

# PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC S FOTOKATALYTICKOU AKTIVITOU

Bc. Martin Juras

---

Diplomová práce  
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Juras**  
Osobní číslo: **T21437**  
Studijní program: **N0711A130023 Materiálové inženýrství a nanotechnologie**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Příprava a charakterizace heterostrukturovaných nanočástic s fotokatalytickou aktivitou**

## Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše-polovodičová fotokatalýza, Z-schema, způsoby přípravy nanočástic s fotokatalytickou aktivitou, metody charakterizace, aplikace.
2. Syntéza vybraných heterostrukturovaných nanočástic, charakterizace dostupnými metodami instrumentální analýzy, depozice na substrát.
3. Testování fotokatalytické aktivity připravených nanočástic.
4. Vyhodnocení výsledků, diskuse.
5. Formulace závěru.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

**Seznam doporučené literatury:**

1. HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* [online]. 2005, vol. 44, no. 12, s. 8269-8285. ISSN 0021-4922.
2. KUBACKA, Anna, Marcos FERNANDEZ-GARCIA, Gerardo COLON. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chemical Reviews* [online]. 2012, vol. 112, no. 3, s. 1555-1614. ISSN 0009-2665.
3. WANG, Songcan et al. Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2017, vol. 33, no. 1, s. 1-22. ISSN 1005-0302.
4. XU, Quanlong et al. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today* [online]. 2018, vol. 21, no. 10, s. 1042-1063. ISSN 1369-7021.
5. ISMAEL, Mohammed. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, vol. 846, s. 156446. ISSN 0925-8388.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Michal Machovský, Ph.D.**  
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. února 2023

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### **Prohlašuji,**

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací tenkých vrstev heterostrukturovaných nanočástic s fotokatalytickou aktivitou. Teoretická část je věnována principu fotokatalýzy, jsou představeny některé typické polovodiče s fotokatalytickou aktivitou a benefity heterostrukturovaných nanočástic, metody depozice tenkých vrstev a relevantní charakterizační techniky. V navazující praktické části jsou pak vybrané nanočástice oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) a/nebo grafitického nitridu uhlíku ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) deponovány na skleněné substráty z roztoku butoxidu titaničitého a charakterizovány vhodnými metodami instrumentální analýzy. Fotokatalytická aktivita ošetřených substrátů byla testována dle normy ISO 21066:2018 založené na redukci resazurinu a kolorimetricky vyhodnocena. Pomocí měření kontaktních úhlů byla studována také UV-indukovaná superhydrofilicita/hydrofobicita, která rovněž nese informaci o fotokatalytické aktivitě.

Klíčová slova: fotokatalýza;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; nanočástice; heterostruktura

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the preparation and characterization of thin layers of heterostructured nanoparticles with photocatalytic activity. The theoretical part is devoted to the principle of photocatalysis, overview of typical semiconductors with photocatalytic activity and the benefits of heterostructured nanoparticles is given, thin film deposition methods and relevant characterization techniques are presented. In the experimental part follow-up, selected nanoparticles of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and/or graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) are deposited on glass substrates from a titanium dioxide butoxide solution and characterized by appropriate methods of instrumental analysis. The photocatalytic activity of the treated substrates was tested according to the ISO 21066:2018 standard, which is based on the reduction of resazurin, and evaluated colorimetrically. UV-induced superhydrophilicity/ hydrophobicity which also carries certain information about photocatalytic activity was studied by contact angle measurements.

Keywords: photocatalysis;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; nanoparticles; heterostructure

Touto cestou bych chtěl mnohokrát poděkovat mému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Michalu Machovskému, Ph. D. za odborné vedení, cenné rady a trpělivost. Dále pak bych chtěl poděkovat Ing. Milanu Masařovi Ph. D. za pomoc v laboratořích a při psaní diplomové práce. Také bych rád poděkoval Ing. Jakubovi Ševčíkovi Ph. D., Mgr. Michalovi Urbánkovi Ph. D. a Ing. Janu Antošovi Ph. D. za podporu při diplomové práci. Na závěr bych rád poděkoval mé rodině a přátelům, kteří mi byli velkou oporou.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

ÚVOD.....	9
<b>I TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>10</b>
<b>1 POLOVODIČOVÁ FOTOKATALÝZA .....</b>	<b>11</b>
1.1 HISTORIE FOTOKATALÝZY.....	12
1.2 PRINCIP HETEROGENNÍ FOTOKATALÝZY .....	12
1.3 VYUŽITÍ FOTOKATALÝZY .....	15
<b>2 MATERIÁLY VYUŽÍVANÉ PRO POLOVODIČOVOU FOTOKATALÝZU .....</b>	<b>17</b>
2.1 OXID TITANIČITÝ $TiO_2$ .....	17
2.2 OXID ZINEČNATÝ $ZnO$ .....	18
2.3 GRAFITICKÝ NITRID UHLÍKU $G-C_3N_4$ .....	18
<b>3 KONCEPT HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC .....</b>	<b>20</b>
3.1 Z-SCHÉMA .....	21
3.2 HETEROSPOJENÍ TYPU II.....	22
<b>4 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC A POVRCHŮ .....</b>	<b>23</b>
4.1 OPTICKÁ MIKROSKOPIE .....	23
4.2 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE .....	23
4.3 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM).....	24
4.4 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (TEM) .....	25
4.5 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD).....	26
4.6 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FT-IR) .....	28
4.7 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU .....	29
4.8 KOLORIMETRIE.....	30
<b>5 METODY DEPOZICE NANOČÁSTIC NA SUBSTRÁT .....</b>	<b>31</b>
5.1 SUCHÁ DEPOZICE.....	31
5.2 MOKRÁ DEPOZICE .....	33
<b>6 CÍLE PRÁCE .....</b>	<b>36</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>37</b>
<b>7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>38</b>
7.1 CHEMIKÁLIE.....	38
7.2 POMŮCKY.....	38
7.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE .....	38
<b>8 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ .....</b>	<b>40</b>
8.1 SYNTÉZA $G-C_3N_4$ .....	40

8.2	PŘÍPRAVA HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC NA BÁZI G-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /TIBUT V ROZTOKU 2-BUTANOLU .....	40
<b>9</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>42</b>
9.1	OPTICKÁ MIKROSKOPIE .....	42
9.2	SEM.....	45
9.3	TEM .....	48
9.4	XRD .....	49
9.5	FT-IR.....	51
9.6	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU .....	52
9.6.1	Měření kontaktního úhlu pro žíhané vzorky .....	53
9.6.2	Měření kontaktních úhlů pro nežíhané vzorky.....	54
<b>10</b>	<b>TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY DLE ISO 21066:2018 .....</b>	<b>55</b>
10.1	TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY DLE ISO 21066:2018 PRO ŽÍHANÉ VZORKY.....	56
10.2	TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY DLE ISO 21066:2018 PRO NEŽÍHANÉ VZORKY .....	57
10.3	KOLORIMETRIE.....	58
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>62</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>63</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>69</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>73</b>
	<b>SEZNAM ROVNIC .....</b>	<b>74</b>



## ÚVOD

Fotokatalýza se etablovala v rodině materiálových věd jako relativně samostatný vědní obor, který zahrnuje veškeré chemické reakce probíhající za přítomnosti světelného záření. Byť se termín fotokatalýza začal objevovat ve vědecké literatuře mezi lety 1910-1920, nepanuje příliš shoda ohledně prvenství jeho použití. Často však bývá připisováno vědcům stejné národnosti, jako je národnost autora historické sondy. Tato nejednotnost zahrnuje fakt, že se fotokatalýza rozvíjela už od počátku souběžně na více místech po světě za vzniku několika významných vědeckých skupin či škol, které dosáhly své zralosti v 50-80-tých letech minulého století. Mnoho studií, které přispěly zásadně k pochopení fundamentálních principů fotokatalýzy, spadá právě do tohoto období. Zájem o fotokatalytické reakce pak byl významně stimulován japonskými autory Hondou a Fujishimou, kteří v roce 1971 jako první demonstrovali možnost fotolýzy vody na rutilové  $\text{TiO}_2$  a platinové elektrodě bez externího napětí, pouze pomocí UV záření. I přes intenzivní výzkum v oblasti fotokatalytické produkce vodíku se však počáteční nadšení nepodařilo přetavit v průmyslové aplikace, a to zejména pro nízký kvantový výtěžek reakce a jistá specifika fotokatalytických reaktorů, které jsou limitovány jeho geometrií ve smyslu rovnoměrné distribuce dopadajících fotonů schopných iniciovat kaskádu fotokatalytických reakcí, a souvisejícími obtížemi při jejich škálování. Poté co se ukázalo, že fotokatalýza není z ekonomického a technického hlediska vhodná pro produkci vodíku, ani čištění velkých objemů vody nebo vzduchu, našla své uplatnění v samočisticích a antibakteriálních povrchích. Koncept samočisticích povrchů řeší elegantně problém nepříznivého poměru počtu absorbovaných fotonů schopných iniciovat fotokatalytickou reakci a počtu molekul organických látek ulpívajících na povrchu fotokatalyzátorů za jednotku času, který je rovněž limitujícím prvkem fotokatalytických reaktorů. Pokud však samotný povrch fotokatalyzátoru představuje fotoreaktor, je tento poměr již výrazně na straně absorbovaných fotonů, a to i při velmi nízkých intenzitách osvětlení. V současné době je výzkum v oblasti heterogenní fotokatalýzy zaměřen na heterostrukturované systémy nanočástic, které mají potenciál snížit četnost rekombinace excitonů, a tedy zvýšit výtěžek fotokatalytických reakcí, vhodnou kombinací polovodičů zvýšit redoxní potenciál fotokatalyzátoru, a v neposlední řadě posunout fotokatalytickou aktivitu archetypálních UV fotokatalyzátorů do viditelné oblasti slunečního záření.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLOVODIČOVÁ FOTOKATALÝZA

Jak je zřejmé, termín fotokatalýza vznikl spojením dvou slov, foton a katalyzátor. Katalyzátor je charakterizován jako látka, díky které dochází ke změně rychlosti reakce. Fotokatalyzátory jsou tedy materiály, které po absorpci fotonu o vlnových délkách rovných nebo menších, než je šířka zakázaného pásu daného materiálu, mění rychlost chemické reakce [1]. Pro fotokatalýzu však existuje velké množství definic. Fotokatalýza je obecně chápána jako koncepční název pro fotokatalytické reakce, přičemž fotokatalytická reakce může být definována jako “změna rychlosti chemické reakce působením světla v přítomnosti látky zvané fotokatalyzátor, která absorbuje světelná kvanta a účastní se chemické přeměny reaktantů. Jiná definice říká, že fotokatalytická reakce může být definována jako chemická reakce indukovaná absorpcí fotonu pevnou látkou, fotokatalyzátorem, který zůstává během reakce beze změny. V obou případech však fotokatalyzátor působí po aktivaci světlem o vhodné vlnové délce katalyticky, tedy nepodléhá změně a tato definice je konzistentní s kanonickým významem slova [2].

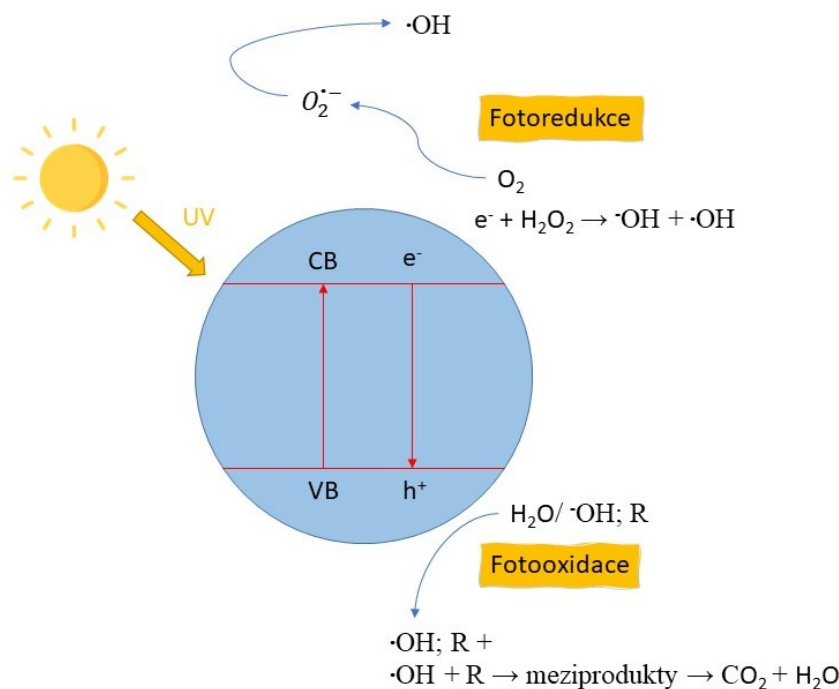
V literatuře se však pojem fotokatalýza totiž často používá pro, z termodynamického hlediska, dva zcela rozdílné procesy. Když materiál využívá světelné energie pro reakce „do kopce“ (Gibbsova změna volné energie  $\Delta G > 0$ ), tak se jedná o fotosyntézu a látka je v takové situaci považována za fotokatalyzátor pouze tehdy, když je foton brán jako reaktant. Tyto reakce jsou využívány pro štěpení vody či redukci  $\text{CO}_2$ . Druhým procesem jsou reakce „z kopce“ (Gibbsova změna volné energie  $\Delta G < 0$ ). Zde nedochází ke změně termodynamické reakce, avšak pouze ke změně reakční kinetiky. Takový materiál odpovídá definici fotokatalyzátoru z materiálového spíše než biologického úhlu pohledu [3]. Ideální polovodičový fotokatalyzátor by měl být jednak chemicky a biologicky inertní, fotokatalyticky stabilní, a měl by se snadno a levně vyrábět [4].

## 1.1 Historie fotokatalýzy

První známky fotokatalýzy se datují od roku 1911. Tento pojem použil německý chemik Alexander Eibner (1911) při svém studiu, kdy studoval vliv osvětlení oxidu zinečnatého na bělení pigmentu pruské modři. V tomto roce současně docházelo ke spoustě dalších výzkumů. Další významný pokrok v odvětví fotokatalyzátorů byl zaznamenán až v roce 1921, kdy Baly et al. syntetizovali formaldehyd v přítomnosti koloidních solí uranu a hydroxidů železnatých jakožto katalyzátorů [5]. O tři roky později (Baur a Perret 1924) publikovali, že ZnO je schopen katalyzovat redukci  $\text{Ag}^+$  na  $\text{Ag}^0$ . V roce 1938 Goodeve a Kitchener zjistili důležitý fakt o  $\text{TiO}_2$  a to, že jej lze využívat jako fotosenzibilizátor vlnových délek UV záření. Působení UV záření na takový fotosenzibilizátor dochází k uvolnění reaktivní formy kyslíku, který má následně velké uplatnění [6]. Mimo to bylo zjištěno, že v průběhu reakce nedochází ke změně  $\text{TiO}_2$ . Dříve známý jako fotosenzibilizátor, dnes již jako fotokatalyzátor. Tento pojem byl prvně použit ve výzkumu (Mashio et al. 1956), kteří dispergovali  $\text{TiO}_2$  do různých rozpouštědel, kdy studovali autooxidaci rozpouštědel a zároveň také tvorbu  $\text{H}_2\text{O}_2$  za daných podmínek [7].

## 1.2 Princip heterogenní fotokatalýzy

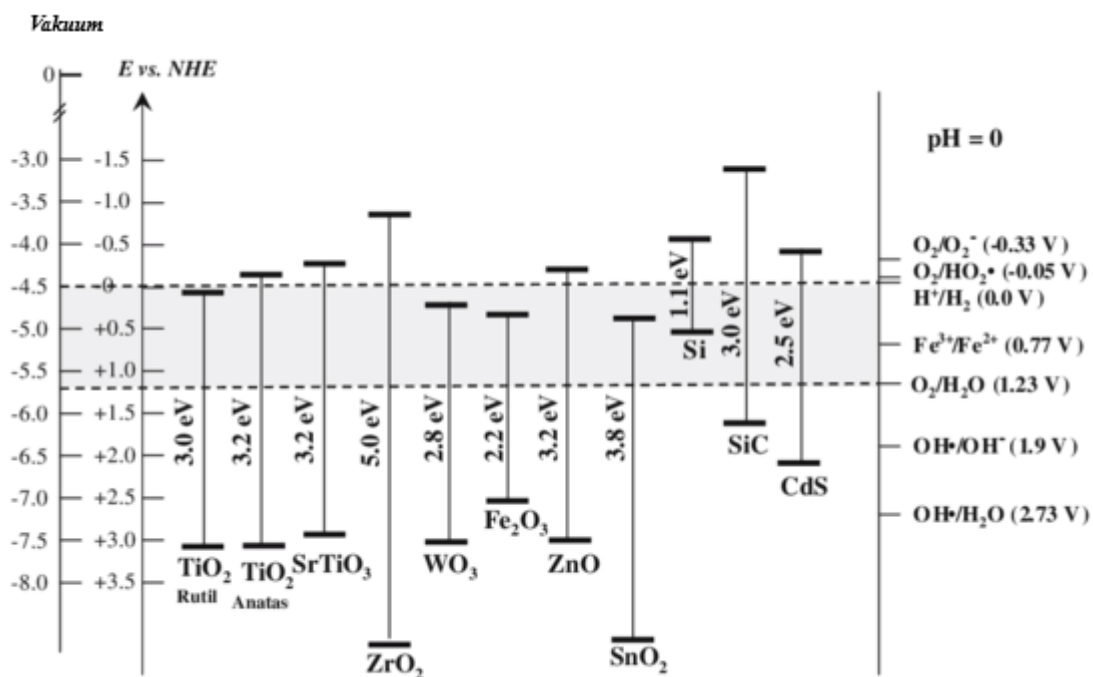
V principu existují 2 typy fotokatalýzy, a to homogenní a heterogenní fotokatalýza. Při homogenní fotokatalýze je katalyzátor spolu s ostatními látkami, které se účastní reakce, ve stejné fázi, typickým příkladem jsou kapalné. Díky tomu, že se práce zabývá heterogenní fotokatalýzou, další text je tedy věnován právě jí. Heterogenní fotokatalyzátory jsou typicky na bázi polovodičových materiálů, které mají schopnost absorbovat světelné záření (fotony). Při absorpci fotonu o vhodné vlnové délce (tj. menší nebo rovné, než je odpovídající šířka zakázaného pásu energií) dochází k vytvoření páru elektron-díra (excitonu), viz Obrázek 1. Elektrony, jež se nachází ve valenčním pásmu (VB, z angl. valence band), jsou excitovány do prázdného vodivostního pásma (CB, z angl. conduction band).



Obrázek 1: Princip heterogenní fotokatalýzy [8]

Život excitonu je však velmi krátký (řádově pikosekundy) a vzniklé náboje často rychle rekombinují za současného uvolnění energie odpovídající tomuto přechodu. K rekombinaci elektronů může docházet buď na povrchu, nebo v objemu. Ta je doprovázena uvolňováním tepla, případně je energie vyzářena (fluorescence). Pokud nedojde k rekombinaci a elektron se dostane až na povrch fotokatalyzátoru, může reagovat s akceptorem elektronů (fotoredukce). Tím je v drtivé většině případů kyslík a je spuštěna kaskáda reakcí, kdy vznikají reaktivní formy kyslíku (angl. Reactive oxygen species, ROS) [9]. Obdobně mohou migrovat na povrch i díry, které pak oxidují donor elektronů, nejčastěji vodu (buď ve formě vzdušné vlhkosti) za vzniku hydroxylových radikálů (fotooxidace) [10].

Při heterogenní fotokatalýze tedy dochází k redoxním reakcím. Aby daná redoxní reakce mohla na katalyzátoru proběhnout je nutné, aby měl polovodič dostatečný redoxní potenciál [11].

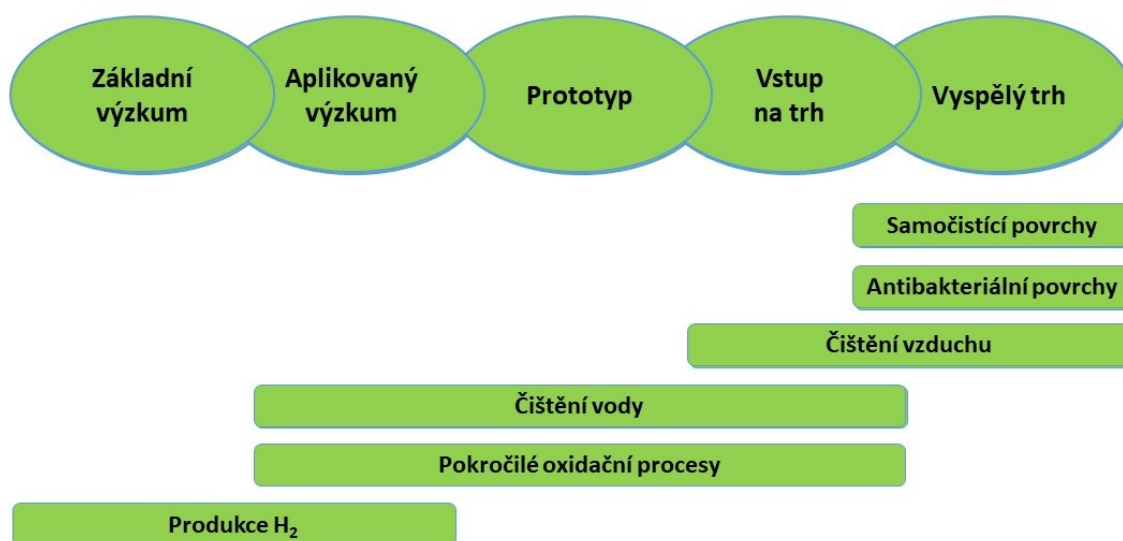


Obrázek 2: Diagram energetických hladin valenčních a vodivostních pásů při pH=0 s redoxními potenciály [12]

Redoxní reakce na povrchu fotokatalyzátoru totiž může nastat jenom tehdy, je-li termodynamický potenciál valenčního a vodivostního pásu polovodiče postačující pro daný substrát (tj. maximum valenčního pásu je na stupnici NHE více pozitivní než oxidační potenciál daného substrátu, zatímco minimum vodivostního pásu je na stupnici NHE více negativní než redukční potenciál pro daný substrát [13]. Tento zcela zásadní předpoklad dobře ilustruje Obrázek 2, kde je energetický diagram znázorňující potenciál valenčních a vodivostních pásů vybraných polovodičových fotokatalyzátorů proti NHE při pH=0, a redoxní potenciály vybraných reakcí [12].

### 1.3 Využití fotokatalýzy

Fotokatalytické reakce nachází velké uplatnění v mnoha odvětvích, viz Obrázek 3. V roce 1971 demonstrovali Honda a Fujishima jako první možnost fotolýzy vody na rutilové  $\text{TiO}_2$  a platinové elektrodě bez externího napětí, pouze pomocí UV záření [14]. Spojením obou elektrod obvodem a ozářením polovodičovou  $\text{TiO}_2$  elektrodu světlem o vlnové délce menší nebo rovné šířce zakázaného pásu dojde k excitaci elektronů ( $e^-$ ) do vodivostního pásu, přičemž vzniklé díry ( $h^+$ ) oxidují vodu na kyslík, zatímco elektrony na Pt elektrodě redukují vodíkové kationty na vodík, kdy obvodem protéká proud. Vidina možnosti generovat pomocí energie světelného záření z vody vodík jako palivo byla v době probíhající ropné krize natolik lákavá, že se strhla doslova lavina zájmu o fotokatalytické procesy, což je dobře patrné v databázích z exponenciálního růstu publikací věnujících se dané problematice. Uvedený koncept byl později aplikován i na práškový  $\text{TiO}_2$  dekorovaném nanočásticemi Pt, ale ukázalo se, že uvolněný vodík a kyslík rychle podléhá zpětné reakci za vzniku vody, a to hlavně pro přílišnou blízkost reaktivních center kde dochází k jejich generaci [15]. Tento problém se podařilo vyřešit přidávkem organických látek (etanol, ale i biomasa, apod.) do systému, kdy na Pt stále dochází k redukcí vody na vodík, avšak na  $\text{TiO}_2$  (fotogenerované díry  $h^+$  jsou silná oxidační činidla) se místo vody na kyslík oxidují organické látky, často až na oxid uhličitý. Tak lze zabránit zpětné reakci, což vede ke k vysokým kvantovým výtěžkům (až 50 %) procesu [16].



Obrázek 3: Schématické znázornění vývoje a aplikačního potenciálu fotokatalýzy [17]

Těžiště zájmu se proto časem přesunulo k pokročilým oxidačním procesům. Rozkladné fotokatalytické procesy organických polutantů totiž nevyžadují platinizaci fotokatalyzátoru, která je nezbytná pro redukci vody na vodík. Zatímco díry ( $h^+$ ) oxidují organické polutanty, často až na sloučeniny s prvky v nejvyšších oxidačních stavech, elektrony redukují molekuly kyslíku adsorbovaného z okolního prostředí na povrchu fotokatalyzátoru. Fotokatalytické čištění vody a vzduchu však naráží na jiné limity; k implementaci fotokatalytických procesů v průmyslovém měřítku je totiž zapotřebí fotokatalytický reaktor. I když bylo navrženo a otestováno mnoho geometrických uspořádání a konfigurací fotoreaktoru, zůstalo většinou u pilotních studií [18]. Slibně se jeví mikroreaktory, zejména pro svůj poměr specifického měrného povrchu k objemu ( $SSA/V \sim 10\,000\text{--}300\,000\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ ), který je díky malým objemům v mikroreaktoru o dva řády vyšší než u klasických fotokatalytických reaktorů ( $SSA/V < 600\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ ). Usnadněný přenos hmoty a kratší difúzní délka vedou k vyšším rychlostním konstantám pro dané fotokatalytické reakce.

Problém škálování je možno řešit spojováním jednotlivých prvků do vyšších integrálních celků [19]. Poté co se ukázalo, že fotokatalytické technologie při současném stavu poznání nejsou z ekonomického a technického hlediska vhodné pro produkci vodíku, ani čištění velkých objemů vody nebo vzduchu, našly své uplatnění jako samočisticí povrchy [20]. Komercializace samočisticích sklokeramických povrchů na bázi fotokatalytického efektu proběhla v Japonsku s několikaletým předstihem před evropskými zeměmi. Související výzkum ukázal, že k samočisticímu efektu přispívá i fotoindukovaná superhydrofilicita [21]. Ve stejném období byly publikovány studie na fotokatalyticky-indukovanou antibakteriální aktivitu povrchů na bázi  $TiO_2$ , přičemž výrazně lepších výsledků lze docílit dopováním kationtů kovů, popřípadě jeho dekorací nanočásticemi, příkladem jsou Cu a Ag.



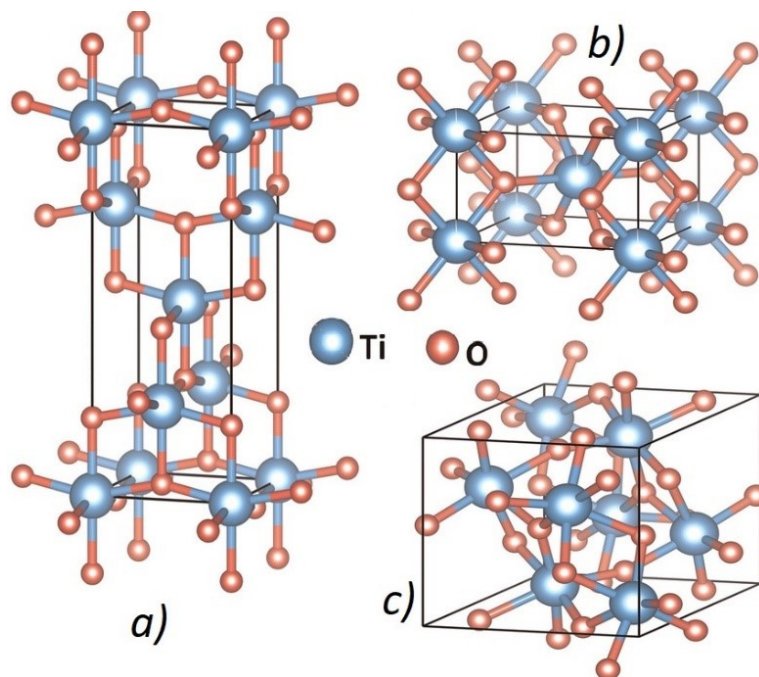
## 2 MATERIÁLY VYUŽÍVANÉ PRO POLOVODIČOVOU FOTOKATALÝZU

Jak již bylo řečeno, v heterogenní fotokatalýze nacházejí uplatnění zejména polovodivé materiály, typicky oxidy kovů, ale i sulfidy, nebo nitridy. Mezi nejznámější fotokatalyzátory můžeme zařadit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnS}$ , či  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Každý z těchto fotokatalytických materiálů má své výhody i nedostatky v konkrétních aplikacích, jak ostatně plyne z jejich rozdílných poloh valenčních a vodivostních pásů. Největší nedostatek archetypálních „bílých“ fotokatalyzátorů, jako je  $\text{ZnO}$  nebo  $\text{TiO}_2$ , je fotokatalytická aktivita pouze v UV oblasti dopadajících slunečního záření a neefektivní separace excitovaných nábojů [22].

### 2.1 Oxid titaničitý $\text{TiO}_2$

Oxid titaničitý neboli titanová běloba se řadí mezi nejrozšířenější sloučeniny titanu. Je z ekonomického hlediska dostupným materiálem. Na základě svých výborných vlastností jako jsou chemická inertnost, netoxičita, korozivzdornost, fotostabilita, vysoký redoxní potenciál a tepelná a chemická stabilita nachází velké uplatnění ve fotokatalytických reakcích. I přes značné množství výhod je  $\text{TiO}_2$  omezen díky energii zakázaného pásu v UV oblasti elektromagnetického spektra  $\lambda \leq 387,5\text{nm}$  [23]. V přírodě se nachází oxid titaničitý ve třech krystalografických modifikacích (polymorfech): tetragonální anatas, tetragonální rutil a ortorombický brookit. Tyto modifikace mají díky svým rozdílným strukturám různé vlastnosti [24].

Energie zakázaných pásem těchto modifikací jsou pro anatas, rutil a brookit 3,2, 3,0 a 3,4 eV. Anatas a brookit jsou fázově metastabilními, zatímco rutil je termodynamicky stabilní modifikací. Při dosažení teplot nad  $600\text{ }^\circ\text{C}$  přechází nevratně anatas a brookit na rutil exotermní reakcí. Z daných polymorfů vykazuje díky dokonalé pohyblivosti páru  $e^-/h^+$  největší fotokatalytickou aktivitu anatas [23]. Fotokatalytická aktivita závisí kromě krystalografické struktury také na krystalinitě, morfologii, velikosti částic, defektních místech či povrchových OH skupinách [25].

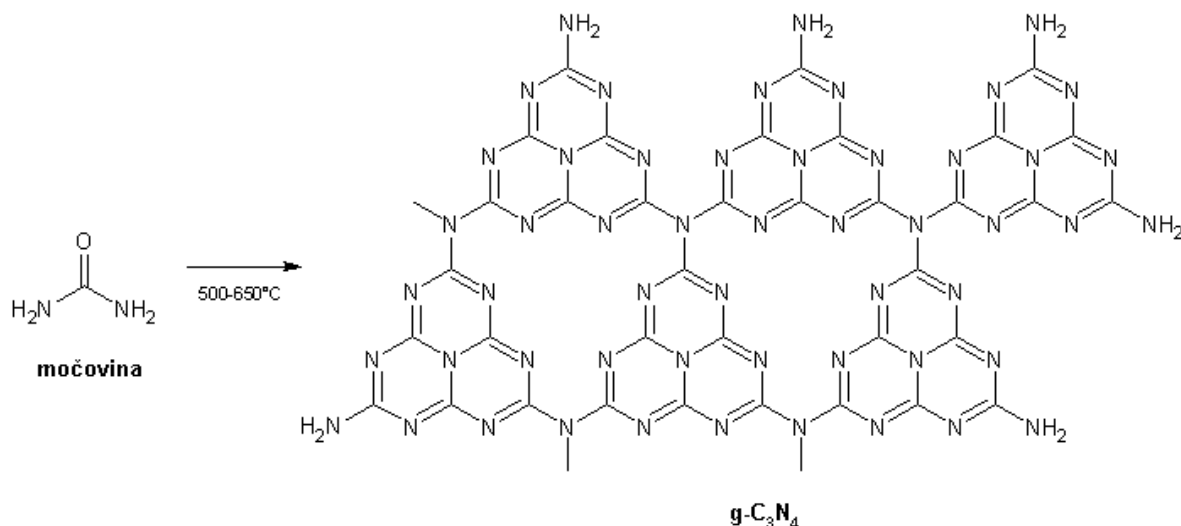
Obrázek 4: Krystalografické modifikace TiO<sub>2</sub> [24]

## 2.2 Oxid zinečnatý ZnO

ZnO je typickým n polovodičovým materiálem, využívaným pro fotokatalytické reakce. V přírodě se nachází ve třech modifikacích wurtzit, zink-blend a rock-salt [26]. Oxid zinečnatý je nerozpustný bílý prášek, který mimo oxidy železa má největší zastoupení jako oxid na Zemi. Jedná se o jeden z nejbezpečnějších polovodičových materiálů s antibakteriálními účinky, netoxicitou, širokým bandgapem, vysokou chemickou stabilitou a velkou elektrickou vodivostí. Je skvělým polovodičovým oxidem, který má výborné elektrické, mechanické a optické vlastnosti jako již zmíněný TiO<sub>2</sub> [27]. Oxid zinečnatý má velkou excitační vazebnou energii (60 meV). Šířka jeho zakázaného pásma je 3,37 eV [28].

## 2.3 Grafitický nitrid uhlíku g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Jedná se o jeden z nejstarších nekovových fotokatalytických materiálů aktivních ve viditelném světle. Jednou z možností přípravy g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je tepelný ohřev prekurzoru močoviny při teplotách 773-923 K viz obrázek 5. Spékáním močoviny dochází k rozkladu močoviny, což má za následek změnu fyzikálně-chemických vlastností, jenž jsou závislé na teplotě ohřevu [29].



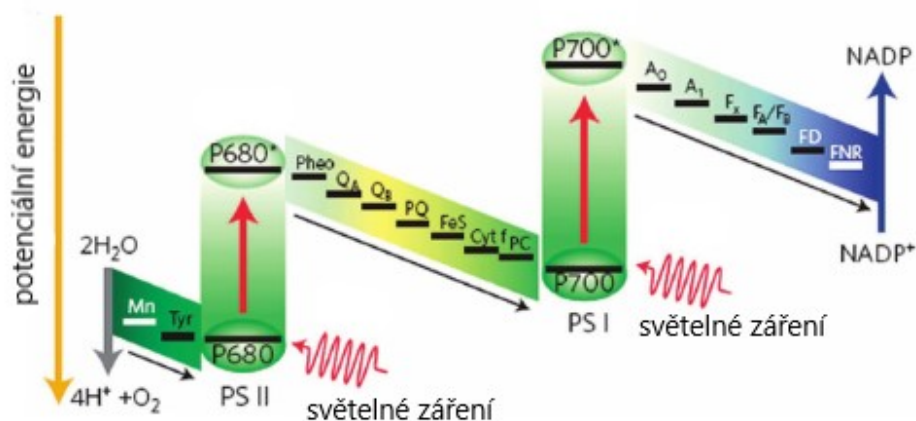
Obrázek 5: Syntéza grafitického nitridu uhlíku tepelným ohřevem prekursoru močoviny [29]

Grafitický nitrid uhlíku je typickým n polovodičem s energií zakázané pásu 2,7 eV. Konkrétně od -1,4eV vodivostního pásu CB do 1,3eV valenčního pásu VB. Krystalizuje primárně v pěti polymorfních formách:  $\alpha$ -fáze,  $\beta$ -fáze, kubické fáze, kvazi fáze a grafitické fáze s energií zakázaného pásu mezi 5,5eV a 2,7eV. Díky nízké stlačitelnosti a vysoké tvrdosti se velmi úzce blíží vlastnostem diamantu. Díky své hygroskopické povaze absorbuje vodu a ve vlhkém prostředí vykazuje mírnou změnu barvy. Na vzduchu je stabilní po dobu několika měsíců a nereaguje se složkami atmosféry.

Kromě syntézy založené na prekursoru močoviny lze vyrobit g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i jinými metodami založenými na prekurzorech obsahující značné množství dusíku např. dikyandiamid, kyanamid, thiokyanát amonný, thiomčovina a další. Veškeré syntézy probíhají jednostupňovou reakcí daných prekurzorů, které jsou netoxické, levné a snadno dostupné. Procesy výroby g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jsou založeny na prekurzorové polymeraci při zvýšených teplotách. I přestože jsou jeho způsoby přípravy a charakterizace velmi probádané, tak má stále své nedostatky. Těmi jsou jeho nízký specifický povrch, malé množství aktivních míst, pomalá oxidační schopnost, pomalá kinetika povrchové reakce nebo také nízká absorpce světla nad 470nm, které brání lepšímu výkonu fotokatalytické aktivity. Grafitický nitrid uhlíku nachází velké uplatnění ve snižování znečištění životního prostředí. Konkrétně se jedná o degradaci organických polutantů, snižování koncentrace CO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub>, fotodegradaci antibiotik, nebo fotokatalytické inaktivaci bakterií [22].

### 3 KONCEPT HETEROSTRUKTUROVANÝCH NANOČÁSTIC

Základní přírodní proces řízený světlem, fotosyntéza, se velmi často označuje jako Z-schéma. Fotosyntéza zahrnuje dvoustupňovou fotoexcitaci viz Obrázek 6 (redukce koenzymu  $\text{NADP}^+$  na  $\text{NADP}$ ). Na fotosystémy I a II (PS I a PS II) dopadá světelné záření, díky kterému se elektrony excitují do vyšších elektronových stavů a tok elektronů evokuje „ležící“ písmeno „Z“.

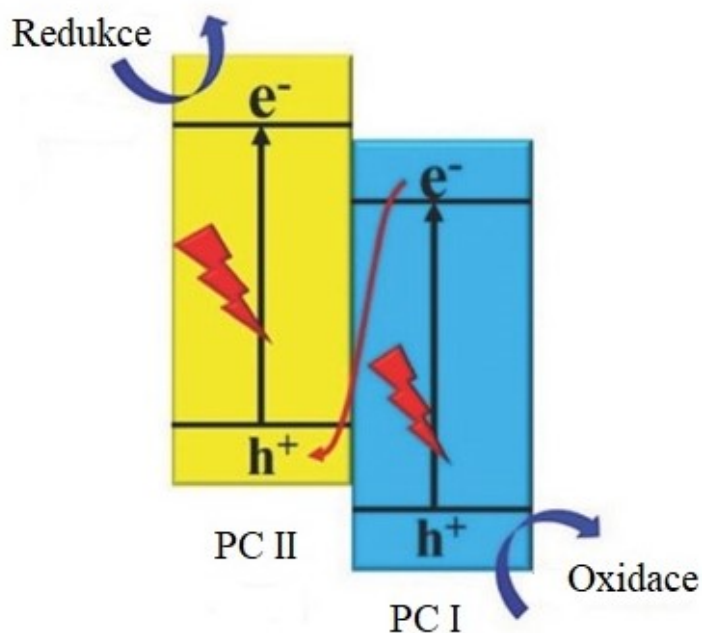


Obrázek 6: Z-schéma pro mechanismus přírodní fotosyntézy [30]

Z-schéma se skládá ze dvou polovodičových katalyzátorů, které mají výhodu v tom, že udržují elektrony či díry se silnějšími redukčními/oxidačními schopnostmi na různých aktivních místech, což přispívá k lepší separaci nábojů. Navíc lze kombinovat UV fotokatalyzátory s fotokatalyzátory aktivními ve viditelném světle, což umožňuje využít pro fotokatalytické reakce větší podíl dopadajícího slunečního záření. Aby tohoto bylo docíleno, tak musí dojít k správnému navržení tandemu polovodičových fotokatalyzátorů. Podle vzájemné polohy Fermiho hladin pak rozlišujeme Z-schéma, či heterospojení typu II [11].

### 3.1 Z-schéma

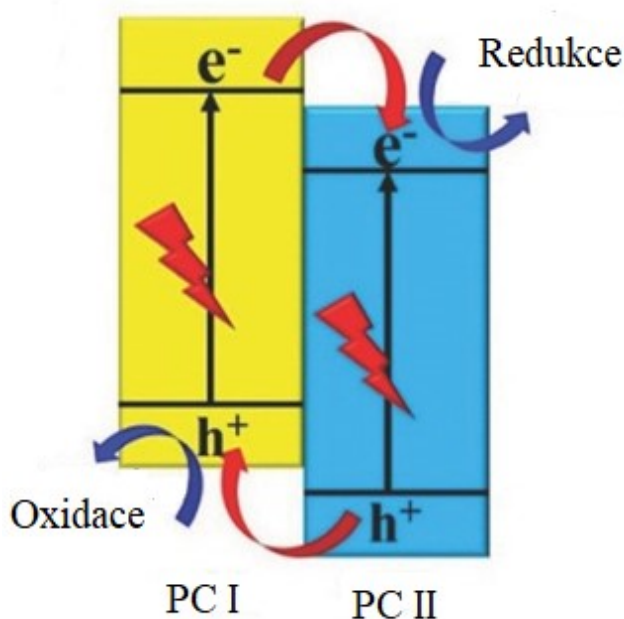
Předpokladem přímého Z-schématu jsou dva fotokatalytické polovodiče, které se nachází v blízkém kontaktu s absencí zprostředkovatele nosiče náboje. Při kontaktu dvou polovodičů s přesazenou pásovou strukturou je nutné zkoumat režim přenosu náboje ve fotokatalytické reakci. Rozdíl pracovní funkce mezi dvěma polovodičovými fotokatalyzátory je podmínkou pro indukci, následnou redistribuci náboje a vytvoření vnitřního elektrického pole, které významně ovlivňuje separaci a přenos nosičů náboje [30]. Princip přímého Z-schématu je založen na působení světelného záření na fotokatalytické polovodiče a následné přímé rekombinaci fotogenerovaných elektronů a děr, kdy dochází k rekombinaci elektronů v CB PC II a děr ve VB PC I. Tímto způsobem jsou zachovány elektrony se silným redukčním potenciálem v CB PC I a díry se silným oxidačním potenciálem v VB PC II viz Obrázek 7. Z-schéma má prostorově oddělené redukční a oxidační aktivní místa a díky tomu dochází k udržení silných redoxních schopností bez možných zpětných reakcí [11].



Obrázek 7: Přímé Z-schéma [31]

### 3.2 Heterospojení typu II

Struktura heterospojení typu II je obdobná struktuře přímého Z-schématu, avšak přenos nosičů náboje je jiný. Zde se fotogenerované páry elektron-díra nerekombinují přímo, ale migrují elektrony z PC I s vyšší polohou CB do PC II s nižší polohou CB, podobná migrace nábojů probíhá u fotogenerovaných děr z PC II s nižší polohou VB do PC I s vyšší polohou VB. Fotoindukované elektrony a díry se akumulují na příslušných fotokatalyzátorech pro redoxní reakce, které se uskutečňují na znevýhodněných energetických hladinách vykazující nízké redukční a oxidační schopnosti [11].



Obrázek 7: Schéma heterospojení typu II [31]

## 4 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC A POVRCHŮ

### 4.1 Optická mikroskopie

V průběhu historie docházelo k vývoji technologií, které nám umožnili vidět to, co pouhým okem vidět nelze. Jednou z prvních věcí, která nám umožňovala vidět mikroskopický svět byla lupa. Postupem času se však lupa vyvinula v pokročilé optické systémy a tím byly právě optické mikroskopy. Světelná/optická mikroskopie je jednou z nejstarších technik využívanou v oblastech vědy a techniky. Světelná mikroskopie se využívá pro zviditelnění malých struktur a vzorků za účelem poskytnutí informace o dané morfologii. To nám dává informaci o tom, jak vzorek vypadá, popřípadě z čeho je vyroben.

Princip optického mikroskopu je založen na interakci vzorku se světelným zářením konkrétně absorpcí, odrazem a rozptylem. Zdrojem záření jsou nejčastěji používány žárovky, nebo světelné diody, které je zaostřeno na vzorek pomocí zrcadla a kondenzorové čočky. Světlo, jenž prochází vzorkem je shromažďováno objektivem, který vytváří meziobraz. Ten je následně zobrazen pomocí okuláru a přenášen do oka, které pak vidí zvětšený obraz [32].



Obrázek 8: Schématické znázornění optického mikroskopu [33]

### 4.2 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je fyzikální metoda, díky které získáváme detailní informace jednak o morfologii daného vzorku, tak i jeho chemickém složení. Dané struktury jsou zkoumány pomocí elektronového svazku, díky kterému získáváme výsledný obraz. U elektronových mikroskopů dochází k emisi elektronů z katody a následnému urychlování díky urychlovacímu napětí směrem k anodě. Celý proces probíhá ve vakuu, aby nedocházelo ke zpomalování či vychylování elektronů na základě srážek s molekulami vzduchu.

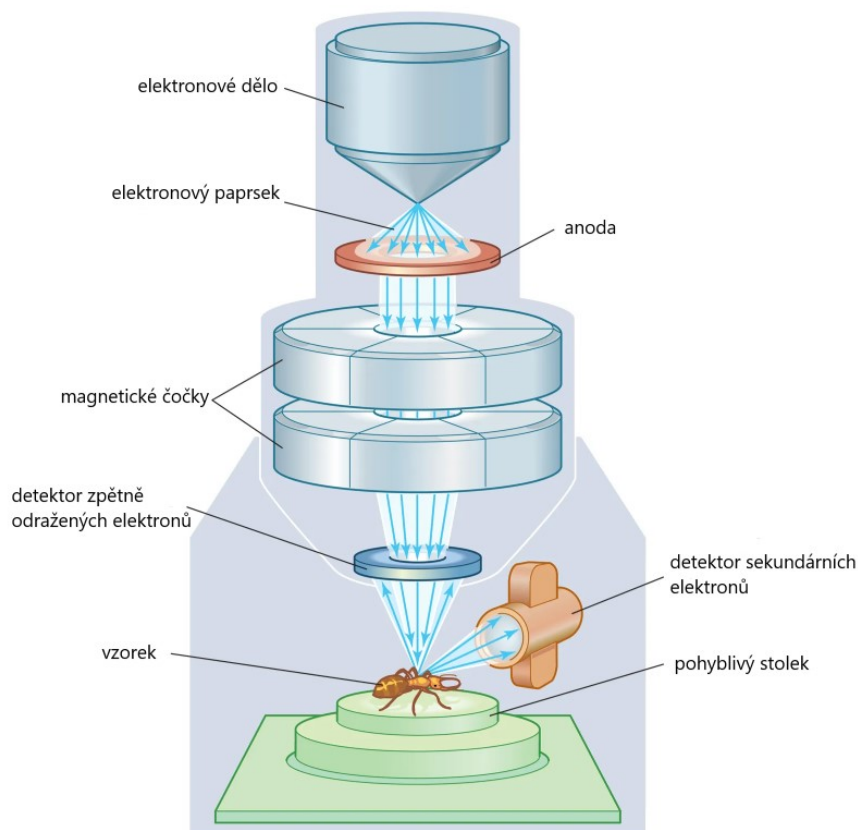
Elektrony nelze zaostřit klasickými skleněnými čočkami, a proto pro zaostření elektronového svazku jsou použity elektromagnetické čočky. Následně po zaostření pozorujeme signál, jenž vzniká interakcí elektronů se vzorkem, které jsou poté sbírány v detektoru. Takto dochází ke vzniku elektronového snímku. Velké využití nachází elektronové mikroskopy ve studiu detailů biologických materiálů a pevných látek [34]. Existují různé typy mikroskopů na základě principu skenování – SEM (skenující/rastrovací elektronový mikroskop), TEM (transmisní elektronový mikroskop) a další [35].

### 4.3 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

Jinak také často nazývám jako skenovací elektronový mikroskop je optický přístroj využívaný ke studiu mikrostruktur, krystalografie a chemického složení daného vzorku [36]. Historicky první skenující elektronový mikroskop sestrojil v roce 1937 Max Knoll. Tento mikroskop byl schopen zobrazovat povrchy na úrovni 100nm [37]. Principem skenovacího elektronového mikroskopu je sledování vzorku za použití fotonů, které jsou generovány ve zdroji elektromagnetického záření. Tyto fotony jsou urychlovány napětím od 0,1 do 30kV a následně prochází přes elektromagnetické čočky [36]. SEM je tvořen zdrojem elektronů, čočkami, clonami, objektivy, cívkami, skenovacím obvodem, zesilovači, vakuovou komorou a detektorem [38]. Důležitou součástí elektronového mikroskopu je vnitřní prostor, v němž se musí nacházet vakuum, které brání střetu elektronů s molekulami přítomnými ve vzduchu. Vakuum působí na vzorek i na elektronový svazek.

Důležitou vlastností sledovaného vzorku je vodivost. Není-li však vzorek vodivý, je nutné, aby byl pokoven vrstvou kovu. Nejčastěji se využívá platina, zlato, měď či chrom. Pokovením se eliminuje nabíjení daného preparátu, který je pozorován [36]. SEM využívá ke stanovení povrchu různé typy interakcí se vzorkem. Jednou z možností jsou tzv. sekundární elektrony. Ty jsou charakterizovány jako elektrony, které jsou „vystřelovány“ do materiálu do hloubky několika desítek nanometrů a následně jsou odraženy. Tato možnost se využívá ke zjištění povrchové struktury vzorku. Na základě detekce těchto elektronů je možné vytvářet snímky ve 3D. Dalšími možnostmi pozorování struktury vzorku jsou zpětně odražené elektrony, RTG záření, katoluminiscence, fokusovaný iontový svazek či Augerovy elektrony [36]. Tyto elektrony dopadají na vzorek a od něj jsou odráženy na detektor, který na základě propojení s počítačovým programem vyhodnotí strukturu daného vzorku. Výsledky pozorování jsou ovlivňovány mnohými faktory, jako jsou například vady elektromagnetických čoček, okolní vibrace aj. [38].





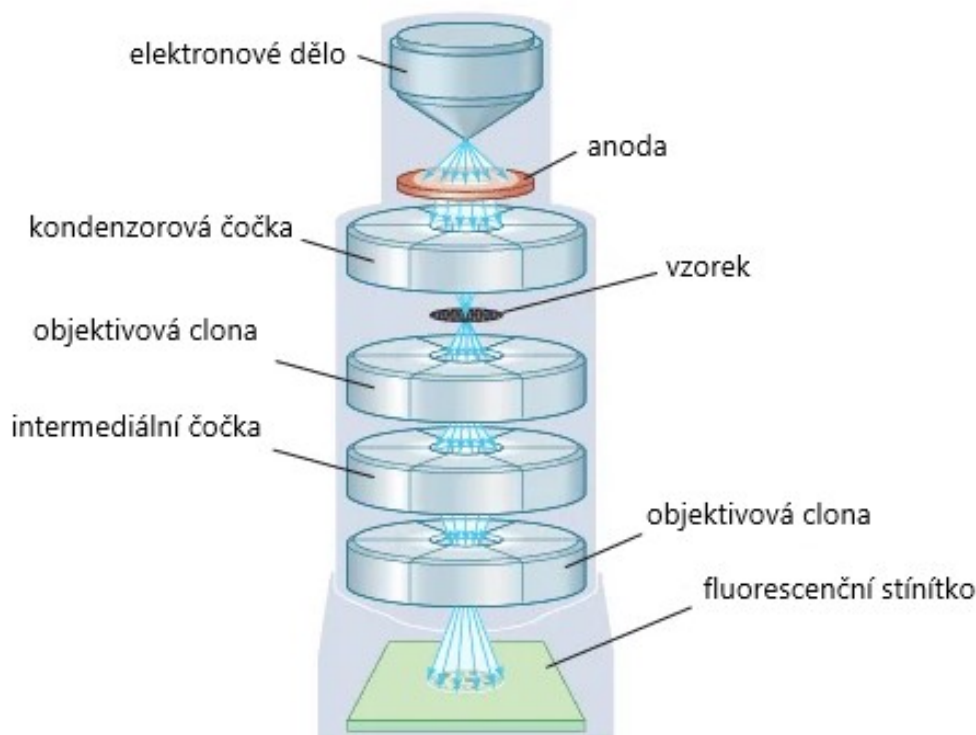
Obrázek 9: Rastrovací elektronový mikroskop [39]

#### 4.4 Transmisní elektronový mikroskop (TEM)

Jedná se další typ elektronového mikroskopu, který se skládá z elektronového děla, anody, čoček, objektivu, pohyblivého stolku a systému záznamového obrazu. Systém záznamu obrazu se nejčastěji skládá z fluorescenční obrazovky pro sledování a zaostřování obrazu a digitální fotoaparátu pro trvalé záznamy. Zdrojem elektronů je zde katoda, kterou je vyhříváné wolframové vlákno či hexaboridu lanthanu [40]. Urychlovací napětí je zde mnohem větší a to od 60 do 300 kV. Elektrony opouštějí katodu a stínění, urychlují se směrem k anodě, a pokud je stabilizace vysokého napětí dostatečná, procházejí centrálním otvorem s konstantní energií. Transmisní elektronový mikroskop má rozsah zvětšení v rozmezí od 1 000 – 1 000 000x [41].

Pokud je požadováno vyšší konečné zvětšení, lze jej získat fotografickým nebo digitálním zvětšením. Kvalita konečného obrazu v elektronovém mikroskopu závisí na přesnosti různých mechanických a elektrických seřízení, s nimiž jsou různé čočky vyrovnány vůči sobě navzájem a vůči osvětlovacímu systému.

Výsledný elektronový obraz je monochromatický a musí být zviditelněn okem buď tím, že se elektrony nechají dopadat na fluorescenční stínítko upevněné na základně sloupce mikroskopu, nebo se snímek zachytí digitálně pro zobrazení na monitoru počítače [40].



Obrázek 10: Transmisní elektronový mikroskop [42]

#### 4.5 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní metoda, díky které získáváme podrobné informace o krystalografické struktuře, chemickém složení a fyzikálních vlastnostech materiálu. Je založena na konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření a krystalického vzorku. Rentgenové záření je elektromagnetické záření s kratší vlnovou délkou, které vzniká při zpomalení elektricky nabitých částic s dostatečnou energií. V XRD jsou generované rentgenové paprsky kolimovány a směřovány do nanomateriálového vzorku. Zde následně dojde k interakci dopadajících paprsků se vzorkem, kdy dojde k vytvoření difraktovaného paprsku, který je pak detekován. Intenzita difraktovaných paprsků rozptýlených v různých úhlech materiálu je vynesena do difraktogramu.

Každý materiál má svůj charakteristický tvar difrakčního obrazce, na základě kterého je rozeznatelný. Difrakční obrazec je jednoduchý součet difrakčních obrazců každé fáze. Difrakčního obrazce (difraktogramy) jsou porovnány se standardními krystalografickými databázemi, jako je Mezinárodní centrum pro difrakční data (ICDD) [43]. Rentgenová difraktometrie vychází z principu Braggova zákona, který popisuje difrakci elektromagnetického záření viz Rovnice 1. V rovnici se nachází vzdálenost mezi rovinami  $d$ , úhel  $\theta$ , který charakterizuje úhel mezi dopadajícím zářením a příslušnou rovinou, vlnová délka  $\lambda$  a řád odrazu  $n$ .

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

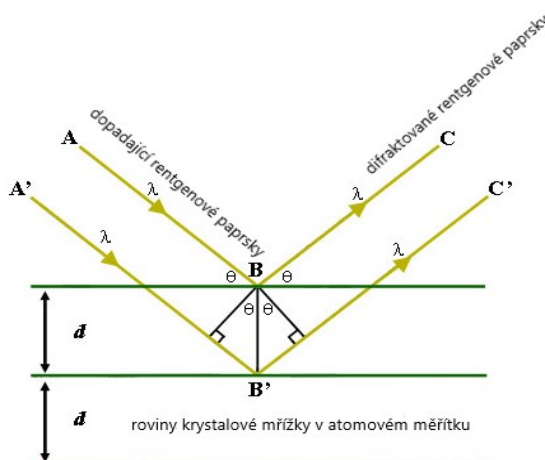
$d$  - vzdálenost mezi rovinami

$\theta$  – difrakční úhel

$n$  – řád difrakce

$\lambda$  – vlnová délka

Paprsky dopadají na povrch vzorku, kde dochází k odrazu od krystalické mřížky a tím tedy k interakci. Tam, kde je rozdíl délek dráhy paprsku mezi dráhami paprsků ABC a A'B'C' celočíselným násobkem vlnové délky, dojde ke konstruktivní interferenci viz Obrázek 12 [44].

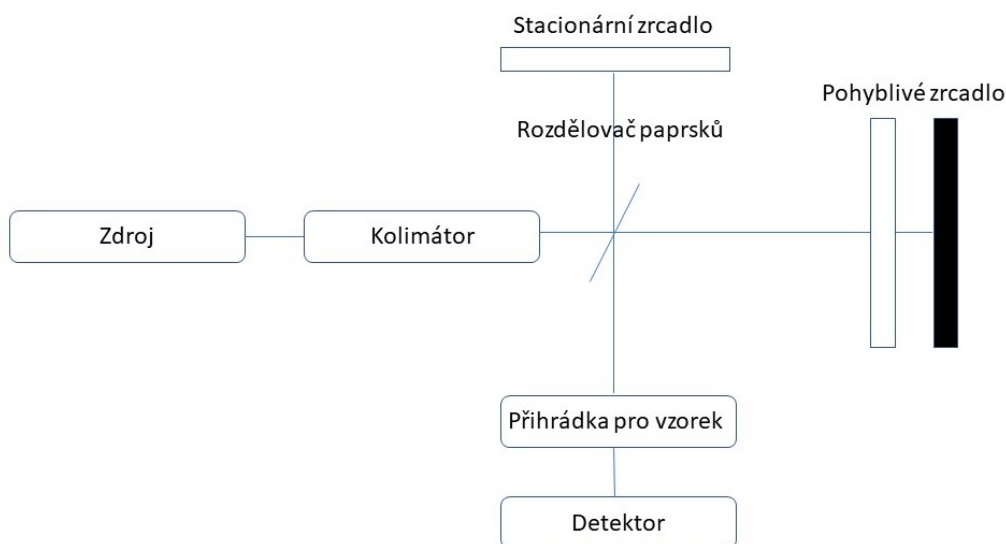


Obrázek 11: Braggův zákon – difrakce rentgenových paprsků, jenž vykazují konstruktivní interferenci [44]

## 4.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)

FTIR je metoda, která zkoumá fyzikální vlastnosti pevných látek, kapalin a plynů. Je založena na zkoumání molekulárních vibrací. Popisuje absorpční a emisní vlastnosti materiálů. Přesněji řečeno, umožňuje studium absorpčních a emisních vlastností materiálů. Volba IR vlnových délek v metodě FTIR je velmi důležitá pro studium chemických vazeb, které spojují atomy. Dané vazby mají tendenci vibrovat s frekvencemi, které odpovídají infračervenému vlnovému délce, a proto mohou být snadno excitovány takovým zářením. V infračervené spektroskopii se probíhá měření v infračervené oblasti s vlnovými délkami v rozmezí od 200 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Základním principem je pozorování světla, jak je rozptýleno nebo absorbováno po interakci s materiálem.

V infračervené spektroskopii máme 2 typy srážek – pružné a nepružné. Při nepružných srážkách mezi infračerveným světlem a molekulami některé srážky produkují charakteristické vibrace v závislosti na povaze samotné vazby s danou vibrační frekvencí. Díky infračervené spektroskopii s Fourierovou transformací můžeme zjistit kvalitu různých vzorků. Příkladem mohou být odchylky v interferogramu na základě oxidace, či jiného znečištění měřeného vzorku [45].



Obrázek 12: Blokové schéma FT-IR [46]

#### 4.7 Měření kontaktního úhlu

Je metoda založená na charakterizaci povrchů z hlediska smáčivosti. Jedná se o míru hydrofilicity/hydrofobity povrchu, který je smáčen kapalinou. Tu popisuje kontaktní úhel smáčení  $\theta$ , který je definován jako úhel, který svírá hranice tří fází, kde dochází ke kontaktu mezi pevnou látkou, kapalinou a plynem viz rovnice č. 2. Jedná se jeden z nejdůležitějších parametrů, který je využíván k určení volné povrchové energie pevné látky. U kontaktních úhlů smáčení lze měřit statické, dynamické a korigované drsnosti kontaktních úhlů.

Měřícím přístrojem je optický tenzometr nebo také optický/kontaktní úhlový tenzometr, který obsahuje kameru, dávkovač kapek, vzorkovací stůl, analyzátor tvaru kapky a zdroj osvětlení. Při měření statického kontaktního úhlu nedochází k žádnému pohybu mezi všemi třemi fázemi. Dochází tak k měření volné povrchové energie substrátu. Oproti tomu při dynamickém měření jsou všechny 3 fáze v pohybu a dochází k popisu změny chování kapky [47].

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

$\gamma_{sg}$  – fázové rozhraní mezi pevnou a plynnou fází

$\gamma_{sl}$  – fázové rozhraní mezi pevnou a kapalnou fází

$\gamma_{lg}$  – fázové rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází

$\theta$  – kontaktní úhel smáčení

Kontaktní úhly se dají měřit pomocí metody přisedlé kapky, jehlové metody, Willhelmovy metody a dalších. Všeobecně má měření kontaktního úhlu široké uplatnění v různých odvětvích a je velmi často využíván pro jeho rychlý popis vzorku [48].

## 4.8 Kolorimetrie

Kolorimetrie je analytická metoda založená na měření vlnové délky a intenzity elektromagnetického záření. Své využití nachází při identifikaci a stanovování koncentrace látek, jež absorbují světlo. Během procesu měření nesmí docházet ke změně teplot a fluorescenci vzorku. Princip vychází z Lambert-Beerova zákona viz rovnice č.3 [49].

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

A - absorbance

$\varepsilon$  - molární absorpční koeficient

c – molární koncentrace

l – délka optické dráhy

Kolorimetr se skládá ze světelného zdroje (obvykle LED), specifikovaného zorného pole pro analýzu barev, absorpčního filtru a fotoelektrického článku.

V kolorimetrii dochází k identifikacím pomocí RGB, XYZ,  $L^*a^*b$  a  $L^*C^*h^\circ$ .

CIE  $L^*a^*b$  je barevný prostor, který je založen na odstínech 4 barev a to konkrétně:

červená, zelená, žlutá a modrá. V principu nejsou použity jen tyto 4, ale mimo to ještě černá a bílá. Tyto jsou zaznačeny v barevném diagramu, kdy vzdálenost na dané ose

ovlivňuje konkrétní odstín dané barvy. Prostor diagramu využívá k popisu tři výrazy:  $L^*$

jenž při hodnotě 100 představuje 100% bílý vzorek a při 0 perfektně černý. Dále pak  $a^*$ ,

což je osa v rovině kolmá na  $L^*$ . Ta ukazuje kvalitu červené a zelené barvy. A  $b^*$  který

reprezentuje osu, jenž je kolmá na  $L^*$  a  $a^*$ , jenž ukazuje na míru žlutosti a modrosti dané

barvy. Závěrem dojde k výpočtu hodnot na základě souřadnic XYZ [50]. Kolorimetrie

nachází uplatnění v měření rychlosti růstu bakterií, měření hladiny hemoglobinu v krvi,

nebo v kosmetice [49].

## 5 METODY DEPOZICE NANOČÁSTIC NA SUBSTRÁT

Pro přípravu tenkých povlaků/filmů na substrátu je důležité správné zvolení typu depozice. Existuje velké množství technik, které jsou využívány na depozici nanočástic jakožto tenkého filmu na substrát. Výsledná charakteristika deponovaného vzorku je závislá na spoustě faktorů. Máme 2 typy depozic, a to suchou a mokrou cestou [51].

### 5.1 Suchá depozice

Mezi metody suché depozice můžeme zařadit CVD, PVD a ALD a jejich různé odnože. Pro metody suché depozice je typické, že probíhají při vysokých teplotách (ca 400-1000 °C) a velmi nízkých tlacích, což v konečném důsledku znamená vysoké náklady na aparaturu a provoz celé jednotky. Prekurzor je do komory přiváděn ve formě par, které následně kondenzují na substrátu, který má oproti okolí nižší teplotu. Tyto metody umožňují přípravu kompaktních filmů/povlaků o definované tloušťce a vlastnostech. Jsou vhodné pro pokročilé aplikace.

#### 5.1.1 Chemical vapor deposition (CVD)

Chemical vapor deposition neboli chemická depozice z plynné fáze je metoda depozice využívaná k výrobě vysoce kvalitních pevných materiálů v prostředí vakua. CVD je proces, který zahrnuje chemické reakce probíhající mezi organokovovými nebo halogenidovými sloučeninami a ostatními plyny za vzniku netěkavých pevných tenkých filmů na substrátech. Hlavním rozlišovacím znakem CVD je, že při deponování materiálu na substrát je plošný typ depozice, zatímco PVD je typ depozice s dopadem na jedno dané konkrétní místo. Procesy deponování široce využívají chemické depozice z plynné fáze k nanášení materiálů v různých formách, jako jsou monokrystaly, polykrystaly či amorfni fáze.

Na rozdíl od PVD, u CVD dochází ke skutečné chemické interakci mezi směsí plynů a sypaným povrchem materiálu, díky čemuž dochází k chemickému rozkladu některých plynných složek. Na základě toho se na povrchu základního materiálu vytváří pevný povlak. CVD se využívá v široké řadě průmyslových aplikací, jako je deponování žáruvzdorných materiálů (nekovové materiály, které odolávají extrémně vysokým teplotám) na lopatky turbíny, aby došlo k výraznému zvýšení odolnosti nožů proti opotřeбенí a tepelným šokům [51].

### 5.1.2 Physical vapor deposition (PVD)

PVD (fyzikální depozice par) je fyzikální metoda nanášení tenkých vrstev v prostředí vakua. Při nanášení dochází k odpařování těkavé složky z pevného materiálu, jež je nanášen na substrát ve formě povlaku s čistým materiálem, nebo ve formě slitiny. Vzhledem k tomu, že proces probíhá nanášením nátěrového materiálu jakožto jediného atomu nebo na molekulární úrovni, tak může poskytnout extrémně čisté povlaku, které mohou mít lepší vlastnosti pro mnohé aplikace než jiné použité metody. Využití PVD nachází v mikročipech, polovodičových zařízeních, optických čočkách, solárních panelech a ve spoustě lékařských přístrojů. Nejčastějšími procesy PVD jsou rozprašování a tepelné odpařování. Rozprašování probíhá bombardováním substrátu deponovaným materiálem. Příkladem substrátu může být křemíková destička, nebo solární panel.

Co se týká tepelného odpařování, tak to zahrnuje zvýšení povlakového materiálu na bod varu v prostředí s vysokým vakuem, což způsobuje, že proud páry stoupá ve vakuové komoře a následně dochází ke kondenzaci na substrátu. Obě dvě techniky jsou založeny na základě vysokého vakua při tlaku  $10^2 - 10^4$  milibaru. Tyto procesy probíhají v rozmezí teplot od 50 – 500 °C [52].

### 5.1.3 Atomic layer deposition (ALD)

Atomic layer deposition je technika v plynné fázi, která je schopna vytvářet povrchy o různých velikostech. Výhodou této metody je vytváření velmi malých povrchů na úrovni Ångströmů [53]. Při CVD proudí plynné „prekurzorové“ chemikálie do procesní komory, která obsahuje křemíkový plátek. Tyto prekurzory reagují na povrchu křemíkového plátku a vytvářejí požadovaný film spolu s vedlejšími produkty, které jsou odstraněny z komory. Proces ALD začíná zaplavením reakční komory prekurzorem, který potahuje (nebo se „adsorbuje“) na exponovaný povrch plátku. Tento proces se nazývá samoomezující, protože prekurzor se může adsorbovat pouze na exponované oblasti - tudíž jakmile dojde k celkovému pokrytí, adsorpce se zastaví. Potom se zavede druhý plyn, který reaguje s prekurzorem za vzniku požadovaného materiálu. Tento druhý krok je také samoomezující: jakmile jsou využita dostupná prekurzorová místa, reakce se zastaví. Tyto dva kroky se opakují, dokud se nedosáhne požadované tloušťky filmu. Výhodou této metody je vytváření rovnoměrných vrstev. ALD nachází uplatnění v mikroelektronice [54].



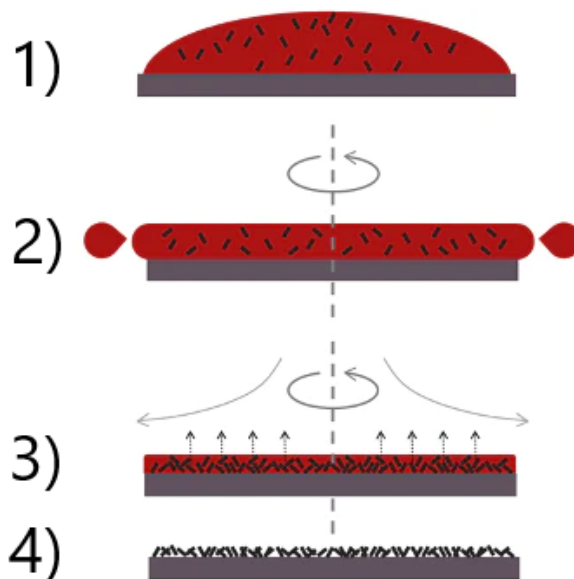
## 5.2 Mokrý depozice

Mezi metody mokré depozice můžeme zařadit spin coating, dip coating, doctor blade, slot die coating, Langmuir-Blodgett coating a další. Pro metody mokré depozice je typické, že probíhají za použití rozpouštědla. Oproti metodám suché depozice jsou výrazně levnější, což vyplývá z jednoduchosti konstrukce aparatur, ale i nízkých nákladů na provoz. Probíhají totiž obvykle za laboratorních teplot a atmosférického tlaku. Kromě přípravy kompaktních filmů jsou vhodné i pro depozici nanočástic z roztoku. Nevýhodou je však hůře definovaná tloušťka vrstev/filmů a jejich homogenita.

### 5.2.1 SPIN COATING

Spin coating je metoda mokré depozice, která je využívána pro nanášení tenkých filmů v rozmezí několika nm až  $\mu\text{m}$ . Princip je založen na odstředování. Kapalný roztok je nanášen na substrát a následně tak dochází k zvlákňování. Rotace substrátu vysokou rychlostí (obvykle  $>10$  otáček za sekundu = 600 otáček za minutu) znamená, že dostředivá síla kombinovaná s povrchovým napětím roztoku stáhne tekutý povlak do rovnoměrného pokrytí. Během této doby se rozpouštědlo odpaří a zanechá požadovaný materiál na substrátu v rovnoměrném rozložení. V prvním kroku se roztok nalije na substrát. Následně dochází k rotaci, ať už se substrát již otáčí (dynamické odstředivé potahování), nebo se začne otáčet až po nanesení (statické odstředivé potahování). Odstředivý pohyb je rozprostřen roztok po substrátu. Substrát poté dosáhne požadované rychlosti rotace – buď okamžitě, nebo po kroku nanášení nižší rychlostí. V této fázi je většina roztoku vytlačena ze substrátu. Na začátku se může kapalina otáčet jinou rychlostí než substrát, ale nakonec se rychlosti rotace vyrovnají, když odpor vyrovnává zrychlení rotace – což vede k tomu, že se povrch kapaliny vyrovná. Tekutina nyní začíná měnit svoji viskozitu, protože v ní převládají viskózní síly.

Jakmile dojde k odstranění přebytečné kapaliny, tak film začne měnit barvu. Když se barva přestane měnit, tak to znamená, že film je již z velké většiny suchý. Rychlost odpařování rozpouštědla bude záviset na těkavosti rozpouštědla, tlaku par a okolních podmínkách. Nerovnoměrnosti v rychlosti odpařování způsobují nerovnoměrnost nadeponované vrstvy. Dip coating nachází uplatnění u fotorezistorů, izolantů, syntetických kovů, nanomateriálů a mnoha dalších materiálů. Velkými výhodami této metody jsou její relativní jednoduchost, schopnost dosahovat vysokých rychlostí odstředování a díky tomu krátkým dobám sušení a levný proces [55].

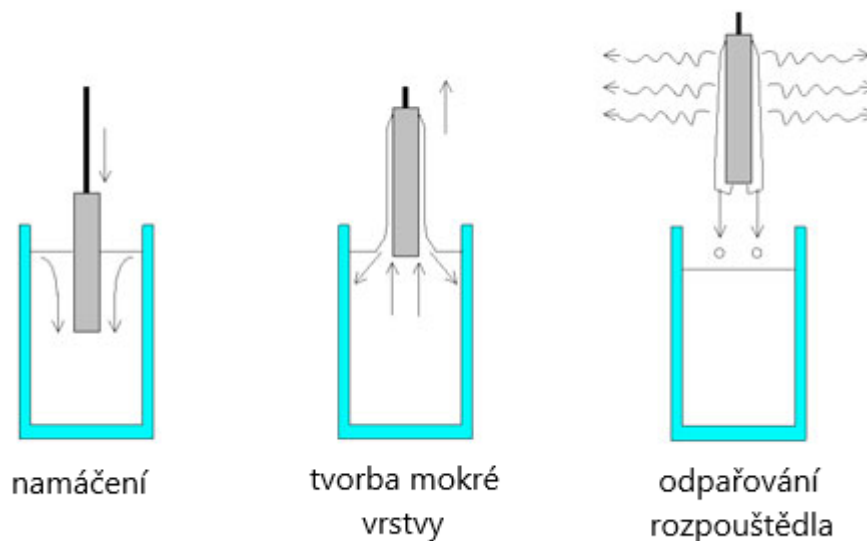


Obrázek 13: Postup rotačního protahování na základě statického zvlákňování [55]

Na Obrázku 14 lze pozorovat od bodu 1 do bodu 4 proces spin coatingu. Nejprve je na povrch nanesena vrstva vzorku. Poté dojde k roztočení a v důsledku vysoké rychlosti dochází díky odstředivé síle k vymrštění většiny vzorku mimo plochu. Proudem vzduchu je zbytek vrstvy vysušen až do bodu, kdy je vytvořený film zcela suchý (to však není podmínkou) [55].

### 5.2.2 DIP COATING

Metoda dip coating je založena na coatování vrstev ponorem. Tento způsob vytváření filmů je jednoduchý a účinný. Pokud dojde k optimalizaci tohoto procesu, tak jej lze využít pro vytváření stejnorodých filmů. Výhodou této metody je, že se dá lehce ovlivnit tloušťka vrstev. V porovnání s ostatními metodami je dip coating z hlediska konstrukce velmi jednoduchý. Průběh dip coatingu je rozdělen do 5 kroků: Ponoření, obydlí, vybrání, sušení a následné vytvrzování. V procesu však může dojít k vadám, které povedou k nerovnoměrnosti povrchu. Typy vad: proužkové vady, viditelné díry, částice a krátery, částečný nebo nehomogenní nátěr podkladu, praskání povrchu, či běh [56].



Obrázek 14: Kroky procesu dip coating [57]

### 5.2.3 DOCTOR BLADE

Jedná se o široce využívanou techniku nanášení tenkých vrstev na velkoplošné povrchy. Proces probíhá nanášením roztoku na substrát a prostřednictvím čepele dochází ke smýkání povrchu, a tak vzniku rovnoměrné vrstvy na povrchu substrátu. Tloušťku dané vrstvy ovlivňuje především nastavení parametrů, povrchové napětí, smáčivost povrchu či reologické vlastnosti [58].

### 5.2.4 SLOT DIE COATING

Při slot die coatingu dochází k nanášení vrstvy prostřednictvím hlavy na povrch pohybujícího se substrátu. Tloušťka vrstvy je závislá na hustotě a viskozitě kapaliny, rychlosti pohybujícího se substrátu, rychlosti průtoku kapaliny a velikosti mezery. Své uplatnění nachází při výrobě polovodičů, baterií či solárních článků [59].

### 5.2.5 LANGMUIR-BLODGETT COATING

Langmuir-Blodgettova metoda je založena na přípravě jedné či více tenkých organických filmů. Principem je ponořování pevného substrátu do roztoku skrze monovrstvu. Je důležité udržování konstantního povrchového tlaku, aby došlo k adsorpci. Své využití nachází při vytváření mnohvrstevných vzorků s amfifilním chováním [60].

## 6 CÍLE PRÁCE

Na základě poznatků shrnutých v teoretické části výše, která pojednává fotokatalytické procesy s důrazem na možnosti využití fotokatalyticky aktivních heterostrukurovaných nanočástic inspirovaných umělou fotosyntézou, byly pro praktickou část vytyčeny následující cíle:

- Vytipovat a provést pilotní výzkum vhodných nanočástic pro přípravu heterostruktur na bázi g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a TiO<sub>2</sub>, včetně nalezení vhodného způsobu depozice a metod in-situ
- Provést charakterizaci připravených heterostrukurovaných nanočástic na substrátu vhodnými metodami instrumentální analýzy
- Otestovat fotokatalyticky indukované samočistící vlastnosti ošetřených substrátů v UV

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část je zaměřena na přípravu a charakterizaci heterostruktur. Dále pak na sledování fotokatalytické aktivity a měření kontaktního úhlu smáčení.

### 7.1 Chemikálie

**Močovina** ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ):  $M_r=60,06$  g/mol, CAS:57-13-6, ČČ $\geq$ 99,5%, Sigma-Aldrich

**2-Butanol** ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ):  $M_r=74,12$  g/mol, CAS: 78-92-2, ČČ $\geq$ 99%, Sigma-Aldrich

**Titanium(IV) butoxide** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ):  $M_r = 340,32$  g/mol, CAS: 5593-70-4, ČČ=97%, Sigma-Aldrich

**Titanium(IV) oxide, anatase** ( $\text{O}_2\text{Ti}$ ):  $M_r = 79,88$  g/mol CAS: 1317-70-0, ČČ=99,8%, Sigma-Aldrich

### 7.2 Pomůcky

Jako pomůcky byly použity: vialky, nitrilové rukavice, automatická pipeta, špičky, třecí miska s tloučkem, kádinky, žíhací kelímek s víčkem, lžíce, skleněné tyčinky, stříčka, Petriho misky, lodička, papírové držák pro mikroskopické skla, mikroskopické sklo, plně matné mikroskopické sklo

### 7.3 Použité přístroje

- Stolní rentgenový difraktometr Rigaku MiniFlex 600
- Skenovací elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450
- AMETEK EDAX detektor Octane plus
- Transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM 2100
- Analytické váhy Kern
- FT-IR spektrometr Nicolett 6700
- Vakuová sušárna VD10
- Ultrazvuková lázeň USC200T 2l
- Spin-coater Laurell WS-650Mz-23NPP
- Muflová pec LE 4/11 R6 Nabertherm

- Měřidlo kontaktního úhlu Seesystem
- Pec muflová LAC-LMH 07/12
- UV lampa UVP XX-15BLB
- Kolorimetr-Spektrofotometr UltraScan

## 8 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ

### 8.1 Syntéza g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

K přípravě grafitického nitridu uhlíku (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) bylo využito tepelného rozkladu materiálu, pyrolýzy, kdy došlo k přeměně prekursoru močoviny na melamin a následné uspořádání jednotek do sítě g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. V prvním kroku byla mechanicky homogenizována močovina v třecí misce s tloučkem. Následně bylo naváženo 5 g takto připravené močoviny do žíhacího kelímku, který byl uzavřen a vložen do muflové pece. Po dobu 3 hodin probíhala reakce nastaveným programem na: rychlost ohřevu 10 °C/s až do teploty 550 °C.

### 8.2 Příprava heterostrukturovaných nanočástic na bázi g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/TIBUT v roztoku 2-butanolu

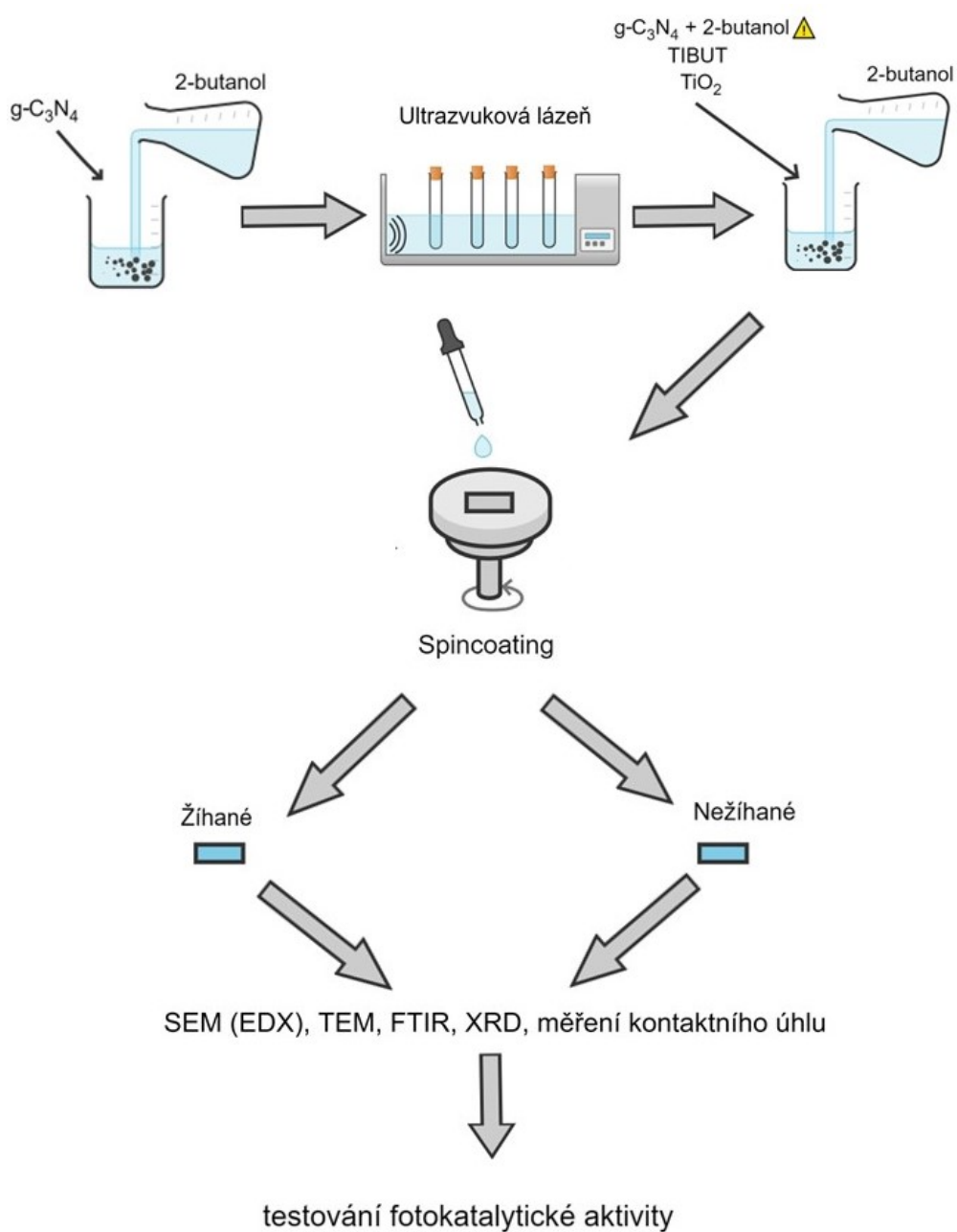
Pro přípravu heterostruktur byla nutná příprava jednotlivých komponent do roztoků. Po optimalizaci celé řady připravených roztoků byl zvolen roztok o koncentraci 10 %. Prvotním krokem bylo vytvoření roztoku, a to smícháním 600 mg g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 60 ml 2-butanolu. Daný roztok byl následně vložen do ultrazvukové lázně na 2 hodiny. Následně byl roztok ponechán po dobu 24 hodin k sedimentaci větších aglomerátů. Po uplynutí tohoto časového úseku bylo odebráno 50 ml jemné frakce. Dále pak byly vytvořeny roztoky č. 1-4. viz Tabulka 1, vzorky byly vytvářeny smícháním 9 ml g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/2-butanolu, 50 μg TiO<sub>2</sub>, 1 ml butoxidu titaničitého (TIBUT) a 9 ml 2-butanolu.

Po vytvoření série těchto roztoků následoval proces povlakování skleněných substrátů pomocí metody spin-coating. Jako substrát byly použity 2 typy skel, a to standartní mikroskopické skla a plně matná mikroskopická skla (z angl. frozen glass). Na předem nařezaný skleněný substrát o velikosti 2,5x2,5 cm bylo při podmínkách 1000 RPM, 300 ot/s, doba rotace 40 s bylo nanášeno pomocí mikropipety 300 μl jednotlivých předem připravených roztoků. V každé jednotlivé sérii byly připraveny 3 vzorky na standartním mikroskopickém skle a další 3 na matném skle. Pro následné charakterizace bylo také nutné, připravit sérii vzorků, které budou vyžíhané. Následně byly potažené substráty vloženy do muflové pece po dobu 15 minut na 500 °C. Po vychladnutí byla tato připravená skla připravena k charakterizaci. Celý postup experimentálních prací je zaznamenán na Obrázku 16.



Tabulka 1: Složení připravených vzorků

Vzorek č.	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /2-butanol	TiO <sub>2</sub> (anatas)	TIBUT	2-butanol
1	✓	✓	✓	X
2	✓	X	✓	X
3	X	X	✓	✓
4	X	✓	✓	✓



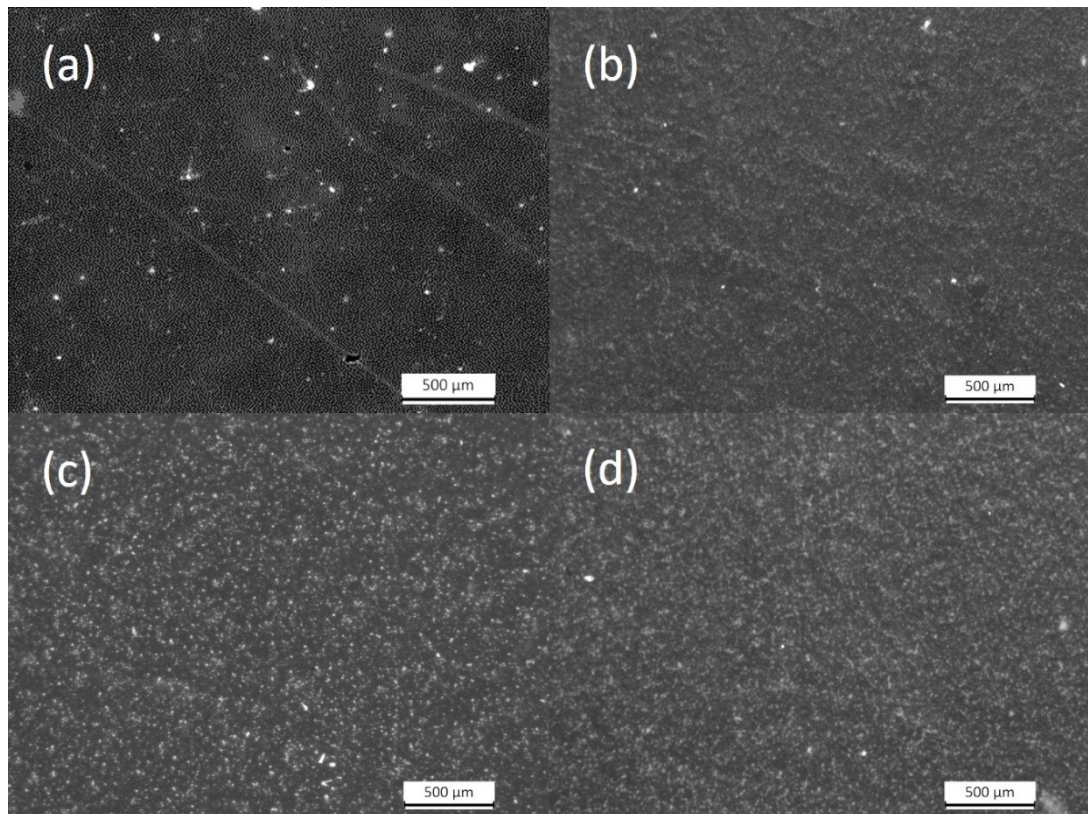
Obrázek 15: Schématické znázornění praktické části

## 9 VÝSLEDKY A DISKUZE

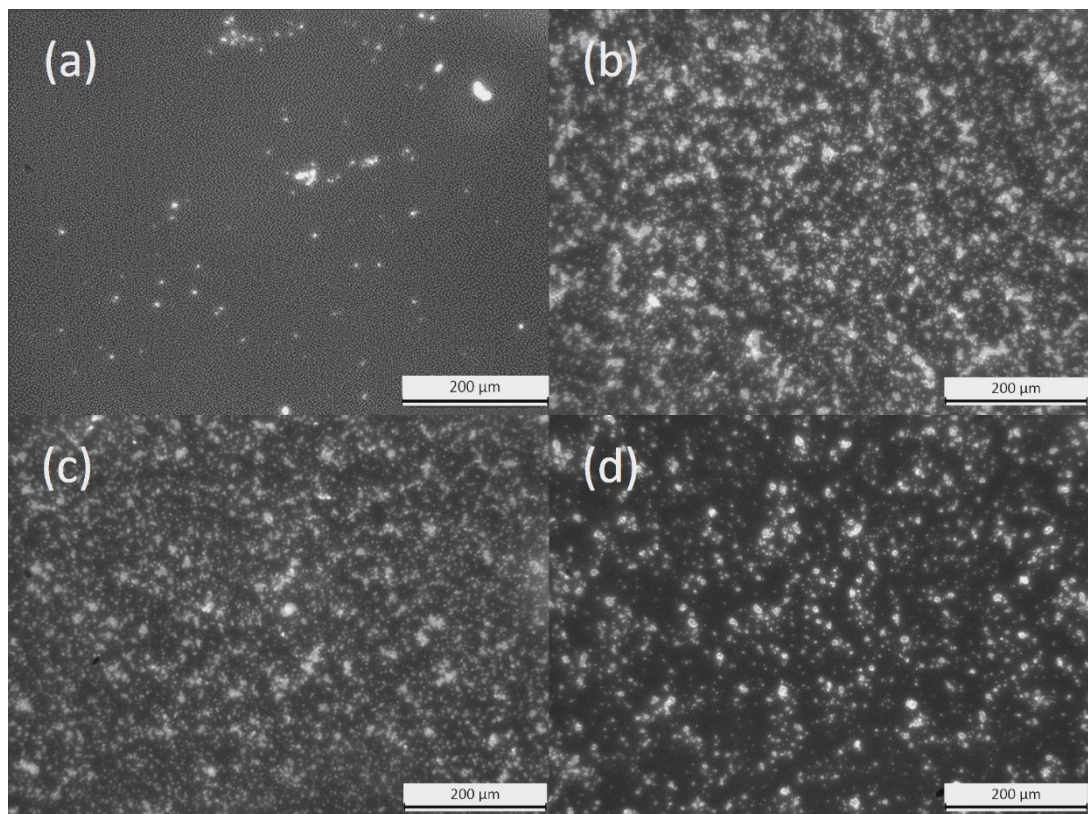
Pro výslednou charakterizaci připravených substrátů byly zvoleny metody optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, transmisní elektronová mikroskopie, rentgenová krystalografie, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, měření kontaktního úhlu smáčení a kolorimetrie. Hlavní cílem je pak řešení fotokatalytické aktivity připravených vzorků.

### 9.1 Optická mikroskopie

Již připravené a nanesené vzorky na skleněné substráty byly pozorovány pod optickým mikroskopem při zvětšení 100x a 400x. Na snímcích viz Obrázky 17-20 lze vidět částice, jejichž množství narůstá s přidáním dílčími vzorky. Na všech snímcích u TIBUTU lze pozorovat pouze film, na kterém se nachází aglomeráty amorfního  $\text{TiO}_2$ , které mohly vzniknout vysrážením na základě vyšší vlhkosti. V mikroskopickém měřítku se povrch tenké vrstvy na vzorku TIBUT může jevit jako beztvary, také může vykazovat jemné trhliny či drsnost povrchu v závislosti na podmínkách při nanášení pomocí metody spin-coating. Film také do jisté míry vykazuje určitý stupeň pórovitosti, který může být ovlivněn faktory, jako je koncentrace roztoku prekurzoru, teplota depozice a typ substrátu. Při tepelném zpracování tenkého filmu TIBUTU se vrstva přemění na oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) s krystalovou strukturou anatasu. Ovšem celkově se dají všechny připravené vrstvy označit jako rovnoměrné, hladké s nízkým stupněm pórovitosti. Dále můžeme pozorovat defekty, které jsou s velkou pravděpodobností vadou při výrobě skleněných substrátů. Mimo to na snímcích nejsou vidět až tak patrné změny, které by mohly vypovídat o samotné struktuře povrchu, jelikož při nanášení vrstev pomocí spincoateru došlo k vytvoření velmi tenké vrstvy.

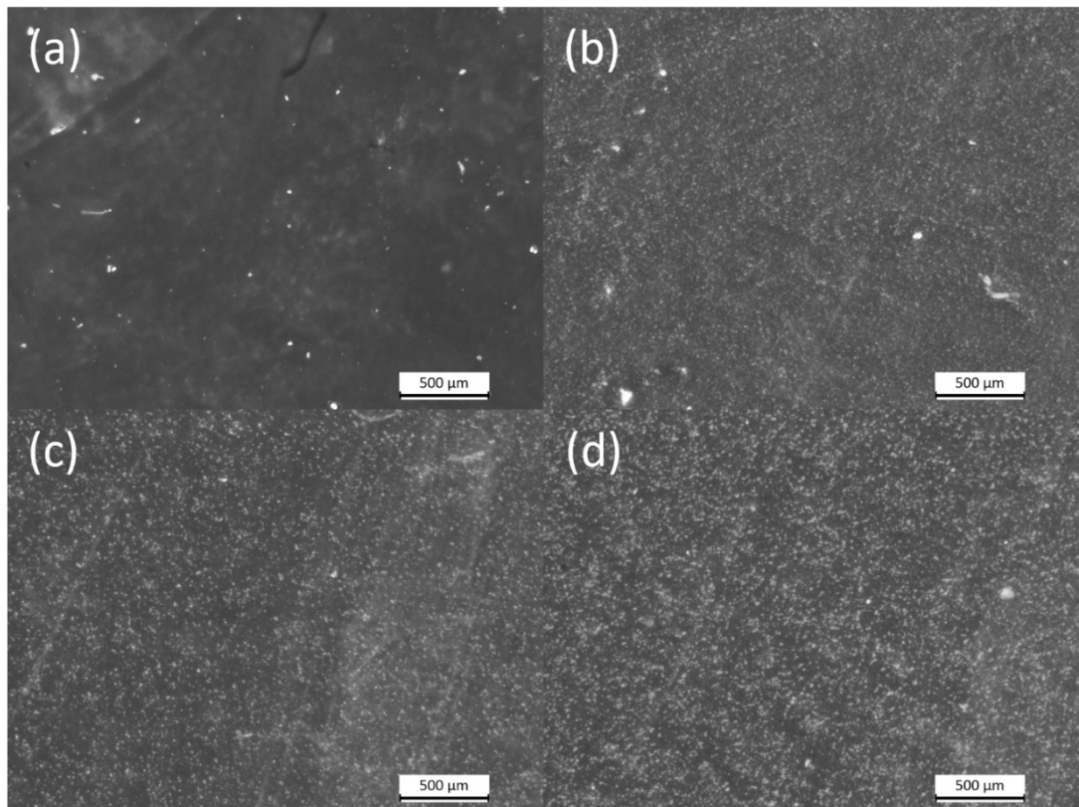


Obrázek 16: Snímky žíhaných vzorků z optického mikroskopu při zvětšení pro (a) TIBUT (b) TIBUT/TiO<sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> při zvětšení 100x

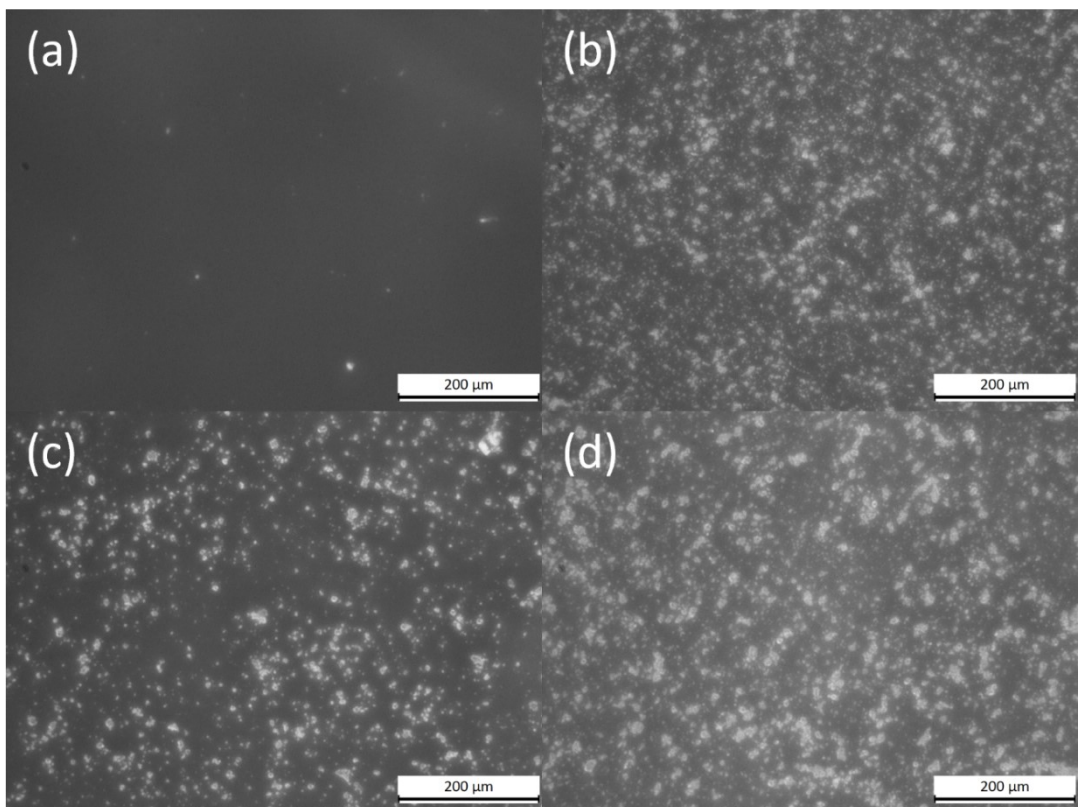


Obrázek 17: Snímky žíhaných vzorků z optického mikroskopu při zvětšení pro (a) TIBUT (b) TIBUT/TiO<sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> při zvětšení 400x





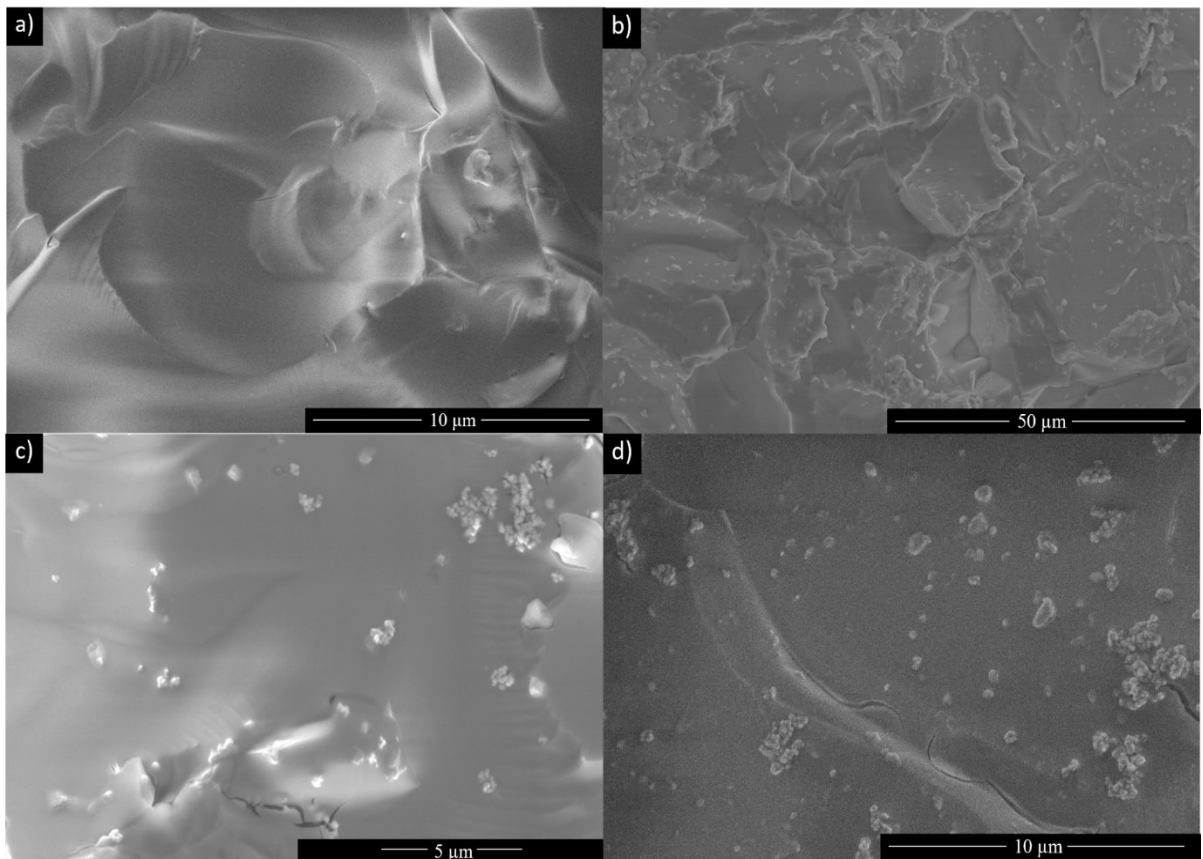
Obrázek 18: Snímky nežíhaných vzorků z optického mikroskopu při zvětšení pro (a) TIBUT (b) TIBUT/TiO<sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> při zvětšení 100x



Obrázek 19: Snímky nežíhaných vzorků z optického mikroskopu při zvětšení pro (a) TIBUT, (b) TIBUT/TiO<sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> při zvětšení 400x

## 9.2 SEM

Detailněji lze vrstvy charakterizovat pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Jelikož se jedná o velmi tenké vrstvy a samotné sklo není vodivé, bylo nutné všechno vzorky opatřit vrstvou Au/Pd (naprášení po dobu 30 vteřin). Poté byly vzorky vloženy do komory elektronového mikroskopu. U vzorku označeného TIBUT na snímku a) v Obrázku 21 je viditelný kompaktní polymerní film včetně malých částic, které jsou charakteristické pro metodu spin coating a povlakování skel za přítomnosti vzdušné vlhkosti. Na snímku b) se tyto jednotlivé částice nachází ve výrazně větším množství. Zvýšená koncentrace těchto částic znamená větší množství  $\text{TiO}_2$  částic, protože byl přidán  $\text{TiO}_2$  do roztoku označeného TIBUT ve formě nanočástic anatasu. Dále pak na snímku c) a následně i d) jsou viditelné agregáty grafitického nitridu uhlíku o přibližné velikosti několika jednotek  $\mu\text{m}$ . Jejich přesnější detail je vidět na Obrázku 23 z transmisního elektronového mikroskopu.



Obrázek 20: Snímky ze SEM žíhaných vzorků: a) TIBUT, b) TIBUT/ $\text{TiO}_2$ , c) TIBUT/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  d) TIBUT/ $\text{TiO}_2$ /g- $\text{C}_3\text{N}_4$

Společně s měřením topografie pomocí SEM byla provedena metoda prvkové analýzy za pomoci EDX. Při této analýze je zapotřebí upravit podmínky měření, konkrétně hodnotu urychlovacího napětí na 15kV, spot na 4,5 a přepnout na detektor zpětně odražených elektronů (CBS). Po zaostření a následném skenu byly naměřeny hodnoty hmotnostních a atomových procent nalezených elementů, jenž připravené vzorky obsahují. Kvalitativní i kvantitativní výsledky jsou přehledně shrnuty v Tabulkách 2 a 3.

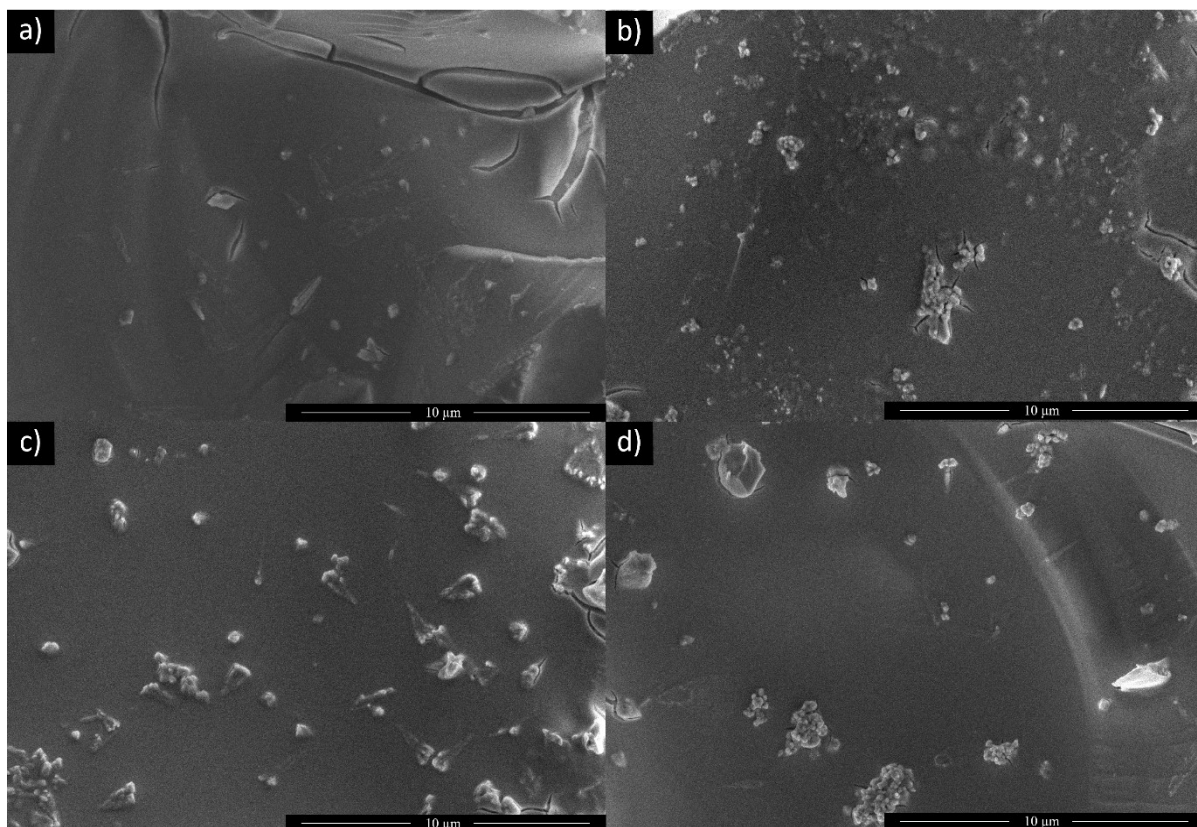
Tabulka 2: Hmotnostní procenta pro žíhané vzorky včetně odchylek

PRVEK	TIBUT	TIBUT/TiO <sub>2</sub>	TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
C	10,52±0,49	10,15±0,27	9,65±0,98	7,08±0,24
Ti	1,65±0,35	4,44±0,30	2,63±0,16	2,85±0,25
O	53,22±0,51	50,99±0,33	45,64±0,50	43,98±0,74
N	0	0	4,29±0,81	2,46±0,27

Tabulka 3: Atomová procenta pro žíhané vzorky včetně odchylek

PRVEK	TIBUT	TIBUT/TiO <sub>2</sub>	TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
C	15,93±0,68	15,69±0,34	14,91±1,36	11,43±0,31
Ti	0,63±0,14	1,66±0,10	1,02±0,06	1,16±0,10
O	60,46±0,41	58,89±0,30	53,10±0,97	53,30±0,50
N	0	0	5,67±1,02	3,41±0,35

Obecně lze vlastnosti povrchu shrnout tak, že v případě vzorku TIBUT se může morfologie povrchu pohybovat od hladké a bezvýrazné až po drsnou a strukturovanou v závislosti na podmínkách depozice a parametrech zpracování. Což je dobře patrné v případě přidavku další komponenty, nebo při procesu žíhání. Z výsledků také plyne poznatek, že pokud je přidán anatas k roztoku TIBUT, zvýší se výrazně přítomnost elementu Ti. Taktéž byla prokázána přítomnost prvků C a N, což naznačuje, že i po vyžíhání jsou přítomny molekuly g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na vzorcích.



Obrázek 21: Snímky ze SEM nežíhaných vzorků: a) TIBUT, b) TIBUT/TiO<sub>2</sub>, c) TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> d) TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Dále také došlo k vyhodnocení morfologie nežíhaných vzorků, u kterých nejsou pozorovatelné zásadní změny oproti žíhaným viz Obrázek 22. Také byla provedena analýza prvků pomocí EDAX analýzy viz Tabulka 4 a 5.

Tabulka 4: Hmotnostní procenta pro nežíhané vzorky včetně odchylek

Prvek	TIBUT	TIBUT/TiO <sub>2</sub>	TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
C	10,56±1,16	12,53±0,08	9,03±0,23	10,09±0,21
Ti	3,12±0,39	5,38±0,80	2,72±0,29	2,86±0,14
O	48,01±0,57	48,67±0,48	50,01±0,52	50,99±0,79
N	0	0	3,91±0,54	4,67±0,53

Tabulka 5: Atomová procenta pro nežíhané vzorky včetně odchylek

Prvek	TIBUT	TIBUT/TiO <sub>2</sub>	TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
C	16,38±1,61	19,17±0,05	13,69±0,32	15,02±0,30
Ti	1,21±0,14	2,06±0,16	1,04±0,12	1,07±0,07
O	56,06±0,03	55,89±0,23	56,93±0,56	56,96±0,40
N	0	0	5,08±0,67	5,90±0,63

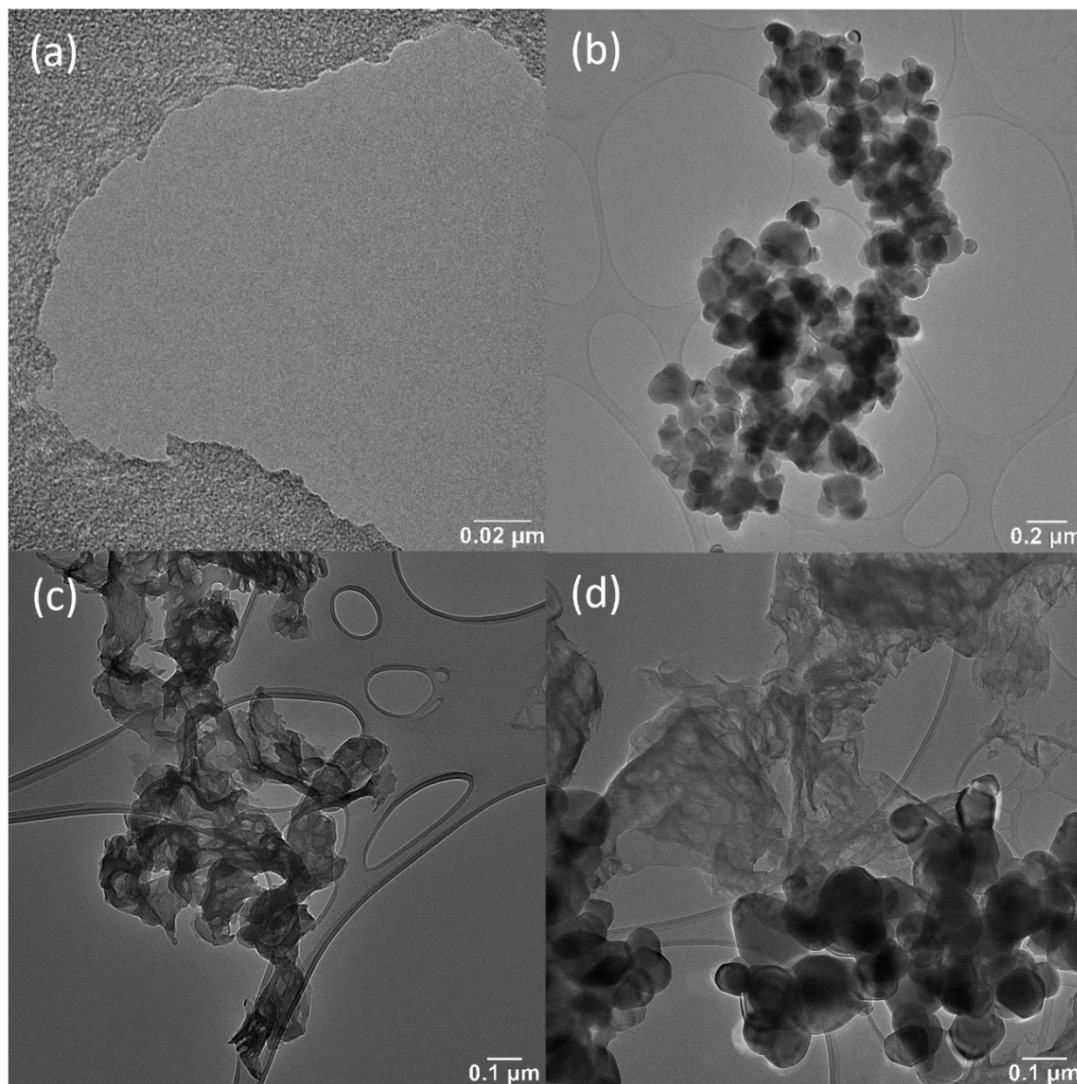
Z hodnot uvedených v tabulkách lze odečíst fakt, že pokud se vzorek nežíhá, je vyšší přítomnost prvků C a N, hlavně tedy N, což znamená že je na substrátech větší obsah g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Lze shrnout, že kalcinace může změnit strukturu a vlastnosti připravených kompozitů s g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Degradace vrstvy g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> může také ovlivnit fotokatalytickou aktivitu připravených kompozitů. Vliv kalcinace na fotokatalytickou degradaci organických polutantů je však komplexní a závisí na mnoha faktorech, které ji zásadně ovlivňují.

### 9.3 TEM

Pomocí transmisní elektronové mikroskopie byla sledována morfologie připravených vzorků viz Obrázek 23. Na snímku 23(a) lze vidět topografický obraz TIBUTU, jenž tvoří polymerní film. Aglomeráty kulovitých částic o přibližné velikosti 100 – 200nm na snímku 23(b) odpovídají oxidu titaničitému. Skvělým příkladem je fotografie 23(d), kde jsou nanočástice od sebe zcela rozeznatelné. Na daném obrázku lze pozorovat jednak film TIBUTU v pozadí, kulovité částice TiO<sub>2</sub> v popředí, tak i prostřední aglomerát s oválnými částicemi vně nepravidelného útvaru.

TEM snímky nanočástic anatasu tedy odhalují jejich velikost, tvar a krystalovou strukturu. Nanočástice anatasu mají obvyklý kulovitý a průměr od několika nanometrů do několika desítek nanometrů. Na přiložených snímcích se nanočástice TiO<sub>2</sub> jeví jako tmavé skvrny na světlém pozadí, protože vzniká kontrast v důsledku interakce elektronového svazku se vzorkem, kdy elektrony procházející vzorkem interagují různě s materiálem vzorku a vytvářejí stínový efekt. Při důkladném pozorování se odhalují roviny mřížky a rozestupy mezi atomy. Mřížkové roviny nanočástic se jeví jako rovnoběžné čáry a vzdálenost mezi těmito čarami odpovídají mezivinné vzdálenosti krystalové mřížky TiO<sub>2</sub>. Snímky nanočástic anatasu poskytují důležité informace o jejich velikosti, tvaru, krystalové struktuře a povrchových defektech, které jsou důležité vzhledem k zamýšlené aplikaci a použití jako fotokatalyticky aktivní povrchy.





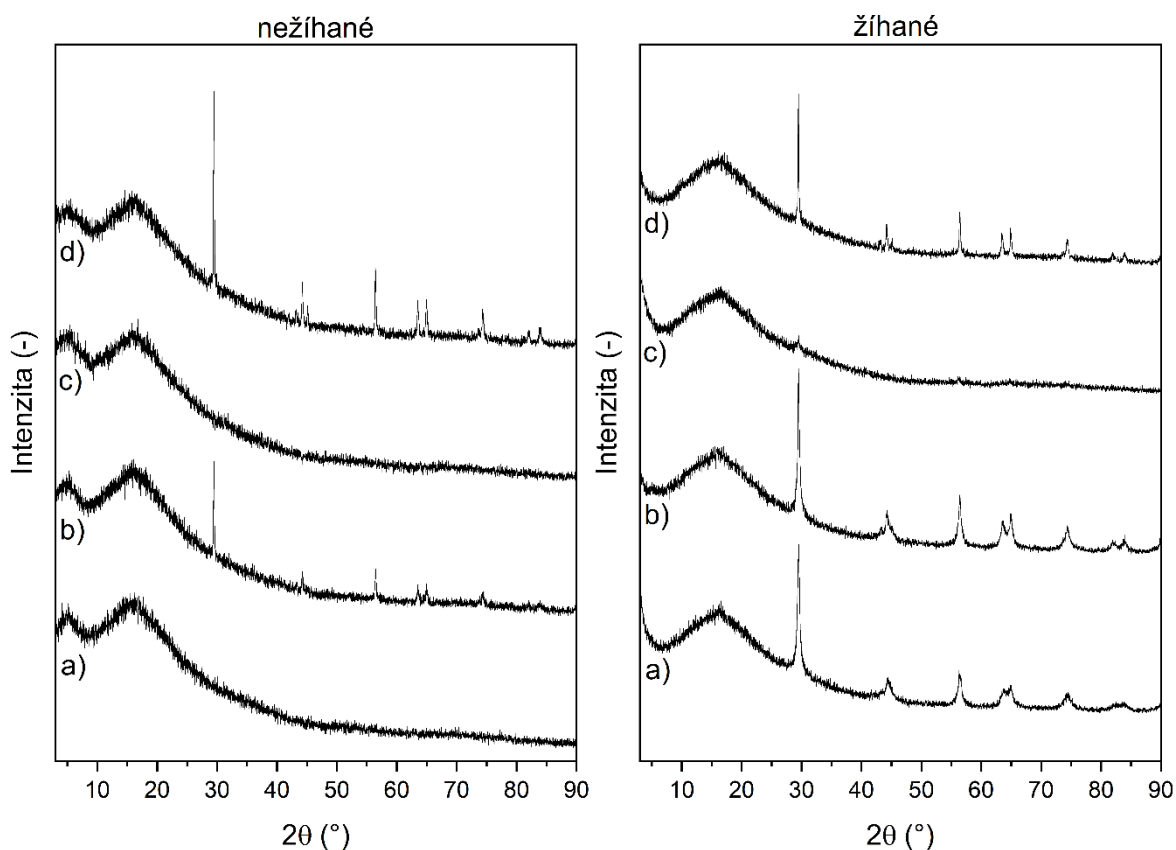
Obrázek 22: Snímky z TEM pro (a) TIBUT (b) TIBUT/TiO<sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

## 9.4 XRD

Metodou rentgenové krystalografie byly studovány krystalografické struktury připravených vzorků viz Tabulka 1. Vzorky byly analyzovány pomocí rentgenové difrakční analýzy při napětí 40 kV, proudu 15 mA, při chodu chladicího zařízení s průtokem vody 3,3 l/min. Měření se provádělo v rozmezí difrakčních úhlů  $2\theta$  od 3 do 90 °.

Měřené difrakce připravených tenkých vrstev byly ukryty v amorfním skleněném substrátu a bylo prakticky nemožné získat jasné difraktogramy samotných tenkých vrstev. Proto bylo nutné využít jiné možnosti měření. Jelikož nám přístroj Rigaku MiniFlex600 neumožňuje selektivní zkoumání tenké vrstvy bez významného příspěvu substrátu, byly připraveny jednotlivé vzorky v práškové formě. Na přiložených difraktogramech jsou patrné rozdíly v krystalické struktuře žíhaných a nežíhaných prášků pro jednotlivé vzorky.

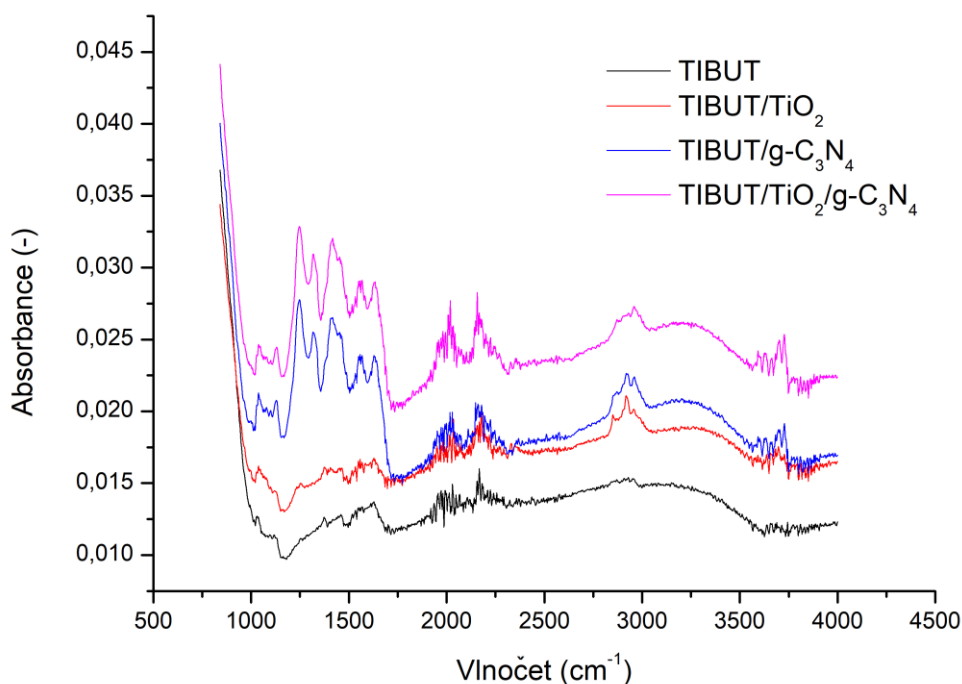
Z Obrázku 24 je patrné, že žíhání má zásadní vliv na zvýšení intenzity signálů, a tudíž na změnu krystalografické struktury. Pokud se zaměříme na nežíhaný prášek, tak vidíme, že vzorek TIBUT nemá žádné viditelné difrakce charakteristické pro  $\text{TiO}_2$ , lze tedy říci, že získaný prášek je amorfní viz levý snímek v Obrázku 24. Oproti tomu, když došlo k vyžhání vzorku na  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , tak byl získán krystalický  $\text{TiO}_2$ . Krystalická povaha  $\text{TiO}_2$  částic je také jednoznačně prokázána na difraktogramech b) pro žíhaný i nežíhaný vzorek. Pokud se podíváme blíže na nežíhaný vzorek c) odpovídající g- $\text{C}_3\text{N}_4$  s TIBUTEM, můžeme pozorovat slabé difrakce. Ovšem pokud vzorek d) vyžháme, dojde s velkou pravděpodobností ke spálení g- $\text{C}_3\text{N}_4$  na nosiči  $\text{TiO}_2$ , který se zase stává více krystalickým. Pro něj se objevují charakteristické signály  $2\theta = 29,5^\circ, 44,2^\circ, 54,2^\circ, 63,5^\circ, 64,9^\circ$ . Taktéž to je i v případě vzorku d), kde u nežíhaného prášku jsou viditelné slabé interakce pro g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , které se ovšem ale ztrácejí po vyžhání.



Obrázek 23: Rentgenové difraktogramy žíhaných a nežíhaných vzorků a) TIBUT, b) TIBUT/ $\text{TiO}_2$ , c) TIBUT/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , d) TIBUT/ $\text{TiO}_2$ /g- $\text{C}_3\text{N}_4$

## 9.5 FT-IR

Na základě faktu, že nanosená vrstva na skleněném substrátu neměla dostatečnou tloušťku a při pokusu vytvoření silnější vrstvy neměl povrch dostatečnou adhezi, byla zvolena metoda ATR. Tu je možno využít jak pro kapalné, tak i pevné vzorky. Aby nebylo detekováno rozpouštědlo, muselo být dobře odstraněno, takže po dobu jednoho dne byly vzorky uloženy do vakuové pece při konstantní teplotě 40 °C, aby bylo odstraněno veškeré rozpouštědlo 2-butanol. Výsledkem měření infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, konkrétně metodou ATR, byly získány signály pro popis funkčních skupin zobrazeny v grafu viz Obrázek 25.

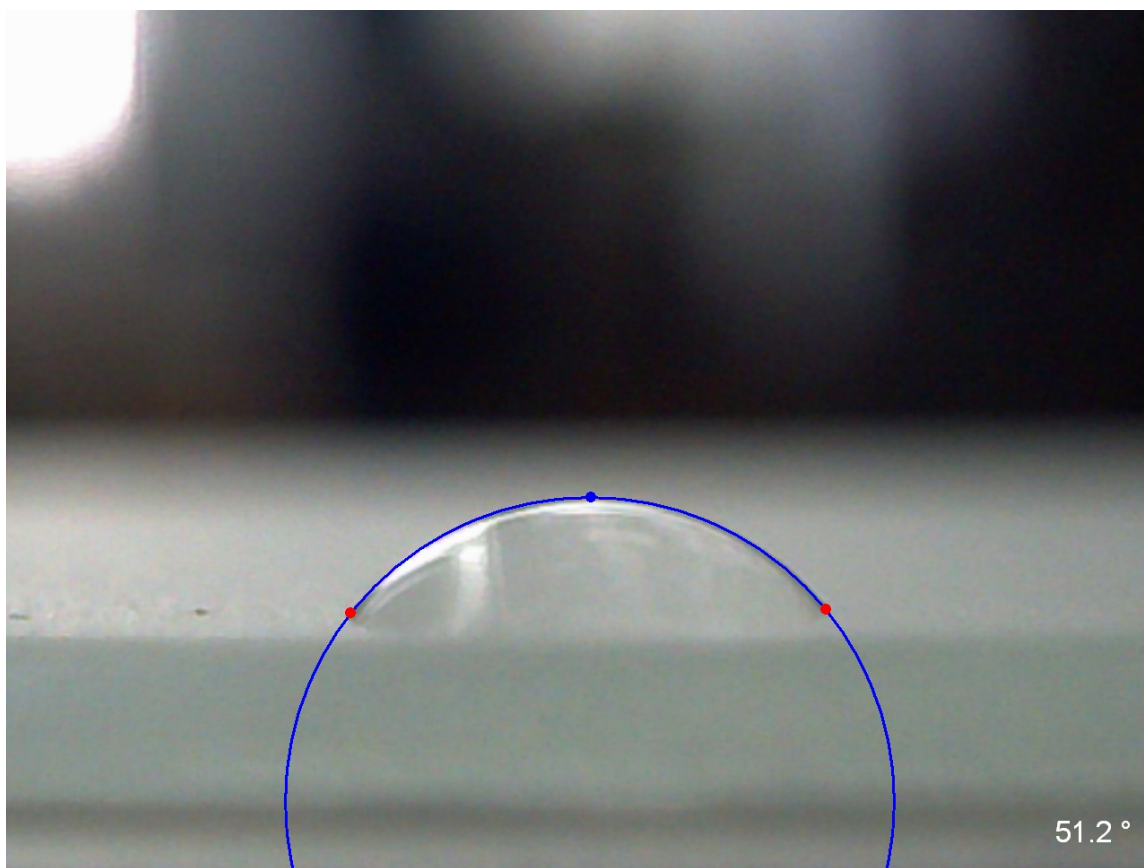


Obrázek 24: FTIR spektrum připravených vzorků

Na Obrázku 25 lze vidět u vzorků obsahující mimo TIBUTU i jiné částice signál s vlnocetem v rozmezí 2850-3018 cm<sup>-1</sup>, což ukazuje přítomnost valenční vibrace alifatické vazby C-H (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>). Několik absorpčních signálů na hranici od 1035-1627 cm<sup>-1</sup>, značí přítomnost valenčních vibrací C-N, které jsou spojovány s vibrací jednotek odvozených od heptazinu. Tyto vibrace jsou tak typické pro g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, tedy vazbu C-N. Anorganické molekuly jsou obtížně detekovatelné a vibrace vazeb jsou při nižších vlnocetech. Je však prokázána přítomnost g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a nejsou viditelné žádné výrazné odlišnosti jednotlivých vzorků.

## 9.6 Měření kontaktního úhlu

Na měření kontaktního úhlu smáčení byly použity 2 série vzorků s cílem zjistit rozdíl mezi žíhanými a nežíhanými preparáty. Před samotným měřením byly vzorky skladovány ve tmě. Pro vytvoření kapky bylo pomocí mikropipety nanášeno na substrát 50 $\mu$ l destilované vody. Bylo zjištěno, že při sérii nežíhaných vzorků nedochází k žádné viditelné změně. Trend je však pozorovatelný u série vzorků, u kterých došlo k žíhání viz Tabulka 6. Následně bylo započato měření pomocí programu Seesystem. Poté proběhlo nasvícení UV a po dobu 1h, 2h, 4h a 24h byl ponechán ve tmě a při těchto časech provedeno měření. Při ponechání vzorku ve tmě došlo k tomu, že vzorek vykazoval vyšší hydrofobicitu. Po osvětlení UV lampou došlo u žíhaných substrátů ke snížení kontaktního úhlu smáčení a následným ponecháváním ve tmě v daných časech docházelo ke zvyšování hydrofobicity vzorku. UV aktivace povrchu má značný na vlastnosti připravených tenkých vrstev.



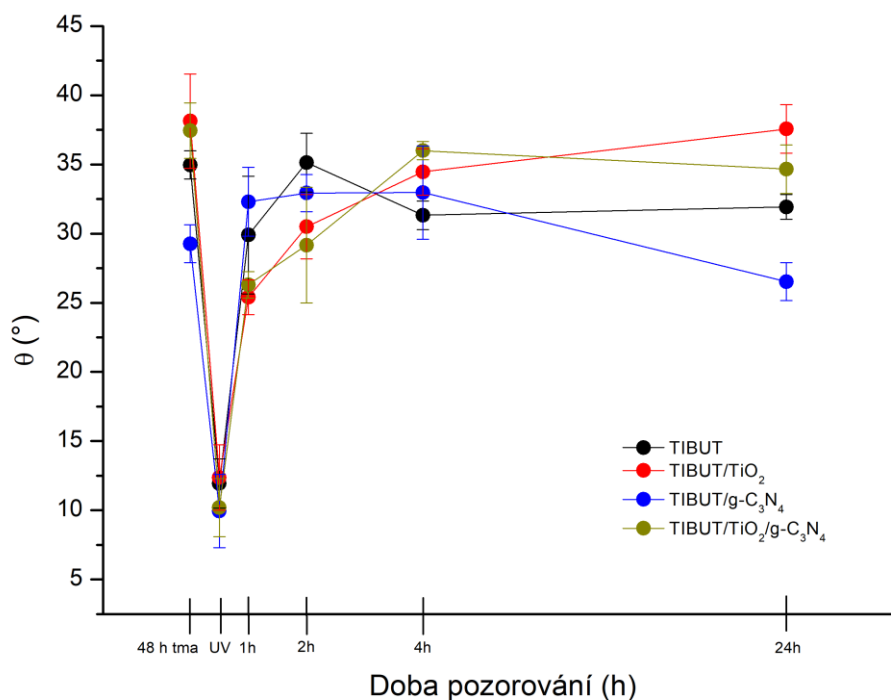
Obrázek 25: Snímek z měření kontaktního úhlu smáčení pro nežíhaný vzorek TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> po použití UV záření

### 9.6.1 Měření kontaktního úhlu pro žíhané vzorky

Z Obrázku 27 a Tabulky 6 je patrné, že před aktivací UV zářením, kdy byly ponechány vzorky ve tmě, povrchy substrátů vykazovali vyšší hydrofobicitu, která se projevila větším kontaktním úhlem. Nejvyšší kontaktní úhel můžeme pozorovat u vzorku TIBUT/TiO<sub>2</sub>. Po 1h aktivace pomocí UV lampy došlo ke zvýšení smáčivosti povrchu následně u všech vzorků. Poté došlo k ponechávání substrátů ve tmě a jeho měření v určených časových intervalech. S postupem času docházelo k narůstání kontaktního úhlu, až do původního stavu. Vyšší odchylky lze pozorovat u vzorků, jenž obsahují g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. To je dáno povahou grafitického nitridu uhlíku, jenž na sebe váže vodu.

Tabulka 6: Změny kontaktních úhlů smáčení pro žíhané preparáty v čase

Vzorek	Před UV	UV	1 h	2 h	4 h	24 h
TIBUT	35,0±1,1	11,9±1,8	29,9±4,3	35,1±2,2	31,3±1,1	31,9±0,9
TIBUT/TiO <sub>2</sub>	38,1±1,0	12,4±2,4	25,4±1,3	30,5±2,4	34,5±1,7	39,4±1,8
TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	29,3±1,4	9,9±2,7	32,3±2,5	32,9±1,4	33±3,4	26,5±1,4
TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	37,4±2,1	10,2±2,2	26,3±1,0	29,2±4,2	36±0,7	34,7±1,8



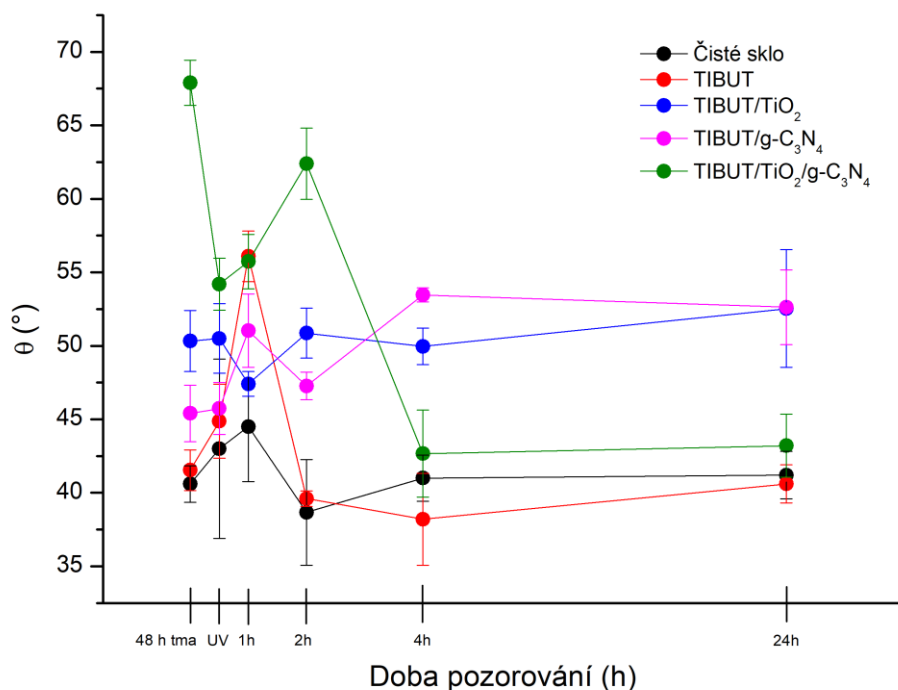
Obrázek 26: Závislost kontaktního úhlu smáčení v čase pro nežíhané vzorky

### 9.6.2 Měření kontaktních úhlů pro nežíhané vzorky

U nežíhaných vzorků nedochází k žádnému trendu, který by prokazoval výrazné změny ať už po aktivaci, nebo následném ponechání vzorků ve tmě. Veškeré hodnoty jsou včetně odchylek zaznamenány v Tabulce 7 a v Obrázku 28. Největší kontaktní úhel byl na počátku pozorován při vzorku TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. N

Tabulka 7: Změny kontaktních úhlů smáčení pro nežíhané preparáty v čase

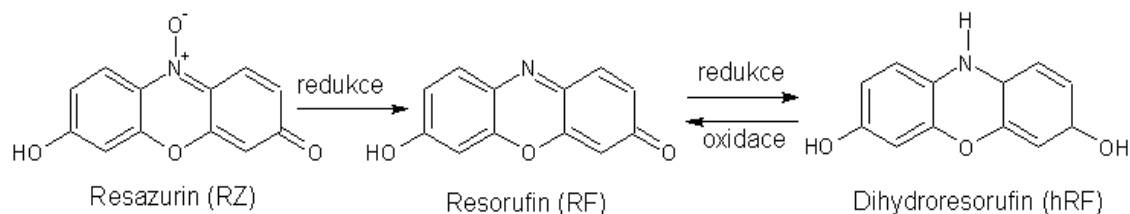
Vzorek	Před UV	UV	1 h	2 h	4 h	24 h
Čisté sklo	40,6±1,6	43±1,8	44,5±1,9	38,7±2,5	41±3	41,2±2,2
TIBUT	41,5±1,3	44,9±6,1	51,9±3,8	39,6±3,7	38,2±1,6	40,6±1,7
TIBUT/TiO <sub>2</sub>	50,3±1,4	50,5±2,6	47,4±1,8	50,9±0,6	50±3,2	52,5±1,3
TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	45,4±2,1	45,7±2,4	51±0,9	47,3±1,7	53,5±1,3	52,6±4,1
TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	67,9±2,0	54,2±1,8	55,7±2,6	62,4±1,0	42,7±0,5	43,2±2,6



Obrázek 27: Závislost kontaktního úhlu smáčení v čase pro žíhané vzorky

## 10 TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY DLE ISO 21066:2018

Testování fotokatalytické aktivity proběhlo dle normy ISO 21066:2018, která je založena redukcí resazurinového inkoustu (RZ) na Resorufin (RF), což je doprovázeno barevnou změnou.



Obrázek 28: Znázornění průběhu redukce RZ na RF, následné RF na hRF a oxidace hRF na RF [62]

Při samotném měření je nanášen resazurinový inkoust na povrch čtverce o velikosti 25 mm x 25 mm, který je následně ozařován prostřednictvím UV lampy. Díky ozařování resazurinu UV zářením dochází k nevratné redukci na resorufin (RF) díky fotogenerovaným elektronům. V průběhu ozařování dochází ke změně barvy původní nanášené vrstvy resazurinu a to konkrétně z modré na růžovou, nebo až na bezbarvý povrch [61].
















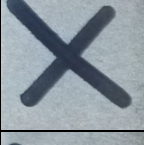
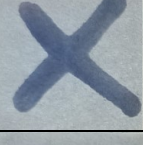
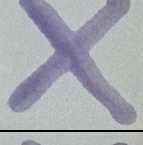
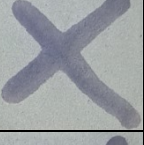
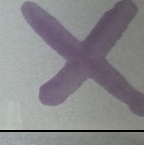
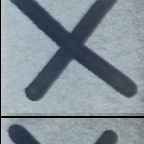
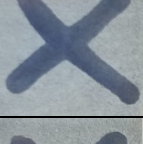
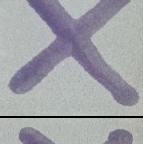
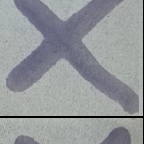
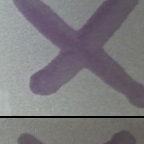
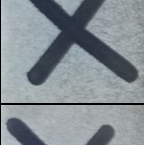
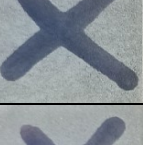
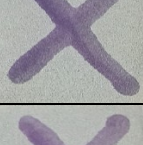
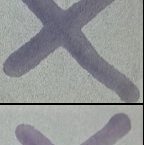
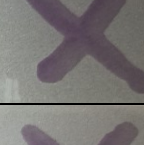
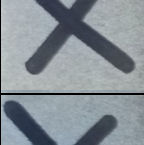
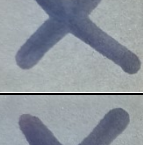
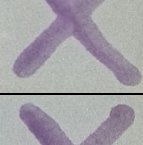
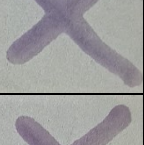
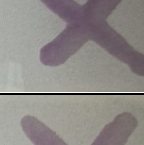

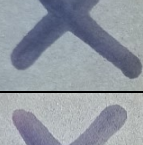
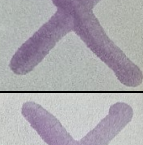
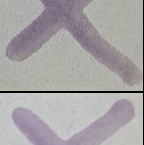
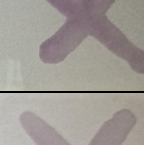





V časovém intervalu 0-60 minut byla měřena rychlost degradace resazurinu nanášeného na připravených žíhaných a nežíhaných vzorcích. U žíhaných vzorků viz Tabulka 8 lze pozorovat první barevné změny již v 2-4 minutě u vzorku TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Barevné změny můžeme již v prvních několika minutách také pozorovat u vzorku TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a po několika desítkách minut i u dalších dvou. U čistého skla k žádné změně nedochází, protože zde není přítomen žádný fotokatalyzátor.

U nežíhaných vzorků viz Tabulka 9 dochází k přeměně na RF poměrně pomaleji, což je také vidět v kolorimetrickém měření níže na Obrázcích 31 a 32. Avšak průběh je přibližně stejný, opět dochází nejrychleji k degradaci u substrátu TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> → TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> → TIBUT/TiO<sub>2</sub> → TIBUT. Z tabulek 8 a 9 je patrné, že vzorky, jenž obsahují grafitický nitrid uhlíku rozhodně vykazují výrazně lepší fotokatalytickou aktivitu. V průběhu pozorování bylo zjištěno, že hodnocení fotokatalytické aktivity pomocí RZ je možné ovlivnit tloušťkou nanášené vrstvy resazurinového inkoustu. V našem měření byla k nanášení RZ použita fixa.



## 10.1 Testování fotokatalytické aktivity dle ISO 21066:2018 pro žíhané vzorky

Tabulka 8: Průběh degradace resazurinového inkoustu na sérii žíhaných substrátů v čase

Doba ozařování [min]	Čisté sklo	TIBUT	TIBUT/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TIBUT/ TiO <sub>2</sub>	TIBUT/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / TiO <sub>2</sub>
0					
2					
4					
6					
8					
10					
20					
40					
60					



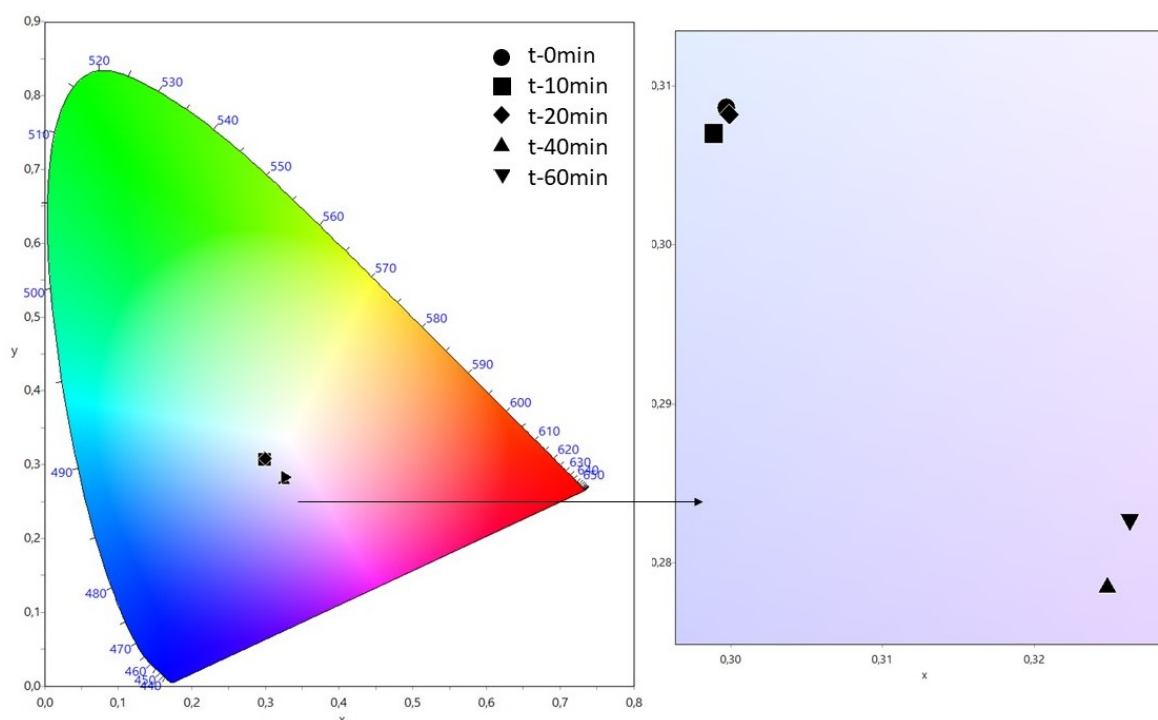
## 10.2 Testování fotokatalytické aktivity dle ISO 21066:2018 pro Nežíhané vzorky

Tabulka 9: Průběh degradace resazurinového inkoustu na sérii nežíhaných substrátů v čase

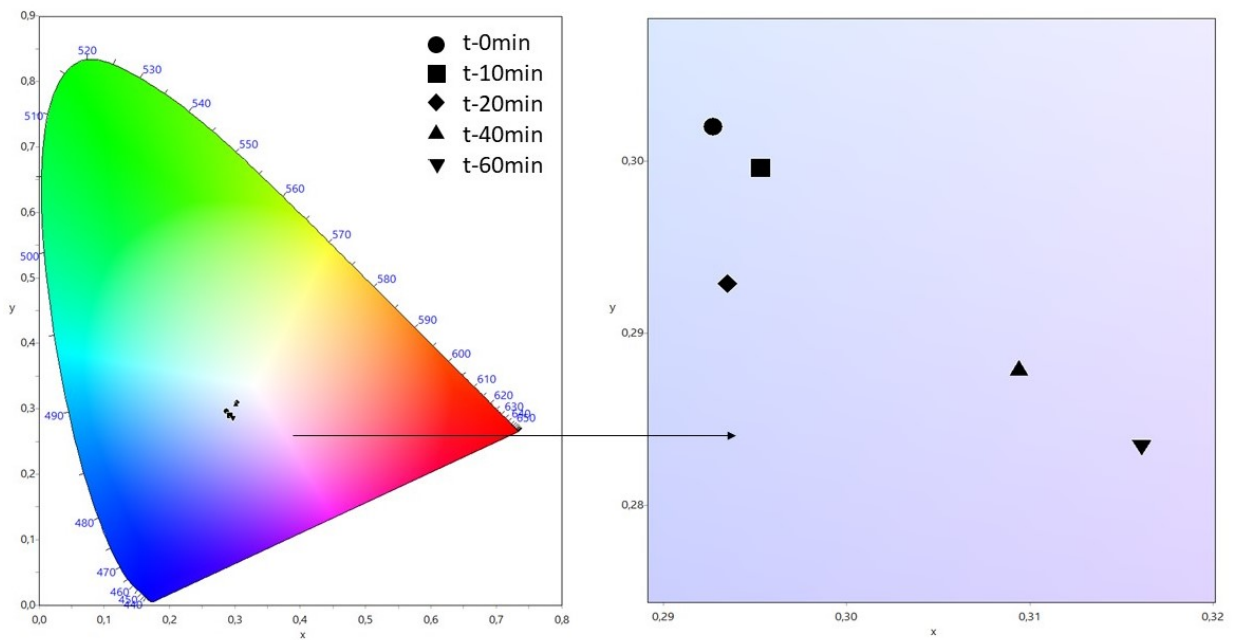
Doba ozařování [min]	Čisté sklo	TIBUT	TIBUT/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TIBUT/ TiO <sub>2</sub>	TIBUT/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / TiO <sub>2</sub>
0					
2					
4					
6					
8					
10					
20					
40					
60					

### 10.3 Kolorimetrie

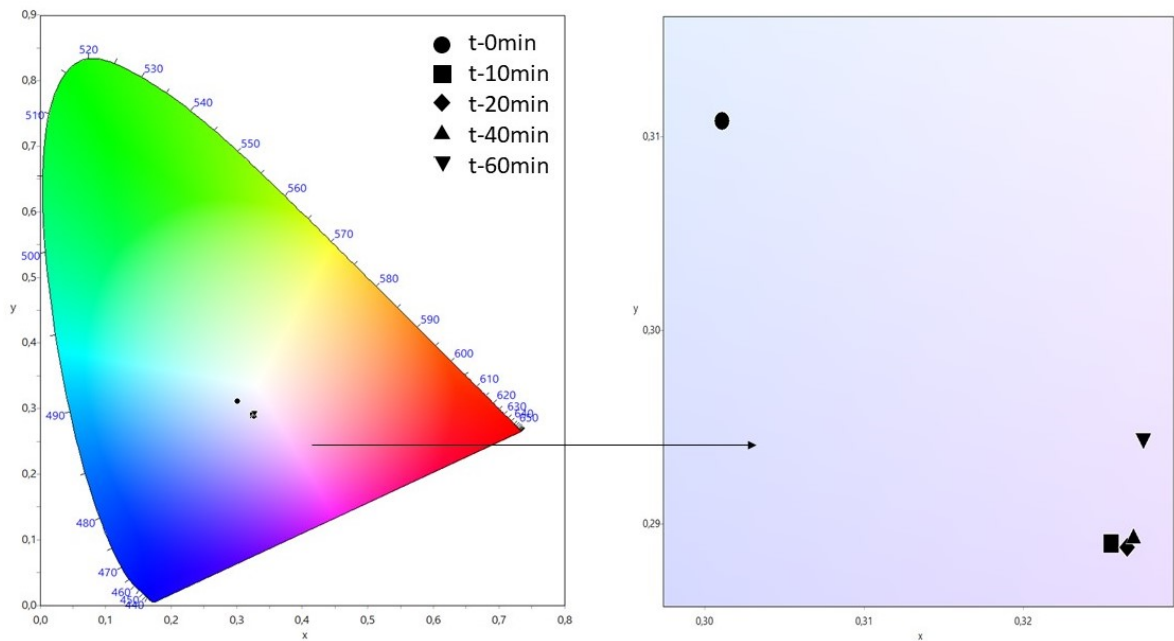
Kolorimetrickou metodou byla měřena barevná změna žíhaných a nežíhaných vzorků s nanosenou vrstvou resazurinu na připravených substrátech. V časovém intervalu 0, 10, 20, 40 a 60 minut bylo provedeno měření založené redukcí RZ na RF tudíž změny z modré barvy na růžovou. Celý proces byl vyhodnocen pro všechny připravené vzorky, avšak jako příklady byly zvoleny pouze žíhaný TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, nežíhaný TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> a čistý plně matný substrát. Tento vzorek byl zvolen z důvodu nejlepšího vykazování fotokatalytické aktivity. U čistého substrátu nedocházelo v průběhu k výrazné změně barvy, tak jak již bylo popsáno výše v důsledku nepřítomnosti fotokatalyzátoru. První pozorovatelná změna nastala mezi časy t-20min a t-40min viz Obrázek 29. U nežíhané heterostrukturního povrchu TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> viz Obrázek 30 docházelo k barevné změně postupně v celém časovém intervalu. Naopak u žíhané heterostrukturní povrchu TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> viz Obrázek 31 došlo k výrazné změně již po 10 minutách ozáření, kdy došlo k téměř celkové změně zabarvení na fialovou. To značí, že v průběhu 10 minut došlo „téměř“ k celkové redukcí resazurinu na resorufin. Delším ozařováním by mohlo dojít k redukcí až na dihydroresorufin, což by znamenalo, že by došlo ke změně barvy z růžové na bílou.



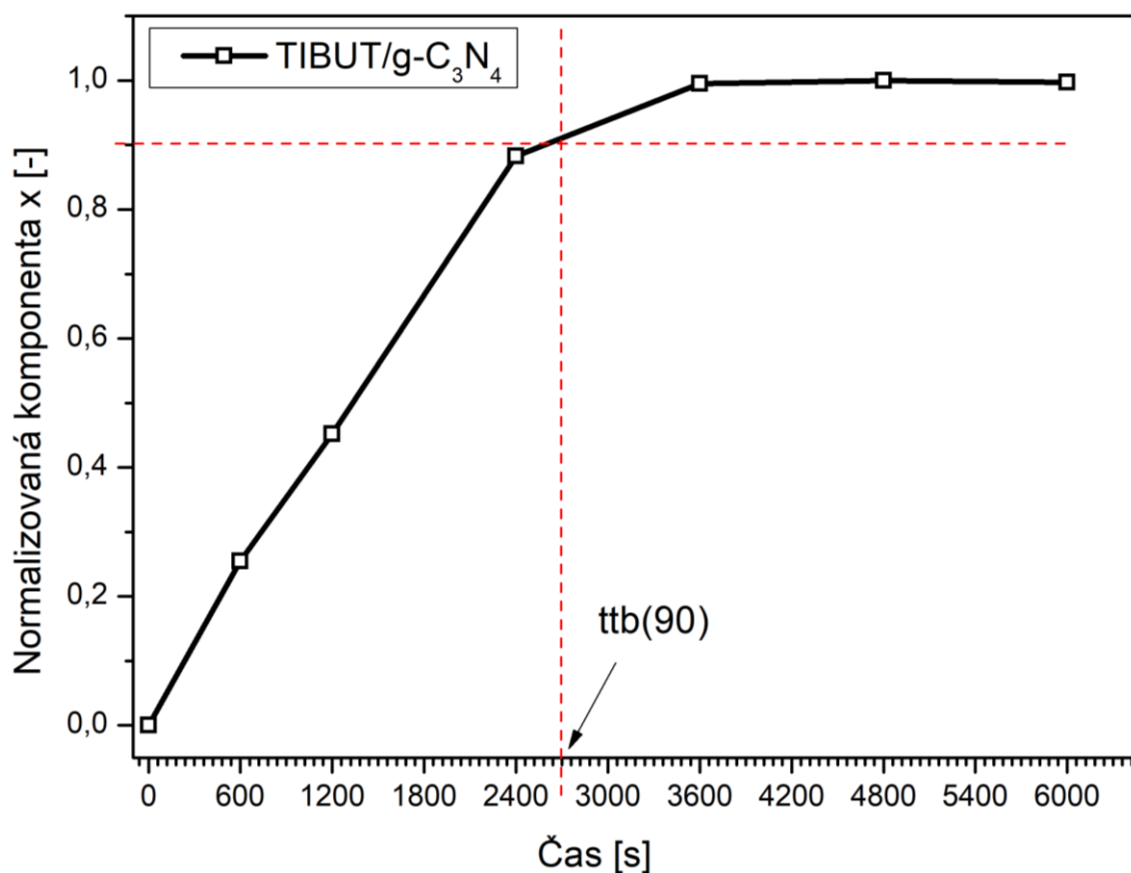
Obrázek 29: Kolorimetrický záznam změny barvy na čistém substrátu v průběhu časového působení UV na resazurinový inkoust



Obrázek 30: Kolorimetrický záznam změny barvy na nežíhaný TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v průběhu časového působení UV na resazurinový inkoust



Obrázek 31: Kolorimetrický záznam změny barvy na žíhaný TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v průběhu časového působení UV na resazurinový inkoust



Obrázek 32: Závislost normalizované komponenty x na čase

Tabulka 10: Přehled charakteristických časů  $t_{tb}(90)$  jednotlivých žíhaných vzorků

Žíhané	$t_{tb}(90)$ [s]
TIBUT/TiO <sub>2</sub>	2250
TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2640
TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	960

Tabulka 11: Přehled charakteristických časů  $t_{tb}(90)$  jednotlivých nežíhaných vzorků

Nežíhané	$t_{tb}(90)$ [s]
TIBUT/TiO <sub>2</sub>	2200
TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2520
TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2280

Na vyhodnocení fotokatalytické aktivity byla použita normovaná semikvantitativní metoda ISO: 21066:2018. Tato metoda spočívá v kolorimetrické analýze UV zářením redukovaného resazurinového inkoustu na deponovaných filmech s očekávanou fotokatalytickou aktivitou.

V rámci této metody je typicky používán jako ukazatel fotokatalytické aktivity charakteristický čas  $ttb(90)$ , který vyjadřuje čas potřebný k redukci resazurinového inkoustu, respektive změnu  $x$  komponenty v barevném prostoru RGB o 90%.  $TTB(90)$  byl experimentálně získán z grafické závislosti normalizované komponenty na čase degradace viz Obrázek 32. V daném obrázku je znázorněn ilustrativní vzorek, který nám ukazuje pouze způsob nalezení hodnoty  $ttb(90)$ , jakožto indikátoru fotokatalytické aktivity. Hodnoty  $ttb(90)$  žíhaných a nežíhaných vzorků jsou uvedeny v tabulkách 10 a 11. Z důvodu konstantní hodnoty komponenty  $x$  u vzorku TIBUT, jak v žíhané tak i nežíhané variantě, nebylo možné vyhodnotit hodnotu  $ttb(90)$ . Z čehož vyplývá, že v daném časovém intervalu TIBUT nejevil fotokatalytickou aktivitu. Zatímco u vzorků TIBUT/TiO<sub>2</sub> a TIBUT/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v důsledku žíhání nebyly pozorovány výrazné změny hodnoty  $ttb(90)$ , tak u vzorku TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> došlo k výraznému zkrácení času  $ttb(90)$  (přibližně o polovinu) oproti vzorku nežíhanému. Touto metodou bylo potvrzeno, že nejvyšší fotokatalytickou aktivitu má žíhaný vzorek TIBUT/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací heterostrukturovaných nanočástic včetně studia testování fotokatalytické aktivity. Jako fotokatalytické materiály byly použity oxid titaničitý a grafitický nitrid uhlíku. K přípravě substrátů došlo pomocí metody spincoating, kdy došlo k vytvoření velmi tenkých filmů. Dalším krokem bylo žíhání substrátů, čímž došlo k vytvoření dvou různých vzorků. Ty byly následně podrobeny charakterizaci. Následným krokem bylo žíhání substrátů, díky kterému byly vytvořeny 2 sady vzorků.

Pomocí optického mikroskopu, SEM a TEM došlo k charakterizaci morfologie nanočástic  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , jenž byly rozdispergovány v butoxidu titaničitém. Na mikroskopických snímcích jsou viditelné částice grafitického nitridu uhlíku, které jsou charakteristické oválnými tvary v nepravidelné formě. Oxid titaničitý je ve formě nanočástic. Pomocí XRD byla zjištěna krystalografická struktura, kdy největší intenzita signálů, tedy krystalická forma byla projevena ve vzorcích obsahující  $\text{TiO}_2$  ve formě anatasu. Metodou FT-IR byla potvrzena zejména struktura  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ve formě heptazinu. Měřením kontaktního úhlu smáčení bylo zjištěno, že žíhání má zásadní vliv na chování z pohledu hydrofobity či hydrofility. Po ozáření substrátu UV lampou došlo ke zmenšení kontaktního úhlu.

Hlavním cílem bylo měření fotokatalytické aktivity připravených vzorků. Ta byla zjišťována nanesením resazuriového inkoustu na povrch substrátu a ozařováním pomocí UV lampy. Nejlepší fotokatalytickou aktivitu vykazoval žíhaný vzorek, který obsahoval TIBUT/ $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , nejnižší naopak čistý substrát, který neobsahoval fotokatalyticky aktivní částice. K redukci resazurinu na resorufin došlo již po 10 minutách ozařování. K popisu průběhu změny barvy byla zvolena kolorimetrická metoda, která popisuje průběh změny barevnosti v závislosti na době ozařování. Opět došlo k závěru, že nejvyšší fotokatalytickou aktivitu vykazoval vzorek TIBUT/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Ameta, R. et al. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology. 135-175 (2018).
- [2] Bunsho, O. *Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation*. 216-229 Vol.37, No.3. (2008).
- [3] Yang, X., Wang D. *Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications*. 6657–6693 (2018).
- [4] CARP, O., Huisman H.L., Reller A. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. 33-177 (2004).
- [5] MALEKI, A. *Heterogeneous Micro and Nanoscale Composites for the Catalysis of Organic Reactions*, ISBN 9780323852890 (2021).
- [6] Coronado, J. M. *A Historical Introduction to Photocatalysis. Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, 1–4*. doi:10.1007/978-1-4471-5061-9\_1 (2013).
- [7] Hashimoto, K. et al. *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. 44 (2005).
- [8] Zhang Y., Ram M., Stefanakos, E. Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires. *Journal of Nanomaterials*. doi:10.1155/2012/624520 (2012).
- [9] Nosaka Y., Nosaka A.Y., Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis, *Chem. Rev.* 117 11302-11336 (2017).
- [10] Gisbertz S., Pieber B. *ChemPhotoChem: Heterogenous Photocatalysis in Organic Syntesis4*, 456 (2020).
- [11] Xu, Q. et al. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today*, vol. 21, 1042–1063 (2018).
- [12] Wonyong Ch. Pure and Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Their Environmental Applications. *Catalysis Surveys From Asia - CATAL SURV ASIA*. (2006).
- [13] Khodadadian F., et al. Photocatalysis: Past achievements and future trends, *RSC: Green Chemistry*, 227-269 (2016).
- [14] Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972).



- [15] Izumi I. et al. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hydrocarbons on Platinized TiO<sub>2</sub> Powders, *J. Phys. Chem.* 84, 3207-3210 (1980).
- [16] Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*. Vol.12. 237-268 (2011).
- [17] Spasiano D. et al. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 170–171, 90-123, ISSN 0926-3373 (2015).
- [18] Abdel-Maksoud Y., Imam E., Ramadan A. TiO<sub>2</sub> Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization-Analytical Review, *Catalysts*, 138, (2016).
- [19] Wang N. et al. Microfluidic reactors for photocatalytic water purification, *Lab on a Chip*. 14. 1074-1082 (2014).
- [20] Banerjee S., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*. vol.176–177, 396-428 (2015).
- [21] Wang R. et al. Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*. 431-432(1997).
- [22] Qi K., Liu S., Zada A. Graphitic carbon nitride, a polymer photocatalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 109, 111-123, ISSN 1876-1070 (2020).
- [23] Etacheri V. et al. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 25, 1-29, ISSN 1389-5567 (2015).
- [24] Hafsa S. Modification of Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) by Ion Implantation for Dye Sensitized Solar Cells (2019).
- [25] Higashimoto, S. Titanium-Dioxide-Based Visible-Light-Sensitive Photocatalysis: Mechanistic Insight and Applications. *Catalysts*, 9, 201 (2019).
- [26] Aurangzeb, K. Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Zinc Oxide Nanostructures (2006).



- [27] Sheikhi, S., Aliannezhadi, M., Tehrani, F.S., The effect of PEGylation on optical and structural properties of ZnO nanostructures for photocatalyst and photodynamic applications, *Materials Today Communications*, Volume 34, ISSN 2352-4928 (2023).
- [28] Ong, Ch. B., Ng, L. Y., Mohammad A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 81, Part 1, 536-551, ISSN 1364-0321 (2018).
- [29] Maeda, K., et al. Graphitic carbon nitride prepared from urea as a photocatalyst for visible-light carbon dioxide reduction with the aid of a mononuclear ruthenium(II) complex. *Beilstein J Org Chem*. vol. 14, 1806-1812. doi: 10.3762/bjoc.14.153 (2018).
- [30] Haijin, L. et al. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges. *Advanced Science*. (2016)
- [31] Low J. et al. A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts, doi.org/10.1002/smt.201700080 (2017).
- [32] An Introduction to the Light Microscope, Light Microscopy Techniques and Applications. *Technology Networks, Analysis & Separations*. [cit. 2023-4-16]. Dostupné z: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/an-introduction-to-the-light-microscope-light-microscopy-techniques-and-applications-351924>
- [33] Instruments of Microscopy. LibreTexts [cit. 2023-4-16]. Dostupné z: [https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Microbiology/Microbiology\\_%28OpenStax%29/02%3A\\_How\\_We\\_See\\_the\\_Invisible\\_World/2.03%3A\\_Instruments\\_of\\_Microscopy](https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Microbiology/Microbiology_%28OpenStax%29/02%3A_How_We_See_the_Invisible_World/2.03%3A_Instruments_of_Microscopy)
- [34] Marion, J. B. ELECTRONS AND PHOTONS Physics in the Modern World (Second Edition), Academic Press, Pages 469-491, ISBN 9780124722804 (1981).
- [35] Types of Electron Microscopes. *News-medical* [online]. [cit. 2023-2-5]. Dostupné z: <https://www.news-medical.net/life-sciences/Types-of-Electron-Microscopes.aspx>
- [36] Elektronová mikroskopie. *SCi-LiNE* [online]. [cit. 2022-10-27]. Dostupné z: [https://www.sciline.cz/extra/images/nanosvet/elektronova\\_mikroskopie/elektronovy\\_mikroskop.pdf](https://www.sciline.cz/extra/images/nanosvet/elektronova_mikroskopie/elektronovy_mikroskop.pdf)
- [37] Skenující elektronová mikroskopie (SEM). *MATCA* [online]. Praha [cit. 2022-10-27]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>

- [38] Skenovací elektronová mikroskopie. FZU [online]. Fyzikální ústav akademie věd Praha, 2020 [cit. 2022-10-27]. Dostupné z:  
<http://utf.mff.cuni.cz/~jobdr/download/U3V/Sken%20Mikro%20Kopecek-2020.pdf>
- [39] Bradbury S, Joy D. C., Ford B. J. "scanning electron microscope". *Encyclopedia Britannica* (2022) [cit. 2022-2-5]. Dostupné z:  
<https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>
- [40] Ford, B. J. , Joy, . David C. and Bradbury, . Savile. *electron microscope*. *Encyclopedia Britannica*. (2021) [cit. 2022-2-5]. Dostupné z:  
<https://www.britannica.com/technology/electron-microscope>
- [41] Gauvin, R. Review of transmission electron microscopy for the characterization of materials. in *Materials Characterization and Optical Probe Techniques: A Critical Review* vol. 10291 102910C (1997).
- [42] Joy, D. C. , Bradbury, . Savile and Ford, . Brian J.. *transmission electron microscope*. *Encyclopedia Britannica*. (2022) [cit. 2022-2-5]. Dostupné z:  
<https://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope>
- [43] Raja P. B., et al, Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation, In *Micro and Nano Technologies, Nano-Bioremediation : Fundamentals and Applications*, Elsevier, 57-83, ISBN 9780128239629 (2022).
- [44] X-ray reflection in accordance with Bragg's Law. Serc.caletton [online]. [cit. 2023-2-5]. Dostupné z:  
[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/BraggsLaw.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/BraggsLaw.html)
- [45] FTIR: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Principles and Applications. FindLight [online]. [cit. 2023-2-5]. Dostupné z:  
<https://www.findlight.net/blog/ftir-principles-applications/>
- [46] How an FTIR Spectrometer Operates. LibreTexts [cit. 2023-4-20]. Dostupné z:  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_%28Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry%29/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Infrared\\_Spectroscopy/How\\_an\\_FTIR\\_Spectrometer\\_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_%28Physical_and_Theoretical_Chemistry%29/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates)
- [47] Contact angle measurements. *TriboNet* [cit. 2023-4-20]. Dostupné z:  
<https://www.tribonet.org/wiki/contact-angle-measurements>

- [48] What is Contact Angle. *Brighton Science* [cit. 2023-4-20]. Dostupné z: <https://www.brighton-science.com/what-is-contact-angle>
- [49] Colorimetry: An Overview. *Azo life science* [cit. 2023-4-26]. Dostupné z: <https://www.azolifesciences.com/article/Colorimetry-An-Overview.aspx>
- [50] Alison G. Colorimetry Theory, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)* 328-333, ISBN 9780128032244, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00124-2> (2017).
- [51] Behera, A., Mallick, P., & Mohapatra, S. S. *Nanocoatings for anticorrosion. Corrosion Protection at the Nanoscale*, 227–243 (2020).
- [52] What is PVD Coating? Semicore [online]. [cit. 2023-2-5]. Dostupné z: <https://www.semicore.com/what-is-pvd-coating>
- [53] Johnson R. W., Hultqvist A., Bent S. F., A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, *Materials Today*, Volume 17, Issue 5, 236-246, ISSN 1369-7021, (2014).
- [54] Tech Brief: A Look at Atomic Layer Deposition (ALD). Lamresearch [online]. [cit. 2023-2-5]. Dostupné z: <https://newsroom.lamresearch.com/Tech-Brief-A-Look-at-Atomic-Layer-Deposition-ALD>
- [55] Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques. Ossila [online]. [cit. 2023-2-5]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- [56] Dip Coating: Practical Guide to Theory and Troubleshooting. Ossila [online]. [cit. 2023-2-5]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/dip-coating>
- [57] Dip coating technology. Apex instrument [online]. [cit. 2023-2-5]. Dostupné z: <http://www.apexicindia.com/technologies/dip-coating-technology>
- [58] Berni, A., Mennig, M., Schmidt, H. Doctor Blade. In: Aegerter, M.A., Mennig, M. (eds) *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5\\_10](https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_10) (2004).
- [59] Sarka F., Tóbis Z. Design Issues for Slot-Die Coating Heads – Case Study. vol. 1237 doi: 10.1088/1757-899X/1237/1/012014 (2022).
- [60] Langmuir films. NanoScience Instruments. [online]. [cit. 2023-3-6]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/langmuir-films/>

- [61] Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Qualitative and semiquantitative assessment of the photocatalytic activities of the surfaces by the reduction of resazurin in a deposited ink film [online]. [cit. 2023-5-1]. Dostupné z: [https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/bb078efb-730c-4642-ae81-6b46d7cd9375/iso-21066-2018?fbclid=IwAR0\\_1h3qPh\\_K-26Y5XixbdP0QMgHJbDdTwWMc0nY8XK0071LrFzs2\\_fGLjA](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/bb078efb-730c-4642-ae81-6b46d7cd9375/iso-21066-2018?fbclid=IwAR0_1h3qPh_K-26Y5XixbdP0QMgHJbDdTwWMc0nY8XK0071LrFzs2_fGLjA)
- [62] Dai J. et al. Resazurin as an indicator of reducing capacity for analyzing the physiologic status of deep-sea bacterium *Photobacterium phosphoreum* ANT-2200. *Journal of Oceanology and Limnology*, 39, 297–305 (2020).

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

TIBUT	Butoxid titaničitý
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
ATR	Celková potlačená reflektance
FT-IR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
SEM	Skenovací(rastrovací) elektronový mikroskop
XRD	Rentgenová difrakční analýza
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
PVD	Depozice z plynné fáze
ALD	Atomová depozice (Atomic layer deposition)
UV záření	Ultrafialové záření
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Grafitický nitrid uhlíku
RPM	Otáčky za minutu
TiO <sub>2</sub>	Oxid titaničitý
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
NO <sub>x</sub>	Oxidy dusíku
$\lambda$	Vlnová délka
SSA/V	Specifický měrný povrchu ku objemu
$\gamma_{sg}$	Fázové rozhraní mezi pevnou a plynnou fází
$\gamma_{sl}$	Fázové rozhraní mezi pevnou a kapalnou fází
$\gamma_{lg}$	Fázové rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází
d	Vzdálenost mezi rovinami
n	Řád difrakce
$\lambda$	Vlnová délka
RZ	Resazurin
EDX	Energiově disperzní detektor

---

RF	Resorufin
hRF	Dihydroresorufin
$\Delta G$	Gibbsova změna volné energie
$e^-$	Elektron
$h^+$	Díra
ČČ	Čistota činidla
VB	Valenční pás
CB	Vodivostní pás
RGB	Model barev červená-zelená-modrá

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Princip heterogenní fotokatalýzy [8].....	13
Obrázek 2: Diagram energetických hladin valenčních a vodivostních pásů při pH=0 s redoxními potenciály [12] .....	14
Obrázek 3: Schématické znázornění vývoje a aplikačního potenciálu fotokatalýzy [17] ...	15
Obrázek 4: Krystalografické modifikace TiO <sub>2</sub> [24] .....	18
Obrázek 5: Syntéza grafitického nitridu uhlíku tepelným ohřevem prekurzoru močoviny [29] .....	19
Obrázek 6: Z-schéma pro mechanismus přírodní fotosyntézy [30].....	20
Obrázek 7: Schéma heterospojení typu II [31] .....	22
Obrázek 8: Schématické znázornění optického mikroskopu [33] .....	23
Obrázek 9: Rastrovací elektronový mikroskop [39].....	25
Obrázek 10: Transmisní elektronový mikroskop [42].....	26
Obrázek 11: Braggův zákon – difrakce rentgenových paprsků, jenž vykazují konstruktivní interferenci [44] .....	27
Obrázek 12: Blokové schéma FT-IR [46].....	28
Obrázek 13: Postup rotačního protahování na základě statického zvláknování [55] .....	34
Obrázek 14: Kroky procesu dip coating [57].....	35
Obrázek 15: Schématické znázornění praktické části.....	41
Obrázek 16: Snímky žíhaných vzorků z optického mikroskopu při zvětšení pro (a) TIBUT (b) TIBUT/TiO <sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> při zvětšení 100x.....	43
Obrázek 17: Snímky žíhaných vzorků z optického mikroskopu při zvětšení pro (a) TIBUT (b) TIBUT/TiO <sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> při zvětšení 400x.....	43
Obrázek 18: Snímky nežíhaných vzorků z optického mikroskopu při zvětšení pro (a) TIBUT (b) TIBUT/TiO <sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> při zvětšení 100x.....	44
Obrázek 19: Snímky nežíhaných vzorků z optického mikroskopu při zvětšení pro (a) TIBUT, (b) TIBUT/TiO <sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> při zvětšení 400x.....	44
Obrázek 20: Snímky ze SEM žíhaných vzorků: a) TIBUT, b) TIBUT/TiO <sub>2</sub> , c) TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> d) TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	45
Obrázek 21: Snímky ze SEM nežíhaných vzorků: a) TIBUT, b) TIBUT/TiO <sub>2</sub> , c) TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> d) TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	47
Obrázek 22: Snímky z TEM pro (a) TIBUT (b) TIBUT/TiO <sub>2</sub> (c) TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (d) TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	49
Obrázek 23: Rentgenové difraktogramy žíhaných a nežíhaných vzorků a) TIBUT, b) TIBUT/TiO <sub>2</sub> , c) TIBUT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , d) TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	50
Obrázek 24: FTIR spektrum připravených vzorků .....	51
Obrázek 25: Snímek z měření kontaktního úhlu smáčení pro nežíhaný vzorek TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> po použití UV záření .....	52

Obrázek 26: Závislost kontaktního úhlu smáčení v čase pro nežíhané vzorky .....	53
Obrázek 27: Závislost kontaktního úhlu smáčení v čase pro žíhané vzorky .....	54
Obrázek 28: Znárodnění průběhu redukce RZ na RF, následné RF na hRF a oxidace hRF na RF [62] .....	55
Obrázek 29: Kolorimetrický záznam změny barvy na čistý substrát v průběhu časového působení UV na resazurinový inkoust .....	58
Obrázek 30: Kolorimetrický záznam změny barvy na nežíhaný TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> v průběhu časového působení UV na resazurinový inkoust .....	59
Obrázek 31: Kolorimetrický záznam změny barvy na žíhaný TIBUT/TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> v průběhu časového působení UV na resazurinový inkoust .....	59
Obrázek 32: Závislost normalizované komponenty x na čase .....	60



**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Složení připravených vzorků .....	41
Tabulka 2: Hmotnostní procenta pro žíhané vzorky včetně odchylek.....	46
Tabulka 3: Atomová procenta pro žíhané vzorky včetně odchylek.....	46
Tabulka 4: Hmotnostní procenta pro nežíhané vzorky včetně odchylek.....	47
Tabulka 5: Atomová procenta pro nežíhané vzorky včetně odchylek.....	47
Tabulka 6: Změny kontaktních úhlů smáčení pro žíhané preparáty v čase .....	53
Tabulka 7: Změny kontaktních úhlů smáčení pro nežíhané preparáty v čase .....	54
Tabulka 8: Průběh degradace resazurinového inkoustu na sérii žíhaných substrátů v čase	56
Tabulka 9: Průběh degradace resazurinového inkoustu na sérii nežíhaných substrátů v čase .....	57
Tabulka 10: Přehled charakteristických časů $t_{tb}(90)$ jednotlivých žíhaných vzorků .....	60
Tabulka 11: Přehled charakteristických časů $t_{tb}(90)$ jednotlivých nežíhaných vzorků .....	60

**SEZNAM ROVNIC**

(1) Braggův zákon pro popis difrakce elektromagnetického záření v krystalech.....	27
(2) Rovnice kontaktního úhlu smáčení .....	29
(3) Lambert-Beerův zákon.....	30