

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 548

ISSN 1213-418X

Michal Veselý

FOTOKATALÝZA OD TEORIE K APLIKACÍM

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta chemická

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

FOTOKATALÝZA OD TEORIE K APLIKACÍM

PHOTOCATALYSIS FROM THEORY TO APPLICATION

TEZE PŘEDNÁŠKY
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU
FYZIKÁLNÍ CHEMIE



BRNO 2016

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotochemie, fotokatalýza, oxid titaničitý, fotokatalytická aktivita, materiálový tisk, tištěné dozimetry.

KEYWORDS

Photochemistry, photocatalysis, titanium dioxide, photocatalytic activity, material printing, printed dosimeters.

© Michal Veselý, 2016

ISBN 978-80-214-5414-9

ISSN 1213-418X

OBSAH

| | |
|---|----|
| PŘEDSTAVENÍ AUTORA | 4 |
| 1 ÚVOD: FOTOCHÉMIE A FOTOKATALÝZA | 5 |
| 2 MATERIÁLY PRO FOTOKATALÝZU | 7 |
| 2.1 Výběr fotokatalyzátoru | 7 |
| 2.2 Příprava aktivní formy fotokatalyzátoru | 9 |
| 2.2.1 Metody přípravy TiO ₂ mokrou cestou | 9 |
| 2.2.2 Metody přípravy TiO ₂ z plynné fáze | 10 |
| 2.3 Imobilizace oxidu titaničitého ovrstvovacími technikami | 10 |
| 2.4 Imobilizace fotokatalyzátorů tiskovými technikami | 11 |
| 2.4.1 Výhody tisku pro tvorbu tenkých vrstev | 12 |
| 3 APLIKACE FOTOKATALYTICKÝCH PROCESŮ | 13 |
| 3.1 Fotokatalytická aktivita a její hodnocení | 13 |
| 3.2 Testy fotokatalytické aktivity v laboratoři fotochemie | 13 |
| 4 VLASTNÍ APLIKACE | 20 |
| 4.1 Solární dozimetry | 20 |
| 4.1.1 Binární a inkrementální dozimetr | 20 |
| 4.1.2 Tisk a ověřování dozimetrů | 22 |
| 5 ZÁVĚR | 23 |
| 6 LITERATURA | 24 |

PŘEDSTAVENÍ AUTORA

Osobní údaje

Narozen: 17. 2. 1959, Vrchlabí
Bydliště: Oblá 67, 634 00 Brno
Pracoviště: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně,
Purkyňova 118, 612 00 Brno, tel. +420 728 480 394,
e-mail vesely-m@fch.vutbr.cz
Stav: ženatý, dvě děti



Vzdělání

1979–1984 Ing., Chemickotechnologická fakulta STU v Bratislavě, obor Polygrafie a foto-
technika
1984–1989 CSc., Chemickotechnologická fakulta STU v Bratislavě, obor Makromolekulární
chemie
1995 docent, Fakulta chemická VUT v Brně, obor Makromolekulární chemie

Zaměstnání a praxe

1987–1990 vědecko-výzkumný pracovník, Chemickotechnologická fakulta STU v Bratislavě
1990–1992 odborný asistent, Chemickotechnologická fakulta STU v Bratislavě
1992–1995 odborný asistent, Fakulta chemická VUT v Brně
1995–2016 docent, Fakulta chemická VUT v Brně
1994–2000 proděkan, Fakulta chemická VUT v Brně
2002–2006 proděkan, Fakulta chemická VUT v Brně
2012–2014 předseda Akademického senátu, Fakulta chemická VUT v Brně
2014–2016 proděkan, Fakulta chemická VUT v Brně

Pedagogická činnost

Přednášky v předmětech v bakalářského, magisterského a doktorského studia: Fotografické procesy (Bc.), Moderní reprodukční procesy (Mgr.), Fotochemie (Mgr.), Aplikovaná kinetika a katalýza (Mgr.), Aplikace fotochemických procesů (Ph.D.)

Odborná specializace

Aplikovaná fotochemie (fotokatalýza, fotoreaktivní polymery), aplikovaná fyzikální chemie (sol-gel procesy, hydrofilní polymery), tiskové technologie, materiálový tisk a tištěné funkcionality, obrazové reprodukční technologie, fotografická chemie

Souhrn publikačních aktivit

Autor a spoluautor 1 učebnice, 2 monografií, 5 skript, 3 patentů, 72 článků v časopisech, toho 29 impaktovaných a 124 konferenčních příspěvků. Přehled publikací na stránkách VUT <https://www.vutbr.cz/lide/michal-vesely-1880/publikace>. H-index 7.

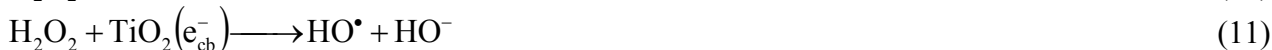
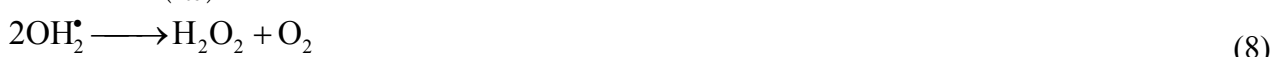
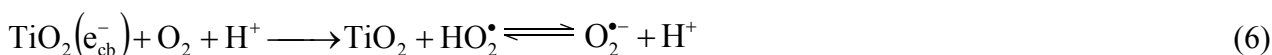
1 ÚVOD: FOTOCHEMIE A FOTOKATALÝZA

Fotocemie je obor chemie zabývající se chemickými efekty ultrafialového, viditelného a infračerveného záření.¹ Fotokatalýzu chápeme jako proces, při kterém se využívá záření a substrát, v tomto případě fotokatalyzátor, který modifikuje či usnadňuje kinetiku chemické reakce, ale sám zůstává nespoteřovaný. Excitovaný stav fotokatalyzátoru opakovaně interaguje s reakčními partnery vytvářející reakční meziprodukty a regenerují se po každém cyklu takové interakce.¹

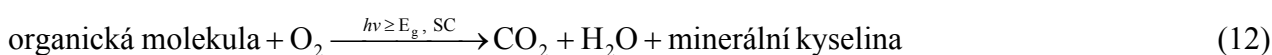
Při fotokatalytické reakci se ozařuje polovodič (TiO₂, ZnO a další) zářením s energií větší než je energie jeho zakázaného pásu. To vede k absorpci fotonu a excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu polovodiče a při tom se tvoří kladně nabitá díra ve valenčním pásu. Nosiče náboje mohou podlehnout rekombinaci a disipovat přebytek energie neradiačním mechanismem. To ovšem redukuje účinnost fotoindukovaného procesu. Nosiče náboje, které nepodlehly rekombinaci, migrují k povrchu fotokatalyzátoru a účastní se tam redoxních reakcí. Na povrchu fotokatalyzátoru jsou obvykle adsorbované molekuly kyslíku a vody. Fotogenerované nosiče náboje mohou s nimi reagovat a tvořit velmi reaktivní kyslíkaté radikály, jako například superoxidový radikál a hydroxylový radikál. Tento proces je možné vyjádřit následujícími rovnicemi.



Oxidační dráha vede v mnoha případech k dokončení mineralizace organického materiálu na CO₂ a H₂O. Obecně platí, že adsorbent představuje rozpuštěný O₂, který je přeměněn na superoxidový radikálový aniont (O₂⁻) a vede k další tvorbě OH[•] (cit.²):

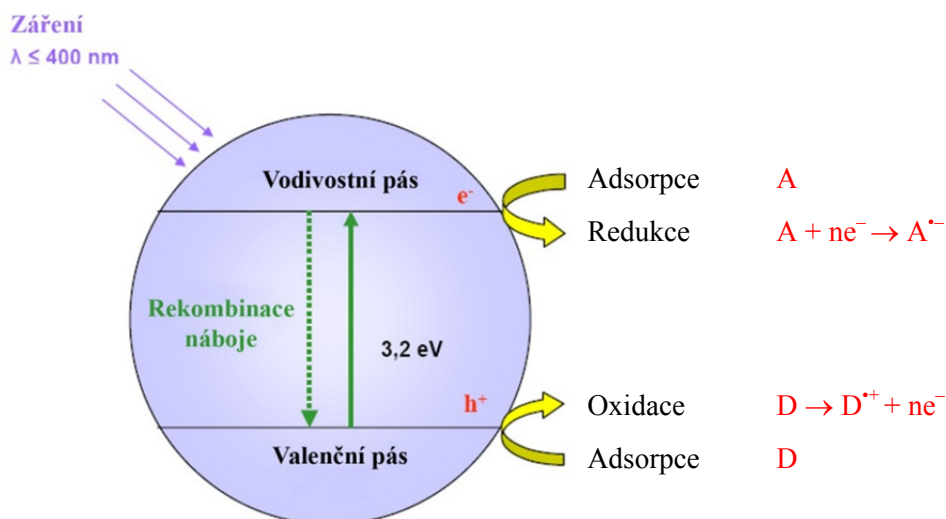


Pokud se například polovodičový prášek rozptýlí ve vodě obsahující organické látky, dochází po ozáření suspenze k jejich postupné degradaci až ke kompletní mineralizaci na oxid uhličitý a vodu, ale pokud organická látka obsahovala heteroatom, dojde ke vzniku příslušné minerální kyseliny.



Fotogenerovaný elektron je schopen redukovat adsorbované ionty kovů v roztoku a redukovat je na příslušný kov. Tato reakce však závisí na redoxním potenciálu iontového páru a jeho poloze vůči hraně vodivostního pásu. Musí být minimálně o 0,3 V zápornější. Spolehlivě tak lze redukovat ionty Ag⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Pt⁴⁺ a jiné.²





Obr. 1 Zjednodušený diagram heterogenního fotokatalytického procesu probíhajícího na ozářeném polovodiči

Fotokatalytické vlastnosti TiO_2 ve velké míře ovlivňují podmínky přípravy katalyzátoru. V procesu fotokatalýzy³⁻⁷ jsou produkované elektrony a díry v ozářeném TiO_2 uvězněny v energetických záchytných centrech na povrchu částice, kde vytvářejí paramagnetická Ti^{3+} centra a nebo zůstávají ve vodivostním pásu. Elektrony excitované z valenčního pásu mohou být uvězněny (a) defektními stavy v struktuře, které jsou lokalizovány v blízkosti vodivostního pásu (mělké pasti) nebo (b) ve vodivostním pásu, kde je lze lokalizovat pomocí IR absorpce. Pomocí EPR spektroskopie lze detekovat jak elektrony v mělkých pastech (Ti^{3+}), tak i díry (O^-). Tato tzv. elektronová záchytná centra (Ti^{3+} centra) jsou vlastně defektní místa TiO_2 (Tab. 1) a mohou být pozorovány pomocí IR absorpční spektroskopie.

Tab. 1 Hlavní procesy ozářeného TiO_2 a jejich charakteristiky.

| | Primární procesy | Charakteristika |
|--|--|-------------------|
| Generace nosičů náboje | $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+$ | Rychlá |
| Uvěznění nosičů náboje (mělké pasti, dynamická rovnováha) | $h_{\text{VB}}^+ + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet}\}^+$ | Rychlá (10 ns) |
| | $e_{\text{CB}}^- + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ | 100 ps |
| | $e_{\text{CB}}^- + \text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$ (hluboké pasti, ireverzibilní) | 10 ns |
| Rekombinace nosičů náboje | $e_{\text{CB}}^- + \{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet}\}^+ \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ | Pomalá (100 ns) |
| | $h_{\text{VB}}^+ + \{\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ | Rychlá (10 ns) |
| Povrchový přesun náboje | $\{\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet}\}^+ + \text{Red} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^{\bullet+}$ | Pomalá (100 ns) |
| | $e_{\text{CB}}^- + \text{Ox} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Ox}^{\bullet-}$ | Velmi pomalá (ms) |

Hlavní výzvou v oblasti fotokatalýzy je posun absorpční hrany do viditelné oblasti, což je nejčastěji řešeno dopováním uhlíkem, sírou nebo dusíkem.⁸ Osvědčilo se však lépe dopování dvěma prvky současně, jako například síra-dusík, bór-dusík, uhlík-dusík nebo dusík-fluor.

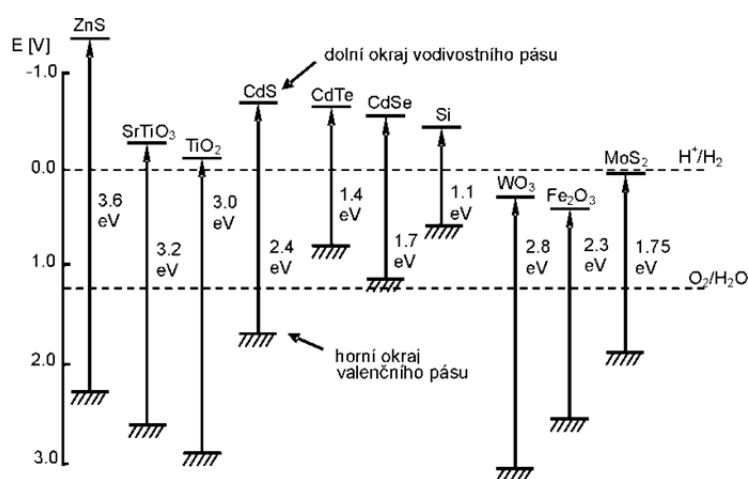
Předpokládá se u takto dopovaných TiO₂ odezva na viditelné světlo díky přítomnosti lokalizovaných energetických hladin dopantů ležících nad valenčním pásem nebo kyslíkovými vakancemi.^{9,10}

Potíže s účinností fotokatalytických procesů pramení ze dvou faktů: vysoké pravděpodobnosti rekombinace nosičů náboje před dosažením povrchu částice fotokatalyzátoru a velikost a pozice zakázaného pásu většiny fotokatalyzátorů, nejen TiO₂. První z nich je poměrně složité řešit a kromě strukturálních modifikací během přípravy fotokatalyzátoru je účinné i připojení externího napětí. Zatímco šířka zakázaného pásu ovlivňuje výběr excitačního zdroje na UV oblast do 390 nm a zároveň omezuje solární aplikace, poloha energetických pásů může významně ovlivnit aplikace fotokatalyzátorů (Obr. 2). Od roku 1972, kdy poprvé publikovali Fujishima a Honda tento proces na TiO₂, prošla fotokatalýza bouřlivým vývojem jak publikačním, tak i aplikačním. Především poměrně záhy byl opuštěn koncept práškového fotokatalyzátoru rozptýleného ve vodě z důvodu náročné separace fotokatalyzátoru po reakci. Fotokatalyzátory se začaly imobilizovat na rozmanité nosiče a otevřela se tak cesta ke komerčním aplikacím.

2 MATERIÁLY PRO FOTOKATALÝZU

2.1 VÝBĚR FOTOKATALYZÁTORU

Podle velikosti redukčního a oxidačního potenciálu je možné polovodiče rozdělit do čtyř základních skupin. Tato klasifikace polovodičů (Obr. 2) závisí na typu zvolené reakce, ale protože je často diskutovaná reakce rozkladu vody na povrchu ozářených fotokatalyzátorů, nabízí se toto srovnání, které je zároveň důležitým a vhodným příkladem pro pochopení redoxní síly daného fotokatalyzátoru. Fotochemický rozklad vody v kyselém prostředí za přítomnosti fotokatalyzátoru se odehrává podle následujících reakcí.



Obr. 2 Energetický diagram poloh hladin valenčního a vodivostního pásu různých polovodičů ve vodném prostředí při pH 0 (měřeno proti SVE)

Redukce bude probíhat jen tehdy, bude-li energie na spodním okraji valenčního pásu větší než redukční potenciál redukovaných částic (A/A⁻), zatímco oxidace proběhne jen tehdy, bude-li horní okraj valenčního pásu nižší, než energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic (D/D⁺)².

Rovněž je důležité uvážit další faktory fotokatalyzátorů, jako jsou doba života jednotlivých nosičů náboje, adsorpce a desorpce molekul na povrchu, charakter povrchu katalyzátoru a kinetika elektronového přenosu na a přes rozhraní pevná látka-kapalina. Pro fotokatalyzátor dané kvality je celkový objem vrstvy separace náboje (oblast, kde se účinně separují elektrony a díry) tím vyšší, čím menší jsou jeho částice. Elektrony a díry snadněji dosáhnou povrchu v době jejich života, pokud je jejich střední difúzní dráha (10^3 nm pro TiO_2) větší než průměr částice.

Oxid titaničitý¹¹⁻¹³ je jedním z nejčastěji používaných polovodičů v heterogenní katalýze, a to zejména díky jeho aktivitě, fotostabilitě, netoxičnosti a komerční dostupnosti. Z fyzikálního hlediska je to bílá krystalická anorganická látka. Vyskytuje se v krystalografických modifikacích: rutil, anatas, a brookit. TiO_2 vyskytující se v barvivech, pojivech a kosmetice, je téměř vždy rutilového typu. TiO_2 anatasového typu vykazují obecně vyšší fotoaktivitu než jiné typy oxidu titaničitého. TiO_2 je nerozpustný ve vodě a v ředěných kyselinách, ale pomalu ho lze rozpustit v horké kyselině sírové. Vykazuje povrchovou aktivitu a stabilitu vůči korozi.

Jedním z důvodů vyšší fotoaktivity anatasu než rutilu je poloha vodivostního pásu, která u anatasu má zápornější hodnotu potenciálu ($-0,3$ V) než u rutilu ($-0,1$ V). Velikost energie zakázaného pásu E_{bg} pro anatas je 3,2 eV, což odpovídá 388 nm UV záření a pro rutil 3,0 eV, odpovídá 413 nm. Energie zakázaného pásu (E_{bg}) polovodičů uvádí minimální energii vnějšího záření, která je nezbytné k excitaci elektronů na vodivostní hladinu (cb). Energie valenčních hladin jsou pro anatas i rutil stejné ($+2,9$ V), což znamená, že díry (a následně hydroxylové radikály), které vznikly ve valenčním pásu po excitaci elektronů, mají stejné oxidační schopnosti u obou těchto typů TiO_2 . Pozice energie vodivostního pásu rutilu je blízko k potenciálu, který je vyžadován pro elektrolytickou redukci vody za uvolňování vodíku. Pro anatas leží tento potenciál výše v energetickém diagramu (nižší hodnota potenciálu), což znamená, že anatas má vyšší redukční schopnost, která může vyvolat redukce molekulárního kyslíku na superoxidový radikál (O_2^-) nebo redukce kovových iontů přítomných v systému. Dalším důvodem vyšší fotoaktivity anatasu je jeho vyšší Fermiho hladina, nižší kapacita adsorbovat kyslík a vyšší stupeň hydroxylace (počet hydroxylových skupin navázaných na povrchu).^{12,13}

V anatasové fázi může být šířka zakázaného pásu závislá na přípravě fotokatalyzátoru, proto se provádí zjištění šířky zakázaného pásu měřením difúzní reflektance polovodičových vrstev TiO_2 a výpočtem dle radiačního přenosového modelu (Kubelkova-Munkova funkce). Zakázaný pás připravených fotokatalyzátorů se hodnotí z měření difúzní reflektance, obvykle v rozsahu 290 až 500 nm. Molární absorpční koeficient se počítá podle Kubelkovy-Munkovy rovnice:

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (17)$$

Pro přímé přechody se řeší závislost

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2 = f(h \cdot \nu) \quad (18)$$

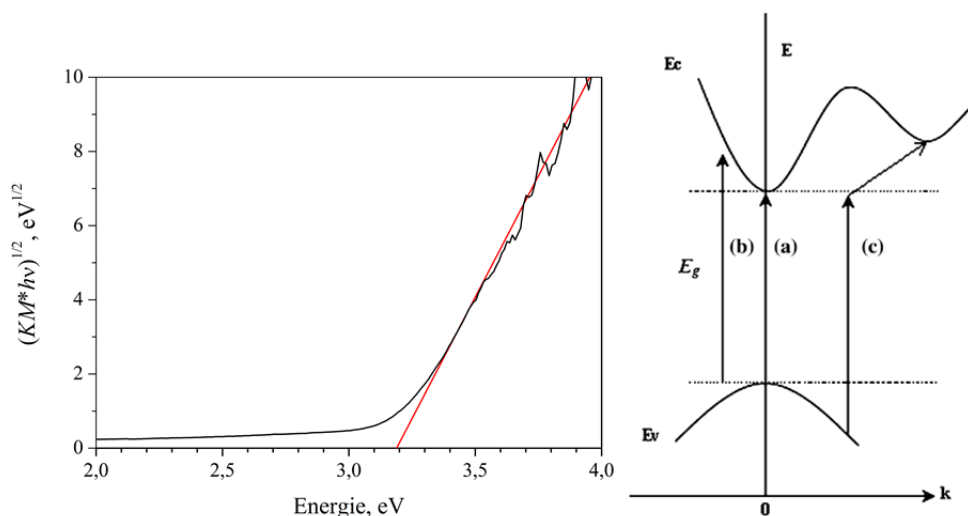
Pro nepřímé přechody závislost

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{\frac{1}{2}} = f(h \cdot \nu) \quad (19)$$

a molární absorpční koeficient extrapolovaný na nulu poskytne hodnotu zakázaného pásu.

Rozdíl mezi přímým a nepřímým přechodem spočívá vzájemné poloze minima energie vodivostního pásu a maximum energie valenčního pásu. U přímého přechodu je minimum vodivostního pásu ve stejném vlnovém vektoru k , jako maximum valenčního pásu. Vyznačují se větší absorpcí světla s větším absorpčním koeficientem. To znamená, že energie fotonu je rovna šířce zakázaného pásu ($h\nu = E_g$), tato energie může excitovat elektrony z valenčního pásu do vodivostního pásu. U nepřímého přechodu to není možné, protože minimum vodivostního pásu

není ve stejném vlnovém vektoru jako maximum valenčního pásu. Naopak polovodiče s nepřímým přechodem vykazují menší absorpční koeficient.



Obr. 3 Určení energie zakázaného pásu (vlevo)¹⁴ a znázornění přímého a nepřímého přechodu v polovodiči¹⁵

Vzájemná poloha minima a maxima v polovodičích se zobrazuje v takzvaném E-k diagramu, který znázorňuje grafickou závislost energie fotonu na velikosti vlnového vektoru. Jak je vidět na obrázku (Obr. 3) pro přímý přechod leží minimum a maximum v hodnotě $k = 0$ (vodivostní pás může být nepatrně posunutý), proto se velikost vlnového vektoru elektronu při absorpci fotonů příliš nezmění. Při emisi elektronu zpět do valenčního pásu vznikne pouze foton, energie a hybnost zůstanou zachovány.

2.2 PŘÍPRAVA AKTIVNÍ FORMY FOTOKATALYZÁTORU

2.2.1 Metody přípravy TiO_2 mokrou cestou

Mezi **metody srážecí** patří srážení TiCl_3 nebo TiCl_4 přidáním zásaditých roztoků (NaOH, NH_4OH). Obvykle vznikne anatas, za zvláštních podmínek rutil, ale nevýhodou je obtížná kontrola velikosti částic a velikost distribuce.

Hydrotermální syntéza probíhá pomocí chemické reakce ve vodném roztoku při zvýšené teplotě a tlaku za krátký reakční čas v autoklávu. Metoda může být použita k transformaci amorfního TiO_2 na krystalický. Dosáhne se tím zvýšení krystalinity, a tím i specifického povrchu částic TiO_2 . Tento způsob syntézy oxidu titaničitýho poskytuje variabilní modifikace (nanotyčinky, nanotrubičky, nanovlákná...) v závislosti na reakčních podmínkách. Mezi vlastnosti hydrotermální syntézy patří: snížení aglomerace mezi částicemi, úzká distribuce velikosti částic, homogenita a řízená morfologie částic. Příprava TiO_2 hydrotermální syntézou má mnoho proměnných, ať už jsou to výchozí látky, teplota, čas nebo pH. Jako zdroje titanu na syntézu TiO_2 se používají amorfni titanové gely, alkokoxydy, chloridy, sírany. Nejčastěji jsou v publikacích používané TiOCl_2 , TiCl_4 , TiOSO_4 a isopropoxid titaničitý, každopádně finálním produktem je oxid titaničitý.¹⁶⁻¹⁹

Metody sol-gel se používají na syntézu tenkých filmů, prášků a membrán. Základními složkami těchto vrstev jsou organokovové sloučeniny, nejčastěji alkokoxydy kovů nebo koloidní roztoky kovů, které podléhají hydrolyze a kondenzaci vedoucí k tvorbě čistého TiO_2 ve formě kompozitů nebo porézních filmů.²⁰⁻²⁴

Mechanicko-chemická syntéza TiO_2 z $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a Na_2CO_3 při vysoce energetickém mletí. Anatas s malým přídavkem rutilu vznikne žháním prášku při 300–700 °C. Tato metoda umožňuje měnit velikost částic TiO_2 .²⁵

Mikroemulzní metody – hydrolyza alkoxidů titanu v mikroemulzi založené na sol-gel metodě nahrazuje nekontrolované shlukování a flokulaci, výjimku tvoří nízké koncentrace roztoku.^{26,27}

Syntéza spalováním – vznikají velké krystalické oblasti částic. Proces zahrnuje rychlé zahřátí sloučeniny obsahující redoxní skupiny. Během spalování teplota dosáhne 650 °C za krátkou dobu (1–2 minuty) za vzniku krystalického materiálu.

Elektrochemická syntéza – používá se na přípravu epitaxiálních nebo nanoporézních filmů. Různé parametry elektrolýzy jako je potenciál, proudová hustota, teplota a pH mohou kontrolovat vlastnosti vznikajícího filmu.^{28,29}

2.2.2 Metody přípravy TiO_2 z plynné fáze

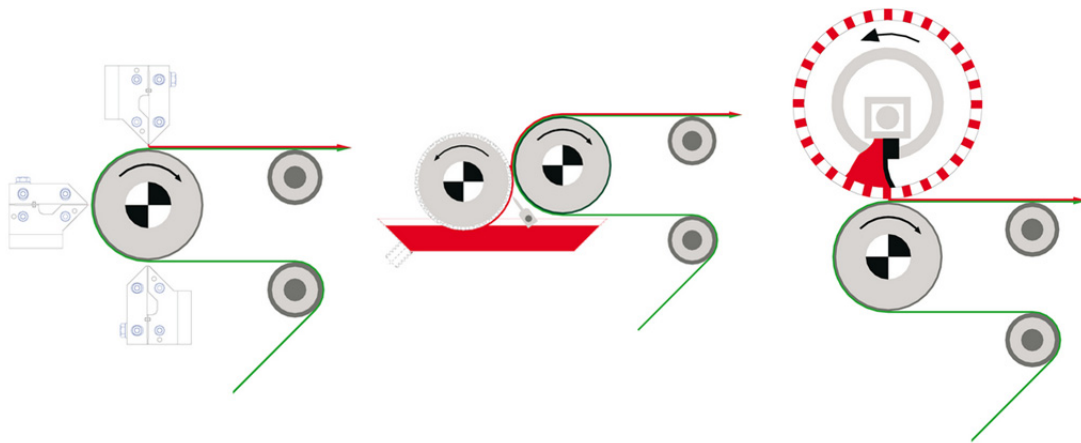
Depozice chemickým napařováním (CDV)^{30,31} je široce využívaná všestranná technika pro ovrstvování rozmanitých povrchů v krátkém časovém horizontu. Tenká vrstva se na povrchu substrátu vytváří v důsledku chemických procesů probíhajících v objemu plazmatu a přímo na rozhraní mezi plazmatem a povrchem substrátu. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi, za vysokých teplot se rozkládají a vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogenní reakcí.

Depozice fyzikálním napařováním (PVD) – film je tvořen z plynné fáze, ale bez chemické přeměny prekurzoru na produkt. Nejznámější technikou je teplotní vypařování, kdy materiál je odpařován z kelímku a nanášen na substrát. Další metodou je odpařováním elektronovým paprskem (electron-beam evaporation), kdy vznikající film TiO_2 má dobré optické a mechanické vlastnosti. Princip metody spočívá v nanesení filmu TiO_2 ve vakuové komůrce dělem vyzařující elektronové paprsky.³²

Nanášení tenké vrstvy technikou **sprejové pyrolýzy** – k nanášení dochází pomocí trysky, která rozprašuje roztok prekurzoru na zvolený substrát, vrstva má vynikající mechanické vlastnosti.³³

2.3 IMOBILIZACE OXIDU TITANIČITÉHO OVRSTVOVACÍMI TECHNIKAMI

Práce se suspenzí fotokatalyzátoru je v laboratorních podmínkách možná, ale značně ztěžuje následné praktické využití. Separace nanočástic je časově a energeticky velmi náročná. Proto se hledaly metody immobilizace vrstev fotokatalyzátorů na vhodný nosič. Byla vyvinuta celá řada metod pro nanášení suspenzí fotokatalyzátorů nebo roztoků jejich prekurzorů. Například rotační nanášení (známé jako spin-coating), nanášení vytahováním z roztoku (dip coating), válcové nanášení, šterbinové nanášení, sprejování a rozmanité tiskové techniky. Až na malé výjimky neumožňují ovrstvovací techniky vzorování, vytváří pouze souvislou vrstvu. Umožňují však opakované nanášení vrstev. Zatímco všechny tyto uvedené techniky se vyznačují vysokým podílem odpadu při nanášení suspenzí, tiskové techniky podíl odpadu minimalizují a navíc nabízejí podstatnou výhodu – v průmyslovém měřítku potisk až na 5metrové šířce bez omezení délky.



Obr. 4 Ovrstvovací a tiskové techniky k dispozici na roll-to-roll materiálové tiskárně. Zleva štěrbinové nanášení (Slot Die), rytý nebo hladký válec (hlubotisk nebo celoplošné nanášení) a rotační sítotisk.

2.4 IMOBILIZACE FOTOKATALYZÁTORŮ TISKOVÝMI TECHNIKAMI

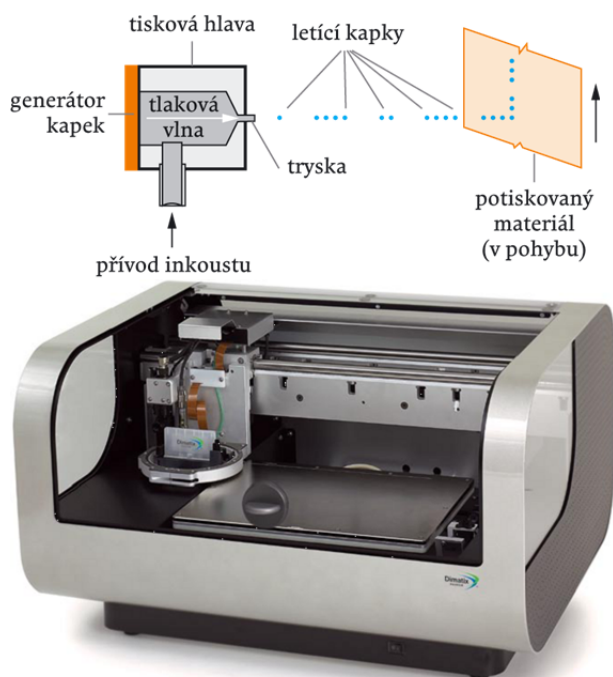
Pro nanášení funkčních materiálů tiskovými technikami se vžil pojmenování „materiálový tisk“. Přestože se tiskovými technikami nanáší vybrané funkční pasty již více než 70 roků, velký rozvoj materiálového tisku se datuje do posledních 10 let díky rozvoji digitálních technologií. Tiskové techniky se liší podle potřeby používat tiskovou formu, podle umístění prvků tiskové formy přenášející barvu či funkční materiál na techniky tisku z plochy (ofset), z výšky (knihtisk a flexotisk), z hloubky (hlubotisk a tamponový tisk) a průtisku (sítotisk). Všechny tyto techniky se uplatňují v materiálovém tisku.

Ovšem jediná z digitálních technik se zdá být nejperspektivnější. Jedná se o technologii inkoustového tisku, často nazývanou inkjet. Technologie nachází uplatnění jak ve stolních tiskárnách, tak velkoformátových tiskových systémech a opomenout nelze ani průmyslové aplikace. Inkoustový tisk je schopen nanášet tenké vrstvy inkoustů a je tedy vhodné použít tuto technologii na nanášení tenkých polymerních vrstev.³⁴

Všechny tiskárny, které pracují na základě inkjetové technologie se vyznačují bezkontaktním systémem tisku. Tiskárny pracující s technologií „drop on demand“ pracují tak, že kapky jsou z tiskové hlavy „vystřeleny“ pouze tehdy, mají-li na potiskované médium opravdu dopadnout. Pro materiálový tisk se používá výhradně technologie piezoelektrického způsobu vystřelení kapky na určeném místě substrátu. Typů tiskových hlav je mnoho, liší se podle způsobu deformace piezo prvků. Když je napětí převedeno na piezo materiál, způsobí změnu rozměru materiálu a tlakem vypudí kapičku inkoustu z trysky.³⁵

U technologie „kontinuálního tisku“ naopak tiskárny vytvářejí nepřetržitý proud kapiček, kdy kapičky, kterými má být daný bod vytisknut, jsou vychýleny tak, aby dopadly na potiskované médium. Každá z těchto technologií má své klady i zápory.

Technologie „drop on demand“ se uplatnila v malých grafických tiskárnách, ale také ve většině malých a přesných materiálových tiskáren. Technologie „kontinuálního tisku“ se používá zejména pro tisk na média velkoformátových rozměrů, jejich uplatnění v materiálovém tisku se samozřejmě předpokládá. Obrovskou předností inkoustového tisku je absence tiskové formy, což zjednodušuje předtiskovou přípravu a snižuje cenu tisku.



Obr. 5 Princip inkjetového piezoelektrického tisku³⁵ a základní materiálová tiskárna s touto technologií.³⁶

Klasické tiskové techniky jsou v materiálovém tisku zastoupeny především sítotiskem, flexotiskem a hlubotiskem. Každá z uvedených technologií přináší specifické výhody do materiálového tisku. Sítotisk umožní vytvářet tlusté vrstvy, až do 10 μm v jedné vrstvě, levná a snadno zhotovitelná tisková forma činí tuto techniku atraktivní. Flexotisk a hlubotisk jsou techniky pro průmyslový tisk, obě technologie poskytují velkou rychlost tisku, až 200 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ a možnost následného nanášení různých vrstev včetně sušení mezi tiskovými agregáty. Tiskové formy pro flexotisk jsou snadno zhotovitelné, výhodou je jednoduchost a nízká cena tiskových forem. Naproti tomu hlubotisk přináší výhodu v tisku nejjemnějších detailů (až 6 μm), extrémní výdržností tiskové formy (více než milion obrátů), ale nevýhodou jsou extrémní ceny tiskových forem.

2.4.1 Výhody tisku pro tvorbu tenkých vrstev

Výhody použití tiskových technik pro tvorbu tenkých vrstev fotokatalyzátorů vychází z typických vlastností tiskových technik používaných v grafických technologiích:

- Vzorování (na rozdíl od ovrstvovacích technik),
- vysoká přesnost, vysoká opakovatelnost, soutisk více vrstev,
- vysoká produktivita, ověřené technologie,
- snadný up-scaling,
- malá spotřeba drahých funkčních kapalin,
- tloušťky od 10 nm do 100 μm , tj. rozsah $10^4\times$

a značně převyšují možnou nevýhodu, kterou může být vysoká cena strojů.

3 APLIKACE FOTOKATALYTICKÝCH PROCESŮ

Aplikační možnosti fotokatalytických procesů jsou nesmírně široké.^{11,37} Nejčastěji se objevují: čištění vzduchu³⁸, dočišťování pitné vody³⁹, dekontaminace silně znečištěných vod^{40,41}, samočisticí povrchy (skla^{20,42-45}, betony³⁷, keramika, nerez⁴⁶, fasády^{47,48}), nemlžící se skla (zrcadla), antimikrobiální a samodesinfekční povrchy včetně stěn a textilií a mnoho dalších.⁴⁹⁻⁵²

Nové materiály uváděné na trh velmi často nespĺňují kritéria na ně kladené, protože nejsou dostatečně připraveny metody kontroly kvality fotokatalytických materiálů, jejich stability a dlouhodobé funkčnosti. Zejména u samodesinfekčních materiálů se těžce dokladuje jejich kvalita a dlouhodobá funkčnost. Proto bylo v Evropě v posledních 10 letech ustaveno mnoho komisí pro normalizaci a standardizaci testovacích postupů a několik evropských projektů bylo věnovaných právě tomuto tématu.⁵³

3.1 FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA A JEJÍ HODNOCENÍ

V souvislosti se zaváděním jednotlivých výrobků musely být připraveny specifické testy fotokatalytické účinnosti pro každý druh aplikace (viz. kap. 3). V současnosti patnáct ISO norem pokrývá tyto oblasti:⁵⁴

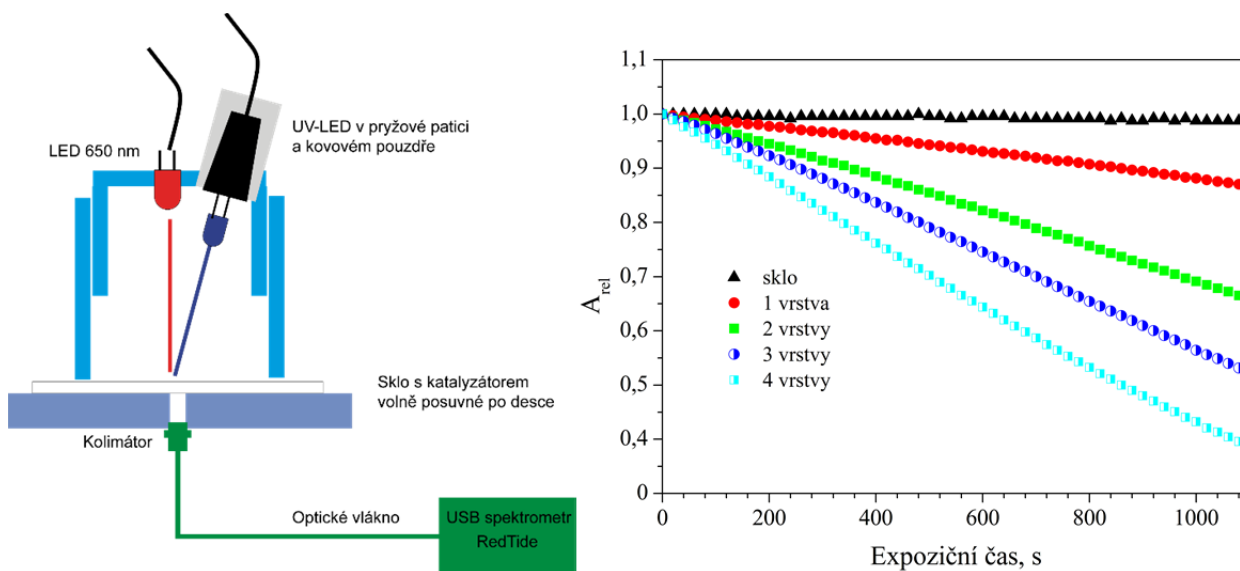
1. čištění vzduchu
 - a) odstranění oxidu dusnatého (22197-1: 2007)
 - b) odstranění acetaldehydu (ISO 222197-2: 2011)
 - c) odstranění toluenu (22197-3: 2011)
 - d) odstranění formaldehydu (ISO 22197-4:2013 a ISO 18560-1:2014)
2. čištění vody
 - a) degradace methylenové modři (ISO 10678; 2010)
 - b) oxidace DMSO (ISO 10676: 2010)
3. samočisticí povrchy
 - a) degradace kyseliny olejové (nebo stearové) změnou úhlu smáčení vody (ISO 27448: 2009)
4. fotosterilizace
 - a) antibakteriální účinek (ISO 27447: 2009 a ISO 22196:2011 a ISO 17094:2014)
 - b) antivirový účinek (ISO 18071:2016)
 - c) antifungální účinek (ISO 13125:2013)
 - d) antiřasový účinek (ISO 19635:2016)
5. zdroje UV záření (ISO 10677: 2011 a ISO 14605:2013)

Další ISO normy jsou v přípravě. Uvedené normované postupy by měly zaručit levné, tedy hlavně přístrojově nenáročné, rychlé a spolehlivé testování. Nových, vylepšených procesů pro stanovení fotokatalytické aktivity je celá řada.^{44,55-60}

3.2 TESTY FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY V LABORATOŘI FOTOCHEMIE

Výzkum v laboratoři fotochemie na toto téma vedl k několika novým postupům, které byly zavedeny jako standardní testovací postupy laboratoře a nabídnuty České společnosti pro aplikovanou fotokatalýzu. Zaměřili jsme se na body 3 a 4 (kap. 3.1). V laboratoři byl vyvinutý postup pro testování fotokatalytické aktivity práškových forem oxidu titaničitého pro čištění vody s použitím 2,6-dichlorindofenolu (DCIP)⁶¹ a později fotokatalytický inkoust pro testování samočisticích transparentních vrstev⁴³. Druhá z jmenovaných metod spočívá v nanesení definovaného látkového množství inkoustu 2,6-dichlorindofenolu materiálovou inkjetovou tiskárnou na studo-

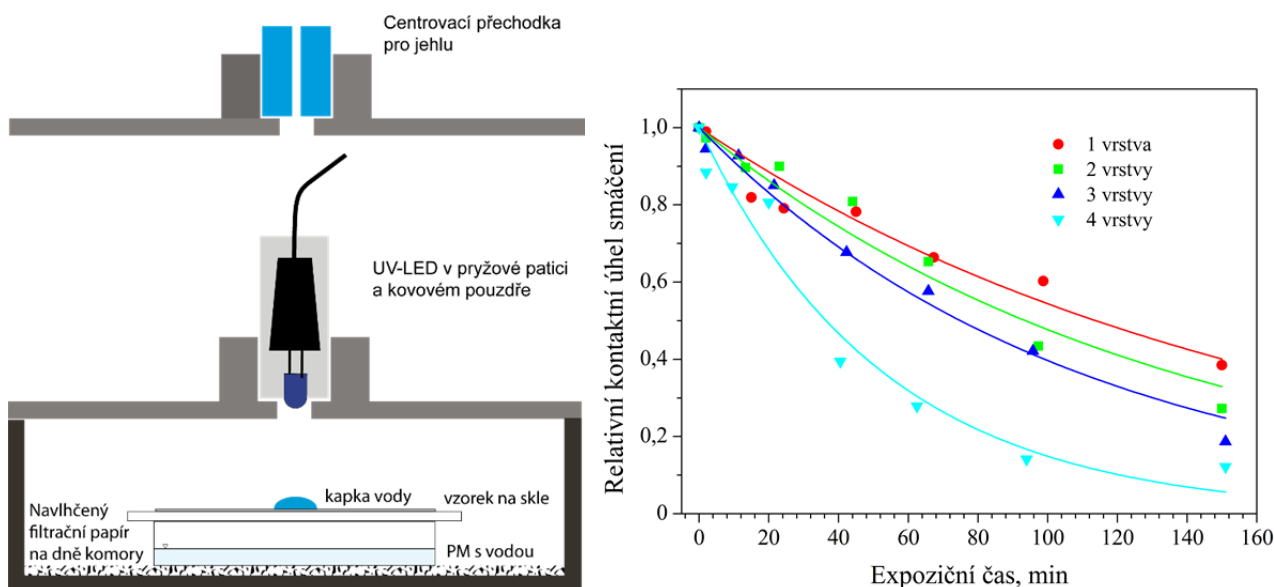
vaný fotokatalyticky aktivní povrch, a to na přesně známou plochu. Inkoust musí obsahovat donor elektronů, což je v tomto případě glycerín. Ozařování tohoto povrchu se provádí v reaktoru s UV LED zdrojem při kontinuálním měření absorbance barviva vláknovým spektrofotometrem (Obr. 6). Reakci lze popsat rovnicí:^{62,63}



Obr. 6 Schéma fotoreaktoru pro určení fotokatalytické aktivity vrstev inkoustem s 2,6-dichlorindofenolem.

Výhodou tohoto postupu je rychlost testu, jeho reprodukovatelnost díky nanášení vrstvy materiálovou tiskárnou a jednoduché vyhodnocení testu. Díky znalosti naneseného látkového množství barviva (DCIP) na jednotku plochy, je možné vyjádřit fotokatalytickou aktivitu vrstvy precizně a vzhledem na známý mechanismus reakce i vyjádřit kvantovou účinnost.

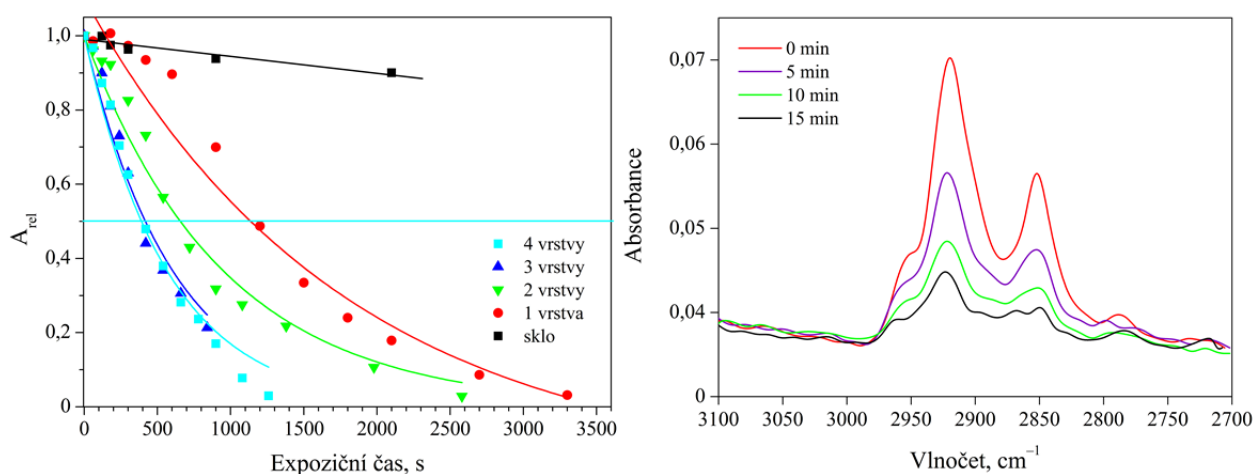
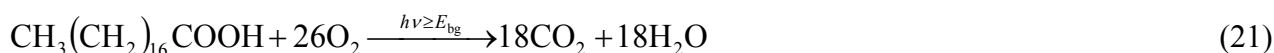
Dalším zavedeným postupem je test fotoindukované hydrofility fotokatalyticky aktivních povrchů. Po ozáření povrchu dochází k významné změně kontaktního úhlu smáčení vody, obvykle z 50–60° na hodnoty menší než 10°, považované za superhydrofilní povrch, který kapalina dokonale smáčí. Obvyklá metoda je spojena s diskontinuálním měřením kontaktního úhlu smáčení a nanášením velkého počtu kapek. Navržená metoda využívá UV LED zdroj záření, ozařující jednu nanesenou kapku (Obr. 7). Kamera potom snímá kapku a vyhodnocuje kontaktní úhel v nastavených časových intervalech. Rychlost změny kontaktního úhlu smáčení je mírou fotokatalytické aktivity testovaného povrchu. Metoda je vhodná jen na hladké vrstvy. Nerovnost povrchu pevné látky přispívá ke zlepšení jeho smáčecí schopnosti, protože část kapaliny je nasáta do mikrostruktury povrchu, kde dochází k vytěsnění parní fáze pod kapkou za současného nahrazení fází kapalnou. Zbytek kapky se pak usadí na rozhraní pevná látka/kapalina.⁶⁴ Výhodou tohoto postupu je relativně rychlé posouzení fotokatalytické aktivity a vysoký stupeň automatizace.



Obr. 7 Zařízení pro test fotoindukované hydrofilizace měřené prostřednictvím změny kontaktního úhlu smáčení vody.

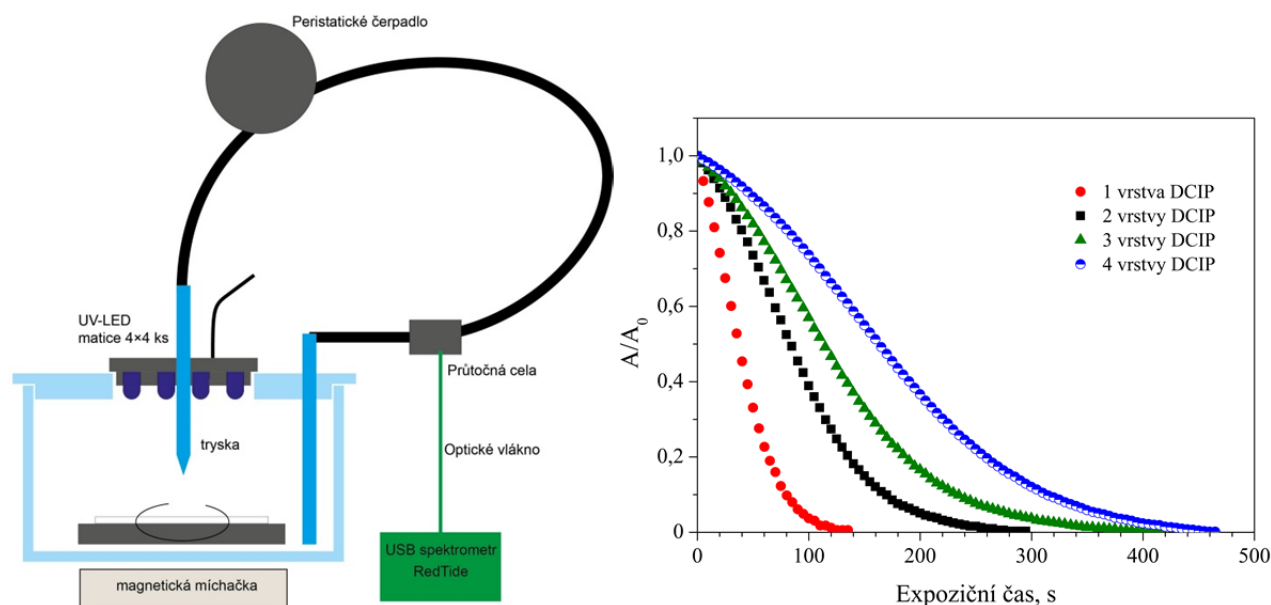
Typickým testem fotokatalytické aktivity samočisticích povrchů je test s kyselinou olejovou podle ISO 27448: 2009. Test předpokládá degradaci kyseliny olejové a obnažení povrchu samočisticí vrstvy a změnu kontaktního úhlu smáčení vody během tohoto procesu. Nový navržený postup⁴³ předpokládá vytištění vrstvy kyseliny stearové z roztoku toluenu, a tím řízené a přesné nanesená potřebného látkového množství „modelové špíny“ kyseliny stearové.

Kyselina stearová je atraktivní modelová sloučenina díky její podobnosti mnoha voskovitým hydrofobním pevným látkám, které v reálném prostředí adheřují na sklo. Kinetika její fotokatalytické degradace odpovídá nultému řádu, tedy nezávisí na deponovaném množství, s výjimkou velmi tenkých vrstev.⁶⁵ Vzorek se přímo ozařuje UV LED zdrojem v FTIR spektrofotometru, počítá se plocha dvou píků, odpovídajících C–H vibracím metylenové skupiny (Obr. 8) a vyjadřuje se v relativní formě. Degradace odpovídá rovnici:



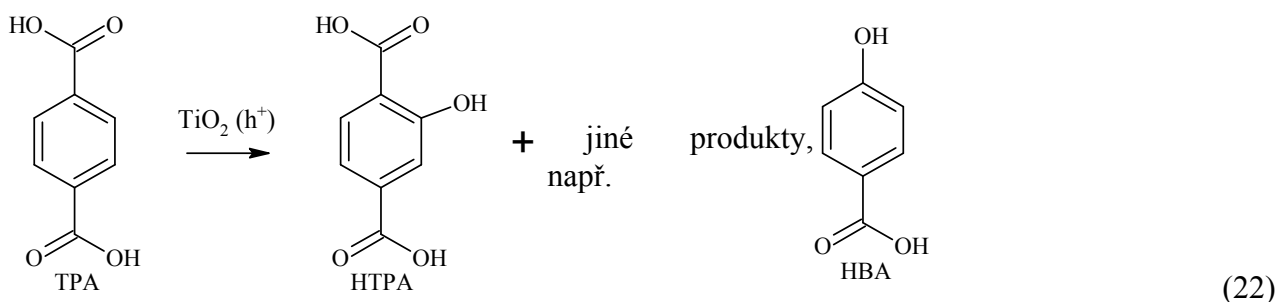
Obr. 8 Fotokatalytická degradace kyseliny stearové v tenkém filmu natištěném na fotokatalyticky aktivní vrstvě materiálovou tiskárnou. Vpravo FTIR spektra měřená transmisí technikou.

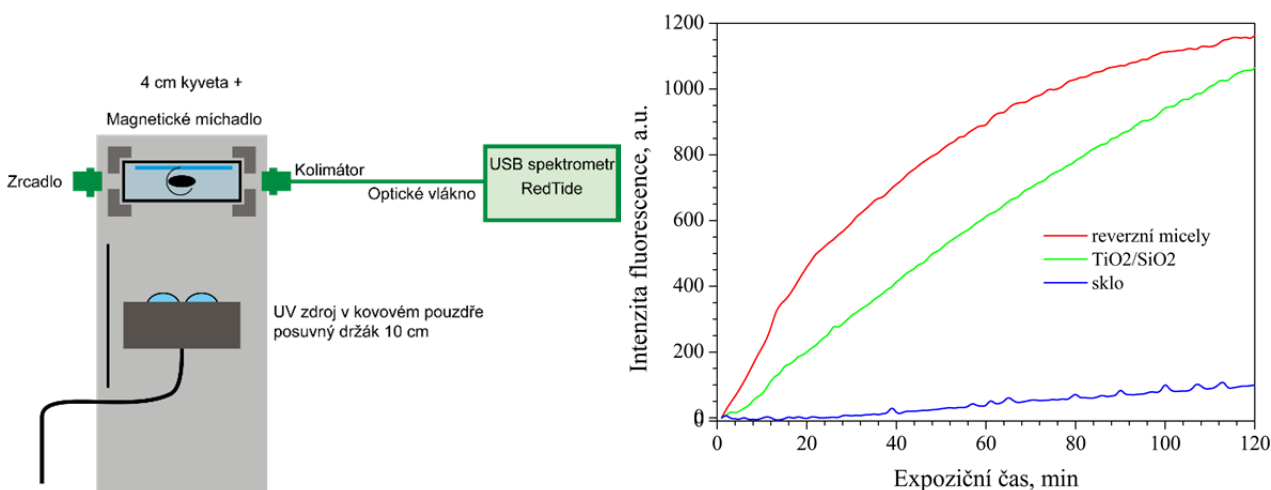
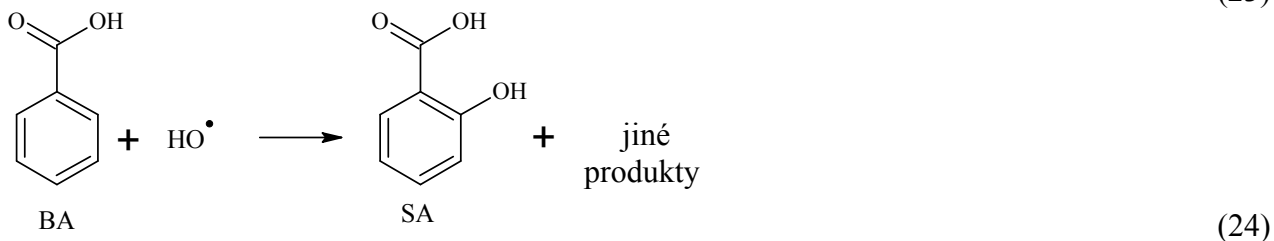
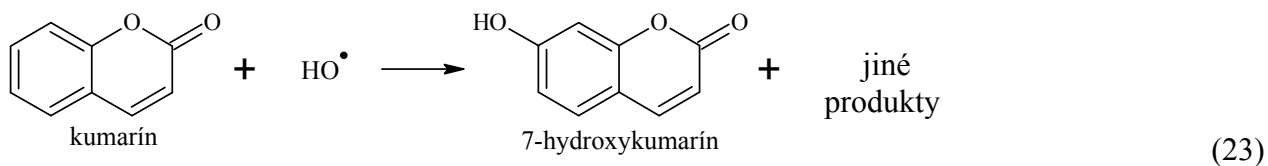
Pro testy fotokatalytické aktivity materiálů určených pro čištění vody byla vyvinuta nová metoda s použitím UV LED zdrojů záření. Vzorek je umístěn na rotující teflonový disk, ozařovaný maticí 16 UV LED. Peristaltické čerpadlo a rotující disk vytváří stále stejnou tenkou vrstvu reakčního roztoku na zkoumaném vzorku. Průběžné měření absorbance vláknovým spektrofotometrem umožňuje rychlé a přesné hodnocení fotokatalytické aktivity. Typicky je tak možné nahradit zdlouhavý test metylenovou modří podle ISO 10678:2010 nebo použít jiná barviva, jako například sodnou sůl 2,6-dichlorindofenolu nebo sodnou sůl 4-[(2E)-2-(2-oxonaftalen-1-yliden)hydrazinyl]benzensulfonátu, známou jako Acid Orange 7 nebo jiné vhodné barvivo, které nevykazuje absorpci záření při 365 nm a jeho změna barvy je způsobena výhradně fotokatalytickou reakcí a ne přímou fotolýzou.



Obr. 9 Schématické uspořádání rotačního fotochemického reaktoru a výsledky reakce DCIP pro různý počet vrstev inkoustu s DCIP.

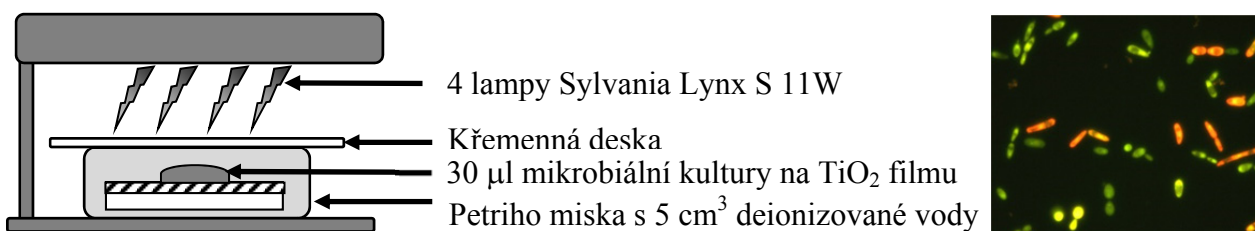
Perspektivním testem se zdá být fluorescenční stanovení hydroxyderivátů vybraných organických sloučenin tvořících se při fotokatalytické reakci a vykazujících fluorescenci, na rozdíl od jejich základních forem. Reakce vznikajícího hydroxylového radikálu s těmito organickými látkami vede k násobné adici následované otevřením aromatického kruhu. Nicméně, prvotní adici způsobující fluorescenci lze fluorimetrickým měřením zachytit a z rychlosti vznikající fluorescence usuzovat na fotokatalytickou aktivitu (Obr. 10). Pro tento účel lze využít kyselinu tereftalovou s detekcí kyseliny hydroxytereftalové, kyselinu benzoovou s detekcí kyseliny salicylové nebo kumarin s detekcí hydroxykumarinu. UV zdroj záření excituje fotokatalyzátor a zároveň i hydroxy-produkty díky překryvu jejich absorpčního spektra s emisním spektrem zdroje (330 až 390, s maximem při 350 nm, Obr. 10)





Obr. 10 Schématické uspořádání zařízení pro test fotokatalytické aktivity fluorescenčním měřením fluorescence kyseliny tereftalové se závislostmi intenzity fluorescence na čase pro dvě různě aktivní vrstvy TiO_2 .

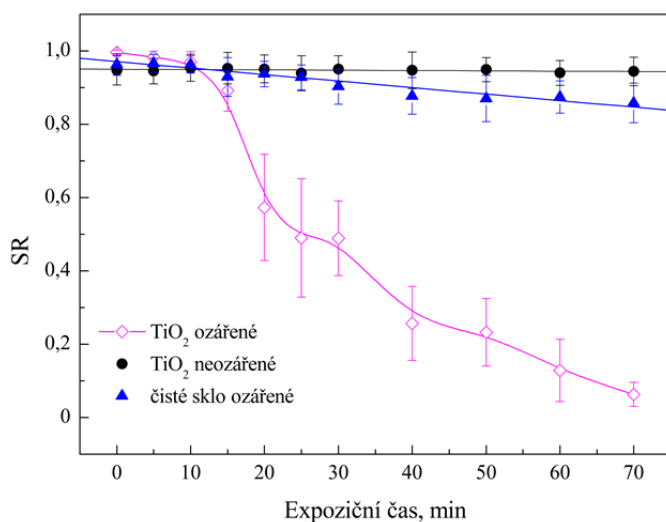
Spolupráce s laboratoří mikrobiologie umožnila rozšířit portfolio metod pro testování fotokatalytické aktivity i na mikrobiologické metody. Byly vypracované alternativní postupy pro stanovení antibakteriální a antifungální aktivity. Současně byla ověřena metodika podle ISO 27447: 2009.⁴³



Obr. 11 Vlhká komůrka pro antimikrobiální testy samodesinfekčních povrchů (vlevo) a typické zabarvení živých a mrtvých buněk.

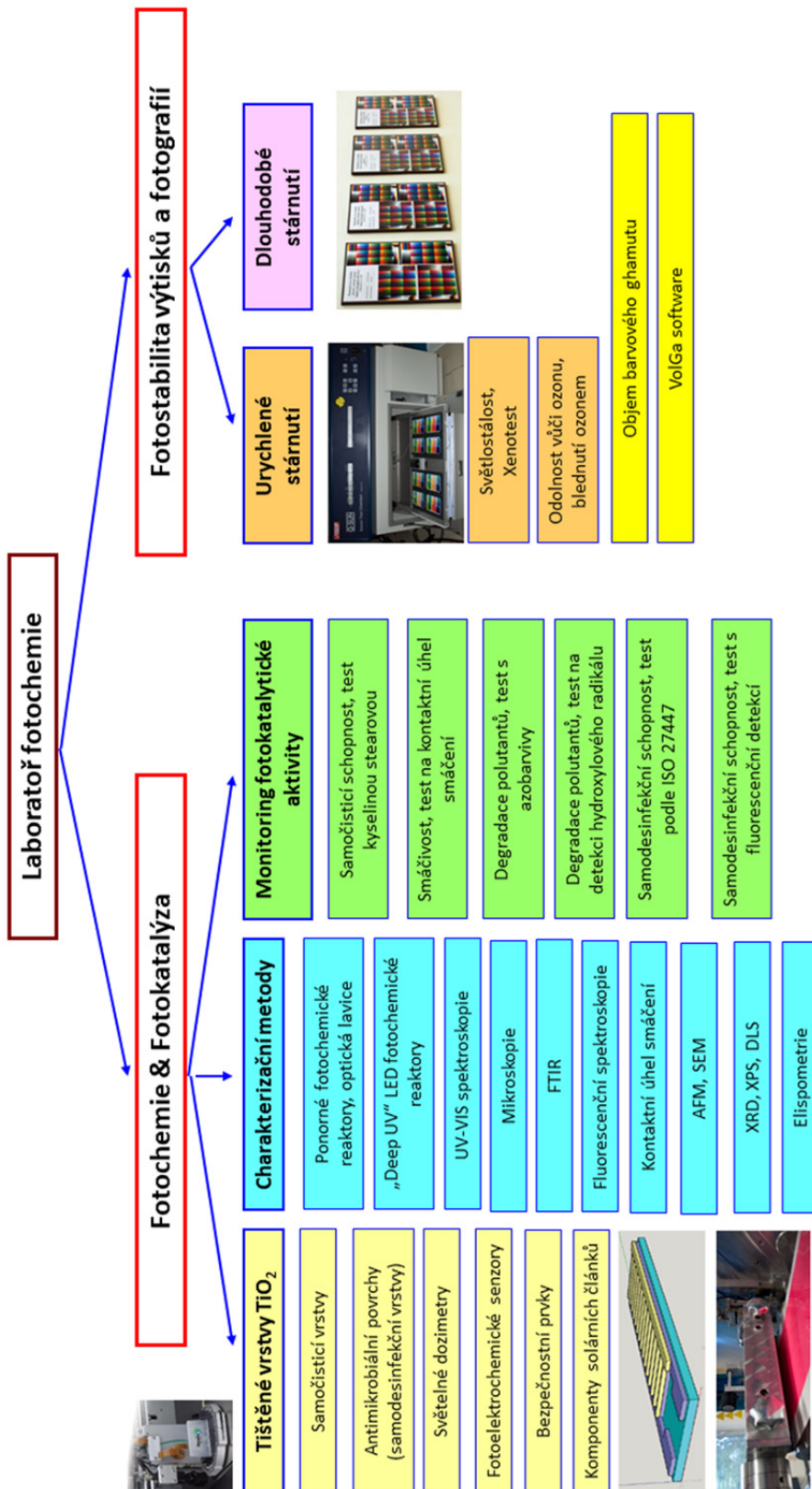
Relativně rychlá metoda spočívá v nanesení 24hodinové naředěné bakteriální kultury na testované povrchy v tenké vrstvě a ozařování vzorků ve vlhké komoře. Po ozaření se přidá roztok akridinové oranže a po 15 minutách je možné vzorky hodnotit fluorescenčním mikroskopem. Akridinová oranž se váže v živých buňkách na DNA a emituje zeleně, v mrtvých buňkách se

adsorbuje na RNA a emituje oranžově-červené světlo. Pokud se tedy spočítají zeleně emitující i červeně emitující buňky na statisticky významném počtu obrazů, je vyjádřený koeficient přežití buněk – procento živých buněk – mírou fotokatalytické aktivity testovaných samodesinfekčních povrchů (Obr. 11). Výhodou této metody je její jednoduchost a rychlost v porovnání s klasickou kultivační metodou podle ISO 27447: 2009. Akridinovou oranží se barví Gramm-pozitivní a Gramm-negativní bakterie i kvasinky.



Obr. 12 Kinetika procesu fotokatalytické desinfekce na povrchu oxidu titaničitého vyjádřená pomocí míry přežití (SR). Modelová kvasinka *Hansenula anomala*.

Aktivity laboratoře fotochemie jsou mnohem širší a nejlépe je dokumentuje schéma na obrázku (Obr. 13). Shrnují nejdůležitější aktivity laboratoře fotochemie pod mým vedením. Předmětem přednášky nebudou aktivity související se studiem fotochemických reakcí při blednutí tiskových barviv a pigmentů.



Obr. 13 Aktivita laboratoře fotochemie

4 VLASTNÍ APLIKACE

Celosvětovým problémem je zvyšující se podíl nebezpečného UV-A/B záření ve spektru slunečního světla dostupného na zemském povrchu. Tato skutečnost je řešena, ve vztahu k ochraně lidského zdraví, vývojem a používáním slunečních ochranných krémů se stále účinnějšími UV filtry. Je však zřejmé, že i přes tento vývoj je nejlepší ochranou rozumný přístup ke slunění a pobytu na přímém slunečním světle, především v období letních měsíců nebo ve vysokých nadmořských výškách. Tento „rozumný“ přístup by však bylo velmi žádoucí objektivně a především jednoduše kvantifikovat a v této podobě nabídnout spotřebitelům. Relativně jednoduchým způsobem lze monitorovat jak kumulativní dávku, ke které by například došlo při vícedenním pobytu v přímořském letovisku, tak pomocí odlišně kalibrovaného stejného systému dávku jednorázovou, tedy například indikovat dobu pro bezpečný pobyt na přímém slunci při tzv. prvním opalování v roce. Podobné systémy by byly jistě přímo využitelné i pro návštěvnice solárií. Spotřebitelsky jednoduchý a laciný sensor pro tyto účely nebyl donedávna k dispozici. Společný výzkum pěti institucí, v němž měla laboratoř fotochemie významné postavení, vedl za podpory projektu TAČR k vývoji pokročilých tenkovrstvých elementů pro přímé sledování časové proměnné pomocí přesně kalibrovatelné barevné změny. Tenké vrstvy, které vykazují na čas závislou a odpovídajícím způsobem kalibrovatelnou barevnou změnu, představují mimořádně efektivní nástroj pro jednoduché vizuální až intuitivní posouzení (vyhodnocení) časové proměnné. Jde v podstatě o paměťový element, který kontinuální časovou osu s téměř libovolnou přesností převádí do kumulativní podoby, jež může být poté vyhodnocena a vnímána například jako dávka určitého typu záření, doba bezpečné expozice, doba expirace, mez světelné odolnosti nebo trvanlivosti, atd. Při širším uplatnění jde o mimořádně efektivní a ekonomicky výhodný nástroj pro monitorování času s možností přímého posouzení na čase závislé proměnné.

4.1 SOLÁRNÍ DOZIMETRY

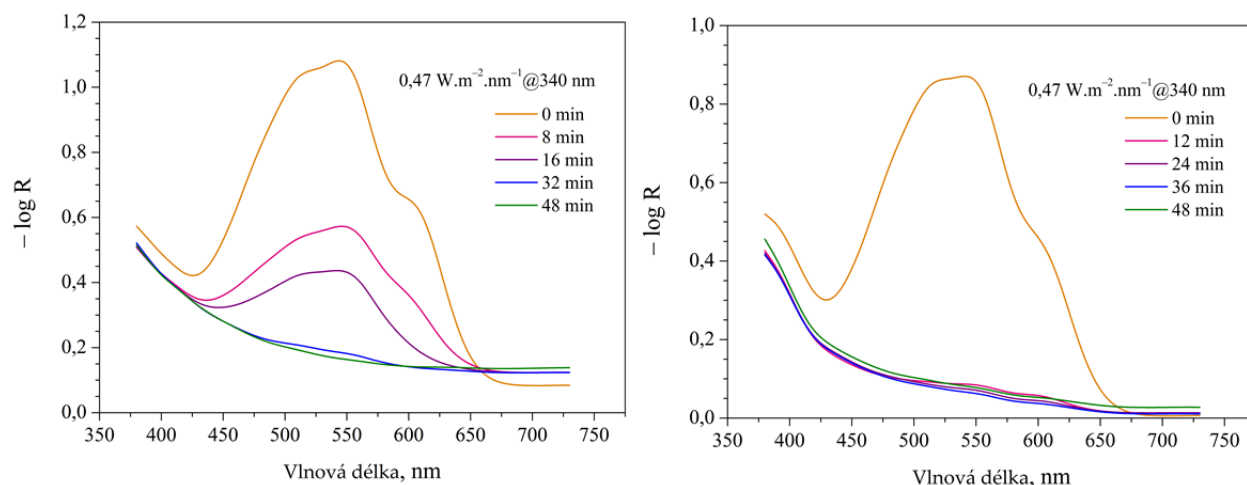
Obecný princip technického řešení vyvinutých detekčních tenkovrstvých elementů je založen na využití barevné změny fotochemického reakčního systému k vizuální indikaci absorbované expoziční dávky. Základním vyhodnocovaným parametrem je kinetika (rychlost) barevné změny a formy barevných přechodů. Tyto parametry souvisejí s optickým charakterem barevného systému, se strukturními, chemickými, morfologickými a fyzikálními vlastnostmi fotochemicky aktivní tenké vrstvy a s celkovým nastavením (optimalizací detekčního systému). Podle povahy reakčního systému a optických vlastností reaktantů a produktů může docházet v průběhu měření expoziční dávky k odbarvení, zbarvení nebo změně barvy.^{66,67}

4.1.1 Binární a inkrementální dozimetr

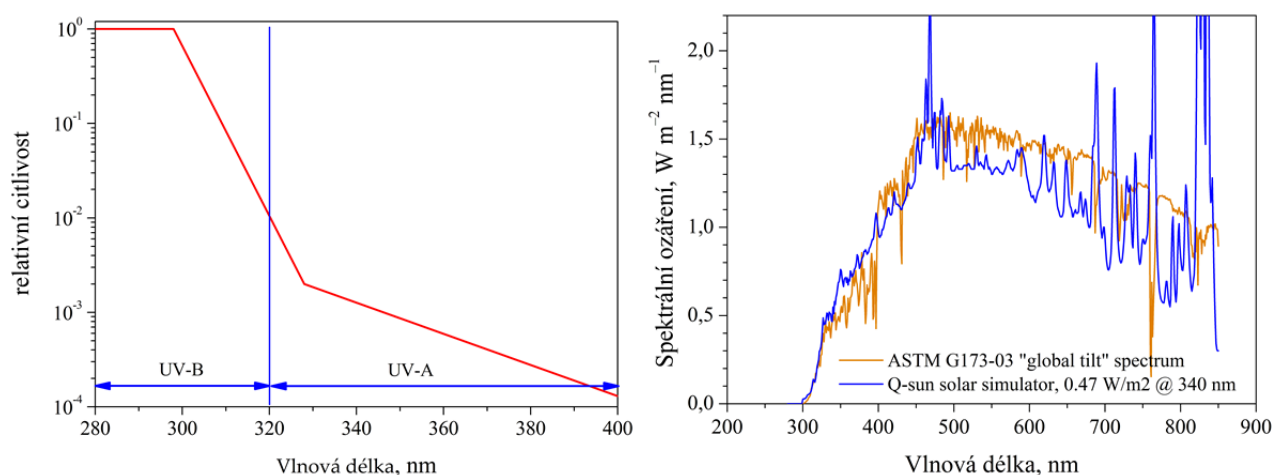
Z hlediska designu navržených dozimetrů připadají v úvahu dva koncepty – binární nebo inkrementální. V případě binárního dozimetru je reakční systém navržen tak, aby došlo k náhlé barevné změně po dosažení určité expoziční dávky. Její překročení už není dále indikováno. V případě inkrementálního dozimetru je reakční systém navržen tak, aby docházelo k postupné barevné změně v průběhu širokého rozpětí expozičních dávek. Dozimetr potom může indikovat různé expoziční dávky na základě vizuálního porovnání s barevným etalonem přiloženým do bezprostřední blízkosti fotoreaktivní plochy.

Technické řešení je založeno na heterogenní reakci mezi matricí oxidického polovodiče a kontinuální fází s barvivem a pomocnými látkami. Základním motivem je tenká nanoskopická vrstva oxidu titaničitého. Tento oxid je fotoexcitovatelný zářením z UV oblasti. Jeho vrstva je překryta dalším tenkým filmem specifického barviva, zejména ze skupiny azobarviv (optimalizované složení, koncentrace, atd.). Tyto látky vykazují za určitých podmínek a nastavení sníženou

stabilitu ve spojení s nanočásticemi kovového oxidu. To se projevuje změnou zbarvení sekundární vrstvy. Tato změna je kineticky dobře popsatelná (Obr. 14). Nastavením tloušťky vrstvy oxidu, koncentrace barviva, velikosti a dalších vlastností částic oxidu lze tedy řídit kinetiku procesu a detekční element takto kalibrovat pro různě dlouhé expozice a to i s pomocí retardérů fotokatalytického procesu nebo i přimíchávání neaktivních polovodičů. Tímto postupem lze vytvořit dozimetry odpovídající všem fototypům.



Obr. 14 Odrasová spektra inkrementálního UV dozimetru (vlevo) a binárního UV dozimetru.



Obr. 15 Spektrum erytemy (vlevo) a spektrum dopadajícího slunečního záření xenonové výbojky filtrované přes „Day light filter“.

Správná kalibrace je v tomto případě klíčová, protože je třeba vzít do úvahy erytemální odezvu kůže, tedy akční spektrum erytemy (Obr. 15) podle CIE¹, zjednodušeně citlivost kůže k popálení. Tato normovaná funkce je definovaná od 280 do 400 nm, přičemž od hodnoty 1 padá téměř k nule pro vlnové délky větší než 320 nm. Pro kalibraci dozimetru je třeba jasně definovaná hodnota expoziční dávky pro každý fototyp člověka. Protože každý fototyp je jinak citlivý, je třeba najít určitou expoziční dávku, která by již brala do úvahy spektrum erytemy. Touto dávkou je tzv. standardní erytemální dávka (SED) a 1 SED je 100 J.m⁻² erytemálně účinného záření. Nejdřív je nutné vypočítat erytemálně účinnou intenzitu ozáření a potom z erytemálně účinné dávky 1 SED čas potřebný na dosažení této dávky při konstantní intenzitě ozáření v slunečním simulátoru.

¹ CIE je Mezinárodní komise pro osvětlení (Commission Internationale de l'Eclairage)

$$SP = \int_{280}^{400} Q_{\lambda} \cdot ES_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (25)$$

kde SP je erytemálně účinná intenzita ozáření v rozsahu 280 až 400 nm ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$), Q_{λ} je spektrální intenzita ozáření na zemském povrchu při A.M 1,5 (48° severní šířky), při vlnové délce 340 nm je $Q_{\lambda} = 0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$, ES_{λ} je hodnota normovaného spektra erythemy při dané vlnové délce. SP je $0,107 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$

Pokud se tedy v solárním simulátoru nastaví spektrální intenzita ozáření na $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ při 340 nm s filtrem pro denní světlo, hledá se čas pro dosažení erythemálně účinné dávky 1 SED při konstantní hodnotě spektrální intenzity ozáření.

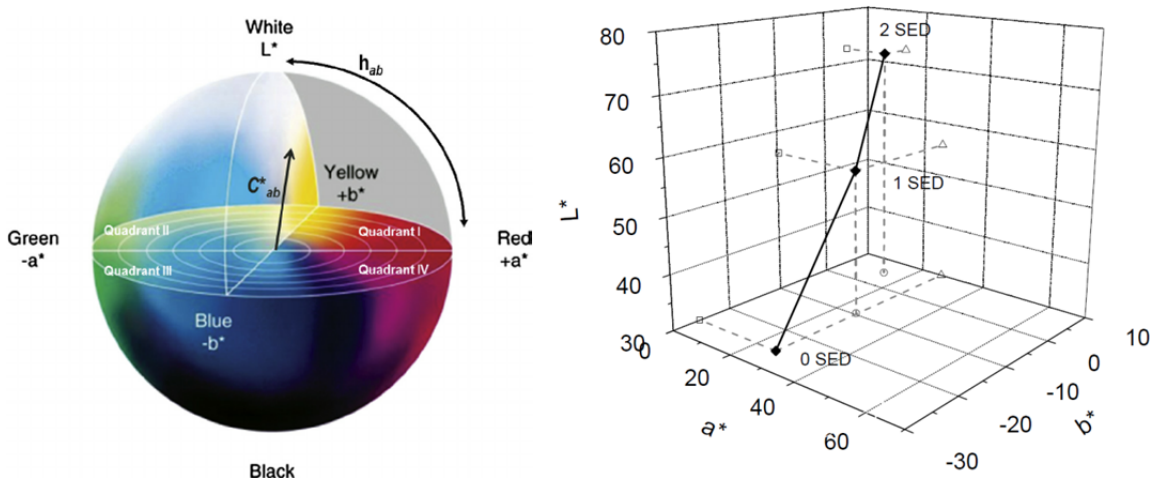
$$t_{1\text{SED}} = \frac{H_{1\text{SED}}}{SP} = \frac{100}{0,107} = 938 \quad (26)$$

To znamená, že při simulaci slunečního záření při konstantní intenzitě ozáření se erytemálně účinná dávka záření 1 SED dosáhne po 938 s, tedy přibližně po 16 minutách.

4.1.2 Tisk a ověřování dozimetrů

Přenesení laboratorních experimentů do provozních podmínek si vyžaduje novou optimalizaci složení. Pro úspěšný přenos na tiskový stroj je potřebné zajistit především vhodnou povrchovou energii substrátu pro tisk suspenze s daným povrchovým napětím, obsah barviva vzhledem na obsah oxidů, zajistit adsorpční rovnováhu barviva a fotokatalyzátoru a další proměnné.

Tloušťka nanosených vrstev, rychlost a historie sušení značně ovlivňují výsledný produkt. Proto musí být produkční tisk precizně připraven a vytištěné dozimetry podrobeny následné kontrole.⁶⁸ Nastavení citlivosti dozimetrů k požadované expoziční dávce je třeba po vytištění zkontrolovat expozicí v simulátoru slunečního záření (Obr. 16). Ten je nastaven pro UV dozimetr na hodnoty ozáření v naší zeměpisné šířce v létě za pravého poledne, vyjádřeno spektrálním ozářením, $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ při 340 nm.



Obr. 16 Kontrola vytištěných dozimetrů pro shodu s příbalovým etalonem: vyjádření barvy dozimetru po jednotlivých expozičních dávkách v barvovém prostoru CIE $L^* a^* b^*$.



Obr. 17 Tisk dozimetrů dvěma různými technikami: štěrbinové nanášení (Slot Die) vlevo a válcové nanášení.



Obr. 18 Funkční vzorek UV dozimetru pro bezpečnější opalování s příbalovým letákem a etalonem, zde z komerčního hlediska nazvaným UV karta.

5 ZÁVĚR

Fotokatalytické procesy se těší velké pozornosti a po dosažení alespoň dílčích úspěchů ze dvou největších výzev – posunu citlivosti do viditelné oblasti spektra a potlačení rekombinace nosičů náboje, otevrou se pro fotokatalytické procesy další aplikační možnosti. Uvedený stručný přehled si nekladl za cíl detailně popsat současný stav poznání v této oblasti, ale uvést do problematiky a popsat přínos autora a jeho laboratoře v oblasti fotokatalýzy a vlastních aplikací připravených ke komercializaci.

6 LITERATURA

1. Braslavsky SE. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*. Vol 792007:293.
2. Litter MI. Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl Catal, B*. 1999;23(2-3):89-114.
3. Allen NS. Photocatalysis: Science and Technology - M. Kaneko, I. Okura (Eds.); Springer, Heidelberg, ISBN 3-540-43473-9. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. 2003;160(3):225.
4. Szczepankiewicz SH, Moss JA, Hoffmann MR. Electron Traps and the Stark Effect on Hydroxylated Titania Photocatalysts. *J Phys Chem B*. 2002;106(31):7654-7658.
5. Kumar CP, Gopal NO, Wang TC, Wong M-S, Ke SC. EPR investigation of TiO₂ nanoparticles with temperature-dependent properties. *J Phys Chem B*. 2006;110(11):5223-5229.
6. Yoshihara T, Tamaki Y, Furube A, Murai M, Hara K, Katoh R. Effect of pH on absorption spectra of photogenerated holes in nanocrystalline TiO₂ films. *Chem Phys Lett*. 2007;438(4-6):268-273.
7. Berger T, Sterrer M, Diwald O, et al. Light-Induced Charge Separation in Anatase TiO₂ Particles. *J Phys Chem B*. 2005;109(13):6061-6068.
8. Di Valentin C, Finazzi E, Pacchioni G, et al. N-doped TiO₂: Theory and experiment. *Chemical Physics*. 2007;339(1-3):44-56.
9. Banerjee S, Pillai SC, Falaras P, O'Shea KE, Byrne JA, Dionysiou DD. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014;5(15):2543-2554.
10. Plizingrova E, Klementova M, Bezdicka P, et al. 2D-Titanium dioxide nanosheets modified with Nd, Ag and Au: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Catalysis Today*. 2016: Ahead of Print.
11. Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *TiO₂ photocatalysis : fundamentals and applications*. Tokyo: Bkc; 1999.
12. Oppenländer T. *Photochemical purification of water and air*. Weinheim; [Cambridge]: Wiley-VCH; 2003.
13. Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem*. 2004;32(1-2):33-177.
14. Dzik P, Vesely M, Kete M, Pavlica E, Stangar UL, Neumann-Spallart M. Properties and Application Perspective of Hybrid Titania-Silica Patterns Fabricated by Inkjet Printing. *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(30):16177-16190.
15. Lopez R, Gomez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2012;61(1):1-7.
16. Fyvie TJ, Gascoyne DG, Peters AJ, Wisnudel MB, Inventors. Thermochromic ink and coating compositions. US patent US20100234504A12010.
17. Cerna M, Guillard C, Puzenat E, Vesely M, Dzik P. Hydrothermal synthesis of TiO₂: influence of process conditions on photocatalytic activity. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*. 2011;2(4):255-260.
18. Cerna M, Vesely M, Dzik P, Guillard C, Puzenat E, Lepicova M. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ layers prepared by ink-jet printing of stabilized nano-crystalline suspensions. *Applied Catalysis, B: Environmental*. 2013;138-139:84-94.
19. Valencia S, Marin JM, Restrepo G. Study of the band gap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using sol-gel method and a hydrothermal treatment. *Open Mater Sci J*. 2010;4:9-14.
20. Dzik P, Morozova M, Kluson P, Vesely M. Photocatalytic and Self-cleaning Properties of Titania Coatings Prepared by Inkjet Direct Patterning of a Reverse Micelles Sol-gel Composition. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2012;15(1):89-97.
21. Ashkarran AA, Hamidinezhad H, Haddadi H, Mahmoudi M. Double-doped TiO₂ nanoparticles as an efficient visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light. *Applied Surface Science*. 2014;301:338-345.
22. Kralova M, Dzik P, Vesely M, Cihlar J. Preparation and characterization of doped titanium dioxide printed layers. *Catalysis Today*. 2014;230:188-196.

23. Dzik P, Vesely M, Blaskova M, Kralova M, Neumann-Spallart M. Inkjet-printed interdigitated cells for photoelectrochemical oxidation of diluted aqueous pollutants. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2015;45(12):1265-1276.
24. Solcova O, Spacilova L, Maletterova Y, Morozova M, Ezechias M, Kresinova Z. Photocatalytic water treatment on TiO₂ thin layers. *Desalin Water Treat*. 2016;57(25):11631-11638.
25. Billik P, Plesch G, Brezova V, Kuchta L, Valko M, Mazur M. Anatase TiO₂ nanocrystals prepared by mechanochemical synthesis and their photochemical activity studied by EPR spectroscopy. *J Phys Chem Solids*. 2007;68(5-6):1112-1116.
26. Kozicki M, Sasiadek E. Textile UV detector with 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride as an active compound. 2011;46(5):510-526.
27. Macwan DP, Dave PN, Chaturvedi S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*. 2011;46(11):3669-3686.
28. Pang YL, Lim S, Ong HC, Chong WT. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. 2014;481:127-142.
29. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*. 2014;114(19):9919-9986.
30. Mills A, Hill G, Bhopal S, Parkin IP, O'Neill SA. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 2003;160(3):185-194.
31. Guo B, Liu Z, Hong L, Jiang H, Lee JY. Photocatalytic effect of the sol-gel derived nanoporous TiO₂ transparent thin films. *Thin Solid Films*. 2005;479(1-2):310-315.
32. Oh SH, Kim DJ, Hahn SH, Kim EJ. Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating. *Mater Lett*. 2003;57(26-27):4151-4155.
33. Acar C, Dincer I. A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production. *Special Issue on Progress in Hydrogen Production and Applications (ICH2P-2015), 3-6 May 2015, Oshawa, Ontario, Canada*. 2016;41(19):7950-7959.
34. Steiger J, Heun S, Tallant N. Polymer light emitting diodes made by ink jet printing. *Journal of Imaging Science and Technology*. 2003;47(6):473-+.
35. kol. KMa. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů; 2009.
36. Dimatix Materials Printer DMP-2850.
http://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/dmp-2800/index.html.
37. Nath RK, Zain MFM, Jamil M. An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2016;62:1184-1194.
38. Boyjoo Y, Sun H, Liu J, Pareek VK, Wang S. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chem Eng J (Amsterdam, Neth)*. 2016: Ahead of Print.
39. Pattanaik P, Sahoo MK. TiO₂ photocatalysis: progress from fundamentals to modification technology. *Desalin Water Treat*. 2014;52(34-36):6567-6590.
40. Oturan MA, Aaron J-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2014;44(23):2577-2641.
41. Wang JL, Xu LJ. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2012;42(3):251-325.
42. Cernigoj U, Lavrencic SU, Inventors; Okolju Univerza v Novi Gorici Laboratorij za Raziskave v Okolju, Slovenia . assignee. Preparation of titania/silica sols and their use for application of self-cleaning and anti-fogging coatings. US patent SI22672A2009.
43. Vesely M, Dzik P, Vesela M, Kete M, Stangar UL. Photocatalytic and Antimicrobial Activity of Printed Hybrid Titania/Silica Layers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015;15(9):6550-6558.
44. Mills A, Wang J, McGrady M. Method of Rapid Assessment of Photocatalytic Activities of Self-Cleaning Films. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(37):18324-18331.
45. Zhao X, Zhao Q, Yu J, Liu B. Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2008;354(12-13):1424-1430.
46. Boroujeny BS, Afshar A, Dolati A. Photoactive and self-cleaning TiO₂-SiO₂ thin films on 316L stainless steel. *Thin Solid Films*. 2012;520(20):6355-6360.

47. Zhan Y, Yu X. Recent development of nano titanium dioxide to be used in the field of building materials. *Adv Mater Res (Durnten-Zurich, Switz)*. 2015;1065-1069(Civil, Structural and Environmental Engineering III):1926-1929.
48. Enea D. Recent development on self-cleaning cementitious coatings. 2013.
49. Byrne JA, Dunlop PSM, Hamilton JWJ, et al. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *Molecules (Basel, Switzerland)*. 2015;20(4):5574-5615.
50. Gamage J, Zhang Z. Applications of photocatalytic disinfection. *International Journal of Photoenergy*. 2010;No pp. given.
51. Guth SL, Inventor. Self-sterilizing particulate respirator facepiece and method for using same. US patent WO2008097379A22008.
52. Hoover GW, Inventor. Self-cleaning beverage nozzle. US patent WO2016028681A12016.
53. Mills A, Hepburn J, Hazafy D, et al. A simple, inexpensive method for the rapid testing of the photocatalytic activity of self-cleaning surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 2013;272:18-20.
54. Benabbou AK, Guillard C, Pigeot-Rémy S, et al. Water disinfection using photosensitizers supported on silica. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2011;219(1):101-108.
55. Mills A, McFarlane M. Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films. *Catalysis Today*. 2007;129(1-2):22-28.
56. Mills A, Lee S-k, Inventors. Indicator for detecting a presence of a photocatalyst coating on substrates. US patent WO2004080595A12004.
57. Mills A, Wells N. Indoor and outdoor monitoring of photocatalytic activity using a mobile phone app. and a photocatalytic activity indicator ink (paa). *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. 2015;298:64-67.
58. Zita J, Krysa J, Mills A. Correlation of oxidative and reductive dye bleaching on TiO₂ photocatalyst films. *J Photochem Photobiol, A*. 2009;203(2-3):119-124.
59. Mills A, Cusick A, Hepburn J. The kinetics of semiconductor photocatalysis in activity-indicator films. *J Adv Oxid Technol*. 2009;12(2):152-157.
60. Mills A, McGrady M. A study of new photocatalyst indicator inks. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193(2-3):228-236.
61. Brezova V, Ceppan M, Vesely M, Lapcik L. PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF 2,6-DICHLOROINDOPHENOL IN THE TITANIUM-DIOXIDE AQUEOUS SUSPENSION. *Chemical Papers*. 1991;45(2):233-246.
62. Mills A, McGrady M, Wang J, Hepburn J. A rapid method of assessing the photocatalytic activity of thin TiO₂ films using an ink based on the redox dye 2,6-dichloroindophenol. *Int J Photoenergy*. 2008;No pp. given.
63. Mills A, McGrady M. A study of new photocatalyst indicator inks. *J Photochem Photobiol, A*. 2008;193(2-3):228-236.
64. Bico J, Thiele U, Quere D. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002;206(1-3):41-46.
65. Ollis D. Kinetics of photocatalyzed film removal on self-cleaning surfaces: Simple configurations and useful models. *Appl Catal, B*. 2010;99(3-4):478-484.
66. Vesely M, Dzik P, Kubac L, et al. Plošný tenkovrstvý element pro vizuální indikaci expoziční dávky UV záření kalibrovatelnou barevnou změnou. Užiténý vzor CZ 28104 U1. 2015.
67. Vesely M, Dzik P, Kubac L, et al. Plošný tenkovrstvý element k vizuální indikaci expoziční dávky kalibrovatelnou fotochemicky indukovanou barevnou změnou. Užiténý vzor CZ 28103 U1. 2015.
68. Vesely M, Dzik P, Kubac L, et al. Kumulativní tenkovrstvý varovný dozimetr s možností nastavení jeho citlivosti k velikosti radiační dávky a způsob jeho výroby. Přihláška vynálezu E266338. Úřad průmyslového vlastnictví. Praha2015.