

Povrchy se samočisticí a antibakteriální úpravou

David Palička

Bakalářská práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **David Palička**
Osobní číslo: **T20460**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Ochrana životního prostředí**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Povrchy se samočistící a antibakteriální úpravou**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše-fotokatalytický efekt, fotokatalyticky indukovaný samočistící a antibakteriální efekt, způsoby přípravy nanočástic s fotokatalytickou aktivitou, metody jejich charakterizace.
2. Depozice nanočástic na vybrané povrchy různými postupy, charakterizace ošetřených povrchů dostupnými metodami instrumentální analýzy.
3. Testování a vyhodnocování samočistících a antibakteriálních účinků ošetřených povrchů.
4. Vyhodnocení a shrnutí výsledků, diskuse.
5. Formulace závěru.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* 2005; 44:8269-85.
2. Ganguly, P.; Byrne, C.; Breen, A.; Pillai, S. C. Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018;225:51-75.
3. Phuong, N.T.; et al. Antibacterial self-cleaning binary and ternary hybrid photocatalysts of titanium dioxide with silver and graphene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022; 10:22-107275.
4. Yao L.; He J. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces. *Progress in Materials Science*, 2014; 61:94-143.
5. Valenzuela, L.; Iglesias, A.; Faraldos, M.; Bahamonde, A.; Rosal, R. Antimicrobial surfaces with self-cleaning properties functionalized by photocatalytic ZnO electrospayed coatings. *Journal of Hazardous Materials*, 2019; 369:665-673.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Michal Machovský, PhD.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **19. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou 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 – bakalářskou 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 bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji 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 bakalářskou práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- Že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Předložená bakalářská práce je zaměřena na využití fotokatalytické aktivity nanočástic ZnO pro přípravu povrchů se samočisticí a antibakteriální aktivitou. V teoretické části je diskutován princip heterogenní fotokatalýzy, vybudována materiálová báze a zmíněn aplikační potenciál s důrazem na samočisticí a antibakteriální úpravu povrchů. V navazující praktické části jsou nanočástice ZnO deponovány na skleněné substráty metodou in situ, rovněž jsou připraveny ZnO nanočástice dopované stříbrem a mědí. Fotokatalyticky indukovaná samočisticí schopnost ošetřených substrátů byla testována podle ISO 21066:2018 založené na redukci rezazurinu na rezorufin a také byla sledována fotokatalyticky indukovaná superhydrofilicita prostřednictvím měření kontaktního úhlu. Testování antibakteriální aktivity bylo provedeno dle ČSN EN 13697+A1: 2020.

Klíčová slova: fotokatalýza; ZnO; funkcionalizace; samočisticí; antibakteriální

ABSTRACT

The submitted bachelor's thesis is focused on utilization of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for design of surfaces with self-cleaning and antibacterial activity. In the theoretical part, the principle of heterogeneous photocatalysis is discussed, the material base is built and the application potential is mentioned with an emphasis on self-cleaning and antibacterial properties of treated surfaces. In the practical part follow up, ZnO nanoparticles are deposited on glass substrates by in situ method and their analogues doped with silver and copper are prepared as well. The photocatalytic induced self-cleaning ability of the treated substrates was tested according to ISO 21066:2018 based on the reduction of resazurin to resofurin and the photocatalytic induced superhydrophilicity was monitored by measuring the contact angle. Antibacterial activity testing was performed according to ČSN EN 13697+A1: 2020.

Keywords: photocatalysis; ZnO; functionalization, self-cleaning; antibacterial

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu této bakalářské práce Ing. Michalovi Machovskému, Ph.D. za vedení práce, ochotu, trpělivost a jeho přátelský přístup. Dále bych chtěl poděkovat celému týmu skupiny Nanomateriálů a pokročilých technologií na CPS UTB ve Zlíně, jmenovitě ing. Milanu Masařovi, Ph.D. a Mgr. Michalu Urbánkovi, Ph.D. za pomoc při charakterizaci vzorků. Díky patří také Ing. Zuzaně Machovské, Ph.D. za provedení testu antibakteriální aktivity. V neposlední řadě bych chtěl ještě poděkovat mé rodině za podporu u studia.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 FOTOKATALÝZA	11
1.1 PRINCIP HETEROGENNÍ FOTOKATALÝZY	13
1.2 APLIKACE.....	14
1.2.1 Produkce vodíku (H ₂).....	15
1.2.2 Čištění vody a vzduchu	16
1.2.3 Samočistící efekt	16
1.2.4 Antibakteriální efekt.....	17
2 MATERIÁLOVÁ BÁZE PRO HETEROGENNÍ FOTOKATALÝZU.....	19
2.1 OXID ZINEČNATÝ (ZNO)	19
2.2 OXID TITANIČITÝ (TiO ₂)	19
3 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC	21
3.1 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	21
3.2 ROENTGENOVA DIFRAKCE.....	22
3.3 SPEKTROSKOPICKÉ METODY.....	22
3.3.1 UV-Vis spektroskopie	23
3.3.2 FT-IR.....	23
3.3.3 Ramanův rozptyl	24
4 METODY DEPOZICE NANOČÁSTIC	26
4.1 SUCHÉ PROCESY (CVD, PVD, ALD)	26
4.2 MOKRÉ PROCESY.....	27
4.2.1 Spin coating.....	27
4.2.2 Doctor blade, slot-die coating	27
5 CÍLE PRÁCE	29
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	30
6 POUŽITÉ LÁTKY A PŘÍSTROJE	31
6.1 CHEMIKÁLIE.....	31
6.2 POMŮCKY.....	31
6.3 PŘÍSTROJE	31
7 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ	32
8 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH MATERIÁLŮ	33
8.1 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	33
8.2 EDX ANALÝZA.....	34
8.2.1 Blank	35
8.2.2 ZnO	36

8.2.3	ZnO/Ag	37
8.2.4	ZnO/Cu.....	38
9	TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKY INDUKOVANÉ SAMOČISTÍCÍ FUNKCE	39
10	TESTOVÁNÍ ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITY.....	41
11	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU	43
11.1.1	Výsledky měření kontaktního úhlu pro blank.....	43
11.1.2	Výsledky měření kontaktního úhlu pro ZnO	43
11.1.3	Výsledky měření kontaktního úhlu pro ZnO/Ag	43
11.1.4	Výsledky měření kontaktního úhlu pro ZnO/Cu.....	44
	ZÁVĚR	45
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	47
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	51
	SEZNAM OBRÁZKŮ	52
	SEZNAM TABULEK.....	53

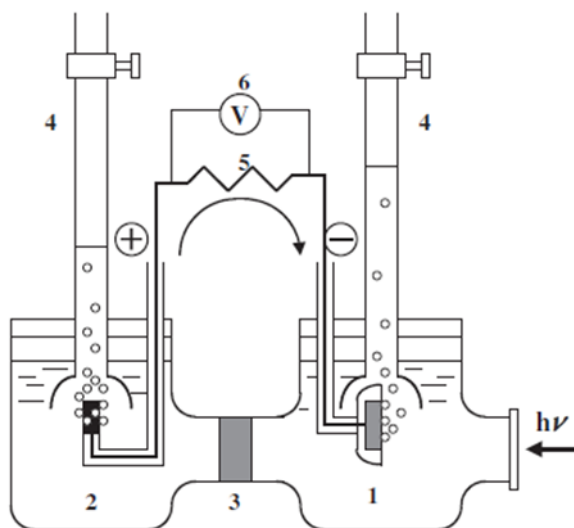
ÚVOD

Otázka hygieny na veřejných místech (nemocnice, školy, hotely, veřejná doprava atd.) má zásadní význam z hlediska kontroly šíření virových onemocnění nebo epidemií; typickým příkladem jsou infekce získané v nemocnici (HAI), které kromě zvýšené mortality přinášejí dodatečné náklady na zdravotní péči. Odhaduje se, že až pětina těchto infekcí je způsobeno přenosem přes neživé předměty. Ačkoli je sanitace a dezinfekce povrchů pomocí běžnou praxí k prevenci přenosu nemocí, tyto postupy jsou často zanedbávány, vynechávány, nebo nejsou prakticky proveditelné. Jedním z řešení, které se nabízí, jsou povrchy se samočisticí a antibakteriální úpravou. I když existuje celá řada způsobů, jak propůjčit exponovaným povrchům antibakteriální funkci, tak kombinace se samočisticími schopnostmi je výhradně spjata s fotokatalyticky aktivními materiály. Fotokatalyticky indukovaná samočisticí schopnost povrchů ošetřených tenkou vrstvou TiO_2 byla demonstrována v poslední dekádě minulého století a od té doby našla široké komerční uplatnění. Samočisticí funkce je dosaženo synergií fotokatalytického rozkladu polutantů adsorbovaných na povrch substrátu prostřednictvím reaktivních forem kyslíku, a fotoindukované superhydrofilicity, kdy dochází k restrukturalizaci hydroxylových skupin za vzniku metastabilního povrchu. Makroskopickým projevem druhého jmenovaného fenoménu je pak změna smáčivosti povrchu. Ve stejném období byly publikovány i studie na fotokatalyticky-indukovanou antibakteriální aktivitu povrchů na bázi TiO_2 . Antibakteriální účinky jsou připisovány destruktivním interakcím reaktivních forem kyslíku s buněčnou membránou organismů. Nutno podotknout, že výrazně lepších výsledků lze docílit dopováním mědi (Cu), popřípadě dekorací nanočásticemi stříbra (Ag). Oxid zinečnatý, ZnO , představuje v tomto směru zajímavou alternativu k TiO_2 , který je pro přípravu povrchů se samočisticí a antibakteriální funkcí takřka výhradně používán. I když je jeho fotokatalytická aktivita oproti TiO_2 nižší, vykazuje výrazně lepší antibakteriální účinky.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 FOTOKATALÝZA

Vědecké studie o fotoaktivitě oxidu titaničitého byly zaznamenány již na počátku 20. století. Například se objevila zpráva o foto-blednutí TiO_2 jak ve vakuu, tak i v přítomnosti kyslíku v roce 1938. Bylo uvedeno, že absorpcí UV záření vzniká aktivní forma kyslíku na povrchu oxidu titaničitého, což způsobuje foto-blednutí barviv. Bylo také známo, že oxid titaničitý se během fotokatalýzy nemění. Ve zprávě nebyl přímo použit termín fotokatalyzátor, ale nazvali ho fotosenzibilizátorem. Je nejednoznačné, kdy a kdo začal jako první využívat fotochemickou „sílu“ oxidu titaničitého k vyvolání chemických reakcí. V roce 1956 se v Japonsku objevila zpráva od Mashia a jeho kolegů s názvem Autooxidace pomocí technologie TiO_2 jako fotokatalyzátoru. Rozptýlili prášek oxidu titaničitého do různých organických rozpouštědel, jako jsou alkoholy a uhlovodíky. Tuto suspenzi ozařovali UV zářením pomocí rtuťové lampy. Pozorovali autooxidaci rozpouštědel a současnou tvorbu peroxidu vodíku. Koncem 60. létech 20. století Akira Fujishima se začal zabývat fotoelektrolýzou vody s použitím jednoho krystalu n-typu oxidu titaničitého (rutilu), protože je mimořádně stabilní i v přítomnosti vodných roztoků elektrolytů. Možnost solární fotoelektrolýzy byla poprvé prokázána v roce 1969 u systému, který je znázorněn na obr. 1, který byl vystaven působení světla blízkého UV a byl připojen k černé platinové counter elektrodě.



Obrázek 1 Schéma elektrochemické fotocely. (1) n-typ TiO_2 elektroda; (2) černá platinová counter elektroda; (3) iontově vodivý separátor; (4) plynová byreta; (5) odolnost proti zatížení; (6) voltmetr [1]

V roce 1980 japonští vědci Kawai a Sakata zkoumali důvody, proč fotolýza vody nemohla probíhat v práškovém systému, ačkoli v elektrodovém systému ano. Došli k závěru, že vzniklé plyny H_2 a O_2 by mohly rekombinovat na molekuly na regeneraci vody skrz zpětnou

reakci v práškovém systému, protože místa produkce jsou blízko sebe. Aby tento problém vyřešili, tak přidali organické sloučeniny do vodné suspenze platinizovaného oxidu titaničitého. V tomto případě dochází k redukci vody za vzniku H_2 na místech platiny a organické sloučeniny se oxidují místo vody fotogenerovanými dírami na povrchu oxidu titaničitého. Produkce vodíku probíhá efektivně s kvantovým výtěžkem více než 50 % v přítomnosti etanolu. V roce 1990 Kazuhito Hashimoto ve spolupráci s firmou TOTO Ltd., zjišťovali, proč fotokatalýza oxidu titaničitého nemůže být praktickou technologií. Došli k závěru, že je nevhodné využívat fotokatalýzu oxidu titaničitého jak pro získání energie, tak ani pro zpracování obrovského množství vody a/nebo vzduchu, protože hustota světelné energie je nízká, a navíc oxid titaničitý dokáže využít pouze malé množství UV záření obsaženého ve slunečním světle. Místo použití oxidu titaničitého pro čištění vody či vzduchu v reaktorech ho nanесли na dvojrozměrný povrch. Díky tomu se množství polutantu vzhledem ke kapacitě fotokatalyzátoru zmenšilo natolik, že i slabé UV záření z denního světla je schopno zajistit čistý povrch oxidu titaničitého. Získali tak nový koncept čištění světlem, tzv. samočisticí povrchy ošetřené tenkou vrstvou fotokatalyzátoru oxidu titaničitého [1].

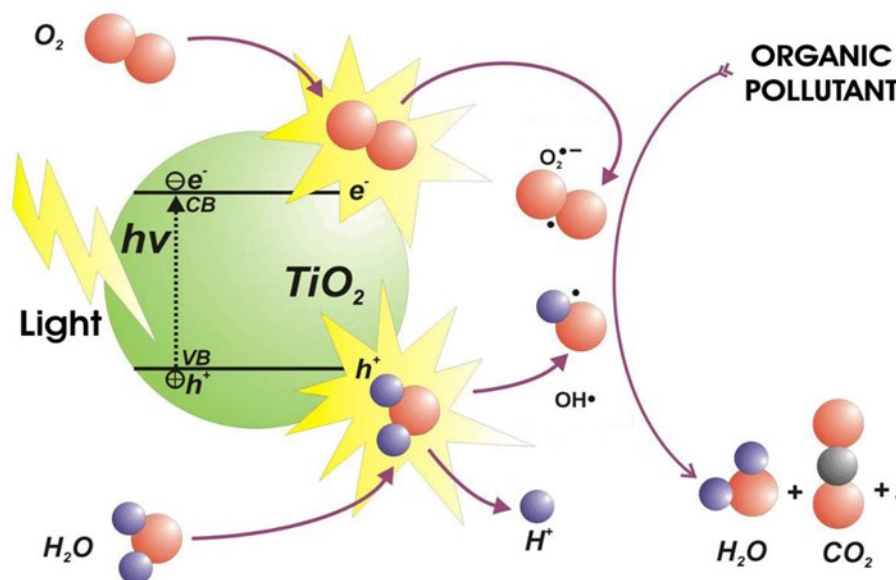
1.1 Princip heterogenní fotokatalýzy

Existují dva typy fotokatalýzy a to: Homogenní a heterogenní. Homogenní fotokatalýza je charakteristická v tom, že katalyzátor spolu s ostatními látkami, které se účastní fotokatalýzy jsou ve stejném skupenství, nejčastěji v plynném nebo kapalném. Naopak v případě heterogenní fotokatalýzy se reakce účastní pevný katalyzátor, který je většinou nanesený v tenké vrstvičce na nějaké ploše (např. sklo). Heterogenní fotokatalýzu lze popsat pěti kroky:

1. Transport látek difúzí k povrchu katalyzátoru
2. Adsorpce výchozích látek na povrch katalyzátoru
3. Vlastní povrchová reakce
4. Desorpce produktů
5. Transport produktů od povrchu katalyzátoru difúzí ven.

Při těchto krocích fotokatalýzy může dojít k absorpci nebo uvolnění tepla. Jako katalyzátor se používají polovodiče TiO_2 , ZnO , CdS WO_3 a další. [2]

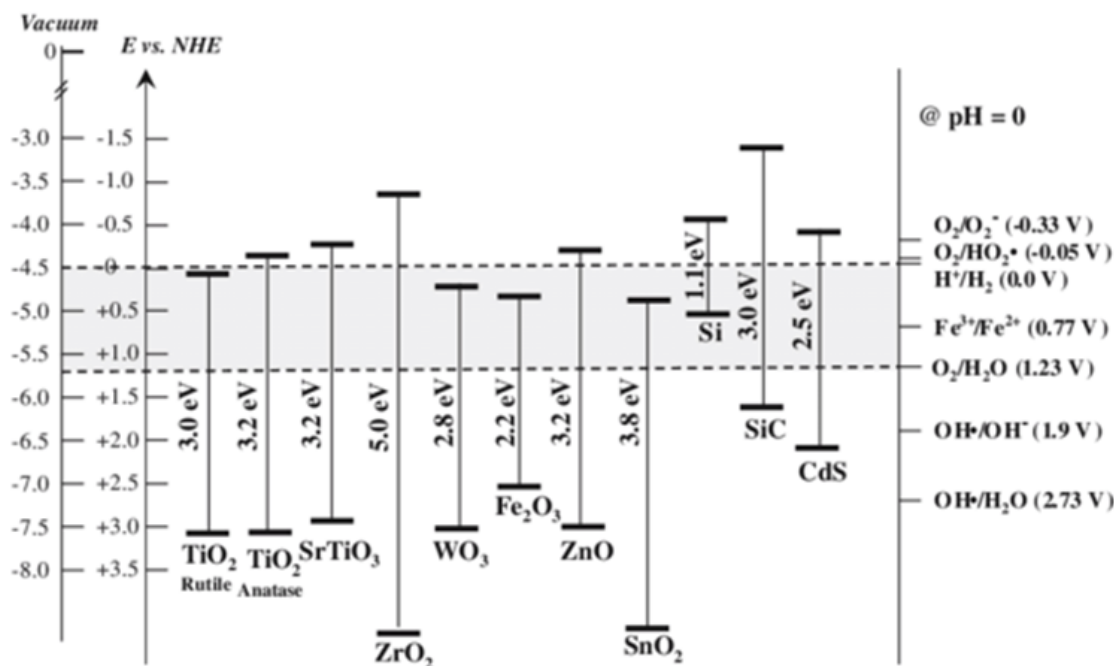
Fotokatalytická reakce je iniciovaná absorpcí fotonu o dostatečné energii, která musí být větší nebo alespoň stejná jako je energie zakázaného pásu polovodičového fotokatalyzátoru.



Obrázek 2 Princip heterogenní fotokatalýzy [3]

Po absorpci fotonu dojde k excitaci elektronů z valenčního (VB) do vodivostního pásu (CB). Dojde k vytvoření páru elektron-díra, které se od sebe oddělí a excitovaný elektron má

potenciál fungovat jako redukční činidlo a z díry se stane naopak oxidační činidlo [4]. Excitovaný elektron reaguje na povrchu fotokatalyzátoru s kyslíkem za vzniku superoxidového aniontu ($\cdot\text{O}_2^-$) a díra reaguje s vodou za vzniku vodíkového protonu (H^+) a hydroxylového radikálu ($\cdot\text{OH}$). Superoxidový aniont a hydroxylový radikál pak reagují s organickým znečištěním za vzniku vody a oxidu uhličitého. Tento princip popisuje obrázek 2 [5]

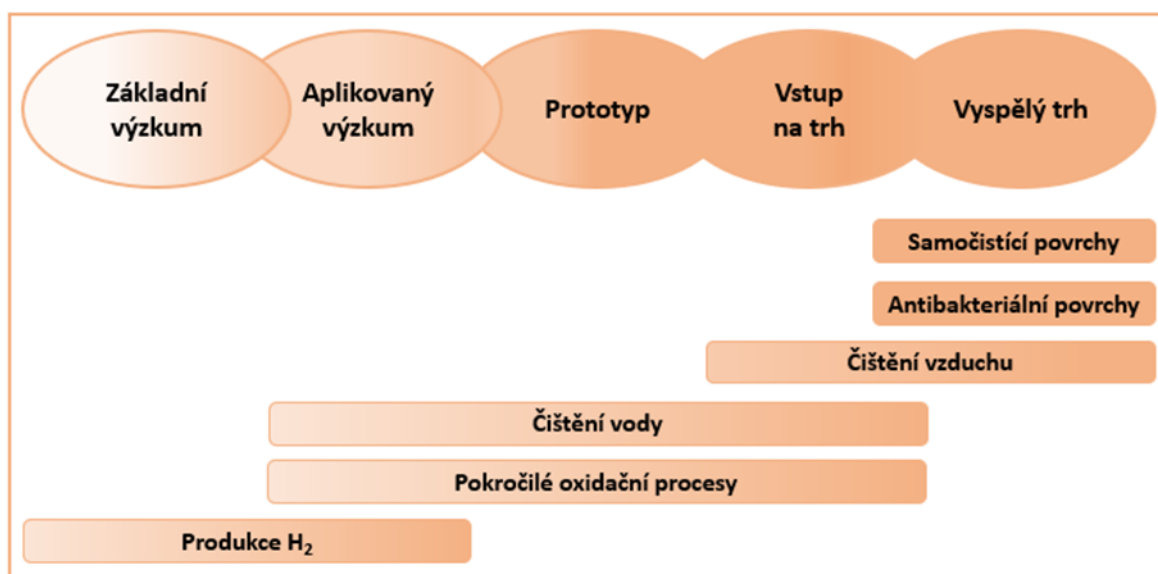


Obrázek 3 Diagram energetické hladiny ukazující Polohy hran CB a VB různých polovodičů při pH 0 [6]

1.2 Aplikace

Aplikace fotokatalytických procesů mají potenciál pro řešení mnohých problémů spojených s životním prostředím. Desinfekce bakterií je zvláště důležitá, protože tradiční metody jako je chlorace, jsou chemicky náročné a mají mnoho nevýhod. Například v aplikaci na úpravu vod, kdy se chlór používaný k desinfekci může pak reagovat s organickým materiálem za vzniku organochlorovaných sloučenin, které jsou vysoce karcinogenní. Dále jsou některé patogeny jako viry, určité bakterie jako například *Legionella* jsou proti desinfekci chlórem odolné. Pro srovnání, běžně používaný polovodič TiO₂ ve fotokatalytických procesech je netoxický, chemicky stabilní, docela levný a je schopen opakovaného použití bez podstatné ztráty katalytické schopnosti. Dále se fotokatalytický efekt používá pro odstraňování organických polutantů v plynné fázi, jako jsou těkavé organické sloučeniny (VOC), které mají velké potenciální využití při kontrole kontaminantů

ve vnitřním prostředí, jako jsou rezidence, kancelářské budovy a továrny. Potom se taky tento efekt používá v laboratořích a nemocnicích, kdy se využívá tenké vrstvičky TiO_2 nanesené na nerezovou ocel pomocí metody CVD techniky, které byly testovány na antimikrobiální aktivitu proti *E. coli*. Fotokatalytická technika je všestranná a je to účinný desinfekční proces, který je schopný inaktivovat širokou škálu škodlivých mikroorganismů v různých médiích. Jedná se o bezpečnou, netoxickou a relativně levnou metodu, jejíž přizpůsobivost umožňuje její použití k mnoha účelům [7].



Obrázek 4 Úroveň připravenosti technologií na bázi fotokatalytických technologií

1.2.1 Produkce vodíku (H_2)

Jedním z důležitých čistých paliv, kterému se v posledních desetiletích věnuje velká pozornost, je vodík. Vodík je nejjednodušší prvek a nejhojnější plyn ve vesmíru. Lze ho snadno použít v palivových článcích pro výrobu elektřiny [8]. Fotokatalytická výroba vodíku z vody je zelená a obnovitelná cesta pro výrobu solárního paliva. Vodík může být přímo skladován a spalován bez škodlivých emisí plynů CO a NO_x [9]. Navíc energetický výtěžek plynného vodíku je až 122 kJ/g, což je 2,75krát více než u uhlovodíkových paliv a téměř 5krát vyšší než v případě metanolu nebo etanolu. Voda je velmi stabilní látka, která vyžaduje prolomení energetické bariéry k výrobě vodíku. Proto musí být zakázané pásmo fotokatalytických materiálů a polohy vodivostních a valenčních pásů vhodné pro rozklad vody. Poloha vodivostního pásu musí být zápornější než redox potenciál H^+/H_2 (V vs. NHE) a zároveň poloha valenčního pásu musí být pozitivnější než redox potenciál $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 V vs. NHE). Proto je teoretická minimální mezera pásma pro dělení vody 1,23 eV, což odpovídá světlu o vlnové délce asi 1100 nm [8]. Fujishima a Honda ve své práci publikované

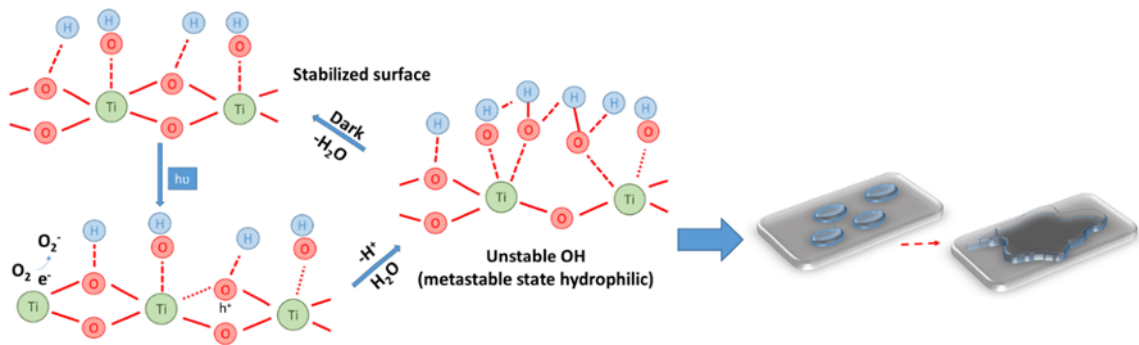
v Nature roku 1972 prokázali, že vodu lze fotolyzovat elektrochemicky. Demonstrovali elektrochemický článek složený z anody TiO_2 typu n (rutil) a Pt černé katody. [9]. Když byl tento článek ozářen UV světlem, tak na anodě mohli pozorovat vývoj O_2 . Prvním objeveným katalyzátorem pro fotochemické štěpení vody byl TiO_2 , ačkoliv vznik H_2 na Pt katodě nebyl v jejich původním článku potvrzen [8].

1.2.2 Čištění vody a vzduchu

Znečištění vody a ovzduší představuje jeden z nejkritičtějších environmentálních problémů 21. století. V posledních letech bylo vypouštění a zneškodňování toxických látek ve vodě regulováno přísnějšími limity, v důsledku toho se stal nezbytný vývoj nových technologií pro čištění odpadních vod. Navzdory velkému počtu polovodičů, které lze použít jako fotokatalyzátor, představuje TiO_2 nejrozšířenější a nejstabilnější polovodič ve fotokatalytické degradaci díky své nízké ceně, vysoké fotokatalytické aktivitě a chemické stabilitě. Navzdory několika podobnostem přijatých zařízení představuje úprava vzduchu ve srovnání s úpravou vody své vlastní problémy. V případě úpravy vzduchu je TiO_2 také nerozšířenějším fotokatalyzátorem pro odstraňování VOC (těžké organické sloučeniny). Fotokatalytická zařízení se používají jenom pro úpravu malých objemů plynu v uzavřených prostorech nebo pro osobní ochranu [10].

1.2.3 Samočistící efekt

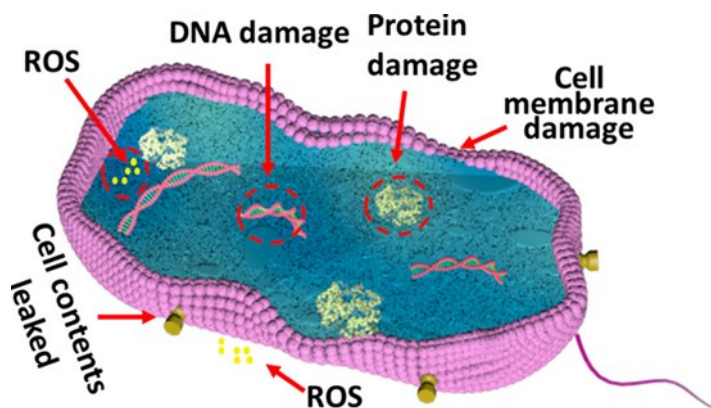
Při zkoumání nového konceptu čištění světlem materiály potažené filmovým fotokatalyzátorem TiO_2 za slabého UV světla zjistili roku 1995 výraznou změnu smáčivosti povrchu TiO_2 vodou před a po ozáření UV světlem. Smáčivost povrchu je obecně hodnocena kontaktním úhlem mezi vodou a povrchem. Kontaktní úhel (CA) je definován jako úhel mezi pevným povrchem a tečnou čáry kapalné fáze na rozhraní pevná látka – kapalina – plyn. Tenký film TiO_2 vykazuje počáteční CA několik desítek stupňů v závislosti na povrchu materiálu. Když je tento povrch vystaven UV záření, tak voda začne vykazovat klesající CA a nakonec CA dosáhne hodnoty téměř 0 stupně. V této fázi se povrch stane vysoce hydrofilní. Změna je reverzibilní. [1].



Obrázek 5 Schéma změny povrchu z hydrofobního na superhydrofilní [11]

1.2.4 Antibakteriální efekt

Mikrobiální kontaminace způsobená zvýšenou odolností bakterií vůči antibiotikům se stává vážným problémem v oblastech jako je zdravotnictví a průmyslové aplikace. Fotokatalytické antimikrobiální povlaky na bázi polovodičových oxidů kovů se používají v mnoha oblastech od stavebních materiálů až po implementace do tkanin rozkládající širokou škálu organických nečistot a mikroorganismy. Některé fotokatalytické polovodiče jako například TiO_2 , ZnO a CuO poskytují antimikrobiální účinky prostřednictvím katalytických reakcí v přítomnosti světla. ZnO , stejně jako TiO_2 je slibné antimikrobiální činidlo s tepelnou a chemickou stabilitou, nízkou cenou. Konkrétně u ZnO dochází k narušení buněčné membrány pomocí ROS vzniklých fotokatalýzou a pomalému uvolňování Zn^{2+} iontů, které také přispívají k antimikrobiální aktivitě [12]. Principem antibakteriálního efektu je v podstatě reakce bakterie s ROS. ROS hlavně zahrnuje především singlet kyslík ($^1\text{O}_2$), superoxidový aniont ($\cdot\text{O}_2^-$) a hydroxylový radikál ($\cdot\text{OH}$). Když světelná energie je vyšší než zakázaný pás ZnO , elektrony můžou přeskočit z VB do CB, kde vytvoří pár elektron-díra. Díra pak může reagovat s OH^- nebo H_2O za vzniku $\cdot\text{OH}$, který je hodně aktivní a může oxidovat organické látky. Vzniklé elektrony můžou reagovat s O_2 za vzniku ROS, a tyto reaktivní kyslíkové radikály se pak můžou účastnit v redoxních reakcích. Na obrázku č. 6 je znázorněno, jak ROS reaguje s buněčnou membránou nebo projde dovnitř bakterie, kde inaktivuje bakteriální DNA a proteiny a tím vlastně bakterii usmrtí.



Obrázek 6 Schéma fotokatalytického antibakteriálního efektu [12]

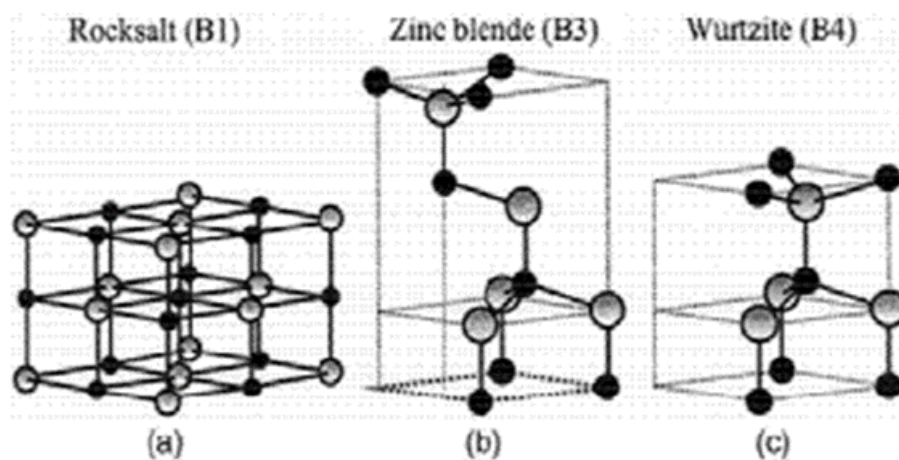
Kvůli širokému zakázanému pásmu ZnO reaguje pouze na ultrafialové světlo. Navíc vykazuje rychlou rekombinaci párů elektron-díra, což snižuje jeho fotokatalytickou účinnost. Proto jeho aplikace v oblasti fotokatalytických antibakteriálních látek je omezená. Možným řešením je dopování oxidu zinečnatého mědí, kdy Cu^{2+} má schopnost zachytit fotoelektrony. Kvůli excitaci viditelného světla ZnO vytváří páry elektron-díra. Elektrony ve VB v ZnO reagují s CuII na rozhraní přenosu náboje a CuII se převede na CuI . Generovaný Cu^+ může se také podílet na reakci redukujícího kyslíku za vzniku Cu^{2+} a O^{2-} . Zároveň díry reagují na povrchu s hydroxidovými molekulami a vodou za vzniku $\cdot\text{OH}$ [13].

Mimo ošetření povrchu materiálu nanočásticemi fotokatalyzátorů je možná úprava povrchu tak, aby se na něm bakterie vůbec neuchytily. Povrchy, které odpuzují bakterie, jsou schopné inhibice interakce mezi povrchem materiálu a povrchem bakterie. Opracování povrchu materiálu mikro-nano texturou (paternování) nebo chemickou úpravou vedoucí k hydrofobnosti povrchu může účinně snížit schopnost počátečního přichycení bakterií a následnou tvorbu biofilmu [12]. Prvním příkladem povrchové úpravy můžou být tzv. polymerní kartáče, které jsou závislé na hydrofobicitě nebo hydrofilicitě, míře bakteriální nebo proteinové antiadheze a dalších fyzikálně-chemických nebo biologických vlastnostech. Další možnou úpravou je nekovalentní povlak na bázi supramolekul s baktericidním účinkem. Tato úprava je založena na nekovalentních interakcích, jako je vodíková vazba, π - π interakce a van der Waalsovy interakce [13].

2 MATERIÁLOVÁ BÁZE PRO HETEROGENNÍ FOTOKATALÝZU

2.1 Oxid zinečnatý (ZnO)

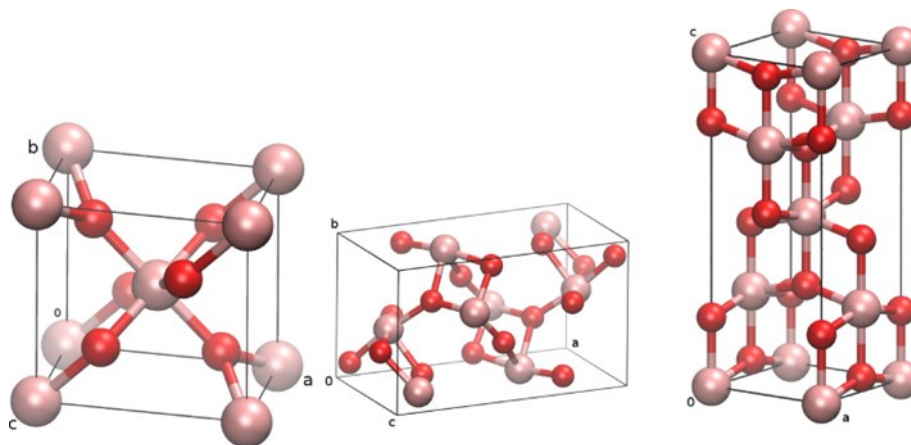
ZnO je polovodivý materiál, který má vlastnosti vhodné pro použití v optoelektronice. Kromě toho vykazuje silné fotokatalytické účinky, srovnatelné s TiO_2 [14]. V materiálové vědě je oxid zinečnatý klasifikován jako polovodič ve skupině II-IV, jehož kovalence je na hranici mezi iontovými a kovalentními polovodiči. Široké energetické pásmo (3,37 eV), vysoká vazebná energie (60 meV) a vysoká tepelná a mechanická stabilita při pokojové teplotě jej tak činí atraktivním pro použití v elektronice, optoelektronice a laserové technologii. Piezo- a pyroelektrické vlastnosti ZnO znamenají, že jej lze použít jako senzor, převodník, generátor energie a fotokatalyzátor při výrobě vodíku [15]. Existují tři krystalové struktury ZnO: hexagonální wurtzite, kubická struktura zinkové směsi a vzácně pozorovaná kubická kamenná sůl. Za okolních podmínek je termodynamicky nejstabilnější strukturou wurtzitová forma. Struktura směsi zinku je metastabilní a může být stabilizována pouze epitaxním růstem na kubických substrátech, zatímco kubická struktura kamenné soli je obvykle stabilní pouze za extrémního tlaku (2 GPa) [14].



Obrázek 7 a) kubická struktura kamenné soli, b) struktura směsi zinku, c) hexagonální wurtzitová struktura. Černou barvou jsou označeny atomy kyslíku a šedou barvou jsou označeny atomy zinku [16]

2.2 Oxid titaničitý (TiO_2)

Oxid titaničitý existuje ve třech polyformních modifikacích, a to anatas brookit a rutil. Nejběžnější je v modifikaci anatasové, kdy má velikost zakázaného pásma 3,2 eV, a proto je ve viditelném světle slabě aktivní. Rutilová fáze se zakázaným pásmem 3,0 eV má nejsilnější absorpci viditelného světla, zatímco brookit s pásmovou mezerou 3,3 eV má absorpci ve viditelném světle nejslabší [17].



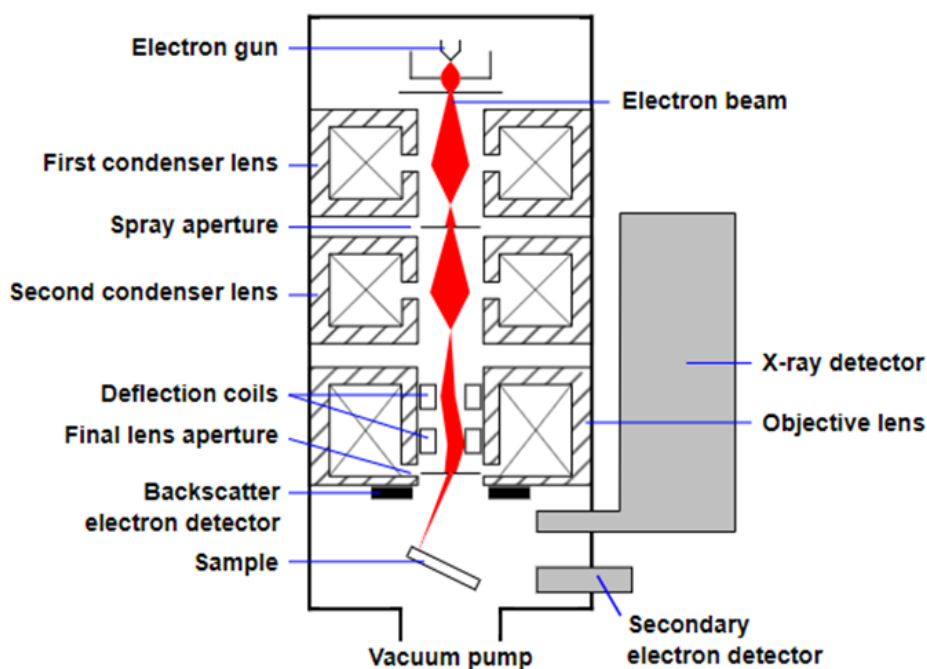
Obrázek 8 Modifikace TiO_2 : rutil, brookit a anatas (zleva do prava)[18]

Primární aplikace oxidu titaničitého ve fázi rutilu spočívá v použití bílého prášku jako pigmentu. Díky jeho vysokému indexu lomu je potřeba k dosažení bílé vrstvy o vysoké kryvosti třeba použít relativně malé množství tohoto pigmentu. To má významné uplatnění v oblasti výroby barev a povlaků. Díky jeho schopnosti odrazit světlo a dlouhotrvající barevné stálosti je také využíván ve speciální optice. Krystalická fáze anatasu je fotokatalyticky aktivní, nejúčinnějších účinků však bývá dosahováno v jeho směsi s rutilem v poměru ca 85/15, který představuje fotokatalytický standard. Takové nanočástice nebo tenké vrstvy se používají takřka výhradně pro komerční aplikace fotokatalytického efektu. Dále je oxid titaničitý zdravotně nezávadný a pohlcuje škodlivé UV záření, proto je hojně využíván v kosmetických přípravcích, jako jsou opalovací krémy, rtěnky, mýdla, zubní pasty a také i v některých léčivech [19].

3 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC

3.1 Elektronová mikroskopie

Elektronové mikroskopy pracují s proudem elektronů ve vakuu. Čím lepší je vakuum, tím jsou lepší výsledky. Elektronové mikroskopy se dělí na dva druhy: Transmisní elektronový mikroskop (TEM) a rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop (SEM). Rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop pracuje tak, že na vzorek dopadá postupně na vybraná místa vzorku tenký svazek elektronů, který po interakci se vzorkem produkuje různé druhy signálu, ze kterých se skládá výsledný obraz. Skenovací elektronový mikroskop se skládá se ze zdroje elektronů, který může být buď termoemisní, kdy při průchodu elektrického proudu dojde k zahřátí vlákna a úniku elektronů anebo autoemisní, kdy elektrony emituje studené vlákno vyleptané do hrotu. Dále pak z elektromagnetické čočky, což jsou prstence z velmi čistého, měkkého železa zasazené v cívkách. Poté následuje detektor [20].



Obrázek 9 Řez skenovacím elektronovým mikroskopem [21]

Energetická disperzní rentgenová mikroanalýza (EDX) je technika elementární analýzy spojená s elektronovou mikroskopií. EDX je založena na generování charakteristických rentgenových paprsků v atomech vzorku při dopadu svazku elektronů. Po dopadu na atomy nastávají dva základní fyzikální děje: pružný rozptyl a nepružný rozptyl. V případě pružného rozptylu je změna směru elektronu bez znatelné ztráty energie, obvykle způsobená interakcemi s jádrem obsahujícím minerály, zatímco nepružný rozptyl je ztráta energie bez

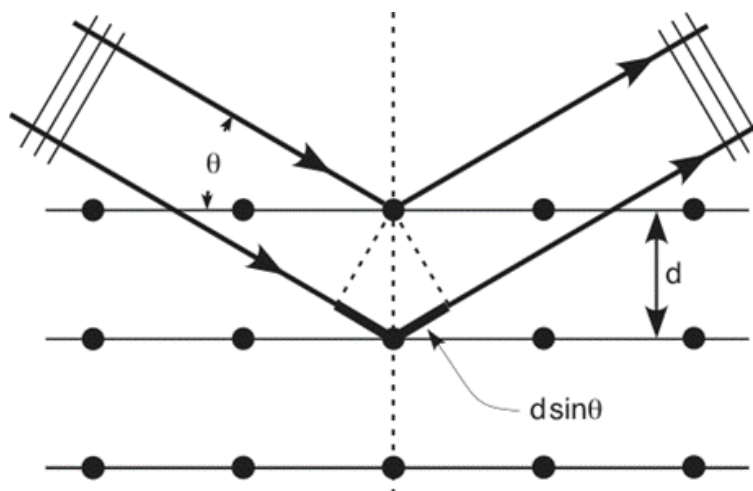
patrné změny směru, obvykle generovaná interakcí s jak vázanými elektrony, tak i s jádrem atomu. Atomy jsou tak ionizovány a po návratu do základního stavu budou emitovat charakteristické rentgenové záření a energie rentgenového fotonu je potenciální energie, která vyplývá z rozdílu mezi dvěma orbitály zapojenými do přechodu, což je tedy charakteristické pro prvek. Energie závisí na atomovém čísle prvku, ve kterém k interakci dochází. [22]

3.2 Roentgenova difrakce

Difrakce světla nastává tehdy, když je vlnová délka dopadajícího záření srovnatelná s velikostí částic rozptylujícího prostředí. Roentgenova difrakce je metoda k určování struktury krystalických látek. Princip této metody spočívá v Braggově zákonu, který zní, že vzdálenost částic v krystalové mřížce je přibližně stejně velká, jako je vlnová délka Roentgenového záření a je dán tímto vztahem:

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

Kde d je vzdálenost dvou rovin v krystalu, θ je úhel mezi paprskem a rovinou, λ je vlnová délka použitého záření a n je difrakční řád. [23]

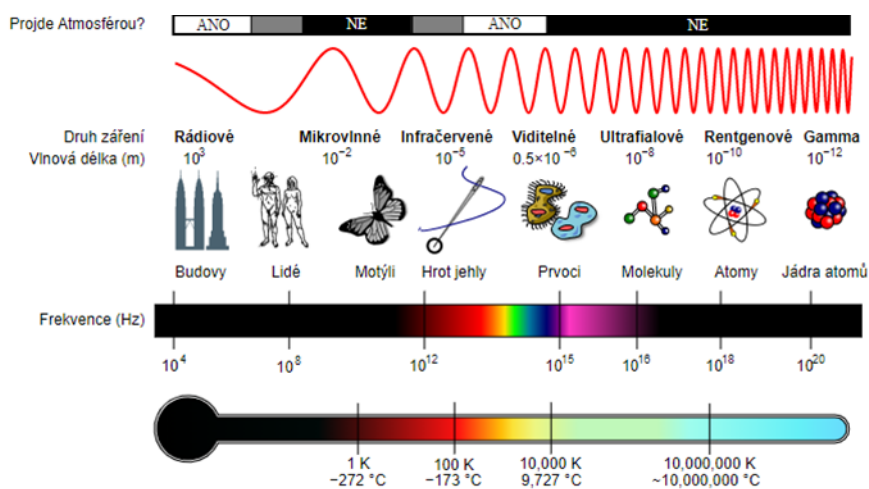


Obrázek 10 Braggova difrakce [24]

3.3 Spektroskopické metody

Jsou to metody zabývající se vznikem a vlastnostmi spekter. Pozorují interakce elektromagnetického záření se zkoumaným vzorkem, při kterých dochází k výměně energie mezi zkoumanou látkou a zářením. Při této interakci pozorujeme pohlcení

elektromagnetického záření – tzv. absorpce nebo přeměnu této energie na záření – tzv. emise [25].



Obrázek 11 Spektrum světla [26]

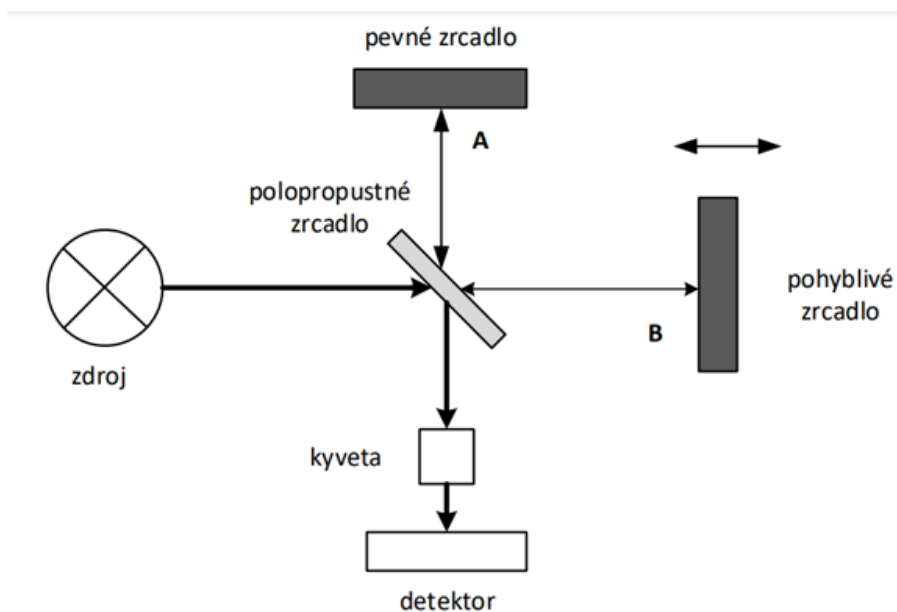
3.3.1 UV-Vis spektroskopie

Ultrafialové a viditelné záření, které dopadá na povrch, může interagovat s hmotou různými způsoby: může být propuštěno, difúzně propuštěno, odraženo (zrcadlově nebo difúzně), absorbováno, pohlcováno a emitováno jako fotoluminiscence nebo bočně rozptylováno na vlnových délkách odlišných od vlnových délek dopadajícího monochromatického záření. Obecně platí, že když hmota absorbuje část dopadajícího záření a je excitována na vyšší energetické hladiny, není tento stav stabilní a vrací se zpět do původní rovnováhy. Molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti se zabývá měřením a interpretací elektronových spekter molekul látek, které absorbují elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm zředěnými roztoky molekul. Při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů. Látky absorbující záření s vlnovou délkou menší než 380 nm se projevují jako bezbarvé. Látky, které absorbují záření vlnové délky v rozsahu 380, až 770 nm se pak projevují jako barevné. [27]

3.3.2 FT-IR

Principem této metody je interakce infračerveného záření se zkoumanou látkou. Dochází zde k přenosu energie, která nedokáže excitovat elektrony v molekulových orbitalech, ale je dostatečná ke změně vibračně rotačního stavu molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu. Záření může být absorbováno, pouze pokud odpovídá příslušným vibračním a rotačním stavům. Rozlišují se různé formy vibrací, které vznikají v důsledku různých

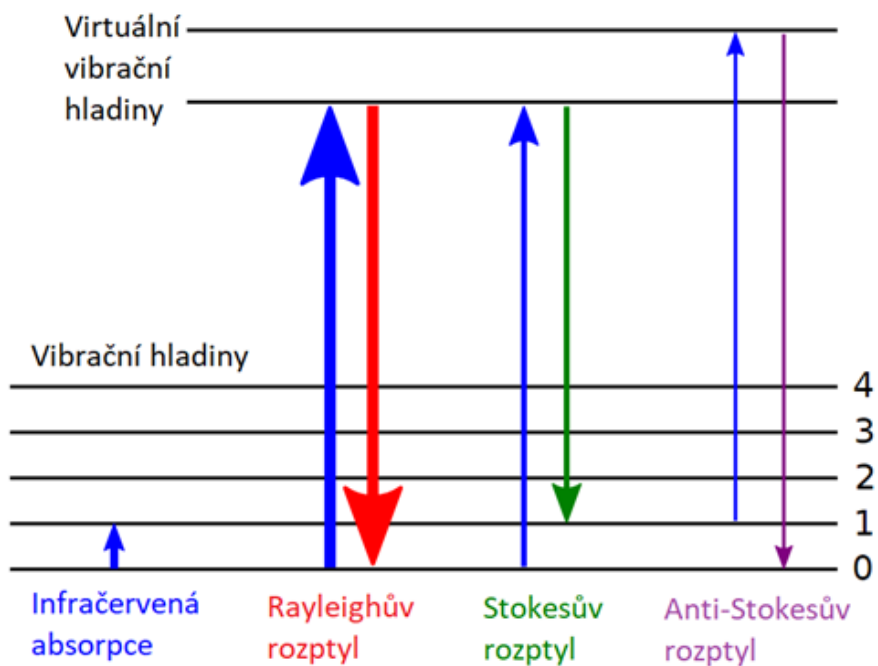
vazebných sil a vazebných úhlů atomů v molekule. Složitě molekuly tak vykazují četné možnosti vnitřních vibrací. Obecně platí, že frekvence absorpčního pásu ve spektru roste s vazebnou silovou konstantou a klesá s hmotností atomu. Vibrační pásy, které lze přiřadit k jednotlivým vazbám nebo funkčním skupinám molekuly a jsou velmi užitečné při identifikaci neznámých sloučenin. Výhoda této metody je, že při ní nedochází k poškození vzorku. [28]



Obrázek 12 Schéma infračervené spektroskopie [25]

3.3.3 Ramanův rozptyl

Ramanova spektroskopie je metoda měření rozptýleného záření interagujícího s molekulami vzorku. Princip této metody spočívá v měření rozptýleného záření, které vzniká při interakci monochromatického záření v oblasti viditelného a blízkého infračerveného spektra s molekulami vzorku a je tak komplementární metodou k infračervené spektroskopii. Při této interakci dochází ke změně vibračních a rotačních stavů molekul. Výhodou Ramanovy spektroskopie je, že nedochází k poškození vzorku, tudíž tato metoda je nedestruktivní [29].



Obrázek 13 Molekulové změny v energetických hladinách [30]

4 METODY DEPOZICE NANOČÁSTIC

4.1 Suché procesy (CVD, PVD, ALD)

CVD neboli chemical vapor deposition lze definovat jako nanášení pevné látky na zahřátý povrch pevné látky v důsledku chemické reakce v plynné fázi. Patří do třídy procesů přenosu par, které mají atomistickou povahu, tj. depozičními částicemi jsou atomy nebo molekuly nebo jejich kombinace. Kromě CVD zahrnují různé fyzikální depozice z par, jako je odpařování, naprašování, epitaxe molekulárním svazkem a iontové sázení. CVD se používá ve spojení s PVD nebo s kombinací dvou systémů, jako je CVD zesílená plazmou nebo aktivované naprašování [31]

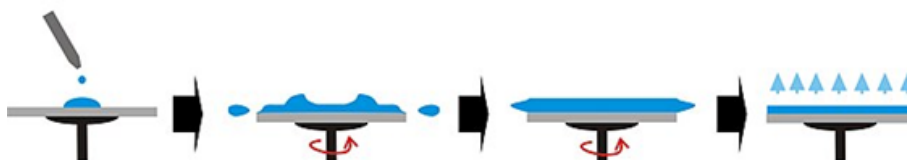
PVD neboli physical vapor deposition je proces nanášení povlaků, při kterém se tenké vrstvy nanášejí kondenzací odpařené formy požadovaného materiálu na substrát. Proces PVD probíhá ve vakuu. PVD procesy zahrnují různé typy, například: nanášení pomocí katodového oblouku, fyzikální nanášení z par pomocí elektronového svazku, odpařovací nanášení, naprašování, iontové pokovování a zesílené naprašování. Při metodě PVD se pevný povlakový materiál odpařuje teplem nebo bombardováním ionty (naprašováním). Současně se také zavádí reaktivní plyn, který tvoří s kovovými parami sloučeninu a je nanesen na substrát jako tenká vrstva s vysoce přilnavým povrchem. Takové povlaky se používají v široké škále aplikací, jako jsou letecké, automobilové, chirurgické, lékařské, barviva a formy pro nejrůznější zpracování materiálů, řezné nástroje, střelné zbraně, optika, tenké vrstvy a textilie [32].

ALD neboli atomic layer deposition je jedinečná metoda nanášení tenkých vrstev založená na saturačních povrchových reakcích alternativně dodávaných plynných prekurzorů. Charakteristickými rysy ALD jsou kontrola složení a tloušťky na atomární úrovni, dokonalé stupňovité pokrytí a velkoplošná rovnoměrnost. Vzhledem k principu samo-omezující adsorpce ALD a výhodám, které s sebou přináší, je ALD poměrně necitlivá na topologii povrchu a velmi dobře se hodí pro nanášení konformních vrstev o velikosti nano. Pomocí ALD se vyrábějí izolační vrstvy oxidu hlinitého pro elektroluminiscenční ploché obrazovky, paměťové kondenzátory a čtecí/zapisovací hlavy. [33]

4.2 Mokrý procesy

4.2.1 Spin coating

Spin coating je převládající technikou používanou k výrobě jednotné tenké vrstvy o tloušťce v řádech mikrometrů a nanometrů. Tato metoda se skládá ze 4 částí: depozice, spin-up, odtok tekutiny a vypařování. Během depozice se roztok dává pomocí mikrostříkačky na substrát, který se otáčí určitou rychlostí. K rozprostření roztoku po substrátu se děje díky odstředivé síle. Ve druhé fázi je substrát urychlován až do jeho konečné požadované rychlosti otáčení. Tato fáze je charakterizována agresivním vypuzováním tekutiny ze substrátu. Třetí fáze je, když se substrát otáčí konstantní rychlostí. Tato fáze je charakterizována postupným ztenčováním filmu. Kvůli kapičkám, které se tvoří na okraji substrátu může být rozdíl v tloušťce povlaku. Když fáze spin-off končí, tak začíná fáze sušení filmu. Ve čtvrté fázi pak dochází k odpařování rozpouštědla a ztenčováním povlaku. Rychlost odpařování závisí na dvou faktorech a to: rozdílu parciálních tlaků jednotlivých druhů rozpouštědel mezi volným povrchem rozpouštědla a volným povrchem roztoku a plynu proudícího v blízkosti substrátu. [34]

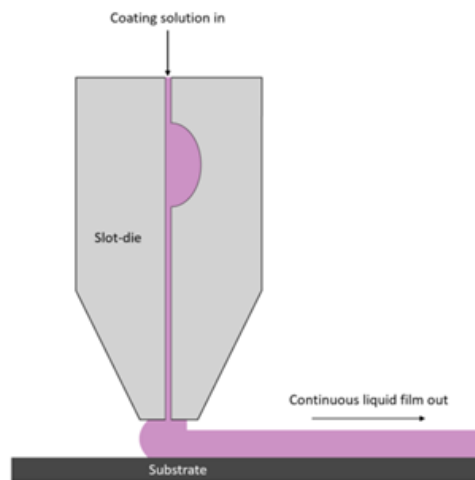


Obrázek 14 Spin coating [35]

4.2.2 Doctor blade, slot-die coating

Slot-die coating je proces běžně používaný pro výrobu tenkých a jednotných filmů. Vynalezl jej Beguin pro výrobu fotografických filmů a papírů. Během procesu potahování matricí je kapalina dodávána přes pevnou štěrbinovou mezeru na pohybující se substrát, čímž se vyplňuje mezera mezi matricí a substrátem. Kapalina v potahové mezeře ohraničené horním a dolním meniskem tvoří potahovou perlu. Vrstva kapaliny je přes pohybující se substrát

odváděna z dolního menisku. Po odpaření nebo ztuhnutí lze na podkladu získat jednotný suchý film [36].



Obrázek 15 Schéma slot-die coating [37]

5 CÍLE PRÁCE

Na základě poznatků o designu povrchů se samočistící a antibakteriální úpravou shrnutých v teoretické části, byly pro praktickou část vytyčeny následující cíle:

- Vytipovat vhodnou metodu pro ošetření skleněných substrátů nanočásticemi ZnO a možnosti dopování Ag a Cu s důrazem na metody in-situ.
- Provést depozici a následně charakterizaci ošetřených povrchů vhodnými metodami instrumentální analýzy.
- Otestovat fotokatalyticky indukovanou samočistící funkci a antibakteriální aktivitu ošetřených substrátů podle příslušných norem.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ LÁTKY A PŘÍSTROJE

6.1 Chemikálie

- Peroxid vodíku H_2O_2 : $M = 30,02 \text{ g/mol}$
- Dusičnan stříbrný AgNO_3 : $M = 169,87 \text{ g/mol}$
- Amoniak – vodný roztok 25 % NH_4OH : $M = 35,05 \text{ g/mol}$
- Oxid zinečnatý ZnO : $M = 81,38 \text{ g/mol}$
- Prášková měď Cu : $M = 63,55 \text{ g/mol}$

6.2 Pomůcky

Jako pomůcky byly použity: diamantový nůž na řezání skla, matné mikroskopické sklo se zdrsněným povrchem na jedné straně, kádinky, skleněné tyčinky, stříčka, hodinové sklo, plotna, analytické váhy, předvážky, vata, petriho miska, nitrilové rukavice, automatická pipeta, špičky, lžíce, UV lampa ($P = 15 \text{ W}$), Radiometr RM 22.

6.3 Přístroje

- Skenovací elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450
- See System E
- EDAX s detektorem Octane plus
- Pec muflová LAC-LMH 07/12
- Sušárna vakuová MEMMERT VO400

7 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ

7.1 Depozice nanočástic ZnO na substrát

K přípravě nanovrstvy ZnO bylo na míchačce rozpuštěno 0,6 g práškového ZnO ve 50 ml vodného roztoku NH_3 a po kapkách bylo přidáno 4 ml H_2O_2 . Došlo k rozpuštění ZnO, který byl následně nanesen pomocí vaty na mikroskopické sklo. Celkově byly nanесeny 3 vrstvy. Poté byly sklíčka vyžíhaná na 500 °C zhruba 15 minut.

7.2 Depozice nanočástic ZnO/Ag na substrát

K přípravě nanovrstvy ZnO/Ag bylo na míchačce rozpuštěno 0,6 g práškového ZnO ve 50 ml vodného roztoku NH_3 s přídavkem 5% Ag z celkového množství ZnO což je 0,047 g AgNO_3 a po kapkách bylo přikapáno 4 ml H_2O_2 . Došlo k rozpuštění směsi, která byla následně nanесena pomocí vaty na mikroskopické sklo. Celkově byly nanесeny 3 vrstvy. Poté byly sklíčka vyžíhaná na 500 °C zhruba 15 minut.

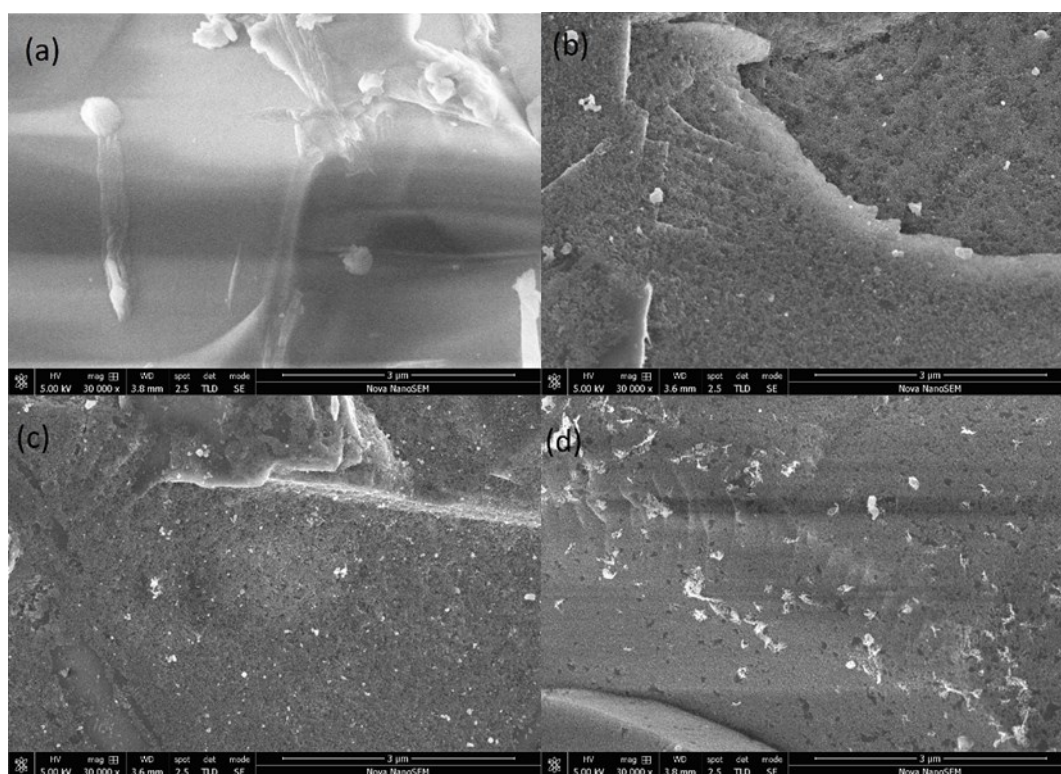
7.3 Depozice nanočástic ZnO/Cu na substrát

K přípravě nanovrstvy ZnO/Cu bylo na míchačce rozpuštěno 0,6 g práškového ZnO ve 50 ml vodného roztoku NH_3 s přídavkem 5% Cu z celkového množství ZnO což je 0,03 g Cu. Roztok se zbarvil modře v důsledku vzniklého komplexu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Jelikož reakce byla velmi bouřlivá, tak bylo přidáno pomalu po kapkách 4 ml H_2O_2 . Došlo k rozpuštění směsi, která byla následně nanесena pomocí vaty na mikroskopické sklo. Celkově byly nanесeny 3 vrstvy. Poté byly sklíčka vyžíhaná na 500 °C zhruba 15 minut.

8 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH MATERIÁLŮ

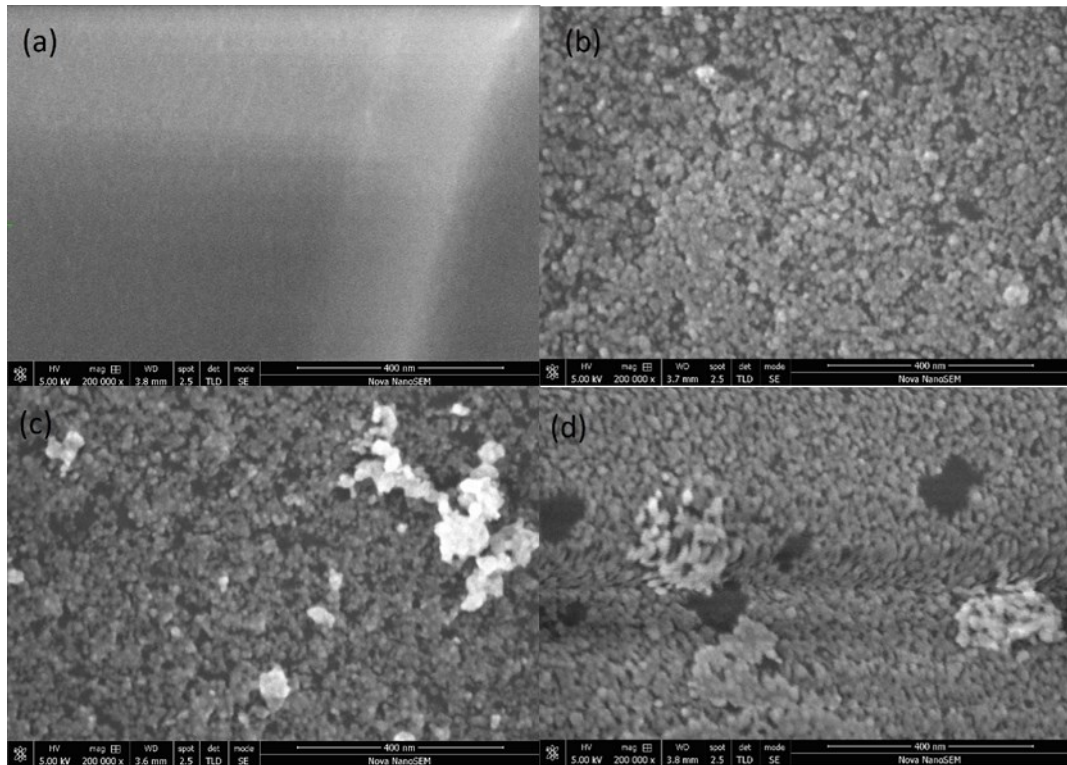
8.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s možností EDX analýzy byl charakterizován povrch a složení jednotlivých substrátů (a) s nanovrstvičkou ZnO (b), ZnO/Ag (c) a ZnO/Cu (d). Měření je vždy při zvětšení 30 000x (Obrázek 16) a 200 000x (Obrázek 17). V případě blanku z obrázku 16 lze vidět hladký povrch substrátu, odpovídající povrchu mikroskopického skla. U substrátu deponovaným částicemi ZnO z roztoku a následně žíhaným (a) a dále ještě u dopovaných ZnO/Ag a ZnO/Cu lze vidět strukturu povrchu.



Obrázek 16 Snímky vzorků ze skenovacího elektronového mikroskopu při zvětšení 30 000x pro (a) Blank; (b) ZnO; (c) ZnO/Ag; (d) ZnO/Cu

Detail zmíněných povrchů je patrný ze snímků v obrázku 17. Jak si lze povšimnout, jedná se o velmi tenkou vrstvu složenou z jednotlivých nanočástic ZnO. Na snímcích označené c) a d) si lze povšimnout částic, které leží na základní vrstvě ZnO, ty se dají přisoudit větší akumulaci ZnO při přípravě.

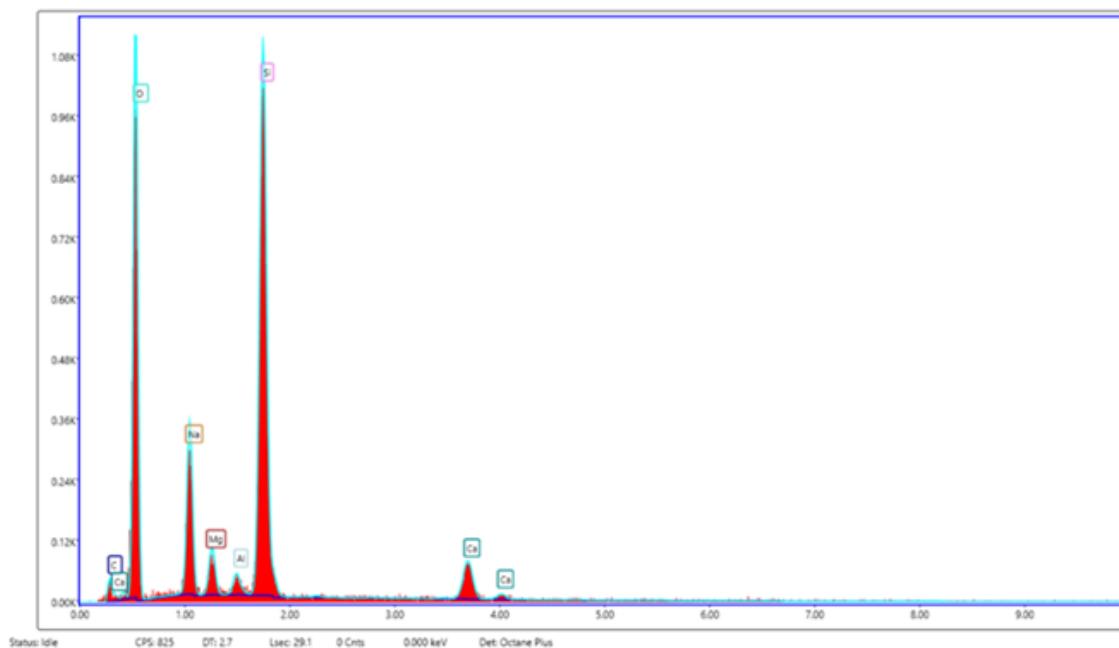


Obrázek 17 Snímky vzorků ze skenovacího elektronového mikroskopu při zvětšení 200 000x pro (a) Blank; (b) ZnO; (c) ZnO/Ag; (d) ZnO/Cu

8.2 EDX analýza

Pomocí prvkové analýzy bylo studováno prvkové složení jednotlivých substrátů. Jelikož se ve všech případech jednalo o velmi tenké vrstvy, jsou zastoupeny dominantní prvky ze skleněných substrátů, které pocházejí ze sklotvorných oxidů. U všech vzorků však byla prokázána přítomnost očekávaných prvků. Dále jsou uvedeny grafické výsledky všech měřených vzorků, včetně spekter a zastoupení prvků v tabulkách.

8.2.1 Blank



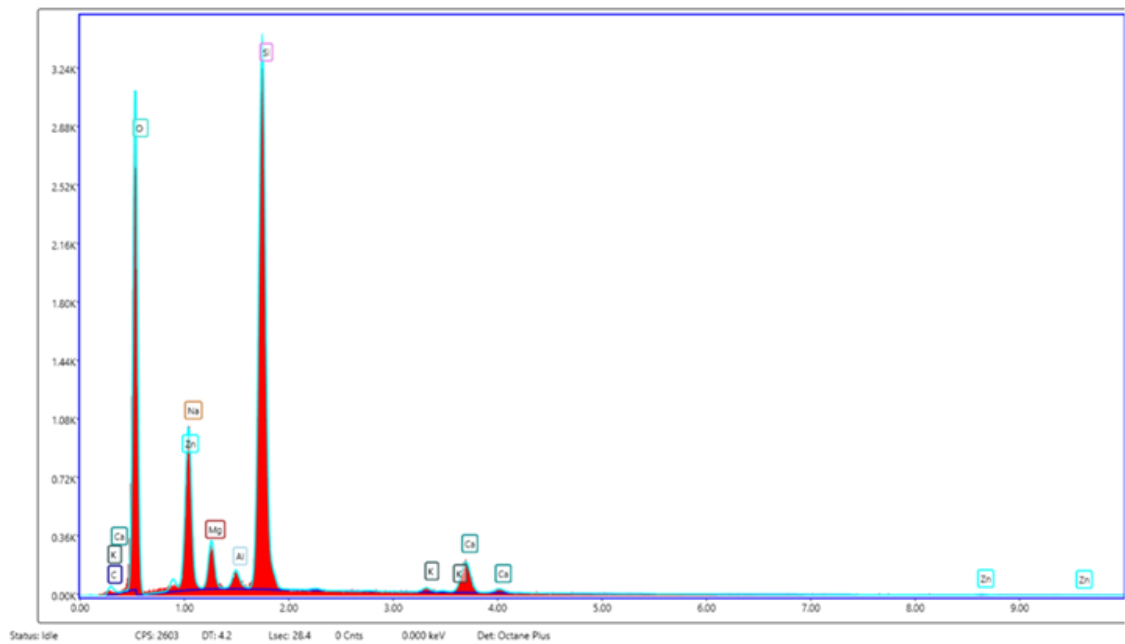
Obrázek 18 Grafické znázornění výsledků EDX analýzy vzorku s názvem blank

Tabulka 1 Jednotlivé zastoupení prvků ve vzorku blank

Prvek	Atomová %
C	10,25
O	56,75
Na	9,57
Mg	1,92
Al	0,72
Si	18,26
Ca	2,53

Z tabulky 1 lze vyčíst prvkové složení blanku (čistého skla). Největší podíl tvoří kyslík s křemíkem, tudíž se jedná o křemičité sklo s příměsí alkalických kovů (Na) a kovů alkalických zemin (Mg a Ca). Tento vzorek neobsahuje ani stopové množství prvku Zn.

8.2.2 ZnO



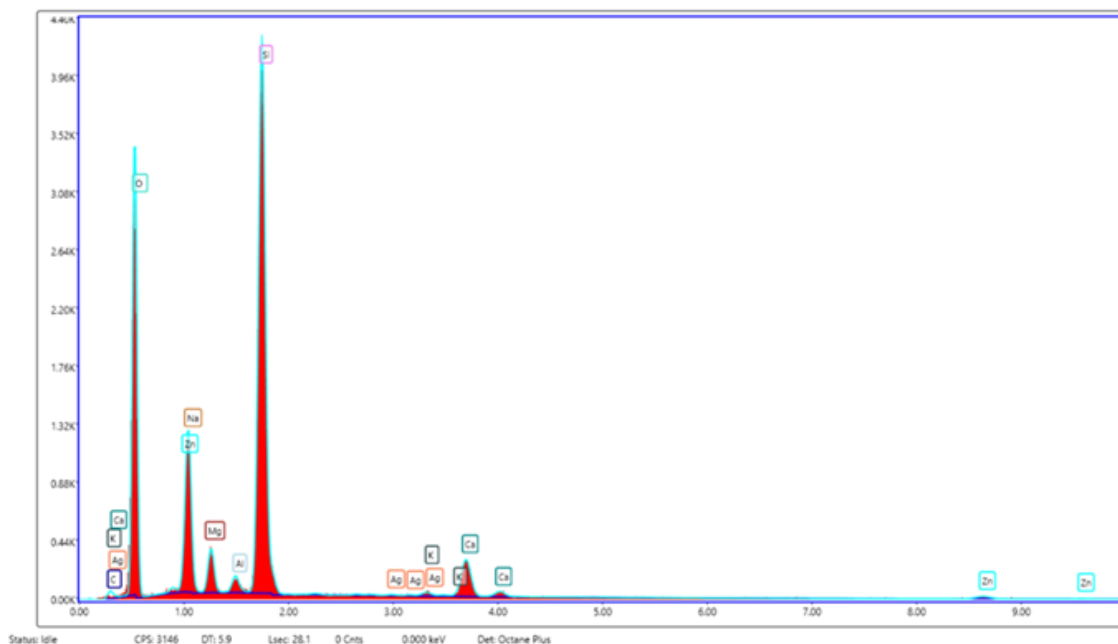
Obrázek 19 Grafické znázornění výsledků EDX analýzy vzorku s názvem ZnO

Tabulka 2 Jednotlivé zastoupení prvků ve vzorku ZnO

Prvek	Atomová %
C	3,35
O	59,43
Na	8,8
Mg	2,32
Al	0,74
Si	22,3
K	0,29
Ca	2,54
Zn	0,23

Došlo k potvrzení přítomnosti prvku Zn, ovšem jeho zastoupení je poměrně malé, jelikož interakční objem, ze kterého pochází signál, je výrazně větší, než je tloušťka připravené vrstvy. Nicméně se podařilo prokázat přítomnost Zn ve vrstvě ZnO na skleněném substrátu.

8.2.3 ZnO/Ag



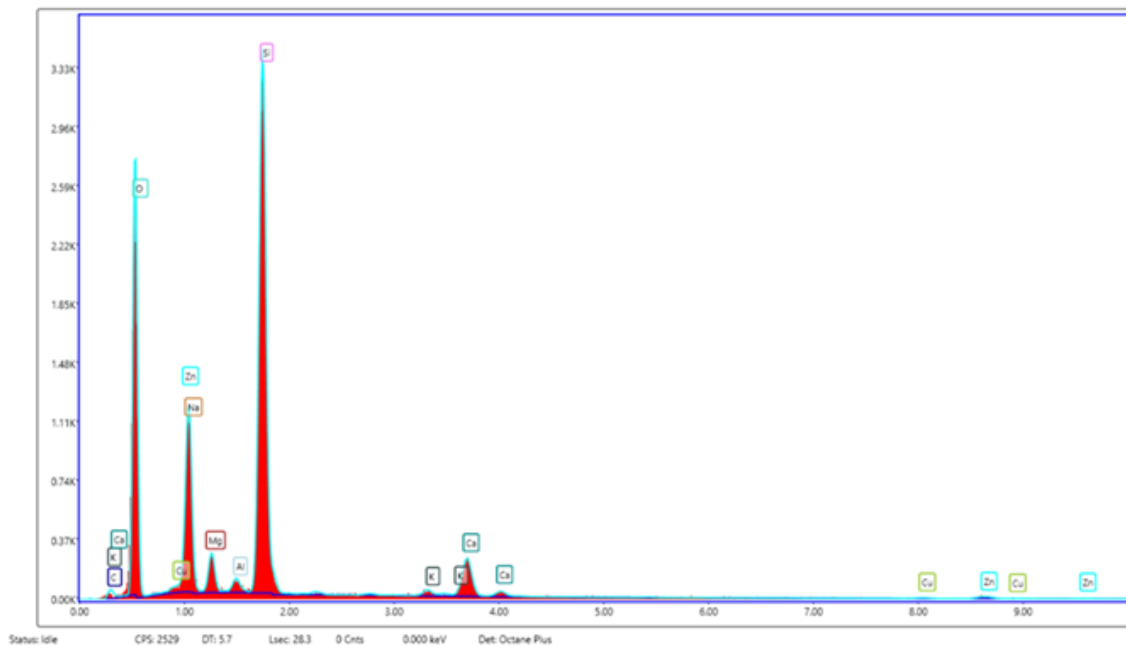
Obrázek 20 Grafické znázornění výsledků EDX analýzy vzorku s názvem ZnO/Ag

Tabulka 3 Jednotlivé zastoupení prvků ve vzorku ZnO/Ag

Prvek	Atomová %
C	2,61
O	57,48
Na	8,76
Mg	2,3
Al	0,71
Si	23,45
Ag	0,03
K	0,25
Ca	3,11
Zn	1,29

Pokud se podrobně podíváme do přiložené tabulky č. 3, můžeme si povšimnout přítomnosti Ag. Procentuální zastoupení je sice nízké, ale to se dá přičíst na vrub jeho velmi nízké koncentraci ve vzorku. Poměr mezi Zn a Ag je 43:1.

8.2.4 ZnO/Cu



Obrázek 21 Grafické znázornění výsledků EDX analýzy vzorku s názvem ZnO/Cu

Tabulka 4 Jednotlivé zastoupení prvků ve vzorku ZnO/Cu














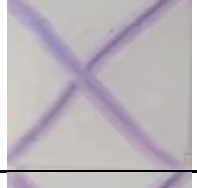

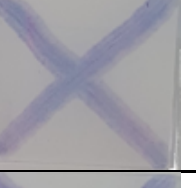
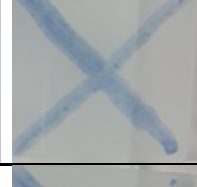
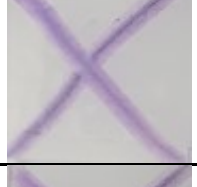

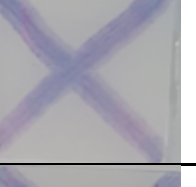
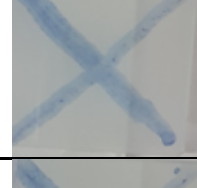
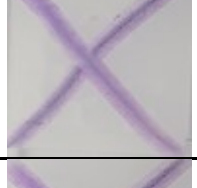

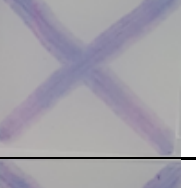
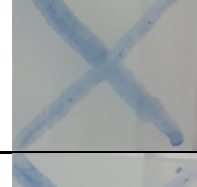
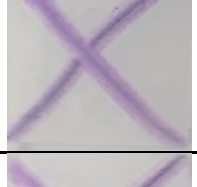

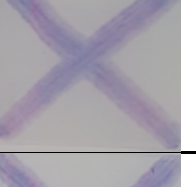
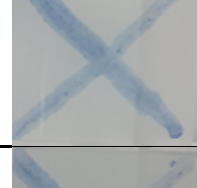
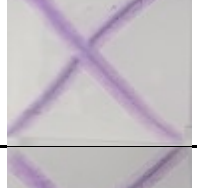
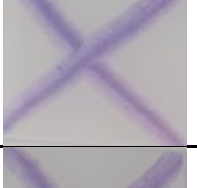
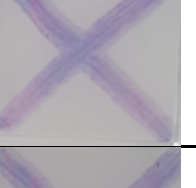



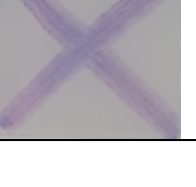
Prvek	Atomová %
C	3,17
O	56,21
Na	10
Mg	2,06
Al	0,55
Si	23,03
K	0,41
Ca	3,2
Cu	0,22
Zn	1,14

Stejně jako v případě vzorku ZnO/Ag, tak i u vzorku ZnO/Cu je prokázána přítomnost prvku Cu, opět v nízkém zastoupení, což však odpovídá tomu, jak byl vzorek připraven. Poměr obsahu mezi Zn a Cu je 5:1.

9 TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKY INDUKOVANÉ SAMOČISTÍČÍ FUNKCE

Fotokatalyticky indukovaná samočistící funkce nanočástic ZnO, ZnO/Ag a ZnO/Cu byla hodnocena fotokatalytickou testovací soupravou Explorer, která je vhodná pro hodnocení středně aktivních povrchů. Tato testovací souprava umožňuje provádět fotokatalytický experiment podle normy ISO 21066:2018. Principiálně jde o nanesení definovaného množství modře zbarveného smart inku na bázi Resazurinu, který po ozáření UV světlem v přítomnosti fotokatalyzátoru redukuje na rezorufin. Barva filmu se během fotokatalytického experimentu postupně mění na růžový. Rychlost změny zbarvení byla zaznamenána pomocí fotoaparátu v 3- minutových intervalech. Z tabulky 5 lze vyčíst, že substrát deponovaný ZnO se zbarvil již po 9 minutách, zatím co substrát deponovaný ZnO/Ag a ZnO/Cu se zbarvil do růžova až po 24 minutách. Tyto substráty se porovnávaly s Blankem, který nebyl deponovaný, a tím pádem zůstal modře zbarvený, protože nejevil fotokatalytickou indukovanou samočistící funkci. Tento test byl ukončen po 60 minutách. Za pozitivní výsledek, tj. schopnost fotokatalytické indukované samočistící funkce, se považuje změna barvy inkoustu do růžové během 1 hodiny a lze tak říci, že substráty deponované ZnO, ZnO/Ag a ZnO/Cu vykazují fotokatalyticky-indukovanou samočistící funkci.

Tabulka 5 Výsledky testování fotokatalytické aktivity pomocí fotoaktivního inkoustu

Zdroj záření: UV				
Doba ozařování [min]	Blank	ZnO	ZnO/Ag	ZnO/Cu
0				
3				
6				
9				
12				
15				
18				
21				
24				

10 TESTOVÁNÍ ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITY

Testování antibakteriální aktivity substrátů deponovaných ZnO, ZnO/Ag, ZnO/Cu a kontrolním vzorkem proběhlo podle ČSN EN 13697+A1: 2020 Chemické dezinfekční přípravky a antiseptika – Kvantitativní zkouška na neporézním povrchu k vyhodnocení baktericidního a/nebo fungicidního účinku chemických dezinfekčních prostředků používaných pro potraviny, průmysl, domácnosti a veřejné prostory – Zkušební metoda a požadavky bez mechanického působení. Jako pomůcky k tomuto testu byly použity: Laboratorní váhy ALJ 120-4 (KERN), Vertikální laboratorní parní autokláv DGL-50M (Jiangsu Dengguan Medical Treatment Instrument Co., Ltd.), Laminární flow box BIO II A (f. Telstar) s kahanem gasprofi 1SCS (WLD-TEC), Třepačka Vortex V-1 plus (Biosan) a Vibramax 110 (Heidolph), Bioinkubátor (termostat) – Biological Thermostat BT 120 (LABO-MS, spol. s.r.o.), Chlazený laboratorní inkubátor typ Q-Cell 140/60 Inox (Pol-Lab) Lednice (Liebherr), Denzitometr McFarland typ DEN-1 (Biosan).

Podrobnosti zkoušky a modifikace metody:

1. Dezinfekce testovaných povrchů
2. Příprava suspenze mikroorganismů
3. Stanovení počtu zárodků v suspenzi
4. Kvantitativní test na nosičích ošetřených antimikrobiálním povrchem – na testované vzorky byla nanášena suspenze mikroorganismů a povrch byl okamžitě zakryt sterilní folií. Po zvolené době působení 24 hodin byl test proveden postupem popsaným v použité normě.
5. Inkubace a výpočet

Pokud je povrch baktericidní, tak musí dojít k poklesu v daném systému mikrobiální suspenze s podmínkami a přípravku na nosičích alespoň o 4 řády.

Tabulka 6 Působení antimikrobiální vrstvy na bakterie (získané výsledky)

Testovaný organismus	Bakteriální suspenze: N	Kontrolní vzorek: Nc	Vzorek ZnO Nd	Vzorek ZnO/Cu Nd	Vzorek ZnO/Ag Nd
<i>Staphylococcus Aureus</i> ATCC 6538	10 ⁻⁶ : 208; 222 10 ⁻⁷ : 31; 27 N: 6,75	10 ⁻² : >330; >330 10 ⁻³ : 219; 212 10 ⁻⁴ : 31; 27 10 ⁻⁵ : 1; 3 Nc: 6,37	10 ⁻⁰ : 1; 7 10 ⁻¹ : 0; 0 10 ⁻² : 0; 0 Nd: <2,15 R: > 4,22	10 ⁻⁰ : 0; 0 10 ⁻¹ : 0; 0 10 ⁻² : 0; 0 Nd: <2,15 R: > 4,22	10 ⁻⁰ : 1; 0 10 ⁻¹ : 0; 0 10 ⁻² : 0; 0 Nd: <2,15 R: > 4,22
<i>Escherichia coli</i> ATCC 10536	10 ⁻⁶ : 248; 223 10 ⁻⁷ : 33; 31 N: 6,78	10 ⁻² : >330; >330 10 ⁻³ : >330; >330 10 ⁻⁴ : 105; 98 10 ⁻⁵ : 3; 9 Nc: 7,00	10 ⁻⁰ : 3; 1 10 ⁻¹ : 0; 0 10 ⁻² : 0; 0 Nd: <2,15 R: > 4,85	10 ⁻⁰ : 0; 0 10 ⁻¹ : 0; 0 10 ⁻² : 0; 0 Nd: <2,15 R: > 4,85	10 ⁻⁰ : 1; 1 10 ⁻¹ : 0; 0 10 ⁻² : 0; 0 Nd: <2,15 R: > 4,85

Předmětem testování byly antibakteriální povrchy na skleněných nosičích sestávající z oxidu zinečnatého a dalších antimikrobiálních prvků. U všech testovaných vzorků byla pozorována redukce vegetativních forem bakterií *Staphylococcus Aureus* ATCC 6538 a *Escherichia coli* ATCC 10536 o více než 4 řády (ČSN EN 13697+A1: 2020), čím prokázaly baktericidní účinnost vyšší než 99,99 % za daných podmínek zkoušky.

11 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU

Smáčivost jednotlivých připravených vzorků skla, s nanovrstvou ZnO, ZnO/Ag a ZnO/Cu v reakci na působení UV záření byla zkoumána pomocí měření kontaktního úhlu metodou přisedlé kapky pomocí systému SEE Systém. Pět kapek o objemu 5 μ l bylo umístěno na povrch materiálu a následně na základě získaných snímků byl vypočítán průměrný kontaktní úhel. Měření byla nejdříve provedeno na vzorcích uložených ve tmě a poté po 1 hodině, kdy byly vzorky ozařovány UV lampou. Intenzita UV světla byla optimalizována na 2 mW/cm². Následně se vzorky opět uložily do tmy a měřily se ve zvolených intervalech až po ukončení experimentu po 24 hodinách

11.1.1 Výsledky měření kontaktního úhlu pro blank

Tabulka 7 Změny velikostí kontaktních úhlů v čase pro blank

Blank	Dark	UV	1 h	2 h	4 h	24 h
1	39,1	31,2	44	35	39,6	35,2
2	37	35,7	39,4	50,3	38,3	41,2
3	32,7	41,1	30,2	38,2	29,3	35,5
Průměr	36,3	36	37,9	41,2	35,7	37,3

11.1.2 Výsledky měření kontaktního úhlu pro ZnO

Tabulka 8 Změny velikostí kontaktních úhlů v čase pro ZnO

ZnO	Dark	UV	1 h	2 h	4 h	24 h
1	53,8	-	21,5	26,7	39,4	60,6
2	54,4	-	21	28,5	41,5	61,9
3	56,5	-	22,3	43,2	39,9	59,9
Průměr	54,9	-	21,6	32,8	40,3	60,8

11.1.3 Výsledky měření kontaktního úhlu pro ZnO/Ag

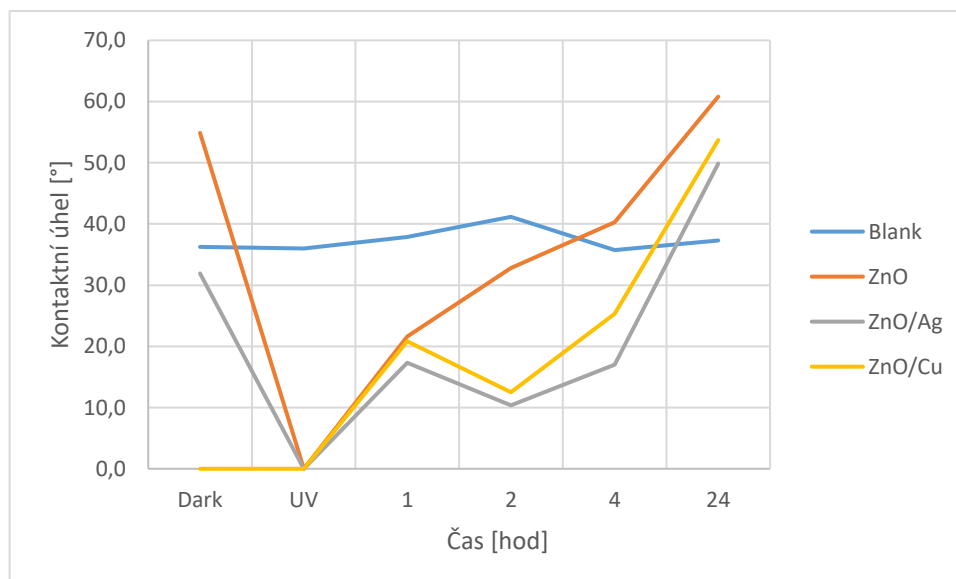
Tabulka 9 Změny velikostí kontaktních úhlů v čase pro ZnO/Ag

ZnO/Ag	Dark	UV	1 h	2 h	4 h	24 h
1	26,1	-	13	9,5	17,4	53,9
2	23,7	-	20,1	11	17,2	46,1
3	46	-	18,9	10,6	16,4	49,6
Průměr	31,9	-	17,3	10,4	17	49,9

11.1.4 Výsledky měření kontaktního úhlu pro ZnO/Cu.

Tabulka 10 Změny velikostí kontaktních úhlů v čase pro ZnO/Cu

ZnO/Cu	Dark	UV	1 h	2 h	4 h	24 h
1	-	-	20,1	10,3	23,1	61,6
2	-	-	21,5	12,2	27,1	51,3
3	-	-	20,9	15,1	25,7	48,2
<i>Průměr</i>	-	-	<i>20,8</i>	<i>12,5</i>	<i>25,3</i>	<i>53,7</i>



Obrázek 22 Průběh změny kontaktního úhlu v čase

Bod 1 na ose x je hodnota kontaktního úhlu vzorku v čase 0, po měření vzorků vybraných ze tmy. Bod 2 na ose x je spjat s hodnotou kontaktního úhlu po hodině nasvícení pod UV lampou. Dále pak bod 3, 4 a 5 znamenají měření každou hodinu, kdy vzorek zůstal ve tmě a sleduje se změna kontaktního úhlu. Poslední bod 6 pak náleží hodnotám kontaktních úhlů všech vzorků měřených po 24 hodinách.

Z obrázku 22 tak lze vyčíst, jak se mění kontaktní úhel. Hodnoty kontaktního úhlu se dostaly k 0, tudíž se povrch po expozici pod UV stal superhydrofilní. Jakmile se umístily vzorky zpět do tmy (aby došlo zase k deaktivaci povrchu) rostla hodnota kontaktních úhlů. V případě vzorků s Ag a Cu byla tato změna o poznání pomalejší nežli u samotné vrstvy ZnO na skleněném substrátu. Samotné sklo nemá žádnou patrnou změnu (maximální změna v rámci odchylky měření) ve vlastnostech povrchu po vystavené UV záření, což odpovídá standardnímu chování skleněných substrátů.

ZÁVĚR

Byla provedena rešerše na téma povrchů se samočisticí a antibakteriální úpravou. V teoretické části jsou popsány základní principy fotokatalýzy, samočisticí schopnosti a antibakteriální aktivity a jsou uvedeny metody charakterizace substrátů. Cílem bakalářské práce bylo vytipovat vhodnou metodu pro ošetření skleněných substrátů nanočásticemi ZnO a prověřit možnosti dopování Ag a Cu s důrazem na metody in-situ. Dále provést samotnou depozici a následnou charakterizaci ošetřených povrchů vhodnými metodami instrumentální analýzy. A jako poslední testování fotokatalyticky indukovanou samočisticí funkci a antibakteriální aktivitu ošetřených substrátů podle příslušných norem.

Jako metodu pro ošetření skleněných substrátů byla zvolena mokrá depozice pomocí vaty, která mimikuje tamponový tisk. Touto technikou byl deponován roztok připravený rozpuštěním ZnO v amoniaku a peroxidu vodíku, který se po nanesení rychle odpařuje a dochází k rekrystalizaci. Nanočástice peroxidu zinečnatého připravené na substrátu in-situ jsou žiháním konvertovány na ZnO. Depozice ZnO/Ag a ZnO/Cu probíhala obdobně s tím rozdílem, že do roztoku rozpuštěného ZnO bylo přidán dusičnan stříbrný, nebo prášková měď tak, aby výsledná koncentrace dopantu byla 5 hm. %. Zatímco dusičnan stříbrný se v roztoku dobře rozpouštěl, přídavek práškové mědi doprovázela bouřlivá reakce s peroxidem vodíku a metoda bude muset být refinována.

Takto ošetřené povrchy byly charakterizovány pomocí skenovací elektronového mikroskopu s energetickou disperzní rentgenovou mikroanalýzou. Skenovací elektronová mikroskopie potvrdila úspěšnou depozici nanočástic ZnO na substrát, dopované vzorky se od něj, co se morfologie týká, příliš nelišily. EDX analýza potvrdila úspěšné dopování ZnO/Ag a ZnO/Cu. Je třeba zmínit, že analýza má spíše kvalitativní charakter, který je navíc umocněn malou tloušťkou analyzované vrstvy a množstvím sklotvorných oxidů v celém interakčním objemu. Fotokatalyticky indukovaná samočisticí schopnost ošetřených substrátů byla testována podle ISO 21066:2018, která je založená na redukci resazurinu na rezorufin, což je doprovázeno barevnou změnou z modré na růžovou. Ke změně barvy z modré do růžové došlo u ZnO po 9 minutách, ZnO/Ag a ZnO/Cu po 24 minutách. Protože příslušný standard uvádí, že povrch lze považovat za samočisticí, pokud dojde k barevné změně během 1 hodiny, lze říci, že všechny tři deponované substráty vykazují samočisticí schopnosti. Oproti tomu neošetřený vzorek, blank, zůstal modrý, a tedy nemá samočisticí schopnost. Fotokatalyticky indukovaná superhydrofilicita byla sledována prostřednictvím měření kontaktního úhlu. Po hodinovém osvětlení byla pozorována superhydrofilicita u všech

ošetřených vzorků, po jejich uvedení do tmy docházelo k postupnému zvyšování hodnot zpátky na původní hodnoty. Specificky se choval vzorek ZnO/Cu. Testování antibakteriální aktivity bylo provedeno externě dle ČSN EN 13697+A1: 2020. U všech testovaných vzorků, ZnO, ZnO/Ag i ZnO/Cu byla oproti blanku pozorována redukce vegetativních forem bakterií *Staphylococcus Aureus ATCC 6538* a *Escherichia coli ATCC 10536* více než o 4 řády (ČSN EN 13697+A1: 2020), což za daných podmínek zkoušky odpovídá baktericidní účinnosti vyšší než 99,99 %.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HASHIMOTO, Kazuhito. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese journal of applied physics*. 2005, **44**(12R). Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.44.8269
- [2] MARTÍNKOVÁ, Lenka. *Pokoročilé oxidační procesy - Fotokatalýza*. Hradec Králové, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Karlova. Vedoucí práce PharmDr. Lucie Chocholoušová Havlíková, Ph.D.
- [3] Schematic of semiconductor excitation by band gap illumination leading to the creation of “electrons” in the conduction band and “holes” in the valence band. In: *Wikimedia Commons* [online]. [cit. 2023-05-17]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:TiO2Photocatalysis.jpg>
- [4] PUŠKÁČOVÁ, Adéla. *Vliv použitého katalyzátoru na účinnost heterogenní fotokatalýzy*. Pardubice, 2019. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Jiří Palcařík, Ph.D.
- [5] KOBER, Tomáš. *Studium fotokatalytické účinnosti heterogenních katalyzátorů na bázi TiO₂*. Pardubice, 2018. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Ing. Jaroslava Kořínková, Dr.
- [6] Wonyong Ch. Pure and Modified TiO₂ Photocatalysts and Their Environmental Applications. *Catalysis Surveys From Asia - CATAL SURV ASIA*. (2006).
- [7] GAMAGE, Joanne a Zilsheng ZHANG. Applications of Photocatalytic Disinfection. *International Journal of Photoenergy*. 2010. Dostupné z: doi:10.1155/2010/764870
- [8] XING, Jun, Wen Qi FANG, Hui Jun ZHAO a Hua Gui YANG. Inorganic Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Chemistry an asian journal*. 2012. Dostupné z: doi:10.1002/asia.201100772
- [9] RAHMAN, DAVEY, QIAO a MATER. Carbon, nitrogen and phosphorous containing metal-free photocatalysts for hydrogen production: progress and challenges. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Dostupné z: doi:10.1039/C7TA10404A
- [10] MUSCETTA, Marica a Danilo RUSSO. *Photocatalytic Applications in Wastewater and Air Treatment: A Patent Review (2010-2020)*. 2021. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/catal11070834>

- [11] MOELLMANN, Jonas, Stephan EHRLICH, Ralf TONNER a Stefan GRIMME. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/24/42/424206
- [12] ZHOU, Ziling, Bo LI, Xiangmei LIU, Zhaoyang ZHU, Yanqin LIANG, Zhenduo CUI a Shuilin LU. Recent progress in photocatalytic antibacterial. *Applied bio materials*. 2021, 3909-3936. Dostupné z: doi:10.1021/acsabm.0c01335
- [13] HUANG, Lin a Chuan-Jun LIU. Progress for the development of antibacterial surface based modification technology. *Supramolecular materials*. 2022. ISSN 2667-2405. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.supmat.2022.100008
- [14] MOEZZI, Amir, Andrew M. MCDONAGH a Michael B. CORTIE. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*. 2012, 1-22. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076
- [15] KOLODZIJEZAK-RADZIMSKA, Agnieszka a Teofil JESIONOWSKI. Zinc Oxide - Form Synthetis to Application: A Rewiew. *Materials*. 2014. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma7042833
- [16] MASARĚ, Milan. *Příprava ZnO sub-mikro a nanostruktur*. Zlín, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Michal Machovský, PhD.
- [17] AL JITAN, Samar, Giovanni PALMISANO a Corrado GARLISI. *Synthesis and Surface Modification of TiO₂-Based Photocatalysis for the Conversion of CO₂*. 2020. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.3390/catal10020227
- [18] MOELLMANN, Jonas, Stephan EHRLICH, Ralf TONNER a Stefan GRIMME. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Dostupné z: doi:10.1088/0953-8984/24/42/424206
- [19] IČAROVÁ, Monika. *Fotoelektrochemické vlastnosti oxidu titaničitého dopovaného kovy*. Brno, 2017. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr Džik, Ph.D.
- [20] http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/EI_mikr/EI_mikr.html
- [21] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0d/Schema_MEB_%28en%29.svg
- [22] SCIMECA, Manuel, Simone BISCHETTI, Harpreet Kaur LAMSIRA, Rita BONFIGLIO a Elena BONANNO. Energy Despersive X-ray (EDX) microanalysis: A

powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European journal of histochemistry*. 2018. Dostupné z: doi:10.4081/ejh.2018.2841

[23] LÁZNÍČKOVÁ, Alice a Vladimír KUBÍČEK. Základy fyzikální chemie. In: LÁZNÍČKOVÁ, Alice a Vladimír KUBÍČEK. *Základy fyzikální chemie*. 1. Praha: Karolinum, 2014, s. 64. ISBN 978-80-246-2807-3.

[24] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction.png

[25] KRAJČOVIČOVÁ, Olga. *Spektroskopické metody současnosti*. Brno, 2018. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Ing. Pavlína Modlitbová, Ph.D.

[26] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d7/EM_Spectrum_Properties_cz.svg

[27] MICHALČÁKOVÁ, Iveta. *Spektroskopické metody charakterizace materiálů (UV/VIS, FTIR)*. Zlín, 2008. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati. Vedoucí práce Doc. Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D.

[28] SCHMITT, Jürgen a Hans-Curt FLEMMING. *FTIR - spectroscopy in microbial and material analysis*. Dostupné z: doi:10.1016/S0964-8305(98)80002-4

[29] ROLEČKOVÁ, Anna. *Ramnaova a povrchem zesílená Ramanova spektroskopie při excitaci 532 nm měřena na dvou odlišných sestavách*. Olomouc, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D.

[30] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/22/Zn%C3%A1zorn%C4%9Bn%C3%AD_vibra%C4%8Dn%C3%ADch_energetick%C3%BDch_hladin.png
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/22/Zn%C3%A1zorn%C4%9Bn%C3%AD_vibra%C4%8Dn%C3%ADch_energetick%C3%BDch_hladin.png

[31] PIERSON, Hugh O. *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew, 1999.

[32] SHAHIDI, Sheila; MOAZZENCHI, Bahareh; GHORANNEVISS, Mahmood. A review-application of physical vapor deposition (PVD) and related methods in the textile industry. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2015, 71.3: 31302.

[33] LESKELAE, Markku, Marianna KEMELL, Kuapo KUKLI, Viljami PORE, Eero SANTALA, Mikko RITALA a Jun LU. Exploitation of atomic layer deposition for

nanostructured materials. *Materials science & engineering c-biomimetic and supramolecular systems*. 2007, (27). Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2006.06.006

[34] SAHU, Niranjan, PARIJA a PANIGRAHI. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*. 2009.

[35] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f3/SolGel_SpinCoating.jpg

[36] DING, Xiaoyu, Jianhua LIU a Tequila HARRIS. A review of the operating limits in slot die coating processes. *AIChE Journal*. 2016, 2508-2524. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/aic.15268>

[37] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2e/Slot-die_coating.png

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV – ultrafialové záření

Vis – viditelné záření

VB – valenční pás

CB – vodivostní pás

VOC – těkavé organické uhlovodíky

NHE – normální vodíková elektroda

CA – kontaktní úhel

ROS – reaktivní formy kyslíku

PS - fotosenzibilátor

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

EDX – energetická disperzní rentgenová mikroanalýza

FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

CVD – chemická depozice z plynné fáze

PVD – fyzikální depozice z plynné fáze

ALD – depozice atomárních vrstev

d – vzdálenost dvou rovin v krystalu

θ – úhel mezi paprskem a rovinou

λ – vlnová délka

n – difrakční řád

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 Schéma elektrochemické fotocely. (1) n-typ TiO₂ elektroda; (2) černá platinová counter elektroda; (3) iontově vodivý separátor; (4) plynová byreta; (5) odolnost proti zatížení; (6) voltmetr [1]</i>	<i>11</i>
<i>Obrázek 2 Princip heterogenní fotokatalýzy [3]</i>	<i>13</i>
<i>Obrázek 3 Diagram energetické hladiny ukazující Polohy hran CB a VB různých polovodičů při pH 0 [6]</i>	<i>14</i>
<i>Obrázek 4 Úroveň připravenosti technologií na bázi fotokatalytických technologií</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 5 Schéma změny povrchu z hydrofobního na superhydrofilní [11]</i>	<i>17</i>
<i>Obrázek 6 Schéma fotokatalytického antibakteriálního efektu [12]</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 7 a) kubická struktura kamenné soli, b) struktura směsi zinku, c) hexagonální wurtzitová struktura. Černou barvou jsou označeny atomy kyslíku a šedou barvou jsou označeny atomy zinku [16]</i>	<i>19</i>
<i>Obrázek 8 Modifikace TiO₂: rutil, brookit a anatas (zleva do prava)[18].....</i>	<i>20</i>
<i>Obrázek 9 Řez skenovacím elektronovým mikroskopem [21]</i>	<i>21</i>
<i>Obrázek 10 Braggova difrakce [24]</i>	<i>22</i>
<i>Obrázek 11 Spektrum světla [26]</i>	<i>23</i>
<i>Obrázek 12 Schéma infračervené spektroskopie [25]</i>	<i>24</i>
<i>Obrázek 13 Molekulové změny v energetických hladinách [30]</i>	<i>25</i>
<i>Obrázek 14 Spin coating [35].....</i>	<i>27</i>
<i>Obrázek 15 Schéma slot die coating [37].....</i>	<i>28</i>
<i>Obrázek 16 Snímky vzorků z skenovacího elektronového mikroskopu při zvětšení 30 000x pro (a) Blank; (b) ZnO; (c) ZnO/Ag; (d) ZnO/Cu</i>	<i>33</i>
<i>Obrázek 17 Snímky vzorků z skenovacího elektronového mikroskopu při zvětšení 200 000x pro (a) Blank; (b) ZnO; (c) ZnO/Ag; (d) ZnO/Cu</i>	<i>34</i>
<i>Obrázek 18 Grafické znázornění výsledků EDX analýzy vzorku s názvem blank</i>	<i>35</i>
<i>Obrázek 19 Grafické znázornění výsledků EDX analýzy vzorku s názvem ZnO</i>	<i>36</i>
<i>Obrázek 20 Grafické znázornění výsledků EDX analýzy vzorku s názvem ZnO/Ag.....</i>	<i>37</i>
<i>Obrázek 21 Grafické znázornění výsledků EDX analýzy vzorku s názvem ZnO/Cu</i>	<i>38</i>
<i>Obrázek 22 Průběh změny kontaktního úhlu v čase</i>	<i>44</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 Jednotlivé zastoupení prvků ve vzorku blank.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabulka 2 Jednotlivé zastoupení prvků ve vzorku ZnO</i>	<i>36</i>
<i>Tabulka 3 Jednotlivé zastoupení prvků ve vzorku ZnO/Ag.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabulka 4 Jednotlivé zastoupení prvků ve vzorku ZnO/Cu.....</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 5 Výsledky testování fotokatalytické aktivity pomocí fotoaktivního inkoustu</i>	<i>40</i>
<i>Tabulka 6 Působení antimikrobiální vrstvy na bakterie (získané výsledky)</i>	<i>42</i>
<i>Tabulka 7 Změny velikostí kontaktních úhlů v čase pro blank</i>	<i>43</i>
<i>Tabulka 8 Změny velikostí kontaktních úhlů v čase pro ZnO</i>	<i>43</i>
<i>Tabulka 9 Změny velikostí kontaktních úhlů v čase pro ZnO/Ag</i>	<i>43</i>
<i>Tabulka 10 Změny velikostí kontaktních úhlů v čase pro ZnO/Cu</i>	<i>44</i>