VÝVOJ FOTOKATALYTICKÝCH SAMOČISTICÍCH VRSTEV PRO INHIBICI RŮSTU NEŽÁDOUCÍCH MIKROORGANISMŮ

Michaela Petržílková <michaela.petrzilkova@tul.cz>, Jakub Slabihoudek, Pavel Kejzlar, Petr Exnar

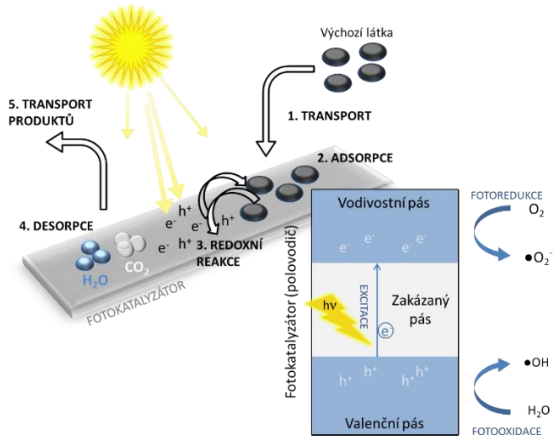
Projekt je zaměřen na vývoj a testování fotokatalytických povrchových úprav určených pro ochranu substrátů před mikroorganismy, chemickým znečištěním a pro jejich snazší údržbu. Inhibiční funkce těchto povlaků je založena na fotokatalytickém jevu, který využívá sluneční energii pro iniciaci sledu redoxních reakcí způsobujících rozklad polutantů. Tento výstup projektu se zabývá ošetřením skleněných substrátů fotokatalyticky aktivními tenkými vrstvami na bázi Ag/TiO_2 jejich vlastnostmi a účinností. Použité postupy sol-gel syntézy a metody dopování Ag byly vzájemně porovnávány z hlediska stability solu, účinnosti a transparentnosti připravených vrstev. Současně byl zkoumán vliv teploty kalcinace a přítomnosti stříbra na krystalovou strukturu TiO_2 vrstev.

Klíčová slova: fotokatalýza, oxid titaničitý, sol-gel, dip coating

ÚVOD

Výzkum fotokatalytického jevu má v současnosti stále velký potenciál v oblastech ochrany životního prostředí, čištění vod, medicíny, chemického průmyslu, ochrany památek či pozemního stavitelství. Polovodičové fotokatalyzátory využívající slunečního záření jako zdroje pro efektivní ochranu materiálů před biologickým (bakteriemi, řasami, plísněmi, mechy) a chemickým (výfukovými plyny) znečištěním se stávají čím dál častěji součást naší společnosti. Jedním ze zaměření projektu je zvýšení účinnosti běžných fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 či ZnO dopováním stříbrem či prvky vzácných zemin, dále se pak projekt věnuje možnosti aplikace ochranných vrstev na skleněné substráty a na pálené střešní krytiny, kde lze využít tepelného zpracování materiálů. Motivací k této práci v rámci projektu bylo vytvoření samočisticích vrstev aplikovatelných na skleněné plochy, které jsou hojně využívané na různých architektonických prvcích staveb či solárních článcích vystavených znečišťujícím podmínkám.

Fotokatalýza je děj, při kterém dochází v kontaktu polutantu s polovodičem (fotokatalyzátorem) k oxidačně-redukčním reakcím iniciovaným elektromagnetickým zářením o konkrétní vlnové délce (UV spektrum pro TiO_2), jež představuje vhodné kvantum energie pro excitaci elektronů polovodiče. Na obrázku 1 je zobrazen princip fotokatalytického rozkladu organické látky: 1. transport látky prostředím, 2. adsorpce látky na fotokatalyzátor, 3. osvitem iniciované oxidačně-redukční děje vedoucí k rozkladu látky až na oxid uhličitý, vodu a příslušné minerální kyseliny, 4. desorpce produktů a 5. jejich transport zpět do prostředí. Dopování fotokatalyzátoru TiO_2 spočívá ve vnášení částic jiného prvku či sloučeniny (v tomto případě Ag) za účelem zvýšení fotokatalytické účinnosti. Stříbro zde zajišťuje odvod excitovaných elektronů tím zabraňuje zpětné rekombinaci se vzniklými děrami a současně by mělo docházet ke snížení potřebné energie k excitaci elektronu a tím posunutí iniciačního záření z UV do viditelného spektra.



Obrázek 1: Princip fotokatalytického jevu

METODIKA

Na základě literární rešerše bylo vybráno, upraveno a odzkoušeno 5 různých postupů sol-gel syntézy a 3 různé metody dopování částic stříbra do fotokatalyzátoru TiO_2. Příprava solů TiO_2 byla prováděna rozpuštěním alkoxidů titaničitých (tetrabutoxid či isopropoxid) v organickém rozpouštědle (IPA, ethanol). Řízenou hydrolýzou dále vznikal sol, který se za kyselého pH přeměňuje polykondenzací na gel a po namočení a vytažení substrátu dochází sušením k tvorbě tenké vrstvy. Tažení vrstvy bylo prováděno prostřednictvím zařízení dip coater Solgelway. Dopování TiO_2 stříbrem bylo prováděno a) přimícháním koloidního roztoku Ag či $AgNO_3$ do připravovaného roztoku s alkoxidem, b) dip-coatingem roztoku $AgNO_3$ na sklíčka s

nekalcinovanou TiO_2 vrstvou, c) fotoredukcí Ag iontů na kalcinovaných vrstvách ponořených v roztoku obsahující Ag. Kalcinace vrstev probíhala po dobu 1 hodiny v muflové peci při náběhu na danou teplotu (400, 450, 500, 550, 600, 630, 650, 700 a 750 °C) rychlostí 5 °C/min.

Struktura vrstev byla hodnocena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Charakterizace byla provedena prostřednictvím Ramanovy spektroskopie, pomocí které bylo zjišťováno zastoupení amorfní/anatasové/rutilové modifikace TiO_2 ve vrstvě. Fotokatalytická aktivita u většiny připravených vrstev byla hodnocena barevnou změnou naneseného inkoustu na bázi glycerolu a resazurinu při osvitu UV zářením po dobu 30 min (fotokatalytická redukce na resorufin). Některé vrstvy byly také hodnoceny měřením poklesu absorbance roztoku barviva methylenové modři (MM) nad fotokatalyzátorem při UV osvitu (365 nm) v čase pomocí UV/VIS spektrofotometru na základě normy ISO 10678:2010. Smáčivost (hydrofilita) vrstev byla hodnocena měřením velikosti kontaktního úhlu kapky vody. Antimikrobiální účinnost byla hodnocena testem fotokatalytické antibakteriální aktivity dle normy ISO 27447:2019 na kmeni CCM 7929 *Escherichia coli*.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Byl zkoumán vliv podmínek, jako je rychlost vytahování sklíčka ze solu, relativní vlhkost vzduchu a přívod suchého vzduchu, při dip-coatingu na homogenitu a fotoaktivitu vrstev. Bylo zjištěno, že vrstvy jsou velmi citlivé jak na přípravu substrátu (čištění skel), tak na procesní parametry dip coatingu a ovlivňují homogenitu nanášených vrstev. Vrstvy modifikované fotoredukcí stříbra nesplňovaly podmínku zachování transparentnosti vrstvy z estetického hlediska aplikace (okna na budovách), ale i funkčního (snížená propustnost světla např. pro solární panely), jelikož u nich docházelo k výraznému šednutí.

Současně byl zkoumán vliv teploty kalcinace a přítomnosti stříbra na krystalovou strukturu TiO_2 vrstev, bylo tedy zkoumáno zastoupení amorfní fáze a modifikací rutilu a anatasu. Čistá krystalická struktura TiO_2 anatas má dle literatury nejvyšší fotokatalytickou účinnost a přechod na rutil nastává běžně kolem 700°C. Prostřednictvím Ramanovy spektroskopie byl potvrzen posun krystalové fáze vlivem aditivace stříbrných částic do struktury TiO_2 směrem k anatasu při teplotě 630°C.

Při měření velikosti kontaktního úhlu u vybraných vrstev kolísala hodnota napříč vrstvy naznačující její nehomogenitu. U většiny měřených vrstev převažoval hydrofobní charakter na teplotním rozsahu kalcinace 400-550°C, na který aditivace stříbra neměla téměř žádný vliv.

Antibakteriální testy ani v jednom případě nepotvrdily zvýšení účinnosti vlivem přídavku stříbra k čistému fotokatalyzátoru TiO2. Některé z testovaných hybridních vrstev Ag/TiO2 dokonce vykazovaly nepatrně vyšší koncentraci buněk E. coli (CFU/ml) po jejich po vystavení fotokatalyzátoru za současného osvitu.

ZÁVĚR

Prostřednictvím metody sol-gel syntézy a technikou nanášení dip coating byla připravena řada hydrofilních tenkých vrstev na bázi fotokatalyzátoru TiO2 na skleněném substrátu dopovaných částicemi Ag. Z pěti vyzkoušených postupů přípravy fotokatalyzátoru poskytovali dva nejstabilnější soly a jeden výrazně lepší transparentnost vrstev. Přítomnost anatasu byla u většiny vrstev velmi vysoká, rutil se vyskytoval jen v několika vrstvách. Výsledky fotokatalytických testů většinou nekorespondovaly s výsledky Ramanovy spektroskopie. V rozporu s literaturou nebylo dosaženo za daných podmínek prokazatelného zvýšení fotokatalytické účinnosti ani při použití VVIS zdroje iniciačního záření. Výsledky této práce lze interpretovat tak, že vrstvy prespektivní z hlediska optických vlastností, na které se práce dále zaměřila neobsahovaly dostatek poruch ve struktuře, členitou morfologii a tím dostatečný měrný povrch zprostředkující průběh fotokatalýzy. Vzhledem k funkčnosti kalcinovaných kapek solu na substrátu po kalcinaci, ale nefunkčnosti vrstev by bylo vhodné dále aplikovat aditivaci, která zpřístupní fotokatalyticky aktivní centra ve vrstvách. V současnosti se vybrané vrstvy testují na fotokatalytickou účinnost citlivější metodou rozkladu oxidů dusíku dle normy ISO 22197-1:2016.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena z projektu Studentské grantové soutěže (SGS) na Technické univerzitě v Liberci v roce 2023.

REFERENCE

[1] BORA, L. V. a R. K. MEWADA. Visible/solar light active photocataly-sts for orga-nic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. Rene-wable & Sustainable Energy Reviews [online]. 2017, 76, 1393–1421. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2017.01.130.

[2] BEHNAJADY, M. et al. Enhancement of photocatalytic activity of TiO2 nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods. *Global NEST Journal* [online]. 2019, roč. 10, č. 1, s. 1-7 [cit. 2023-05-22]. issn 1790-7632. Dostupné z doi: 10.30955/gnj.000485.

[3] KULKARNI, Raviraj M., Ramesh S. MALLADI a Manjunath S. HANAGADAKAR. Ag-TiO2 nanoparticles for photocatalytic degradation of sparfloxacin. *Advanced Materials Proceedings* [online]. 2021, roč. 3, č. 8, s. 526-529 [cit. 2023-05-22]. issn 2002-441X. Dostupné z doi: 10.5185/amp.2018/7018.