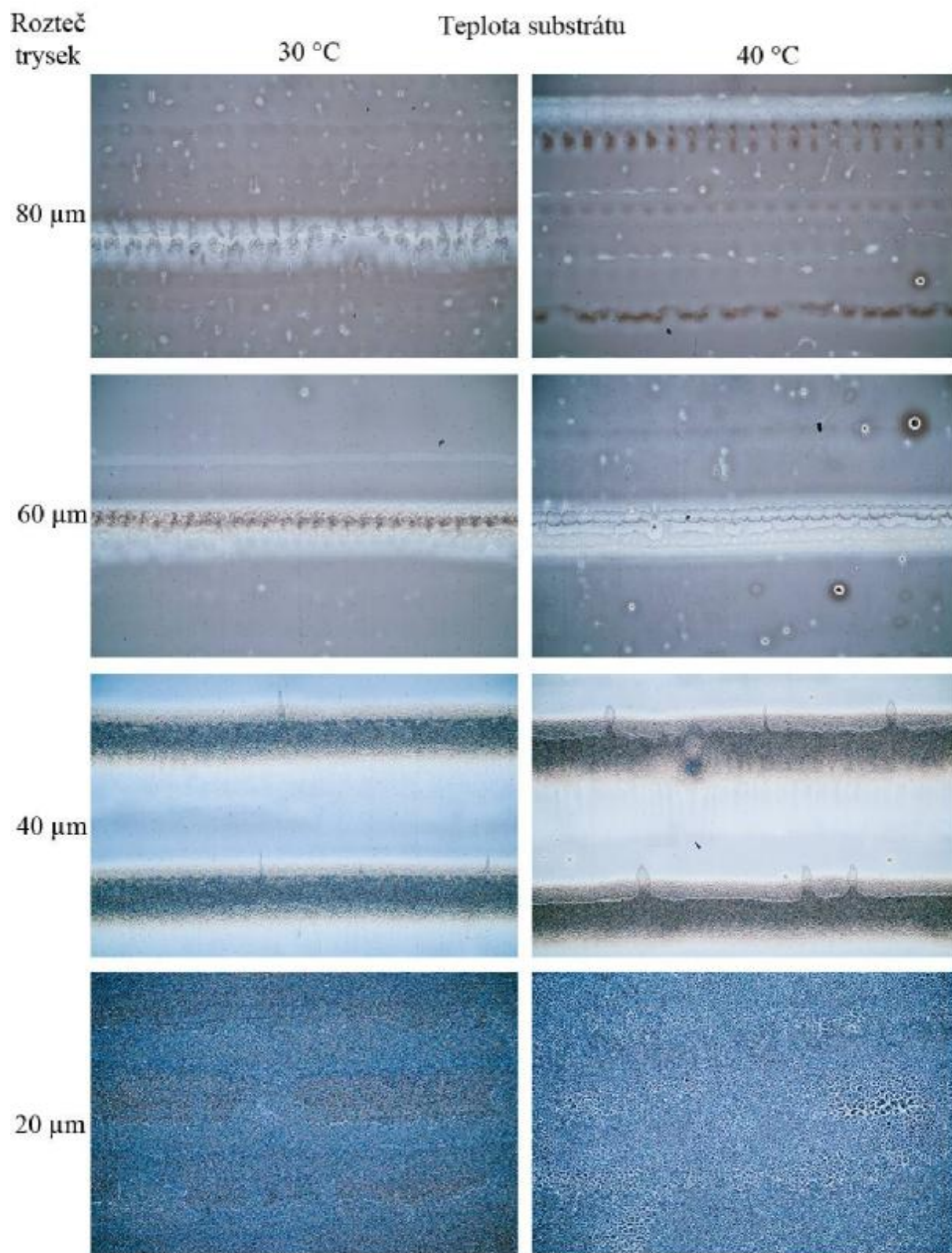
Obrázek 44: Snímky z optického mikroskopu – sol 2, TS 50 °C a 60 °C



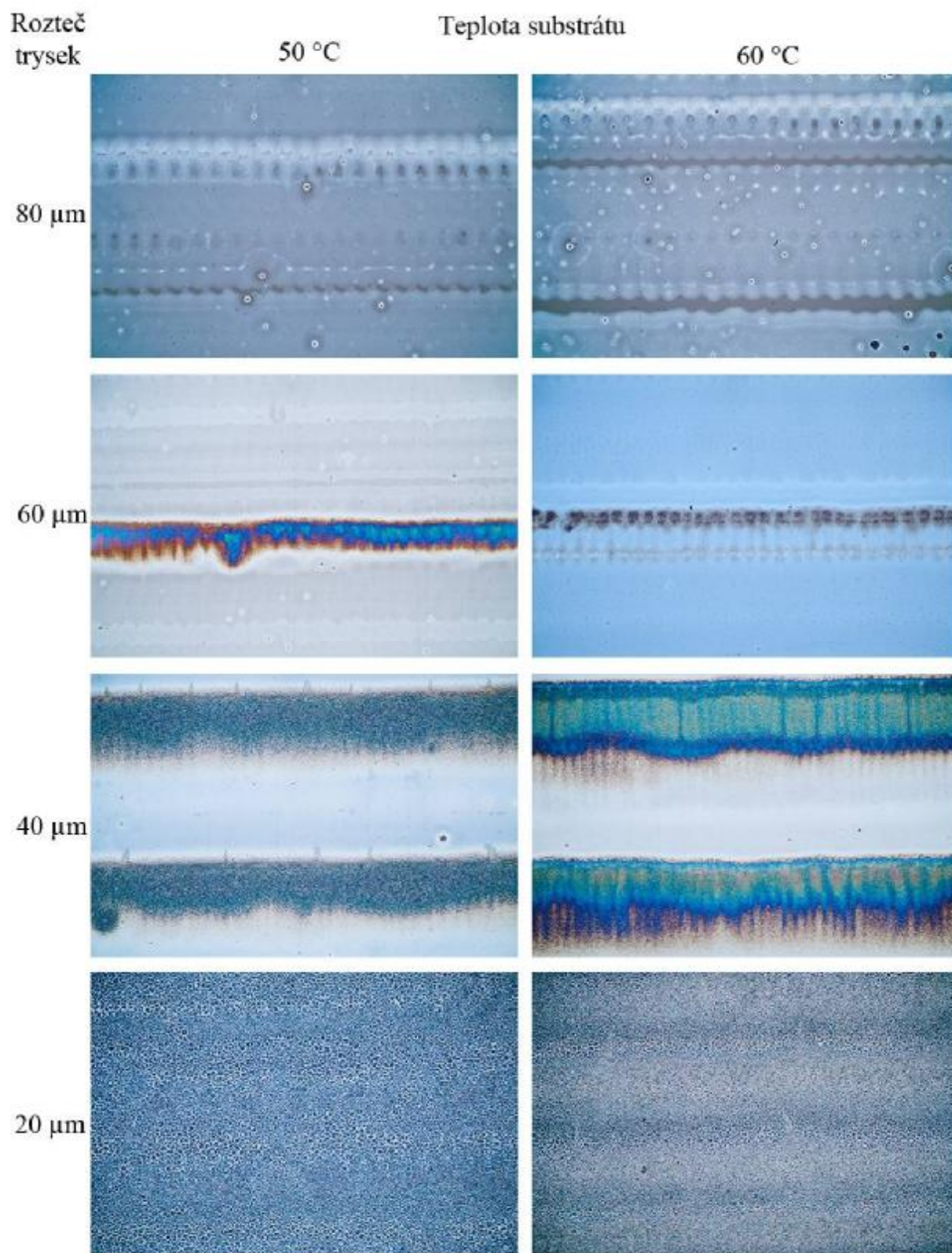
Obrázek 45: Snímky z optického mikroskopu – sol 3, TS 30 °C a 40 °C



Obrázek 46: Snímky z optického mikroskopu – sol 3, TS 50 °C a 60 °C



Obrázek 47: Snímky z optického mikroskopu – sol 4, TS 30 °C a 40 °C



Obrázek 48: Snímky z optického mikroskopu – sol 4, TS 50 °C a 60 °C