

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**  
**FAKULTA STROJNÍ**

**Studijní program:** B0715A270013 – Strojní inženýrství  
**Studijní specializace:** Strojírenské materiály a technologie

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Pulsní laserová depozice fotokatalytických nanomateriálů  
pro degradaci organických látek**

**Autor:** Martin SLÁDEK  
**Vedoucí práce:** Doc. Ing. Tomáš KŘENEK Ph.D.

Akademický rok 2022/2023

## Zadání BP

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin SLÁDEK**  
Osobní číslo: **S22B0009P**  
Studijní program: **B0715A270013 Strojní inženýrství**  
Specializace: **Strojírenské materiály a technologie**  
Téma práce: **Pulsní laserová depozice fotokatalytických nanomateriálů pro degradaci organických látek**  
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

## Zásady pro vypracování

1. Úvod do problematiky čištění organických polutantů v odpadních vodách
2. Popis současného stavu pokročilých oxidativních procesů
3. Charakteristika vybraných fotokatalytických oxidů
4. Popis vlastního experimentu (laserová příprava fotokatalytických nanočástic)
5. Výsledky a diskuze
6. Závěr

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**  
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

W. Osenga, Antibiotics in the Environment, UWT J. Environm. 2 (2004) Chap. 6.

V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review. J. Environ Manag. 92 ( 2011) 2304 – 2347.

S. R. Pouran, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud, Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. J. Cleaner Product. 64, 24 – 35 (2014).

Vedoucí bakalářské práce: **Doc. Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.**  
Nové technologie – výzkumné centrum

Konzultant bakalářské práce: **Mgr. Lukáš Vála**  
Nové technologie – výzkumné centrum

Datum zadání bakalářské práce: **17. října 2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **26. května 2023**

L.S.

---

**Doc. Ing. Vladimír Duchek, Ph.D.**  
děkan

---

**Doc. Ing. Josef Odehnal, Ph.D.**  
vedoucí katedry

## **Poděkování**

Za pomoc při tvorbě bakalářské práce bych chtěl poděkovat především svému vedoucímu práce Doc. Ing. Tomáši Křenkovi Ph.D.. Dále bych chtěl poděkovat konzultantu Mgr. Lukáši Válovi za seznámení a pomoc s měřením fotokatalytických vlastností. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Veronice Vavruňkové Ph.D. z NTC za naměřená data Ramanovy spektroskopie. Poděkovat bych chtěl také Ing. Věře Jandové Ph.D. z Ústavu chemických procesů AVČR za naměřená data SEM/EDX.

## **Prohlášení o autorství**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

# ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Sládek	Jméno Martin		
<b>STUDIJNÍ PROGRAM</b>	B0715A270013 Strojní inženýrství			
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Křenek, Ph.D.	Jméno Tomáš		
<b>PRACOVÍŠTĚ</b>	ZČU - FST – KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLÓMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	Nehodící se škrtněte	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Pulsní laserová depozice fotokatalytických nanomateriálů pro degradaci organických látek			

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2023
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

## POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	57	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	57	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<p style="text-align: center;"><b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b></p> <p><b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b></p>	<p>Bakalářská práce se zabývá pulsní laserovou depozicí fotokatalytických nanomateriálů, které jsou vhodné pro degradaci organických látek. V práci jsou popsány využívané fotokatalytické látky a způsoby analýzy vzorků. Cílem práce je vytvořit speciální fotokatalytickou vrstvu na povrchu materiálu. Jelikož při ablaci dochází k extrémním teplotním šokům, vymyká se tento pokus klasické termodynamice či fázovým diagramům. Přínos této práce je v inovativním využití fotokatalytických látek při boji se znečištěním odpadních vod.</p>
<p style="text-align: center;"><b>KLÍČOVÁ SLOVA</b></p> <p style="text-align: center;"><b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b></p>	<p>Pulsní laserová depozice, pokročilé oxidativní procesy, SiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, fotokatalýza, laser, koloidy, Ramanova spektroskopie, nanomateriály</p>

## SUMMARY OF BACHELOR SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Sládek	Name Martin			
<b>STUDY PROGRAMME</b>	B0715A270013 Mechanical Engineering				
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Křenek, Ph.D.	Name Tomáš			
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM				
<b>TYPE OF WORK</b>	<del>DIPLOMA</del>	<b>BACHELOR</b>		<b>Delete when not applicable</b>	
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Pulsed laser deposition of photocatalytic nanomaterials for degradation of organics				
<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2023

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	57	<b>TEXT PART</b>	57	<b>GRAPHICAL PART</b>	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	The bachelor thesis deals with pulsed laser deposition of photocatalytic nanomaterials, which are suitable for degradation of organic substances. The thesis describes the photocatalytic materials that are commonly used and the methods of sample analysis. The aim of the work is to create a special photocatalytic layer on the surface of the material. Since extreme thermal shocks occur during ablation, this experiment defies classical thermodynamics or phase diagrams. The contribution of this work lies in the innovative use of photocatalytic substances in combating wastewater pollution.
<b>KEY WORDS</b>	Pulsed laser deposition, advanced oxidative processes, SiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , photocatalysis, laser, colloids, Raman spectroscopy, nanoparticles

## Obsah

Zadání BP .....	2
Přehled použitých zkratk a symbolů .....	11
Seznam obrázků.....	12
Seznam tabulek.....	14
1. Teoretická část.....	15
1.1. Úvod do problematiky .....	15
1.2. Pokročilé oxidační procesy .....	16
1.2.1. Fotokatalýza .....	16
1.2.2. Fotolýza.....	16
1.2.3. Fentonova oxidace .....	16
1.2.4. Ozonizace.....	17
1.2.5. UV záření .....	17
1.3. Příklady solárních fotokatalytických materiálů .....	18
1.3.1. Oxid titaničitý .....	18
1.3.2. Oxid železitý .....	18
1.3.3. Vanadičnan bismutitý .....	18
1.3.4. Oxyhalidy bizmutu.....	19
1.3.5. Monooxid titanu.....	19
1.3.6. Oxid křemnatý.....	19
1.3.7. Oxid vanadičný .....	20
1.4. Metody charakterizace.....	21
1.4.1. Elektronová mikroskopie .....	21
1.4.1.1. Transmisní elektronová mikroskopie .....	21
1.4.1.2. Skenovací elektronová mikroskopie.....	21
1.4.2. Spektrometrické metody – vibrační spektroskopie.....	22
1.4.2.1. Infračervená spektroskopie.....	22
1.4.2.2. Ramanova spektroskopie.....	22
1.4.2.3. Rozdíly Infračervené a Ramanovy spektroskopie .....	23
1.4.3. Spektrofotometrie.....	23
1.4.4. Dynamický rozptyl světla .....	25
1.4.5. Elektroforetický rozptyl světla.....	26



1.4.5.1. Zeta potenciál .....	26
1.5. Laserové depoziční metody .....	27
1.5.1. Pulzní laserová depozice .....	28
1.5.2. Pulzní laserová ablace v kapalinách.....	28
1.6. Laser .....	29
1.6.1. Historie.....	29
1.6.2. Princip .....	29
1.6.3. Typy laserů.....	30
1.6.3.1. Pevnolátkový laser.....	30
1.6.3.2. Polovodičový laser .....	30
1.6.3.3. Plynový laser .....	30
1.6.4. Dělení laserů .....	30
2. Experimentální část .....	31
2.1. Cíl práce.....	31
2.2. Návrh experimentálního programu.....	31
2.3. Příprava experimentu.....	33
2.3.1. Příprava terčů .....	33
2.3.2. Příprava vzorku ve vakuu .....	34
2.3.3. Příprava vzorku v ethanolu .....	34
2.4. Příprava depozitů .....	35
2.4.1. Pevnolátkový pulsní laser Quantel.....	35
2.4.2. Turbomolekulární pumpa HiCube .....	35
2.4.3. Elektrická laboratorní pec .....	36
2.4.4. Hydraulický laboratorní lis .....	36
2.5. Použité charakterizační přístroje.....	37
2.5.1. Analyzátor velikosti částic Litesizer .....	37
2.5.2. Spektrofotometr Beckman Coulter .....	37
2.5.3. Ramanův mikroskop XDR3 .....	38
2.5.4. Skenovací elektronový mikroskop Vega 3 .....	38
2.6. Popis naměřených výsledků a jejich diskuse.....	39
2.6.1. Velikost částic .....	39
2.6.2. Zeta potenciál.....	40
2.6.3. Ramanova spektroskopie .....	42

2.6.4. SEM/EDX .....	46
2.6.4.1. Analýzy po laserové depozici ve vakuu .....	46
2.6.4.2. Analýzy po laserové ablaci v ethanolu .....	48
2.6.5. Fotokatalytické vlastnosti .....	51
2.6.6. Diskuse vzniku křemičitanu vanadu za pokojové teploty.....	53
3. Závěr.....	54
Seznam použité literatury .....	55

## Přehled použitých zkratk a symbolů

A	Absorbance
AOP	Advanced Oxidation Processes (pokročilé oxidační procesy)
c	Molární koncentrace
D	Translační difuzní koeficient
DAD	Diode Array Detector (detektor diodového pole)
DLS	Dynamic Light Scattering (dynamický rozptyl světla)
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (energeticky disperzní rentgenová spektroskopie)
K	Boltzmannova konstanta ( $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
MAPLE	Matricová Pulzní Laserová Depozice
MASER	Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation
MM	Methylenová modř
Nd:YAG	Typ pevnolátkového laseru
OH $\cdot$	Hydroxylový radikál
P <sub>a</sub>	Průměrný výkon
P <sub>p</sub>	Špičkový výkon
PLD	Pulzní laserová depozice
RS	Ramanova spektroskopie
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
T	Absolutní teplota [K]
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
UV/VIS	Spektrofotometrie
$\eta$	Viskozita disperzního prostředí
$\varepsilon$	Molární absorpční koeficient

## Seznam obrázků

Obr. 1: Schéma fotokatalýzy [4].....	16
Obr. 2: Schéma jednotlivých principů elektronové mikroskopie [15] .....	22
Obr. 3: Způsoby reakce molekuly s fotonem [19].....	23
Obr. 4: Jednoduché schéma principu spektrofotometrie [20].....	24
Obr. 5: Rozptyl světla na částicích [23] .....	25
Obr. 6: Schéma PLD aparatury [27].....	27
Obr. 7: a) sériové b) paralelní uspořádání depoziční technologie [27] .....	28
Obr. 8: Schéma základního principu funkce laseru [31] .....	29
Obr. 9 Schéma přípravy vzorků.....	32
Obr. 10 a) SiO v pevné fázi, b) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> v práškové fázi .....	33
Obr. 11 a) Poměr prášků SiO a V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1/4), b) barva směšného prášku, c) připravená směšná peleta (terč) k pulsní laserové depozici.....	34
Obr. 12 Reaktor s ethanolem .....	34
Obr. 13 Vakuový reaktor .....	34
Obr. 14 Pevnolátkový pulsní laser Quantel Q-smart 850 [35] .....	35
Obr. 15 Turbomolekulární pumpa HiCube ECO 300.....	35
Obr. 16 Elektrická laboratorní pec od výrobce Svoboda.....	36
Obr. 17 a) hydraulický laboratorní lis, b) použité lisovací válečky .....	36
Obr. 18 Litesizer 500 – analyzátor velikosti částic .....	37
Obr. 19 Spektrofotometr Beckman Coulter DU 730.....	37
Obr. 20 Ramanův mikroskop XDR3 - Thermo Scientific.....	38
Obr. 21 Skenovací elektronový mikroskop Vega 3 – TESCAN [37] .....	38
Obr. 22 Grafy zobrazující velikost částic v jednotlivých koloidech a) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – sintrovaná peleta; b) SiO – peleta; c) SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – sintrovaná směšná peleta; d) SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – směš koloidů.....	39
Obr. 23 Grafy zobrazující velikost zeta potenciálu a) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – sintrovaná peleta; b) SiO – peleta; c) SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – sintrovaná směšná peleta; d) SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – směš koloidů.....	41
Obr. 24 Ramanova spektroskopie deponovaného V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ve vakuu .....	42
Obr. 25 Ramanova spektroskopie ablahovaného V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> v ethanolu .....	43
Obr. 26 Ramanova spektroskopie deponovaného SiO ve vakuu.....	43
Obr. 27 Ramanova spektroskopie - porovnání SiO depozice ve vakuu a ablace v ethanolu [38].....	44

Obr. 28 Ramanova spektroskopie deponovaného SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ve vakuu.....	44
Obr. 29 Ramanova spektroskopie ablahovaného SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> v ethanolu.....	45
Obr. 30 Ramanova spektroskopie smíchaných koloidů SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	45
Obr. 31 SEM analýza vrstvy SiO z vakua .....	46
Obr. 32 Podíl prvků na povrchu z materiálu SiO z elementárního mapování.....	46
Obr. 33 Podíl prvků na povrchu z materiálu V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> z elementárního mapování.....	47
Obr. 34 SEM analýza vrstvy V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> z vakua .....	47
Obr. 35 SEM analýza vrstvy SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ve vakuu .....	48
Obr. 36 Podíl prvků V a Si na povrchu materiálu z elementárního mapování na vzorku ze směsné pelety SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	48
Obr. 37 SEM analýza vrstvy SiO v ethanolu včetně elementárního mapování [38].....	49
Obr. 38 SEM analýza vrstvy ze směsi koloidů SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	49
Obr. 39 Podíl prvků V a Si na povrchu materiálu z elementárního mapování SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> u směsi koloidů.....	49
Obr. 40 SEM analýza vrstvy ze směsné pelety SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	50
Obr. 41 Podíl prvků V a Si na povrchu materiálu z elementárního mapování SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> na vzorku ze směsné pelety .....	50
Obr. 42 a) referenční vzorek; b) koloid s SiO; c) koloid s V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	51
Obr. 43 Změny relativní koncentrace MM v koloidech .....	52
Obr. 44 Schéma vzniku křemičitanu vanadu za pokojové teploty .....	53

## Seznam tabulek

Tab. 1 Velikost částic v EtOH .....	39
Tab. 2 Stabilita koloidů v závislosti na hodnotě zeta potenciálu.....	40
Tab. 3 Zeta potenciál sloučenin.....	40
Tab. 4 Procentuální zastoupení prvků na povrchu materiálu SiO .....	46
Tab. 5 Průběh relativní koncentrace MM ve sloučeninách [%] v průběhu času [min] ..	52

## 1. Teoretická část

### 1.1. Úvod do problematiky

V posledních několika letech se začalo poukazovat na globální problémy odpadních vod. Odpadní vody obsahují látky, které jsou nesprávně eliminovány, jako jsou např. pesticidy, antikoncepce nebo antibiotika. Jelikož se antibiotika nachází v odpadních vodách a celkově se rozšiřují celým ekosystémem, přináší několik negativních dopadů nejen na biosféru obecně, ale i na člověka, u kterého klesá resistance vůči chorobám. Současné principy, z hlediska biodegradačních technologických postupů, vedou jen k částečnému odstranění těchto látek. Některé z nich mají vyšší, některé zase nižší účinnost, avšak některá xenobiotika jsou vůči těmto postupům zcela rezistentní. Xenobiotika mohou tedy libovolně cirkulovat v celém ekosystému. V současnosti se poukazuje na několik metod, jak z odpadních vod efektivně tato antibiotika odstranit. Mezi nejznámější pokročilé metody degradace patří oxidativní degradace na principu Fentonovy oxidace, dále fotolýza, ozonizace nebo elektrochemická oxidace [1].

Práce se bude zaměřovat na přípravu fotokatalytické vrstvy z oxidu křemnatého (SiO) a oxidu vanadičného (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na titanový (Ti) hladký substrát. Pomocí metody pulsní laserové depozice ve vakuu budou připraveny vzorky, které budou disponovat nanovrstvou sloučenin SiO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Následně bude připravena směsná sintrovaná peleta SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Tyto vzorky budou analyzovány pomocí charakterizačních přístrojů (Ramanova spektroskopie, SEM/EDX).

Dále budou připraveny koloidy pomocí pulsní laserové ablace v ethanolu. Ablace opět bude probíhat u sloučenin SiO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a jejich směsi. Následně bude připravena směs již připravených koloidů SiO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Všechny připravené koloidy budou analyzovány pomocí charakterizačních přístrojů (UV/VIS, DLS a ELS). Následně budou koloidy odpařeny na titanový substrát. Poté budou opět analyzovány pomocí přístrojů (Ramanova spektroskopie, SEM/EDX). Bude zajímavé sledovat rozdíl mezi připravenými vzorky v ethanolu a ve vakuu.

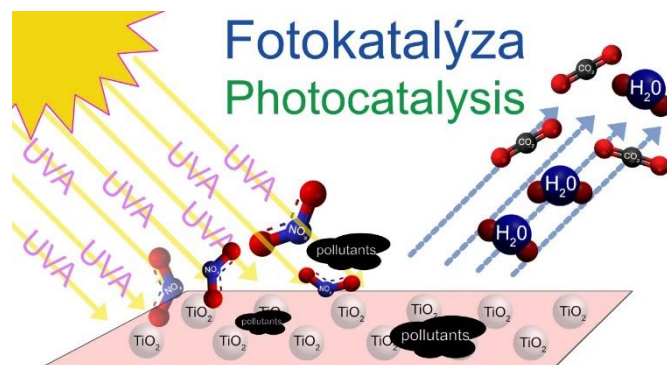
## 1.2. Pokročilé oxidační procesy

Z anglického názvu Advanced Oxidation Processes (AOP) slouží k částečnému odstranění organických látek z odpadní vody prostřednictvím reakce s hydroxylovými radikály ( $\text{OH}^\cdot$ ). Hydroxylové radikály patří mezi nejsilnější oxidanty, které lze ve vodě využít a vznikají pomocí primárních oxidantů jako je např. ozon, peroxid vodíku nebo kyslík [2].

Všechny následující procesy jsou spojeny s katalýzou. Katalýza je chemický proces, při kterém některé látky mají schopnost ovlivňovat rychlost chemických reakcí. Ty, které zvyšují rychlost, se nazývají katalyzátory a pokud je naopak zpomalují, nazývají se inhibitory. Princip katalyzátorů je ve změně aktivační energie. Reakce, které mají vysokou aktivační energii, nejsou schopny dosáhnout chemické přeměny a pomocí katalyzátorů proběhne reakce snadněji. Obecně se dělí na 3 typy a to enzymatickou, acidobazickou a heterogenní katalýzu [3].

### 1.2.1. Fotokatalýza

Jedná se o chemický proces, který rozkládá organické látky za vzniku radikálů. Vše funguje pouze za určitých podmínek, a to správného katalyzátoru (oxid titaničitý) a světla. V tomto případě je nejefektivnější UV záření o vlnové délce 388 nm [4]. Na obr.1 je graficky znázorněn proces fotokatalýzy.



Obr. 1: Schéma fotokatalýzy [4]

### 1.2.2. Fitolýza

Jedná se o rozklad chemické sloučeniny (látky) za působení světla. Mezi nejznámější fitolýzu patří fotosyntéza, kde probíhá fitolýza vody. U fotosyntézy dochází k absorpci slunečního světla (světelné energie) a na povrchu rostliny se mění v chemickou energii a zároveň je zde uvolňován kyslík [3].

### 1.2.3. Fentonova oxidace

Fentonova oxidace patří historicky mezi nejstarší metody AOP. Je pojmenována dle chemického inženýra Henryho Fentona (1854-1929), který pocházel z Anglie, konkrétně z Londýna, kde studoval na King's College London. V roce 1890 byla Fentonem objevena chemická reakce na bázi  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peroxid vodíku) a kovu  $\text{Fe}^{2+}$ , při které vzniká aktivní hydroxylový radikál. S oxidačním odbouráváním aldehydů, ketonů, alkoholů a fenolů je Fentonova metoda také často zmiňována. Dále se využívá při chemické předúpravě odpadních vod, které jsou průmyslově znečištěny např. polychlorovanými bifenyly či chlorfenoly u kterých je oxidace úspěšná.



Obecně se Fentonova reakce využívá v chemickém, farmaceutickém a textilním průmyslu. Mezi výhody patří udržitelnost, jelikož zmíněný peroxid vodíku je neškodný pro životní prostředí. Další výhodou je ekonomický faktor, jelikož potřebné chemikálie jsou levné a dostupné. Poslední zmíněnou výhodou může být technologická nenáročnost.

Díky rostoucímu využití Fentonovy oxidace vznikají různé modifikace na podobném principu, kde jsou využívány katalyzátory v jiném oxidačním stupni nebo jiné kovy jako např. měď, titan, chrom apod. Dále může být využit jiný zdroj radikálů jako je kyselina chlorná HClO nebo využití elektro- či foto- Fentonovy reakce. Existují různé druhy Foto-Fentonovy reakce rozdělené dle druhu UV záření [2].

#### 1.2.4. Ozonizace

V posledních desítkách let pokročil vývoj technologií v souvislosti s výrobou a následnou využitelností ozonu. Ozon v současné době patří mezi jeden z neúčinnějších prostředků oxidace ve vodárenství. V aplikovaných případech lze využít kombinaci s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> či UV zářením za výrazné účasti radikálu OH<sup>·</sup>. Tato technologie se nazývá peroxonová a degraduje např. kyanidy, sirovodík či dusitany. Mezi základní systémy patří O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, které pro svoji účinnost vyžadují zásadité prostředí.

U systému O<sub>3</sub>/UV dochází k syčení vody ozonem při současném ozařování vody nízkotlakou rtuťovou výbojkou. Oproti systému na bázi peroxidu vodíku je zde několik výhod, jako je vysoký absorpční koeficient při UV 254 nm nebo větší šířka absorpčního pásu, při které je vyšší účinnost v souvislosti s oxidací aromatických sloučenin, a ty ve vodě mohou fungovat jako optický vnitřní filtr.

Další systém funguje při oxidaci kyseliny šťavelové ((COOH)<sub>2</sub>) ozonem za působení iontů manganu. U tohoto systému bylo prokázáno až 98% úspěšnost při degradaci rezistentních polutantů jako je pyridin a pyrazin [2].

#### 1.2.5. UV záření

UV záření se rozděluje na UV-A (320-380 nm), UV-B (280 nm) a UV-C (190 nm). Každé UV záření má specifickou vlnovou délku, popř. energii. Využívá se v mnoha AOP procesech, ovšem samotná oxidace systému UV/O<sub>2</sub> je účinná při polychromatickém či ionizujícím UV záření. Zdrojem UV-C je např. rtuťová nízkotlaká výbojka (vlnová délka 254 nm), u které je degradace organických látek nedostatečně účinná proto se často kombinuje se zmíněným peroxidem vodíku či ozonem s ionty železa, manganu nebo oxidu titanu. Za těchto podmínek vzniká radikál, který dokáže eliminovat halogenová rozpouštědla jako tetrachlormethan, chloroform nebo fluoroform. Nejvýhodnějším zdrojem pro degradaci halogenových substancí je UV-C záření na principu rtuťové středotlaké výbojky se sodíkem nebo rtuťové nízkotlaké výbojky s xenonem. Záření UV-A a UV-B je nedostatečné pro odstranění běžných organických substancí, co se týče přímé fotolýzy [2].

### 1.3. Příklady solárních fotokatalytických materiálů

Objev fotokatalytických materiálů se datuje k roku 1972, kdy Akira Fujishima a Kenichi Honda objevili fotolýzu vody na elektrodě  $\text{TiO}_2$ . Historie fotokatalýzy však sahá již do 60 let 20. století. Tato doba se považuje za přelomovou, jelikož podmínila výzkum a vývoj materiálů a technologií do současnosti [5].

#### 1.3.1. Oxid titaničitý

Výzkum fotokatalýzy byl nejprve zaměřen na oxid titanu, který sloužil k pochopení základních principů. Časem se vyvíjely metody pro zvyšování účinnosti fotokatalýzy a důvody využití fotokatalytických procesů, jaké známe v současnosti jako např. dezinfekce, detoxikace a čištění odpadních vod, či degradace organických plynných polutantních látek. V současné době patří oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ) mezi nejvyužívanější fotokatalytické polovodiče vzhledem k oblasti ochrany životního prostředí. Může se využívat buď ve formě prášku, nebo ve formě znehybněné vrstvy. Vyskytuje se v přírodě ve třech krystalových modifikacích jako je brookit, anatas a rutil. K fotodegradaci se využívá anatasová forma  $\text{TiO}_2$  [6].

Přestože dokáže  $\text{TiO}_2$  eliminovat velké množství škodlivin, pro všechna využití není zcela ideální. V procesech spojených se solární fotokatalýzou je využitelnost slunečního záření cca 5% z celkové energie dopadající na zemský povrch. To je způsobeno širokým pásmovým rozmezím (3-3,2 eV). V posledních 20 letech byla věnována velká pozornost úpravám  $\text{TiO}_2$  z pohledu změny energetického pásma pomocí dopování prvků dusíku, uhlíku či síry. Dále byl oxid titanu upravován konstrukcí heteropřechodů (rozhraní mezi dvěma vrstvami či oblastmi odlišných polovodičů) kombinací s kovy jako je platina a palladium nebo polovodiči  $\text{NiO}$ ,  $\text{RuO}_2$  nebo  $\text{WO}_3$  [5].

#### 1.3.2. Oxid železitý

V přírodě se vyskytuje minerál známý jako hematit s hnědočernou barvou. Hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  patří mezi termodynamicky nejstabilnější formu oxidu železa. Má romboedrickou strukturu a antiferomagnetické vlastnosti při teplotě pod 260 K. Při zahřívání dochází k modifikaci na  $\beta$  fázi a později na  $\gamma$  fázi. Jako  $\text{TiO}_2$  patří mezi šetrné polovodiče a je široce využíván v mnoha oblastech jako např. fotokatalýza, čištění odpadních vod nebo štěpení vody pro výrobu  $\text{H}_2$ . Má dobré fotokatalytické vlastnosti. Absorbuje světlo do vlnové délky 600 nm, jeho pásové rozmezí je 2,0-2,2 eV, zachytí až 40% energie celkového slunečního spektra a je stabilní ve většině vodních roztoků (od pH vyšší než 3). Největší výhodou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je dostupnost a cena [7].

#### 1.3.3. Vanadičnan bismutitý

Vanadičnan bismutitý má chemický vzorec  $\text{BiVO}_4$ . V přírodě se vyskytuje jako minerál pucherit s jasně žlutou barvou. Existuje v několika polymorfních strukturách jako např. v monoklinické či tetragonální krystalové soustavě scheelitu (specifický minerál s obecným vzorcem  $\text{A}(\text{XO}_4)$ ). V přírodě se pucherit vyskytuje běžně s ortorhombickou krystalovou strukturou, zatímco v laboratoři krystalizuje ve formě scheelitu. Fázový přechod mezi monoklinickým a tetragonálním scheelitem probíhá reverzibilně při teplotě 528 K. Monoklinická struktura oproti tetragonální struktuře vykazuje mnohem vyšší fotokatalytickou aktivitu při fotokatalytické oxidaci vody, zatímco energetické pásma mají téměř stejné. Důvod rozdílné fotokatalytické účinnosti je v silnější deformaci kovových polyedrů (mnohostěnnů) přítomných v monoklinickém scheelitu  $\text{BiVO}_4$  [7].

### 1.3.4. Oxyhalidy bizmutu

Obecný chemický vzorec oxyhalidů je  $\text{BiOX}$ , kdy za X se dosazují prvky Br, I, Cl. Nejznámější oxyhalid je minerál bismoklit tedy  $\text{BiOCl}$ . Všechny tyto oxyhalidy mají vrstevnatou tetragonální strukturu, která se skládá z vrstev naskládaných na sebe pomocí nevazebných (tzv. van der Waalsových) interakcí přes atomy halogenů. Mají schopnost fotokatalytické přeměny energie a sanace (nápravě) životního prostředí. Vykazují několik pozitivních vlastností jako vysokou chemickou a optickou stabilitu, nízkou výrobní cenu, netoxicitu a korozivzdornost. Jedinečná struktura a vlastnosti  $\text{BiOX}$  se můžou uplatnit při selektivní oxidaci alkoholu, štěpení vody nebo při fotokatalytickém čištění odpadních vod. V poslední době je věnována velká pozornost nanotechnologické výrobě 1D nanoprutů a 2D nanolistů a jejich nadstavb do 3D hierarchických nanostruktur. Tato 3D architektura dovoluje  $\text{BiOX}$  vylepšit pohlcování světla a např. zkrátit difuzní cesty. Syntéza 3D sestav  $\text{BiOX}$  se provádí při hydro/solvotermální syntéze (způsob chemické výroby sloučeniny) za kritických podmínek s využitím ethylenglykolu. Pásové mezery vzorků mají různé hodnoty pro různé sloučeniny  $\text{BiOCl}$  3,22 eV,  $\text{BiOBr}$  2,64 eV a  $\text{BiOI}$  2,64 eV. Při ozařování viditelným světlem má  $\text{BiOI}$  nejlepší fotokatalytický výkon [7], [8].

### 1.3.5. Monooxid titanu

Monooxid titanu ( $\text{TiO}$ ) disponuje výbornou elektrickou vodivostí a využívá se např. k šopování (žárové stříkání kovů).  $\text{TiO}$  je využíván v mnoha spektroskopických metodách. Je často aplikován jako mikroelektronický povlak, jelikož má skvělé ochranné vlastnosti nebo např. nízký elektrický odpor. V praxi se využívá k omezení difuze křemíku a hliníku. Velkou roli hraje vakance titanu, která má velký vliv na energetickou stabilitu monooxid titanu. Přestože má  $\text{TiO}$  mnoho výhod, jeho výroba je obtížná, avšak existuje několik metod, jak ho vyrobit. První metoda funguje na principu obloukové fúze  $\text{TiO}_2$  či Ti, magnetronovým naprašováním v atmosféře kyslík/argon. V současné době nejjednodušší a nejekologičtější metodou je pulzní laserová ablace na terči titanu ve vodě či v plynné atmosféře CO popř. terče  $\text{TiO}_2$  v atmosféře argonu [9].

### 1.3.6. Oxid křemnatý

Křemík je sedmým nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru a po kyslíku zaujímá druhé místo v zastoupení prvků v zemské kůře. Nejčastěji se v přírodě vyskytuje křemík ve sloučenině s kyslíkem (oxid křemičitý). Samotný čistý křemík se v přírodě nevyskytuje. Tato práce se zaměřuje na modifikaci sloučeniny s kyslíkem, konkrétně na oxid křemnatý ( $\text{SiO}$ ). K přípravě oxidu křemnatého se využívá oxid křemičitý, který se ve vakuu zahřeje na vysokou teplotu, a tak vzniká pára ve formě  $\text{SiO}$ . Pára následně kondenzuje a vzniká hnědočerný amorfni pevný produkt.

Mezi další aplikace  $\text{SiO}$  jsou např. mechanické nebo ochranné chemické nátěry. V praxi se používá tenká vrstva  $\text{SiO}$  k ochraně přední plochy zrcadel proti mechanickému otěru či korozi [10], [11].

### 1.3.7. Oxid vanadičný

V přírodě se oxid vanadičný běžně nevyskytuje. Nejbližší k němu má minerál vanadinit, který má chemické složení  $Pb_5(VO_4)Cl$ . Technický oxid vanadičný  $V_2O_5$  se připravuje z metavanadičnanu amonného tepelným rozkladem.  $V_2O_5$  má žlutooranžovou barvu a vyskytuje se ve formě prášku. V průmyslu se využívá jako katalyzátor při výrobě kyseliny sírové. Také má významné fotokatalytické vlastnosti. Dokáže absorbovat UV záření a v důsledku toho probíhají fotokatalytické reakce s vysokou účinností. Teplota tání se pohybuje kolem  $660\text{ °C}$  a ve vodě má omezenou rozpustnost [12], [13].

## 1.4. Metody charakterizace

### 1.4.1. Elektronová mikroskopie

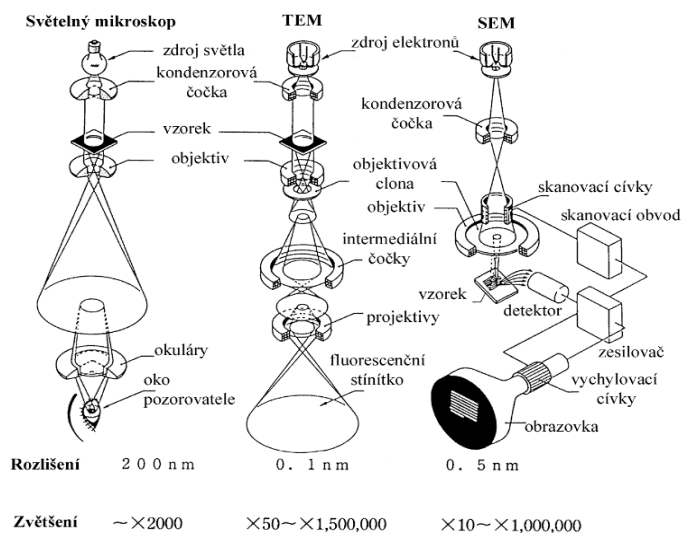
Jedná se o fyzikální metodu, při které je podrobně zkoumána nanostruktura preparátu, popř. chemické složení. Klasické fotony jsou v elektronové mikroskopii nahrazeny elektrony, které se pohybují ve vakuu. Ve vakuu musí být proto, aby elektronový svazek, který dopadá na materiál, nebyl rozptylován srážkami s molekulami vzduchu. Klasické skleněné čočky jsou u elektronové mikroskopie nahrazeny elektromagnetickými čočkami. Elektrony jsou záporně nabitě a vznikají emisí z katody na anodu, kde jsou urychlovány napětím pro získání potřebné energie. Zdrojem elektronů je tzv. elektronové dělo, které má buď termoemisi zdroj nebo autoemisi zdroj. Fungují na principu buď žhaveného wolframového vlákna nebo ve formě studeného wolframového vlákna vyleptaného do hrotu [14][15].

#### 1.4.1.1. Transmisní elektronová mikroskopie

U transmisní elektronové mikroskopie se setkáme se zkratkou TEM. Jedná se o typ elektronové mikroskopie, kde se zjišťuje vnitřní struktura vzorku pomocí detekce prošlých elektronů skrz materiál. Urychlování elektronů je vysoké, jelikož napětí dosahuje 100-400 kV. Elektronový svazek prochází přes systém elektromagnetických čoček, kde se fokusuje proud elektronů, a samotný svazek je nepohyblivý. Elektrony projdou vzorkem a zobrazí se na fotoluminiscenčním (fluorescenčním) stínítku, kde jsou digitálně zpracovány kamerou [16].

#### 1.4.1.2. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je také označována jako rastrovací (řádkovací) elektronová mikroskopie, jelikož tenký svazek elektronů dopadá v řádcích. V tomto případě se nedetekují elektrony prošlé vzorkem, ale využívají se odražené částice tedy zpětně odražené elektrony (rozlišovací schopnost 50-250 nm) nebo sekundární elektrony (rozlišovací schopnost 5-15 nm). Zpětně odražené elektrony (BSE) jsou závislé na protonovém čísle prvku. Vzniklý obraz je detekován detektory a informuje o fázovém složení vzorku. Světla plocha detekuje fázi s vyšším protonovým číslem, odráží se tedy více elektronů. Sekundární elektrony jsou vyraženy z elektronových vnějších slupek atomu. Detekce probíhá pomocí scintilačních detektorů, které detekují slabé pulsy záření při dopadu elektronů na povrch vzorku. Signál je převeden na optický výstup, kde jsou místa světlejší v závislosti na množství zachycených sekundárních elektronů. Oproti transmisní EM se využívá nižší urychlovací napětí 0,1-30 kV. Vzorek umístěný pod mikroskop musí být zbaven organických nečistot a musí být suchý. U jiných metod je možné měřit vzorky nejen vodivé, ale i nevodivé, to však neplatí u SEM. Pokud není vzorek vodivý, je potřeba ho pokovit [14]. Na obr.2 jsou znázorněna schémata TEM a SEM.



Obr. 2: Schéma jednotlivých principů elektronové mikroskopie [15]

### 1.4.2. Spektrometrické metody – vibrační spektroskopie

Jedná se o nedestruktivní analytickou metodu. Přestože není vzorek analýzou poškozen, poskytuje touto metodou své informace o složení. Vibrační frekvence molekul mají své specifické charakteristiky jako je pevnost chemických vazeb nebo molekulová struktura. Mezi hlavní oblasti aplikace patří kvantitativní a kvalitativní analýza [17].

#### 1.4.2.1. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie se dělí na 3 oblasti. První je vzdálená oblast s vlnovou délkou 20-1000  $\mu\text{m}$ , pak střední oblast 2,5-20  $\mu\text{m}$  a blízkou oblast 0,8-2,5  $\mu\text{m}$  [18].

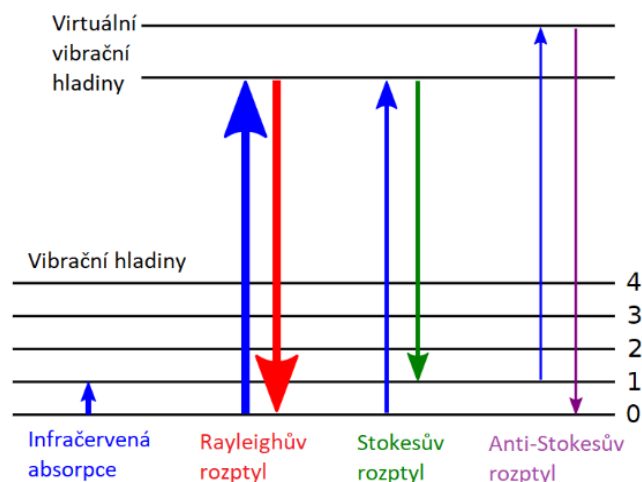
#### 1.4.2.2. Ramanova spektroskopie

Podstata Ramanovy spektroskopie (RS) je v ozáření vzorku pomocí laserového zdroje. Princip RS je v měření rozdílu energií v různých částech vibračních hladin molekuly. Základní vibrační hladina je charakteristická nulovou energií kmitů. Ramanův rozptyl funguje na principu interakce mezi fotonem a molekulou a jejich energetickým přechodem mezi vibračními hladinami [19].

Existují tři způsoby, jak molekula s fotonem může reagovat. První způsob je elastický Rayleighův rozptyl, kdy foton předá molekule energii a zvýší tím vibrační hladinu, avšak zpětně vyzáří foton o stejné energii, tedy vstupní a výstupní energie fotonu je stejná (elastická). Druhý způsob je neelastický Stokesův rozptyl, kdy foton předá molekule energii, avšak zpětně emituje foton s nižší energií tzn., že zůstává ve vyšší vibrační hladině. Třetí způsob je neelastický anti-Stokesův rozptyl, kdy foton předá molekule další energii, přičemž se už nachází v excitované vibrační hladině, avšak zpětně emituje foton s vyšší energií a tím se zpět vrací do základní vibrační hladiny [19].

### 1.4.2.3. Rozdíly Infračervené a Ramanovy spektroskopie

Zatímco Ramanovo spektrum je spojeno se změnou polarizovatelnosti molekuly, infračervené spektrum je spojeno se změnou dipólového momentu molekuly. Ramanova spektroskopie oproti infračervené vykazuje slabé pásy vibrací u polárních vazeb ( $C = O$ ,  $C - O$ ,  $C \equiv N$ ) a intenzivní pásy vibrací u vazeb nepolárních ( $C = C$ ,  $C \equiv C$ ,  $N \equiv N$ ) a také má výhodu ve snadné přípravě a měření vodných roztoků. Infračervená spektroskopie vykazuje přesně opačné výsledky [17]. Obr. 3 znázorňuje tři způsoby reakce molekuly s fotonem.



Obr. 3: Způsoby reakce molekuly s fotonem [19]

### 1.4.3. Spektrofotometrie

Mezi další analytickou metodu se řadí spektrofotometrie (UV/VIS). Funguje na principu absorpce světla (přijetí energie ve formě fotonů) ozářeného testovaného vzorku. Při konstantní (monochromatické) vlnové délce se metoda označuje jako fotometrie. Pokud zdroj záření dokáže vlnovou délku záření na základě potřeby libovolně měnit, jedná se o spektrofotometrii [20].

Transmitance určuje množství neabsorbovaného záření a je určena Lambert-Beerovým zákonem.

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

$A$  = absorpance [–]

$\varepsilon_{\lambda}$  = molární absorpční koeficient při dané vlnové délce [ $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

$c$  = molární koncentrace ve vzorku [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]

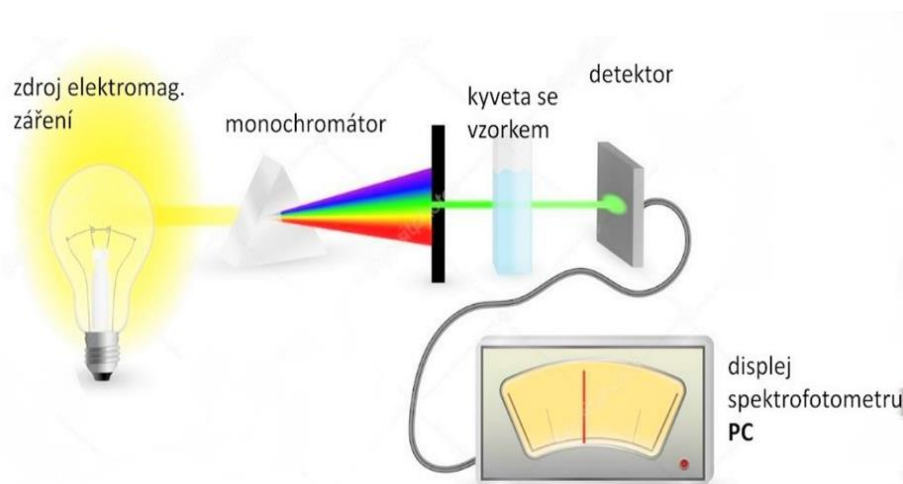
$l$  = šířka optické absorpční dráhy [cm]

Ve viditelném spektru (380-780 nm) se nejčastěji využívají wolframové žárovky, mezi přechodovou oblastí VIS a UV (300-500 nm) se využívají halogenové zářivky a čistě v UV oblasti (10-380 nm) jsou využívány deuteriové či vodíkové výbojky.

Další významnou částí spektrofotometrie je monochromátor. Ten může existovat ve formě interferenčních filtrů, kdy se vloží filtr do optické dráhy. Využívají se nejčastěji dva druhy filtrů a to Low pass filtry, které propouští světlo s kratšími vlnovými délkami, a High pass filtry s vyššími vlnovými délkami. Tyto hranice však nebývají příliš ostré (přesné) proto se využívají i tzv. monochromátory konkrétně hranoly nebo optické mřížky. Hranol rotací a pomocí difrakce záření rozdělí viditelné záření na spektrum a pomocí štěrbiny prochází potřebná vlnová délka. Na stejném principu funguje optická mřížka s rozdílem, že difrakce záření probíhá na mřížce, kde je určitý počet vrypů v závislosti na potřebných vlnových délkách (VIS a UV 600-2400 vrypů/mm).

Vzorek se umísťuje do kyvet, které musí být dokonale čisté. Otisky prstů, kondenzace na vzorku či poškrábaná kyveta může mít fatální dopad na výsledné měření. Klasická optická kyveta má šířku optické dráhy 1 cm. Aby nedocházelo ke kondenzaci či obecně nepřesnému měření, využívá se magnetická míchačka a k přesnému vycentrování se využívá kyvetátor.

Podstatou měření je změřit absorpenci a ta se rozděluje na několik metod. 1D je jednopaprskový přístroj, kde je využita konstantní vlnová délka a výsledkem je jedna číselná hodnota při konstantní koncentraci. 2D je dvouprskový přístroj, kde je využito postupně celé absorpční spektrum všech potřebných vlnových délek. 3D (DAD) spektrofotometrické přístroje fungují obráceně než 1D a 2D, jelikož nejdříve projde polychromatické světlo a následně se zpracuje pomocí monochromatické mřížky a pomocí fotodiód se analyzuje dopadové světlo a jejich vlnová délka. Měření absorpance je ovlivněno časem, tedy čím delší je měření, tím přesnější jsou výsledky měření [21]. Na obr. 4 je znázorněno schéma principu spektrofotometrie.



Obr. 4: Jednoduché schéma principu spektrofotometrie [20]



#### 1.4.4. Dynamický rozptyl světla

Zkratka dynamického rozptylu světla DLS vychází z anglického názvu dynamic light scattering. Jedná se o metodu, která je v současnosti čím dál více využívána a používá se pro stanovení velikosti koloidních částic (atomů). Metoda má několik duplicitních názvů jako fotonová korelační spektroskopie (PCS) nebo kvazielastický rozptyl světla (QELS). DLS funguje na principu ozařování částic zdrojem světla (laserem), kdy na částicích bude docházet k rozptylu světla. Světlo dopadlé na detektor zachycuje tmavé a světlé oblasti. Dalším důležitým parametrem je Brownův pohyb, který ovlivňuje difuzi částic v roztoku [22].

Laserový paprsek, který dopadne na částici a odrazí se, změní svoji vlnovou délku. V tomto případě dochází buď k interferenci s jinou vlnovou délkou či kompletní eliminace vln (světlé části = interference vln, tmavé části = eliminace vln). Difuzi nejčastěji ovlivňuje velikost částic, kdy s rostoucí velikostí se snižuje rychlost pohybu. Dále se zvyšující se teplotou dochází k vyšší rychlosti pohybujících se částic nebo se zvyšující se viskozitou rozpouštědla dochází ke zpomalování rychlosti částic. Rovnice popisující vztah mezi rychlostí a velikostí částice se nazývá Stokes-Einsteinova.

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

$d(H)$  = hydrodynamický průměr částice [m]

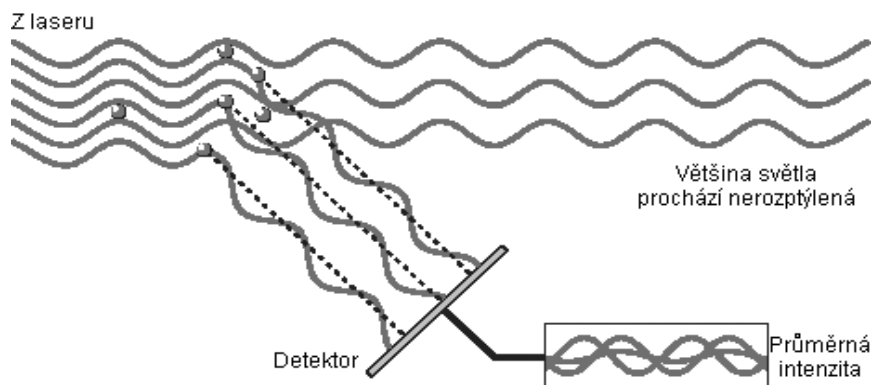
$k$  = Boltzmannova konstanta [ $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

$T$  = absolutní teplota [K]

$\eta$  = viskozita disperzního prostředí [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$D$  = translační difuzní koeficient [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

Pomocí vyfocených snímků v krátkém časovém intervalu se dá zjistit translační difuzní koeficient přes střední posun částice. V poloze, kde došlo k minimálnímu posunu, se bude nacházet částice s velkým průměrem, a naopak u částice s malým průměrem bude posun vzrůstat. Přístroj měřící tuto fluktuaci a velikost částic se nazývá Litesizer od firmy Anton Paar. Výhodou těchto přístrojů je variabilita analýz při rozměrech od několika nanometrů až do 2 mikrometrů. Důležitým parametrem je také dostatečná čistota květy [23]. Na obrázku níže je zobrazen rozptyl světla na částicích.



Obr. 5: Rozptyl světla na částicích [23]

### **1.4.5. Elektroforetický rozptyl světla**

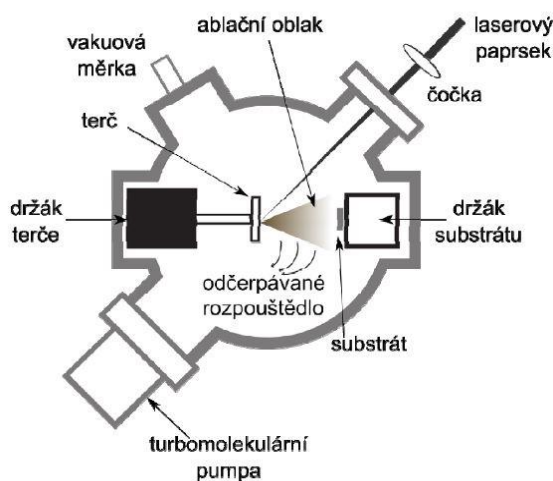
Zkratka elektroforetického rozptylu světla ELS vychází z anglického názvu electrophoretic light scattering. Využívá se k elektroforetické pohyblivosti částic v koloidu. Tato mobilita je převáděna na zeta potenciál tak, aby za různých experimentálních podmínek byly materiály srovnány. Vzorek koloidu je vložen do speciální kyvety, která na svých koncích má elektrody. Na elektrody je aplikováno elektrické pole a v závislosti na elektrických nábojích částic a na kapalině se nabitě částice pohybují k elektrodě s opačným nábojem. Podobně jako u DLS je u ELS vzorek laserově ozáren. S využitím Dopplerova jevu lze měřit pohyb částic na principu optického snímání, které je propojeno s fotodetektořem a slouží pro analýzu a zpracování dat [24][25].

#### **1.4.5.1. Zeta potenciál**

Zeta potenciál je náboj, jenž vzniká na hranici mezi kapalinou (voda, ethanol) a pevnou látkou a jeho povrchem. Měří se v milivoltech a může být generován některým z mnoha mechanismů. Patří mezi ně disociace iontových skupin na povrchu částic a diferenciální adsorpce roztokových iontů na povrchové oblasti. Náboj na povrchu částic ovlivňuje distribuci v blízkých oblastech a zvyšuje koncentraci protiiontů blízko povrchu. Tímto způsobem se vytvoří elektrická dvojvrstva v oblasti rozhraní částice-kapalina [26].

## 1.5. Laserové depoziční metody

Již z názvu je zřejmé, že se jedná o metody spojené s laserem. Nejběžněji využívané metody jsou PLD – Pulzní Laserová Depozice a MAPLE – Matricová Pulzní Laserová Depozice. Dále jsou technologie depozice rozděleny dle způsobu nanášení na substrát. Sériová depozice nanáší vrstvu materiálu kontinuálně, kdy laserový paprsek dopadne na terč a z terče se ablahují částice na substrát pouze na určitou omezenou část. Mezi sériové depozice patří metody LIFT (Laser Induced Forward Transfer) a MAPLE-DW (Direct Write). Paralelní depozice nanáší ablahovanou vrstvu pomocí odrazu laseru od terče, ze kterého se částice uvolní. Tímto způsobem funguje metoda PLD i MAPLE. Lasery se dále dělí dle využití vlnové délky na infračervené (IR), viditelné (VIS) a ultrafialové (UV). V praxi se běžně využívají plynové a pevnolátkové lasery. Na obr. 6 je popsáno schéma aparatury pulsní laserové depozice.

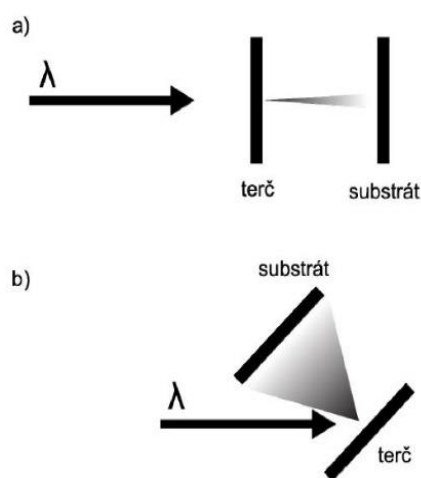


Obr. 6: Schéma PLD aparatury [27]

Důležitým pojmem je taky tzv. ablační práh, při kterém dochází k přechodu pevné fáze na plynou. Práh závisí jak na složení terče ve smyslu druhu materiálu a jeho chemickém složení, odrazivosti povrchu nebo tepelné vodivosti, ale také na laserovém záření a jeho charakteristice např. vlnových délek či frekvenčním opakování pulzů. Obecně nejvhodnější je pracovat v oblasti okolí prahu ablace. Pokud je využita nižší hustota energie laseru (pod prahem ablace), dochází k pomalému deponování vrstvy, naopak při vyšší energii hustoty laseru dochází k nárůstu štěpení molekul. Špičkový výkon laseru dosahuje hodnot  $10^8$  W. Dále záleží na délce trvání pulzu. Čím je trvání delší, tím se vyvine vyšší teplota na terči [27].

### 1.5.1. Pulzní laserová depozice

Pulzní laserová depozice (PLD) patří mezi nejstarší depoziční metody. Tato metoda byla publikována již v roce 1965. Další způsoby na bázi PLD vznikly postupnou úpravou technologie či vývojem šetrnějších materiálů využitelných pro fotokatalytický rozklad. Základní aparatura PLD se skládá z laserového paprsku, čočky, turbomolekulární pumpy, vakuové měrky, terče a substrátu. Při experimentu se využívá vakuum, při kterém se zvyšuje střední volná dráha letu molekul, které jsou uvolněné z terče. Při experimentu také lze využít inertní ( $N_2$ , Ar) či reaktivní ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ) plyny v závislosti na testovaném materiálu. Při depozici může obecně dojít ke třem výsledkům: po ozáření se částice budou schopny se vrátit zpět do původního složení (např. PTFE), po ozáření dojde k částečnému rozkladu, avšak rozsah poškození nebude mít vliv na budoucí aplikaci materiálu (př. polymery), po ozáření dojde k degradaci materiálu a tím vznikne materiál s novými specifickými vlastnostmi [28][29]. Na obr. 7 je znázorněno sériové a paralelní uspořádání depoziční technologie.



Obr. 7: a) sériové b) paralelní uspořádání depoziční technologie [27]

### 1.5.2. Pulzní laserová ablace v kapalinách

Vývojem PLD technologií se začala prosazovat v posledních desítkách let i pulzní laserová ablace v kapalinách. Nejčastěji se využívá několik ušlechtilých kovů k produkci nanočástic a to stříbro, zlato, měď, platina nebo wolfram. Terč je v tomto případě uložen v kapalině a při dopadu laserového pulzního paprsku dochází k přechodu do plynné fáze. Tím také dochází k vymrštění ionizovaných částic z terče a následnému rozptylu částic v kapalině. Ionizované částice jsou v podobě plazmatu drženy krátkou dobu v kavitačních bublinách. Okolní kapalina zamezuje rozpínání plazmatu, což vede k extrémně vysokým teplotám a tlakům plazmatu. Výhodou ablace v kapalině je rychlé ochlazení, a to spěje k tvorbě menších struktur. Částice jsou nejčastěji rozptýleny ve vodě, acetonu nebo alkoholu a tvoří suspenzi (heterogenní směs, u které dochází k postupné separaci složek) nebo koloidní disperzi tzv. koloid (disperzní soustava, kterou tvoří částice s velikostí 1 – 1000 nm). V těchto případech se využívá laserová frekvence 5 – 20 Hz a vznikají tak nanočástice s rozměry 1 – 10 nm při výtěžnosti terče cca 1 mg za hodinu. Při laserovém ozařování může vznikat také nežádoucí rozptyl záření, způsobený již vzniklými nanočásticemi. Oproti klasické PLD se terč nachází v kyvetě, v kapalině není tedy nutné vakuum či přítomnost inertních a aktivních plynů [29].

## 1.6. Laser

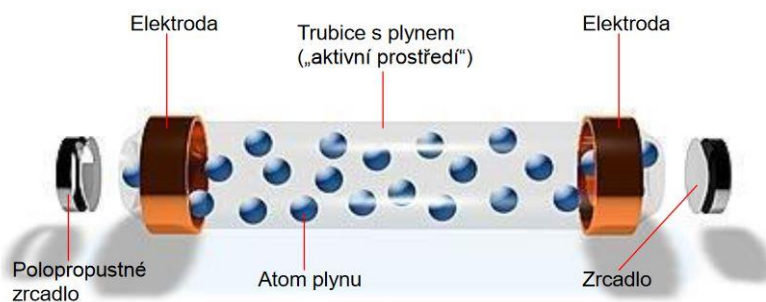
Tato kapitola se bude zabývat historií, principem a typy laserů. Zkratka LASER pochází z anglického překladu Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

### 1.6.1. Historie

Rozmach vynálezu a využití laseru se datuje k počátku 20. století. S myšlenkou stimulované emise záření přišel Albert Einstein v roce 1917. Dalším milníkem byl rok 1953-1954, kdy byl poprvé sestrojen tzv. MASER – (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation), který fungoval na principu mikrovln. Prototyp maseru sestavila dvojice vědců Charles H. Townes a James P. Gordon. Již za druhé světové války vznikala poptávka po podobné technologii maseru v souvislosti s radiolokací např. nepřátelských letadel či stíhaček. Časem bylo m jako microwave (mikrovlny) nahrazeno písmenem l jako light (světlo). K popisu laseru, jaký známe v současnosti, došlo v roce 1958 vědci Arthurem L. Schawlowem a Charlesem H. Townsem. Townes získal v roce 1964 společně se sovětskými fyziky Nikolajem Basovem a Alexandrem Prochorovem za objev laseru Nobelovu cenu. Do současnosti se našlo mnoho možností využití laseru od využití ve strojírenství v oblasti laserového svařování, v medicíně v oblasti laserové operace očí nebo v elektronice, kde je laser využíván v tiskárnách [30].

### 1.6.2. Princip

Laser se skládá primárně ze čtyř částí, a to trubice s plynem, na které jsou přidělány elektrody z obou částí, jedná-li se o atomární plynový laser. Existují i jiné lasery bez elektrod, u kterých je zdrojem záření např. výbojka. Existují lasery, které fungují i na principu chemických reakcí. V trubici se nachází atomy plynu a komplexně se tato část nazývá aktivní prostředí. V aktivním prostředí mohou být kapaliny, směsi plynů nebo pevné látky s příměsemi. Po stranách v ose se nachází dvě zrcadla, z nichž jedno je totálně odrazné (100%) a druhé polopropustné (8-90%) zrcadlo. Z pravidla bývají zrcadla rovinná, ale využívají se i zakřivená, a vymezená dutina mezi nimi je tzv. rezonátor. V případě, že se přes elektrody do aktivního prostředí dostane dostatečně velké napětí, dochází k excitaci atomů plynu, to znamená, že se vybudí ze základního do vyššího energetického stavu a následně vzniká inverze populace. Atomy ve vyšším energetickém stavu emitují energii ve formě fotonů a tím se vracejí zpět do základního energeticky výhodného základního stavu. Pokud dojde ke kolizi fotonu s excitovaným atomem, vznikne foton další. Když fotony narážejí do dalších excitovaných atomů, dochází k lavinovému charakteru neboli procesu stimulované emise. Výsledný laserový svazek prochází polopropustným zrcadlem [31][32]. Na obr. 8 jsou popsány základní části potřebné pro funkci laseru.



Obr. 8: Schéma základního principu funkce laseru [31]

### 1.6.3. Typy laserů

Obecně existuje mnoho typů laserů, které se liší využívaným aktivním prostředím, čerpáním energie, emitovanou vlnovou délkou a dalšími parametry. Mezi nejznámější patří pevnolátkové, polovodičové, plynové a kapalinné lasery. Méně běžné jsou pak rentgenové plazmové lasery nebo lasery s volnými elektrony nebo kombinace již zmíněných typů [33].

#### 1.6.3.1. Pevnolátkový laser

Pevnolátkové lasery patří mezi nejvyužívanější lasery při odstraňování tetování, ve spektroskopii nebo v chirurgii. Dělí se dle aktivního prostředí, u kterého se využívá nejčastěji buď syntetický rubín nebo neodým. Tyto lasery mají vlnové délky v oblasti viditelného červeného světla (rubín) či oblasti infračerveného světla (neodým), které může být ve viditelném spektru zelené v závislosti na použitém prvku. Tento typ laserů je nenáročný na údržbu. Zatímco v aktivní prostředí s rubínem je možné fungovat pouze v krátkých pulzech, v neodýmovém prostředí může být záření spojitě. Mezi nejznámější pevnolátkový laser patří Nd:YAG, kde se vyskytuje aktivní prostředí s yttrio-hlinitým granátem ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), dopovaný ionty neodýmu ( $Nd^{3+}$ ), Holmia ( $Ho^{3+}$ ) či Erbium ( $Er^{3+}$ ) [34].

#### 1.6.3.2. Polovodičový laser

Polovodičové lasery přeměňují elektrickou energii na světlo. Využívá se např. u laserových tiskáren nebo u CD a DVD přehrávačů. Výhodou laseru je vysoká účinnost dosahující 50% a kompaktnost. Primárně se rozlišují dva druhy, a to laser buzený svazkem elektronů a injekční polovodičový laser. Jako aktivní prostředí se využívá nejčastěji GaAs (galium arsenid), dále CdS a CdSe (kadmium sulfidu a selenu) [34].

#### 1.6.3.3. Plynový laser

Plynové lasery využívají k buzení elektrický vysokonapěťový elektrický výboj. Nejčastěji je v praxi užíván infračervený laser  $CO_2$ , v průmyslu konkrétně k vrtání nebo řezání nebo dříve se využíval pro vojenské potřeby k zaměřování díky své malé rozbíhavosti. Nevýhodou plynových laserů je jejich nízký výkon. Při nízkých výkonech (do 100 W) může být laser chlazen vzduchem, při vyšším výkonu je potřeba chladit laser vodou nebo olejem. Nejvyužívanější plynový laser je v současnosti HeNe helium-neonový laser (viditelná červenooranžová barva), HeCd helium-kadmiový laser (viditelná modrá barva) nebo  $CO_2$  laser (infračervené záření) [34].

### 1.6.4. Dělení laserů

V praxi se lasery dělí na spojitě (kontinuální) a pulsní. Jak už název napovídá, u spojitěho laseru je průměrný výkon  $P_a$  (average) a špičkový výkon  $P_p$  (peak) stejný a vypouští tak kontinuální laserový svazek. Pulsní lasery mají časově omezené pole působnosti, vzhledem k využitému aktivnímu prostředí laseru. Ke tvorbě pulzů se využívá pulzní elektrický výboj nebo pulzní výbojka. Dále se lasery dělí z hlediska bezpečnosti čtyř tříd. V první třídě je možnost permanentně hledět do laserového svazku paprsku. Ve druhé třídě je možné do zdroje paprsku pohlédnout, avšak na zlomek času (chrání nás mrkací reflex). V další třídě hrozí poškození oka, pokud nejsou použity ochranné pomůcky a maximální emise paprsku je 0,5 W. Pokud paprsek překročí emisi 0,5 W a při vyšší účinnosti může způsobovat popáleniny [32].

## 2. Experimentální část

### 2.1. Cíl práce

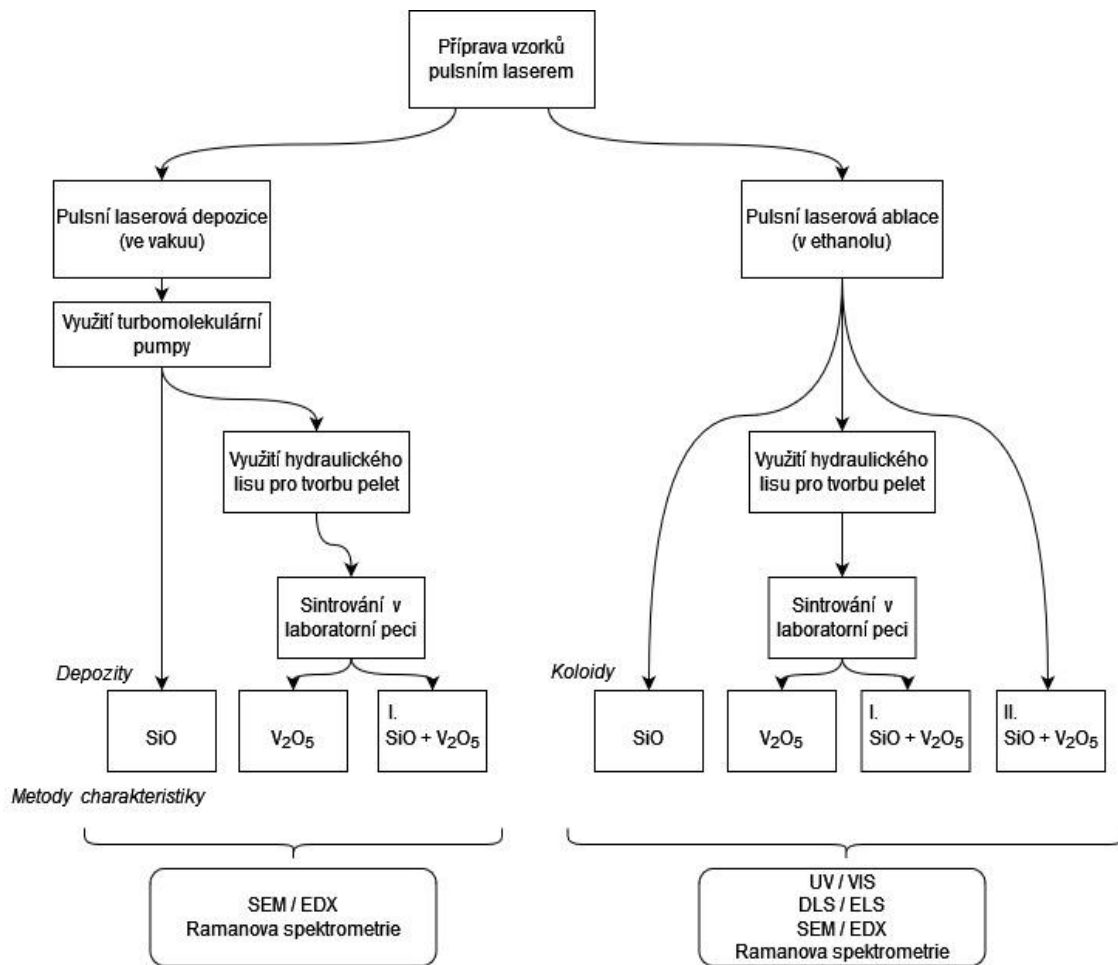
Cílem práce bude příprava fotokatalytických materiálů na bázi SiO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pomocí pulsní laserové ablace ve vakuu a v kapalině. Cíl BP bude naplněn experimentálními a analytickými aktivitami, které jsou popsány níže v návrhu experimentálního programu.

### 2.2. Návrh experimentálního programu

Cílem experimentální části bakalářské práce bude připravit mikročástice nebo nanočástice, které budou deponovány na hladký povrch a tím bude vytvořen filtr. Laserová depozice či ablace bude probíhat za přítomnosti dvou různých prostředí, a to vakua nebo kapaliny. Každá z metod má své specifické vlastnosti, které ovlivňují výsledný ablahovaný vzorek. Laserová depozice ve vakuu pracuje primárně při tlaku 10<sup>-3</sup> Pa, kdy s rostoucím vakuem jsou z terče částice opouštěny na delší vzdálenost. Další je laserová ablace v kapalině, kde vznikají rozptýlené nanočástice v kapalině (neboli koloidy) v důsledku rychlého ochlazení (desublimace). V našem případě bude využit ethanol jako kapalina.

Všechny experimenty budou prováděny pomocí pulzního laseru, tedy laserem s krátkým časovým intervalem (v řádech nanosekund), při vysokém výkonu, který bude schopen fotokatalytický materiál z terče deponovat či ablahovat na substrát v závislosti na zvolené metodě. V našem případě se bude jednat o kovový titanový substrát. Jelikož při ablaci bude docházet k extrémním šokům, bude se vymykat tento pokus klasické termodynamice či fázovým diagramům. Dané podmínky jsou příznivé pro vznik metastabilních, krystalických nebo amorfních fází, které budou mít často odlišné mechanické a katalytické vlastnosti.

Při experimentu budou využívány primárně dvě sloučeniny, a to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (oxid vanadičný) a SiO (oxid křemnatý). Obě sloučeniny budou deponovány ve vakuu na titanový substrát. Následně bude připravena směsná peleta obou sloučenin, která také bude deponována na substrát. Poté bude vytvořen koloid se samostatnými sloučeninami SiO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dalším krokem bude vytvořen směsný koloid SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Morfologie a struktura finálních vzorků bude analyzována pomocí Ramanovy spektroskopie, SEM/EDX, UV/VIS, DLS a ELS. Nejzajímavější bude sledovat rozdíl mezi vzorky směsné pelety a směsného koloidu. Obr. 9 popisuje schéma využití přístrojů při přípravě jednotlivých vzorků.



I. Ozařování směsné pelety; II. Smíchání individuálně připravených SiO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> koloidů za pokojové teploty

Obr. 9 Schéma přípravy vzorků



### 2.3. Příprava experimentu

Pro náš experiment byly zvoleny dva materiály, a to oxid křemnatý (SiO<sub>2</sub>, Alfa Aesar) a oxid vanadu (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sigma Aldrich). Laserová depozice byla provedena ve dvou odlišných prostředích, nejprve ve vakuu a následně v kapalině (ethanolu). Metody se liší ve způsobu nanášení vrstvy na povrch. Depozice probíhala při vysoké teplotě, kdy docházelo k desublimaci částic z terče. Zatímco ve vakuu byl substrát přímo vložen k terči deponovaného materiálu, v ethanolu se nejprve z terče ablahovala část materiálu do ethanolu, kde se vytvořila koloidní disperze, a následně byl substrát do koloidu vložen a při zvýšené teplotě se nechal odpařit. V obou případech vznikl adhezivní film nanočástic materiálu na substrátu z čistého titanu. Obr. 10 demonstruje rozdíl SiO<sub>2</sub>, který je v pevné fázi a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, který je v práškové fázi.



Obr. 10 a) SiO<sub>2</sub> v pevné fázi, b) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> v práškové fázi

#### 2.3.1. Příprava terčů

Terče oxidu křemnatého byly ve formě pevného produktu tmavě hnědé barvy s koncentrací 99,9% a rozměrech 6 – 15 mm. Terče oxidu vanadičného ve formě žlutooranžového prášku s koncentrací 99,6% nebyly vhodné pro samotný experiment, proto musely být upraveny. Úprava proběhla pomocí hydraulického laboratorního lisu. Pro jistotu správného vylisování byl prášek na lisu stlačen a odlehčen 3 krát s maximálním tlakem 100 mbar. Následně byla připravena ekvimolární směsná peleta, která obsahovala oxid křemnatý a oxid vanadičný. Při tvorbě směsné pelety byl oxid křemnatý rozdrcen na prášek a smíchán v poměru molárních hmotností. Hmotnost jednotlivých prášků byla zvážena přesnou vahou. Poměr SiO<sub>2</sub> ve směsi byl přibližně 4x vyšší než u V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Rovnice níže popisují výpočet poměru SiO<sub>2</sub> s V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

$$M(\text{SiO}_2) = 28,0855 + 15,9994 = 44,0849 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M(\text{V}_2\text{O}_5) = 50,9415 \cdot 2 + 15,9994 \cdot 5 = 181,88 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\frac{181,88}{44,0849} = 4,1256$$

Obr. 11 popisuje postup přípravy směsné pelety k pulsní laserové depozici.



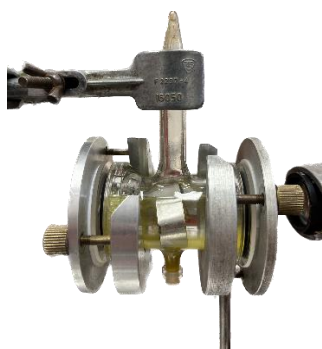
Obr. 11 a) Poměr prášků SiO<sub>2</sub> a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1/4), b) barva směsného prášku, c) připravená směsná peleta (terč) k pulsní laserové depozici

### 2.3.2. Příprava vzorku ve vakuu

Pro správné testovací podmínky byl využit vakuový reaktor, jenž se vyrábí z pyrexového skla, které je odolné vůči teplotním šokům. Součástí reaktoru je zavzdušňovací ventil, pomocí něhož se po skončení depozice navrátí tlak na atmosférický. Pracovní tlak se pohybuje kolem  $10^{-2}$  Pa. Pro dosažení tohoto tlaku se využívá turbomolekulární pumpa. Reaktor je z obou stran utěsněn o-kroužky, na které jsou přichycena vstupní okénka z borosilikátového skla, a vše je spojeno kovovou hlavou (s přitahovacími šroubky), která je od víčka oddělena teflonovým či kaučukovým kroužkem. Pro správné fungování depozice je využita fokusační čočka, která je vzdálena 150 mm od terče. Paprsek laseru musí být vychýlen o několik stupňů mimo přímý směr tak, aby se odraz světla nevracel zpět do laseru. Depoziční doba bývá 5 – 6 minut v závislosti na zkoumaném materiálu terče. Nanovrstva na vzorku je pozorovatelná pouhým okem, jelikož na povrchu vniká duhový film.

### 2.3.3. Příprava vzorku v ethanolu

Příprava aparatury s ethanolem je o něco jednodušší, jelikož není potřeba turbomolekulární pumpa. Depoziční terč musí být dostatečně soudržný tak, aby nedošlo k samovolnému rozpuštění terče v kapalině. Fokusační čočka je vzdálena 75 mm od terče. Reaktor v tomto případě nemá zavzdušňovací ventil. Ablace se provádí 60 - 120 minut v závislosti na materiálu terče. Při střetu laserového paprsku s terčem dochází k odpaření částic a disperzi částic v ethanolu (vniká koloid). Vzorek je vytvořen pomocí substrátu, který je vložen společně s malým množstvím koloidu do malé nádoby např. kyvety, kde dojde k odpaření ethanolu a vniku nanovrstvy částic na substrátu. Na obr. 12 a 13 se nachází reaktory k jednotlivým způsobům přípravy vzorků.



Obr. 12 Reaktor s ethanolem



Obr. 13 Vakuový reaktor

## 2.4. Příprava depozitů

V této části budou popsány použité přístroje při přípravě depozitů.

### 2.4.1. Pevnolátkový pulsní laser Quantel

Pevnolátkový pulsní laser s názvem Quantel Q-smart 850 má základní vlnovou délku 1064 nm s energií 850 mJ. Doba trvání pulzu je udávána do 10 ns a tento puls se opakuje s frekvencí 10 – 15 Hz. V experimentální části byl využit třetí harmonický modul, který základní vlnovou délku modifikuje na 355 nm s výkonem pulsu 180 mJ a opakuje se s frekvencí 10 Hz. Tento laser je primárně využíván k laserové ablací, ovšem existuje i jiné využití jako např. záblesková fotolýza či spektroskopie. Laser se skládá ze čtyř částí, a to z laserové hlavy, generátoru harmonických frekvencí, zdroje napájení a Q-Touch dotykové podložky pomocí níž se ovládají pulsy [35]. Na obr. 14 je zobrazen laser, který byl využit pro přípravu vzorků.



Obr. 14 Pevnolátkový pulsní laser Quantel Q-smart 850 [35]

### 2.4.2. Turbomolekulární pumpa HiCube

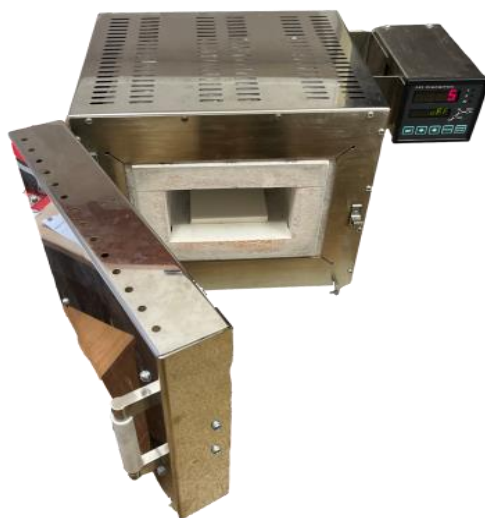
Pro přípravu vzorku ve vakuu byla využita turbomolekulární pumpa značky Pfeiffer. Vzduch byl odčerpáván po celou dobu laserové depozice, tak aby bylo vakuum kvůli netěsnostem reaktoru zachováno. Pumpa má kompaktní rozměry a je chlazena vzduchem. Čerpání vzduchu má přerušovaný režim, díky kterému má až o 50% nižší spotřebu. K pumpě je připojeno zobrazovací příslušenství Pfeiffer DualGauge, které zobrazuje přesné tlakové podmínky v reaktoru. Na obr. 15 se nachází turbomolekulární pumpa, která byla využita pro přípravu vzorků ve vakuu.



Obr. 15 Turbomolekulární pumpa HiCube ECO 300

### 2.4.3. Elektrická laboratorní pec

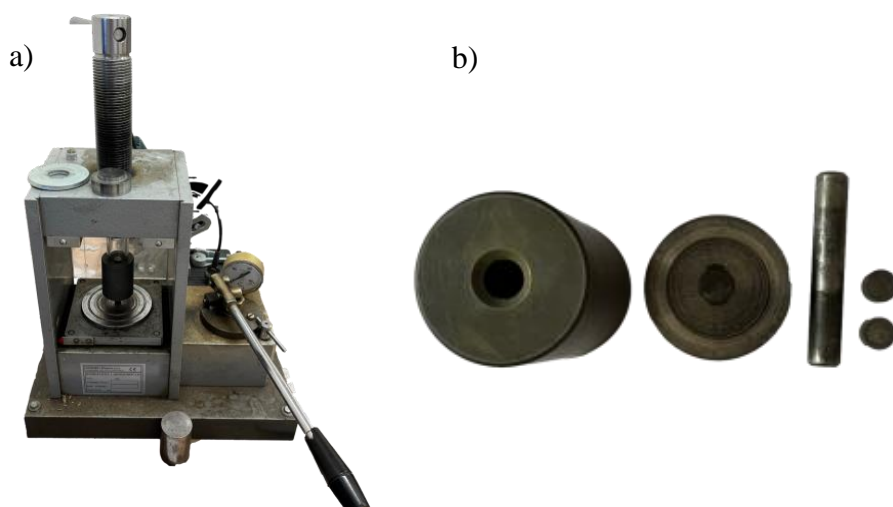
Při přípravě směsné pelety docházelo k rychlé dezintegraci pelety při pulsní laserové ablací v ethanolu, proto musela být využita elektrická laboratorní pec od výrobce Svoboda. Směsná peleta sloučenin  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$  byla spečena při teplotě  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Tato teplota byla zvolena kvůli nízké teplotě tání  $\text{V}_2\text{O}_5$ , která je  $670\text{ }^\circ\text{C}$ . Náběh na potřebnou teplotu byl  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . K peci je připojen regulátor teploty od značky HiCeramic, pomocí něhož byla nastavována potřebná teplota. Na obr. 16 se nachází pec využitá pro sintrování směsné pelety.



Obr. 16 Elektrická laboratorní pec od výrobce Svoboda

### 2.4.4. Hydraulický laboratorní lis

Terče u  $\text{V}_2\text{O}_5$  a u směsné pelety  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$  byli připraveny pomocí hydraulického laboratorního lisu. Prášek byl zatěžován tlakem 100 mbar na průměru 10 mm. Prášek byl vsypán do válce mezi dva válečky a vylisován na použitelný terč, který měl výšku cca 2 mm. Na obr. 17 se nachází laboratorní lis s příslušenstvím pro tvorbu pelet.



Obr. 17 a) hydraulický laboratorní lis, b) použité lisovací válečky

## 2.5. Použité charakterizační přístroje

V této části budou popsány použité přístroje při analýze vzorků.

### 2.5.1. Analyzátor velikosti částic Litesizer

Litesizer 500 je analyzátor velikosti částic od firmy Anton Paar. Funguje na principu dynamického rozptylu světla (DLS). Tento model umožňuje analyzovat průměr částic od 0,3 nm až do velikosti 10  $\mu\text{m}$ . Oproti Litesizer 100 má tři detekční úhly a to zpětný, boční a přímý rozptyl. Během měření dokáže přístroj rozeznat tři různé velikosti částic. Při využití speciální kyvety lze na přístroji měřit i zeta potenciál. Tato metoda funguje na principu elektroforetického rozptylu světla (ELS), kterou tento přístroj také umožňuje analyzovat [36]. Na obr. 18 se nachází přístroj využitý na měření velikosti částic.



Obr. 18 Litesizer 500 – analyzátor velikosti částic

### 2.5.2. Spektrofotometr Beckman Coulter

Spektrofotometr Beckman Coulter DU 730 je analytický přístroj, který v tomto kompaktním provedení poskytuje přesné a opakovatelné výsledky. V úzké šířce pásma lze snímat vzorky s velice kvalitním rozlišením. Přístroj měří absorbanci v širokém rozsahu vlnových délek, konkrétně v oblasti 190 – 1100 nm. Uvnitř spektrometru se nachází wolframová a deuteriová lampa. Na obrázku níže se nachází přístroj, který byl využit pro měření fotokatalytických vlastností. Na obr. 19 se nachází spektrofotometr, který byl využit k analýze velikosti částic a zeta potenciálu.



Obr. 19 Spektrofotometr Beckman Coulter DU 730

### 2.5.3. Ramanův mikroskop XDR3

Ramanův mikroskop je analytický přístroj vyráběný společností Thermo Scientific. Přístroj využívá vysoce výkonný zelený laser s vlnovou délkou 532 nm, který je vysílán na vzorek, kde interaguje s molekulami. Část záření se rozptyluje do různých směrů a toto rozptýlené světlo obsahuje informace o vibracích molekul ve vzorku. Mikroskop umožňuje velmi přesně analyzovat chemické sloučeniny a struktury materiálu. Ramanův mikroskop je velmi citlivý a umožňuje detekovat molekuly i v nízkých koncentracích. Skládá se z několika částí: laserového zdroje, optického systému (sbírá rozptýlené světlo), softwaru pro zpracování dat, vzorkovacího systému (umožňuje vložit vzorek do přístroje a manipulovat s ním) a poslední částí je ovládací jednotka, jenž dovoluje ovládat přístroj a provádět měření. Na obr. 20 znázorňuje Ramanův mikroskop.



Obr. 20 Ramanův mikroskop XDR3 - Thermo Scientific

### 2.5.4. Skenovací elektronový mikroskop Vega 3

Vega 3 je skenovací elektronový mikroskop (SEM), vyráběný společností TESCAN. Mikroskop nabízí vysokou rozlišovací schopnost a citlivost, což umožňuje detailní zobrazení a analýzu vzorků na mikroskopické úrovni. Společně s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (EDX) se používá pro analýzu morfologie, zobrazení elementárního mapování a elementárního složení naneseného a odpařeného na substrát (Ti) [37], [38].



Obr. 21 Skenovací elektronový mikroskop Vega 3 – TESCAN [37]

## 2.6. Popis naměřených výsledků a jejich diskuse

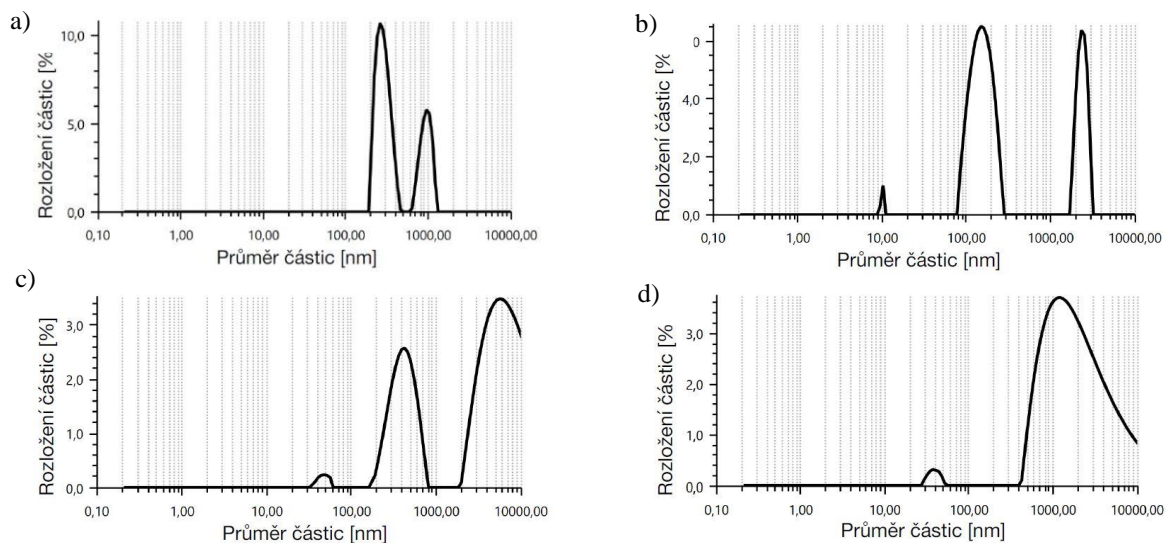
V této části budou popsány jednotlivé způsoby metody analýzy vzorků.

### 2.6.1. Velikost částic

Po pulsní laserové ablaci v ethanolu byla změřena velikost částic v jednotlivých koloidech na přístroji Litesizer 500. Výsledky měření velikosti částic jsou uvedeny v tab. 1. Nejmenší částice s píkem 10,05 nm byly naměřeny u SiO pelety, zatímco největší částice s píkem 285,2 nm u sintrované pelety V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Hydrodynamický průměr byl vypočítán z procentuálního zastoupení velikosti částic v koloidu. Z výsledků je zřejmé, že separátní příprava koloidů SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a následné jejich smíchání s píkem 38,77 nm se mírně liší od přímé ablace sintrované směsné pelety obou sloučenin s píkem 46,92 nm. U pelety SiO a sintrované směsné pelety byly naměřeny tři velikostní frakce částic, u zbylých dvou pouze dvě. Největší polydisperzní index s hodnotou 52,8% byl naměřen u sintrované směsné pelety. Disperze v tomto případě obsahuje velké množství částic s rozdílnou velikostí. Na obr. 22 jsou grafy závislosti průměrů částic na rozložení částic.

Tab. 1 Velikost částic v EtOH

Velikost částic v EtOH					
Sloučenina	Hydrodynamický průměr [nm]	Pík 1 [nm]	Pík 2 [nm]	Pík 3 [nm]	Polydisperzní index [%]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – sintrovaná peleta	684,2	285,2	941,5	-	34,2
SiO – peleta	230,0	10,05	154,67	2369	24,2
SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – sintrovaná směsná peleta	1696,6	46,92	417,2	7591	52,8
SiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – směs koloidů	1335,6	38,77	2932	-	14,5



Obr. 22 Grafy zobrazující velikost částic v jednotlivých koloidech a) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>– sintrovaná peleta; b) SiO – peleta; c) SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – sintrovaná směsná peleta; d) SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – směs koloidů

### 2.6.2. Zeta potenciál

Po určení velikosti částic byl změřen na stejném přístroji Litesizer 500 pomocí ELS metody zeta potenciálu. Tab. 2 popisuje stabilitu koloidu dle výsledků zeta potenciálu.

Tab. 2 Stabilita koloidů v závislosti na hodnotě zeta potenciálu

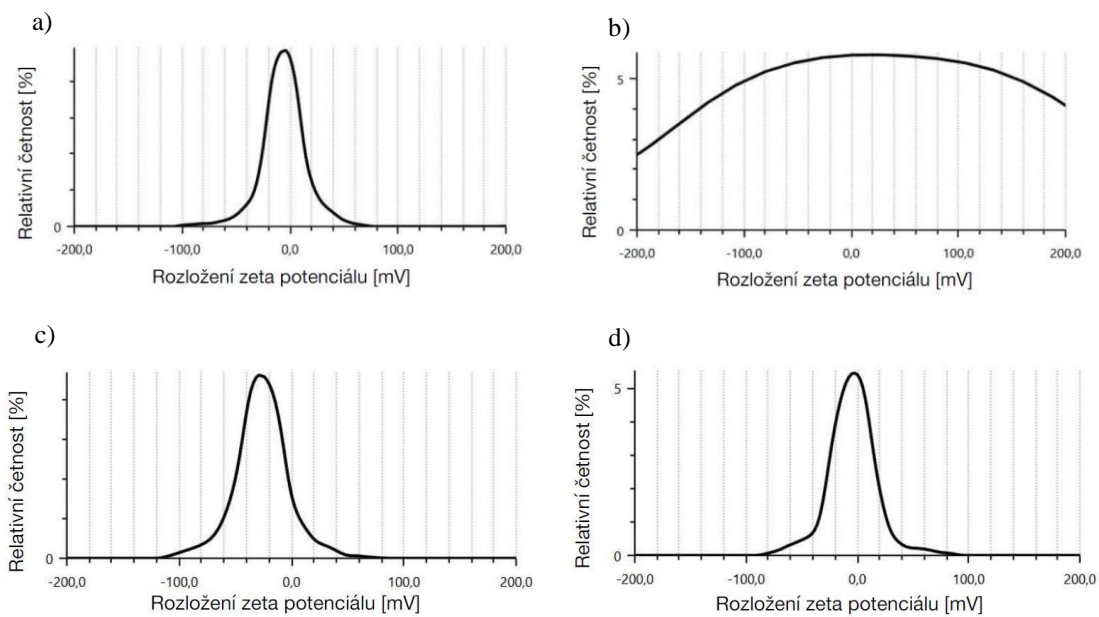
Stabilita koloidů v závislosti na hodnotě zeta potenciálu	
Hodnota zeta potenciálu v [mV]	Stabilita koloidu
0 – ±5	Rychlá flokulace (srážení) nebo koagulace (shlukování)
±10 – ±30	Počínající nestabilita
±30 – ±40	Mírná stabilita
±40 – ±60	Dobrá stabilita
±60 <	Výborná stabilita

Pokud se jedná o sloučeniny s vysokým kladným či záporným zeta potenciálem, částice nemají tendenci se shlukovat (vzájemně se odpuzují). Když mají sloučeniny zeta potenciál nižší než ±30 mV, dochází k částečné koagulaci částic. Z naměřených výsledků je zřejmé, že úroveň téměř všech zeta potenciálů spadají do hodnot počínající nestability. V tomto případě je vysoká pravděpodobnost, že bude docházet ke koagulaci a flokulaci částic u všech naměřených sloučenin. Nejnižší hodnota byla naměřena u koloidu ze sintrované pelety  $V_2O_5$  s hodnotou -9,1 mV. Nejvyšší hodnota byla naměřena u sintrované směsné pelety  $SiO + V_2O_5$  s hodnotou -26,6 mV, tedy v tomto případě bude výrazně menší pravděpodobnost shlukování částic. Významný rozdíl je mezi způsobem přípravy směsi materiálů. Oproti směsi koloidů s hodnotou -11,3 mV, které jsou smíchány za pokojové teploty vykazuje koloid ze sintrované směsné pelety s hodnotou -26,6 mV výrazně stabilnější výsledky. V tab. 3 se nachází naměřené hodnoty sloučenin zeta potenciálu a na obr. 22 jsou grafy závislosti rozložení zeta potenciálu na relativní četnosti.

Tab. 3 Zeta potenciál sloučenin

Zeta potenciál sloučenin		
Sloučenina	Průměrný zeta potenciál [mV]	Směrodatná odchylka [mV]
$V_2O_5$ – sintrovaná peleta	-9,1	1,6
$SiO$ – peleta	-16,4	18,0
$SiO + V_2O_5$ – sintrovaná směsná peleta	-26,6	0,9
$SiO + V_2O_5$ – směs koloidů	-11,3	1,6

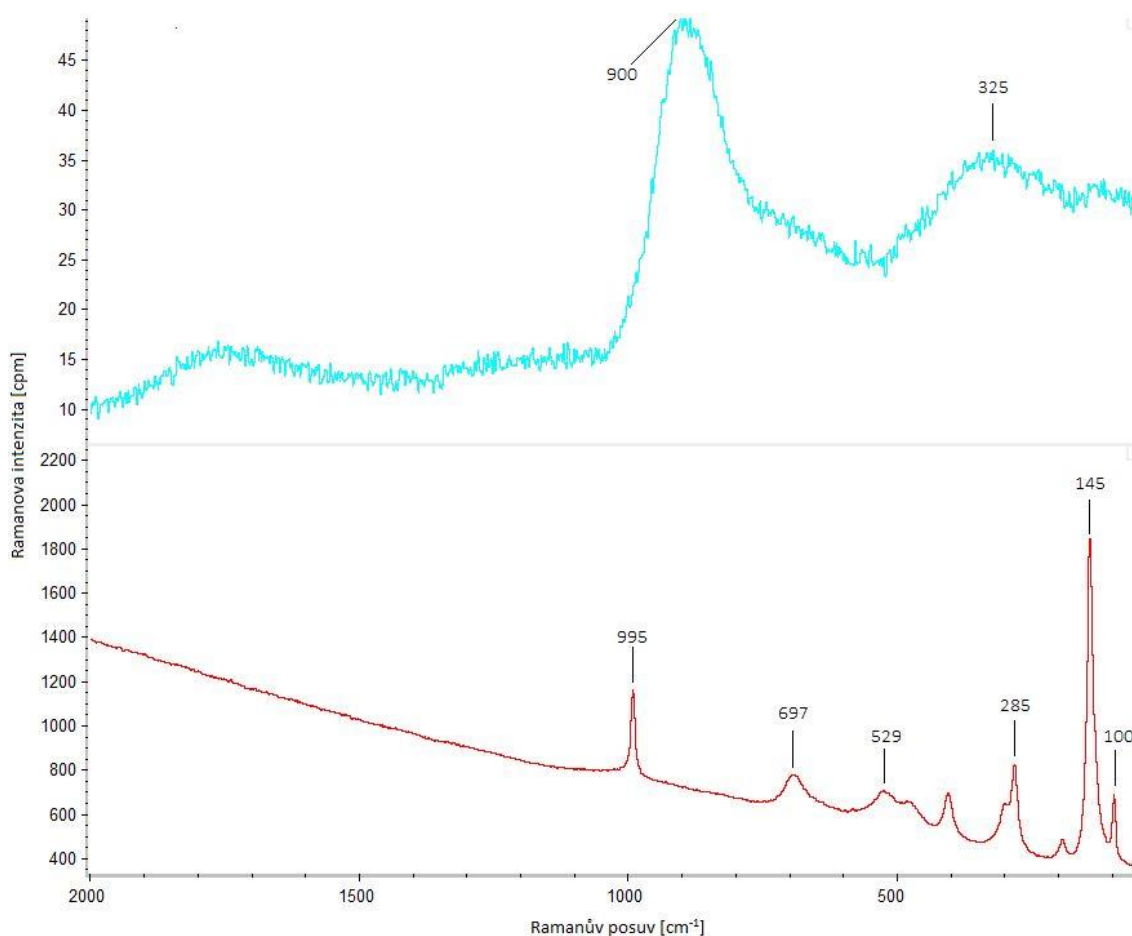




**Obr. 23** Grafy zobrazující velikost zeta potenciálu a)  $V_2O_5$  – sintrovaná peleta; b) SiO – peleta;  
c) SiO +  $V_2O_5$  – sintrovaná směsná peleta; d) SiO +  $V_2O_5$  – směs koloidů

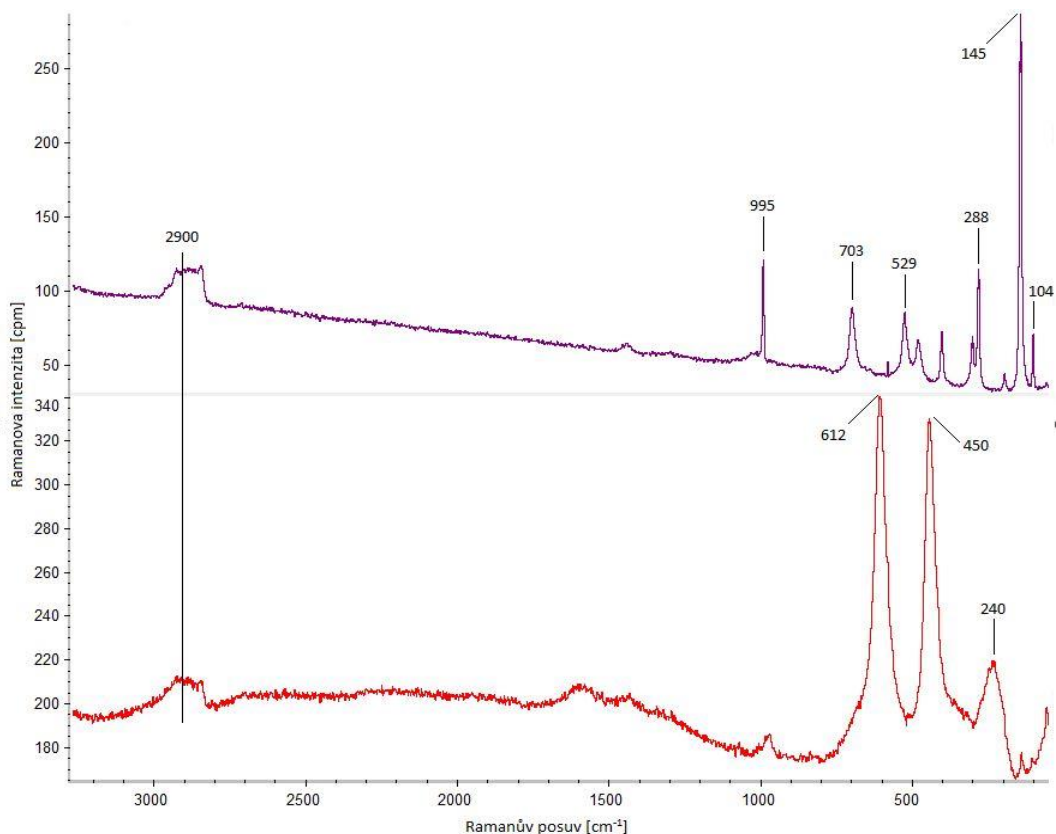
### 2.6.3. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla měřena pomocí Ramanova mikroskopu XDR3 na NTC v Plzni. Nejprve byl změřen vzorek, na který byla deponována sloučenina  $V_2O_5$  ve vakuu. Celkově proběhlo šest měření na různých místech, z nichž byla vybrána dvě reprezentativní spektra. Tyrkysové vlnové spektrum s pásmem kolem 325 a 900  $cm^{-1}$  popisuje přítomnost amorfní formy  $V_2O_5$ . Červené spektrum s píky 100, 145, 285, 529, 697 a 995  $cm^{-1}$  zobrazuje přítomnost krystalického  $V_2O_5$  [39]. Jednoduché rozlišení amorfní a krystalické fáze se určuje podle vlnově ovlivněné oblasti, kdy amorfní fáze má širší ovlivněnou vlnovou oblast, zatímco krystalická fáze má ostré píky. Na obr. 23 jsou jednotlivá popisovaná spektra.



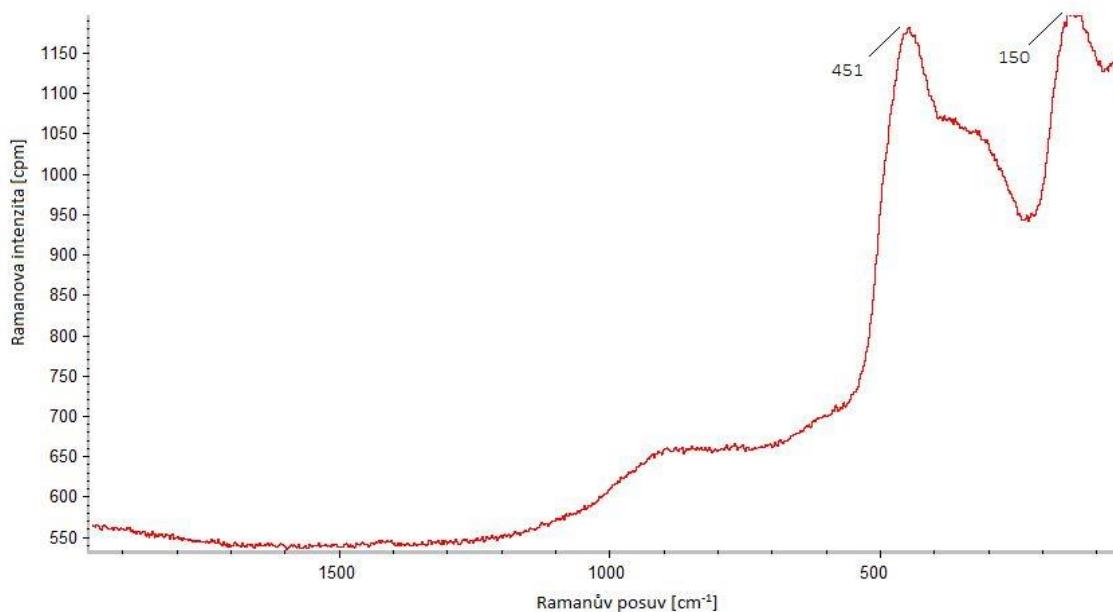
Obr. 24 Ramanova spektroskopie deponovaného  $V_2O_5$  ve vakuu

Na vzorku, který byl ablahován v ethanolu bylo, opět provedeno měření na šesti různých místech. Byla vybrána dvě různá spektra. První spektrum opět popisovalo výskyt krystalického  $V_2O_5$  s píky 104, 145, 288, 529, 703 a 995  $cm^{-1}$ . Kolem hodnoty 2900  $cm^{-1}$  byly v obou spektrech nalezeny C-H vazby [40]. Na červeném spektru byly naměřeny píky 240, 450 a 612  $cm^{-1}$ . V tomto případě nejspíše došlo k laserově indukované transformaci  $V_2O_5$  na  $VO_2$  [39]. Na obr. 24 jsou jednotlivá popisovaná spektra.



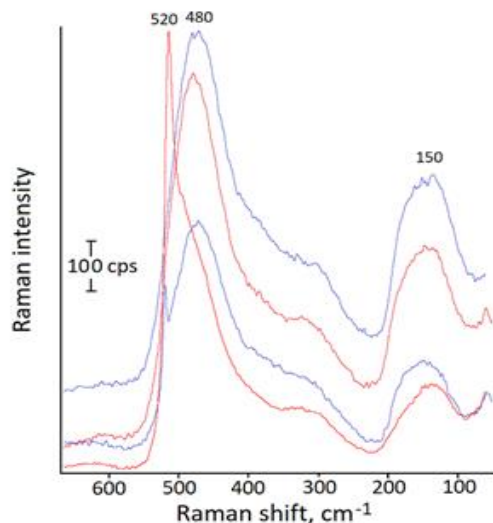
Obr. 25 Ramanova spektroskopie ablahovaného  $V_2O_5$  v ethanolu

Vzorek s  $SiO_2$ , deponovaným ve vakuu, byl měřen na pěti místech, z nichž bylo vybráno jedno spektrum. Dominantní píky byly naměřeny v oblastech 150 a  $451\text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá amorfnímu či částečně nanokrystalickému křemíku či nanokrystalickému oxidu křemičitému [38]. Přítomnost nanokrystalů naznačují konkávní hrby za píkem  $451\text{ cm}^{-1}$ . Na obr. 26 je popisované spektrum.



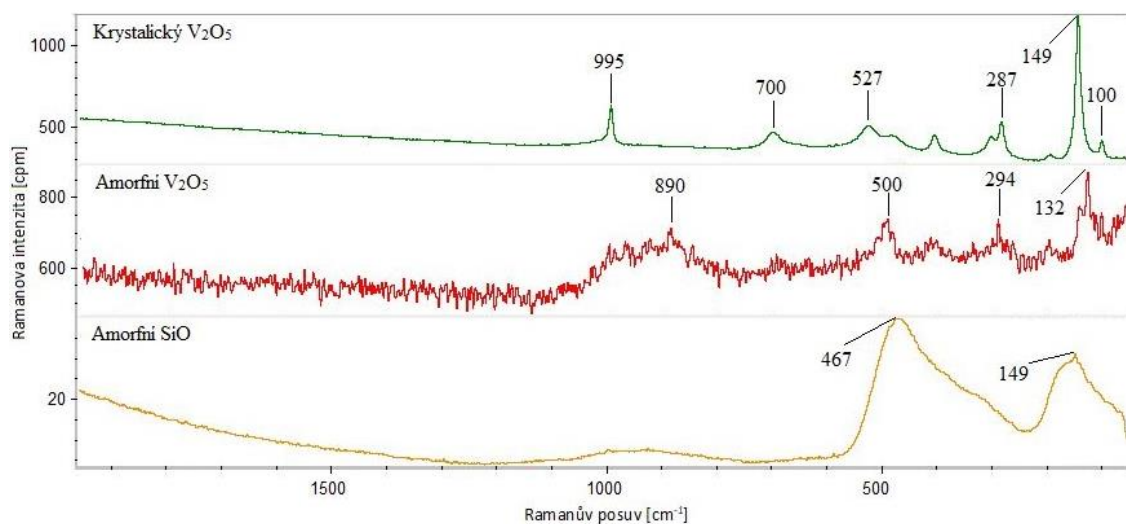
Obr. 26 Ramanova spektroskopie deponovaného  $SiO_2$  ve vakuu

Vzorek ablahovaný v ethanolu byl měřen v rámci předchozí studie viz [38]. Průběh spekter ve vakuu a v ethanolu je velmi podobný. Ethanolové spektrum (červené) se od vakuového spektra (modré) liší v píku 520  $\text{cm}^{-1}$ , což odpovídá krystalickému křemíku [38]. Na obr. 27 jsou popisovaná spektra.



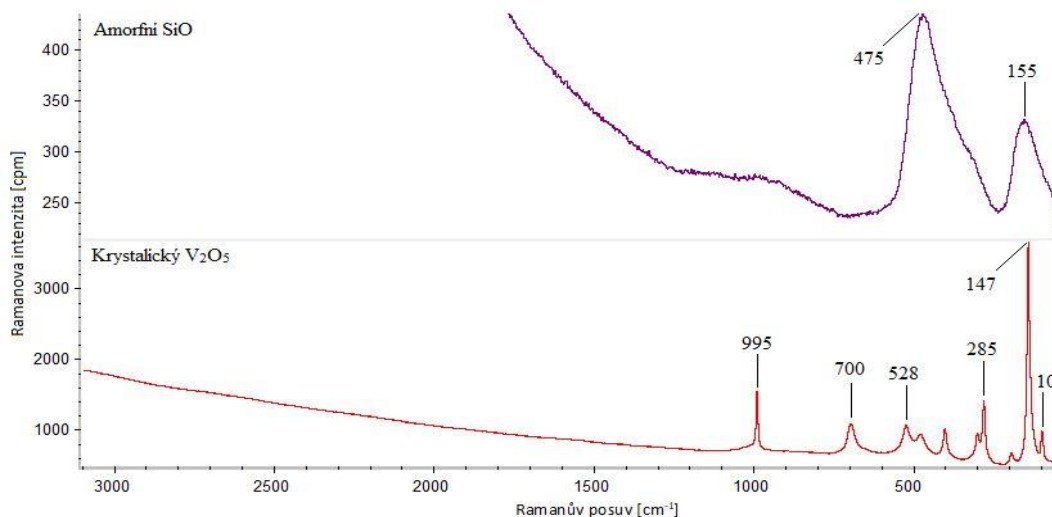
Obr. 27 Ramanova spektroskopie - porovnání SiO depozice ve vakuu a ablace v ethanolu [38]

Na vzorku ze sintrované pelety SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deponované ve vakuu bylo provedeno měření na šesti místech, z nichž byla vybrána tři spektra, která byla se opakovala. První nalezené spektrum potvrzuje přítomnost krystalického V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s charakteristickými ostrými píky v oblastech 100, 149, 287, 527, 700 a 950  $\text{cm}^{-1}$  [39]. Dále zde byl nalezen amorfni SiO s charakteristickými oblými píky v oblastech 149 a 467  $\text{cm}^{-1}$  [38]. Červené spektrum zobrazuje amorfni verzi V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. U amorfniho V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> může docházet k částečnému posuvu píků vůči krystalickému V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a široký pás zaoblení tuto teorii také potvrzuje. Na obr. 28 jsou popisovaná spektra.



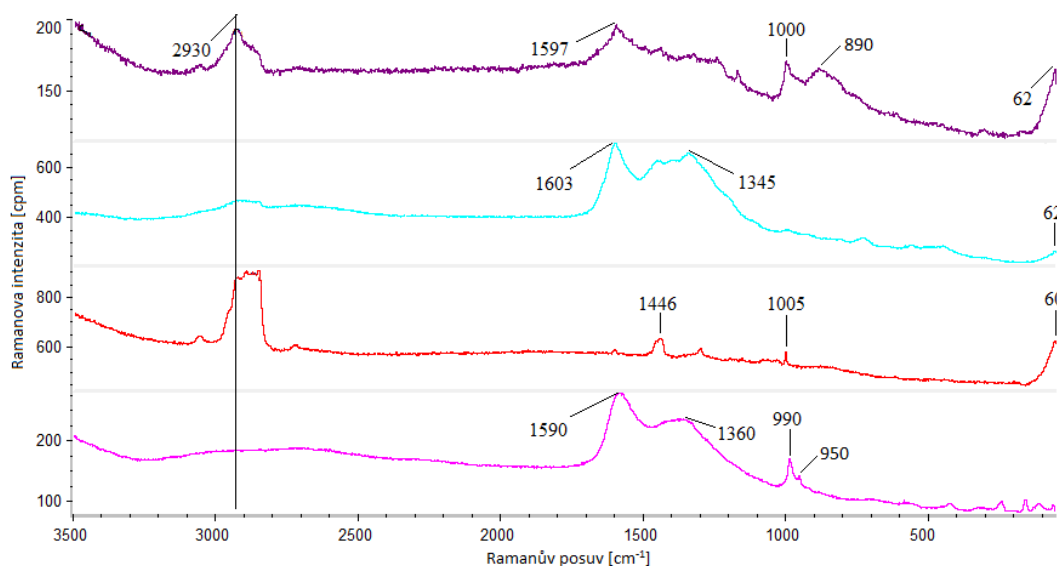
Obr. 28 Ramanova spektroskopie deponovaného SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve vakuu

Na vzorku ze sintrované pelety  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$  ablahované v ethanolu bylo provedeno měření na čtyřech místech, z nichž byla vybrána dvě spektra, u kterých se fáze opakovaně potvrzovaly. Opět se zde objevoval krystalický  $\text{V}_2\text{O}_5$  s charakteristickými píky 104, 149, 285, 528, 700 a 995  $\text{cm}^{-1}$  [39] a amorfní  $\text{SiO}$  s píky 155 a 475  $\text{cm}^{-1}$  [38]. Při ablaci nedocházelo ke tvorbě C-H vazeb jako u ablaci  $\text{V}_2\text{O}_5$ , jelikož zde není specifické pásmo v oblasti 2900  $\text{cm}^{-1}$ . Na obr. 29 jsou popisovaná spektra.



Obr. 29 Ramanova spektroskopie ablahovaného  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$  v ethanolu

U směsného koloidu  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$ , který byl připraven smísením předpřipravených individuálních koloidů  $\text{SiO}$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$  bylo provedeno devět měření, z nichž byla vybrána čtyři spektra, která se opakovala. U třech vzorků ze čtyř byly nalezeny C-H vazby v oblasti 2930  $\text{cm}^{-1}$  [40]. Dále byl ve vzorku nalezen grafitický uhlík s píky kolem oblasti 1360 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  [41]. Během měření byl detekován silikát (křemičitan) vanadu. Ve spektru nebyl nalezen amorfní  $\text{SiO}$ , tudíž během smíchání koloidů nejspíše došlo k fúzi mezi  $\text{SiO}$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Křemičitan vanadu má dva charakteristické píky kolem hodnot 1000 až 800  $\text{cm}^{-1}$  [42]. Na základě detekovaného siřičitanu vanadu je patrné, že mezi individuálně připravenými koloidy došlo k reaktivní interakci za pokojové teploty. Na obr. 30 jsou popisovaná spektra.



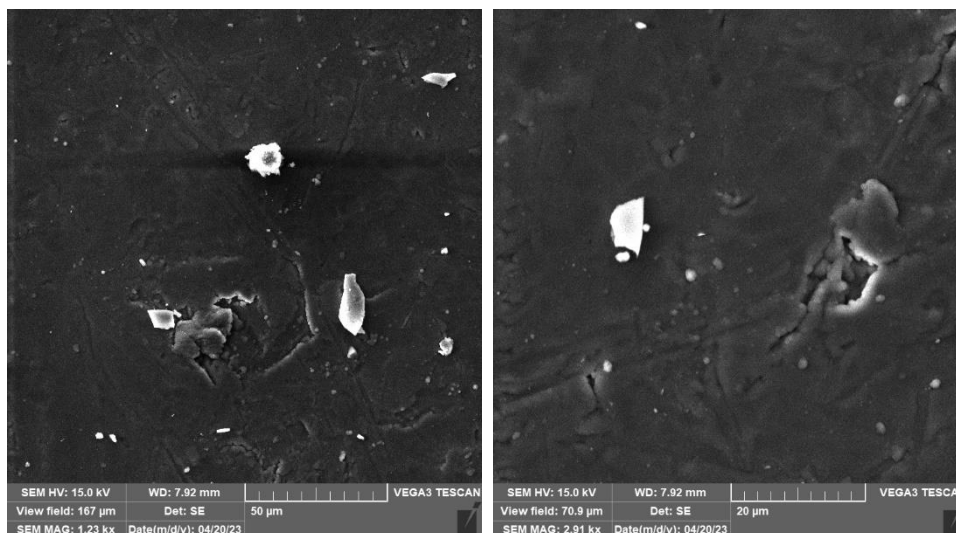
Obr. 30 Ramanova spektroskopie smíchaných koloidů  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$

## 2.6.4. SEM/EDX

Analýzy SEM/EDX proběhly v Ústavu chemických procesů AV ČR. Data byla naměřena Ing. Věrou Jandovou Ph.D.

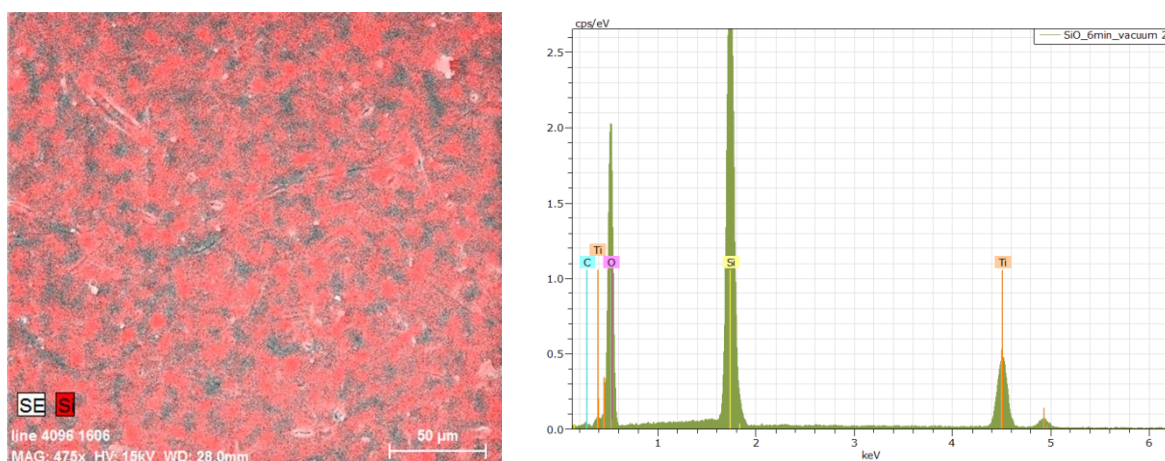
### 2.6.4.1. Analýzy po laserové depozici ve vakuu

SiO deponovaný ve vakuu nevytvořil na povrchu titanového substrátu souvislou vrstvu materiálu jsou viditelné pouze separátní částice. Velikosti částic se pohybují vřádu jednotek mikrometrů. Na obr. 31 jsou zobrazeny detailní snímky povrchu s SiO.



Obr. 31 SEM analýza vrstvy SiO z vakua

Na obr. 32 je vlevo zobrazen obrázek a vpravo graf podílu jednotlivých prvků na povrchu materiálu SiO z elementárního mapování. V tab. 4 je procentuální zastoupení jednotlivých prvků na povrchu materiálu SiO. Z grafu je patrný vysoký obsah křemíku.

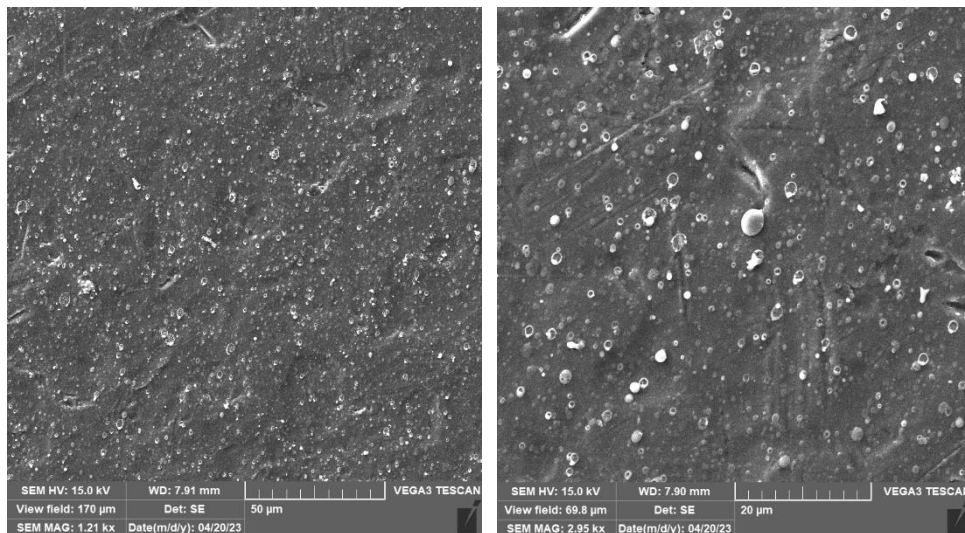


Obr. 32 Podíl prvků na povrchu z materiálu SiO z elementárního mapování

Tab. 4 Procentuální zastoupení prvků na povrchu materiálu SiO

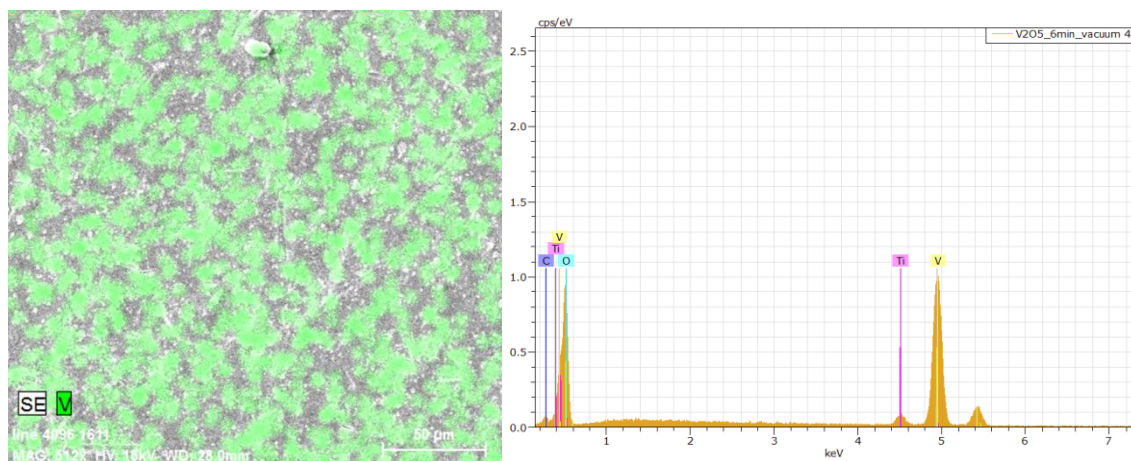
Prvek	C	O	Si	Ti
Atomární zastoupení [%]	3,21	68,51	20,40	7,88

$V_2O_5$  deponovaný ve vakuu vytvořil na povrchu substrátu kroužkovité duté útvary. Velikosti částic se pohybují v jednotkách mikrometrů až nanometrů. Na obr. 33 jsou zobrazeny detailní snímky povrchu s  $V_2O_5$ .



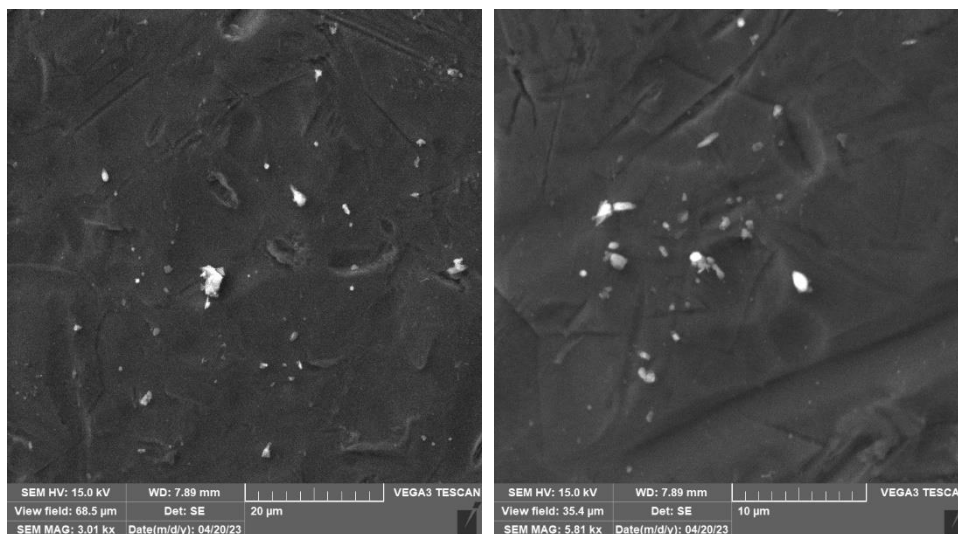
Obr. 34 SEM analýza vrstvy  $V_2O_5$  z vakua

Na obr. 34 je vlevo zobrazen obrázek a vpravo graf podílu jednotlivých prvků na povrchu materiálu  $V_2O_5$  z elementárního mapování. Píky substrátu titanu a materiálu vanadu se částečně v grafu překrývají, což není pro analýzu zcela vhodné. Informativně je ale dobré vědět, že se vanad na povrchu vzorku nachází. Uvádět procentuální poměr prvků je zavádějící. Je zavádějící i pro následující vzorky, proto se dále v práci již nevyskytuje.



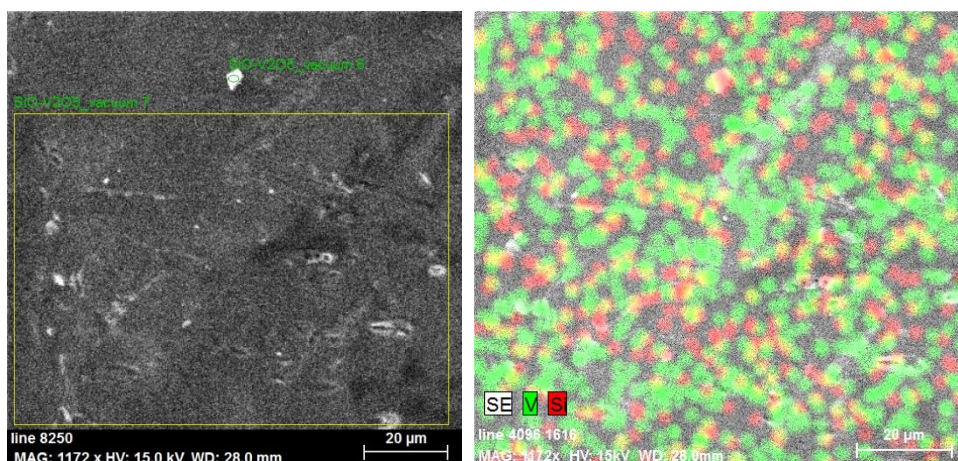
Obr. 33 Podíl prvků na povrchu z materiálu  $V_2O_5$  z elementárního mapování

Směsná peleta  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$  deponovaná ve vakuu vytvořila na povrchu substrátu částice nepravidelného globulárního tvaru. Velikost částic se pohybuje v jednotkách mikrometrů až nanometrů. Na obr. 35 níže jsou zobrazeny detailní snímky povrchu.



Obr. 35 SEM analýza vrstvy  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$  ve vakuu

V tomto případě došlo ke splynutí prvků vanadu s titanem. Na obr. 36 lze alespoň informativně poukázat na přítomnost prvků vanadu a křemíku.

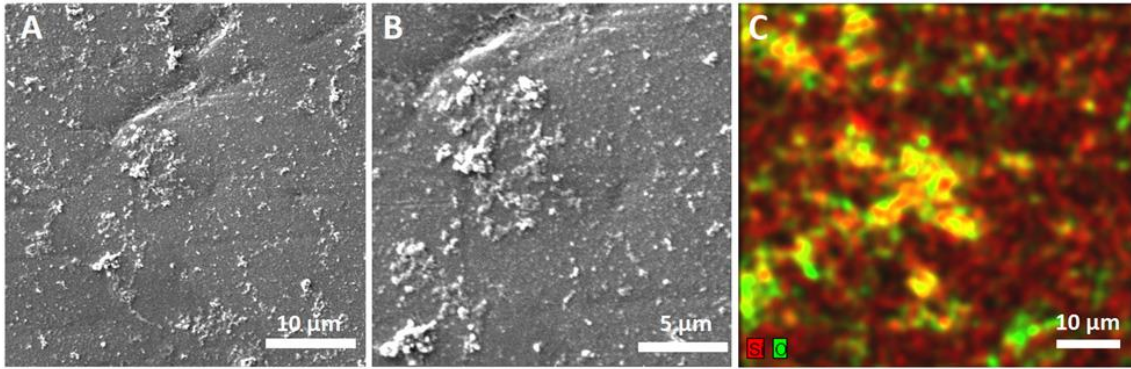


Obr. 36 Podíl prvků V a Si na povrchu materiálu z elementárního mapování na vzorku ze směsné pelety  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$

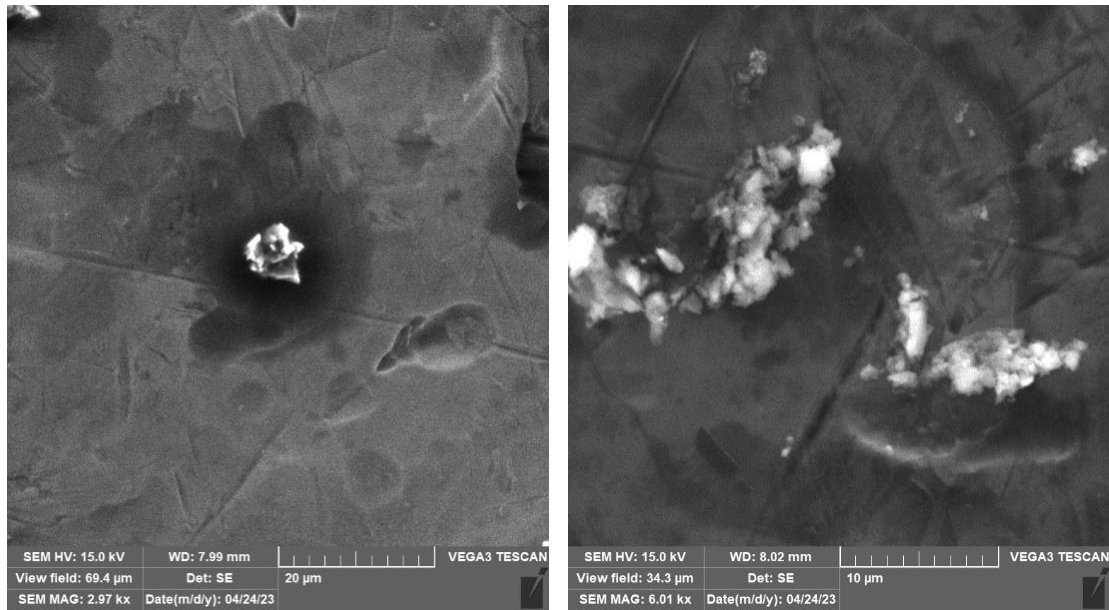
#### 2.6.4.2. Analýzy po laserové ablaci v ethanolu

Stejně jako u Ramanovy spektroskopie byl vzorek  $\text{SiO}$  již měřen v rámci předchozí studie viz [38]. Na obr. 37 byl využit snímek elementárního mapování  $\text{SiO}$  z článku o pulsní laserové ablaci viz [38]. Podobný průběh jako vzorek  $\text{V}_2\text{O}_5$  deponovaný ve vakuu vykazoval i vzorek  $\text{V}_2\text{O}_5$  ablahovaný v ethanolu. Vzorek připravený ze směsi koloidů i vzorek ze sintrované směsné pelety  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$  vytváří nepravidelné útvary. Velikosti částic opět dosahují velikostí jednotek mikrometrů až nanometrů. Na obr. 38 jsou zobrazeny detailní snímky povrchu s  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$  u směsi koloidů. Obr. 39 podle elementárního mapování naznačuje, že v oranžovo-žluté oblasti dochází nejspíše k fúzi a vznikají zde křemičitany. Na obr. 40 jsou zobrazeny detailní snímky povrchu s  $\text{SiO} + \text{V}_2\text{O}_5$  ze sintrované směsné pelety. Obr. 41 popisuje přítomnost V a Si na vzorku ze sintrované směsné pelety.

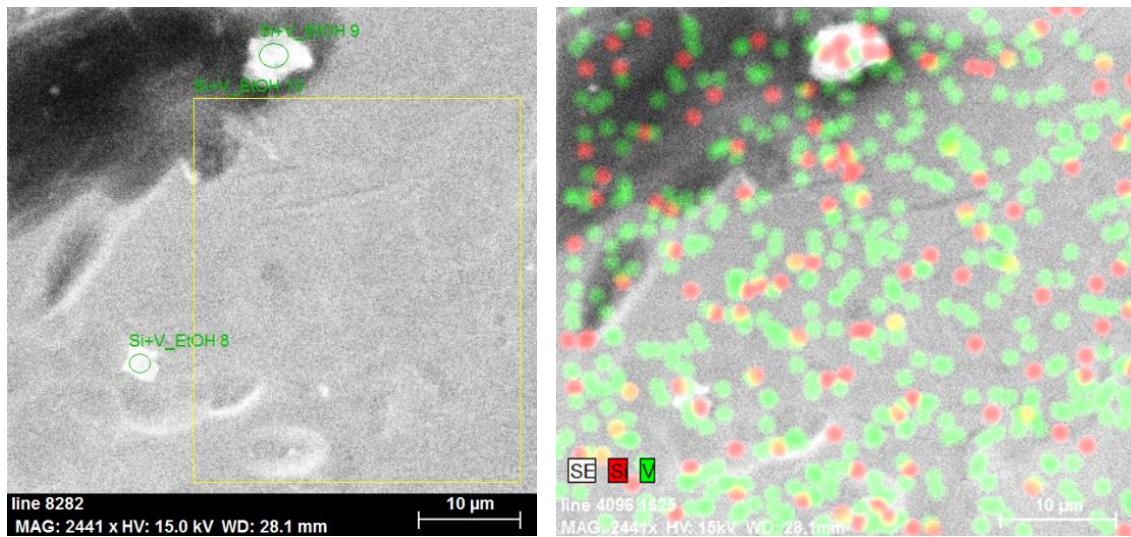




Obr. 37 SEM analýza vrstvy SiO v ethanolu včetně elementárního mapování [38]



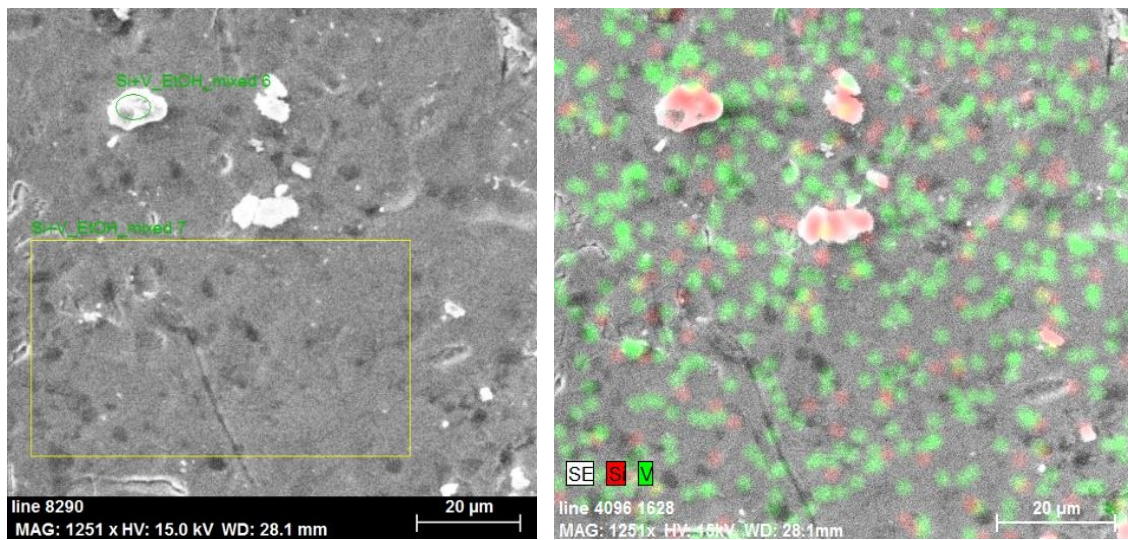
Obr. 38 SEM analýza vrstvy ze směsi koloidů SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



Obr. 39 Podíl prvků V a Si na povrchu materiálu z elementárního mapování SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u směsi koloidů



Obr. 40 SEM analýza vrstvy ze směsné pelety SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



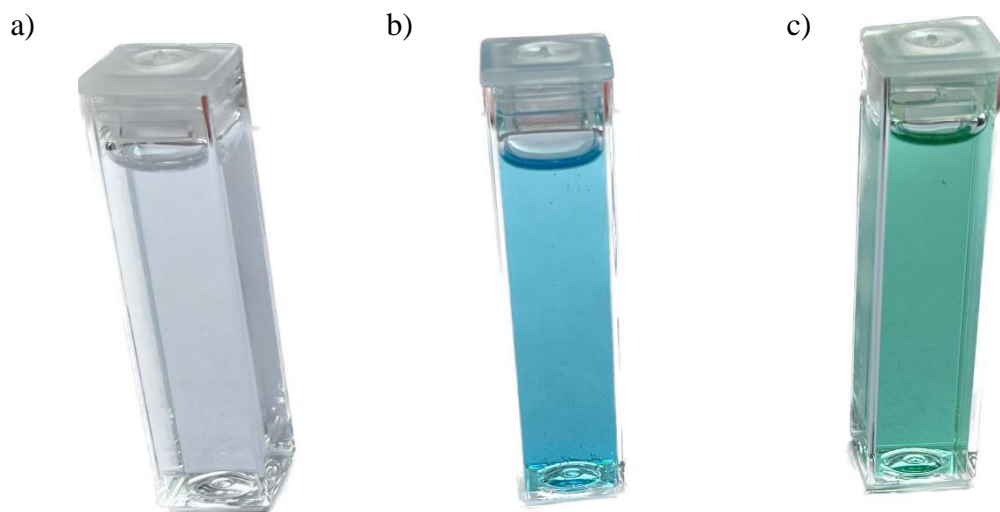
Obr. 41 Podíl prvků V a Si na povrchu materiálu z elementárního mapování SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na vzorku ze směsné pelety

### 2.6.5. Fotokatalytické vlastnosti

Měření fotokatalytických vlastností bylo prováděno spektrometrem Beckman Coulter DU 730. Přístroj byl využit k měření fotokatalytických vlastností při degradaci methylenové modři (MM). Methylenová modř je komplexní sloučenina, která je středně těžce odbouratelná. MM je schopna se přeměnit na bezbarvou formu, které se říká leukoforma. Za vzniku leukoformy nedochází k rozkladu MM, dochází pouze ke ztrátě barvy.

Nejprve byly připraveny vzorky do kyvet. První byl připraven referenční vzorek, který vyvážil základní čáru (baseline) složenou z deionizované vody smíchané s ethanol. Následně byl připraven vzorek pouze s methylenovou modří a ethanol. Poté byly připraveny vzorky MM s koloidy, tedy s SiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, směs koloidů SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a koloidní směs SiO + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ze sintrované pelety. Vše bylo smícháno v poměru 1 ml roztoku s MM a 3 ml zvoleného koloidu. Smíchané koloidy byly vystaveny dennímu světlu s intenzitou světla  $\Phi \sim 700$  lm. Celý test probíhal po dobu 180 minut s tím, že každých 20 minut byl změřen úbytek methylenové modři. V tab. 5 se nachází naměřené hodnoty úbytku MM a na obr. 43 jsou tato data graficky zpracována.

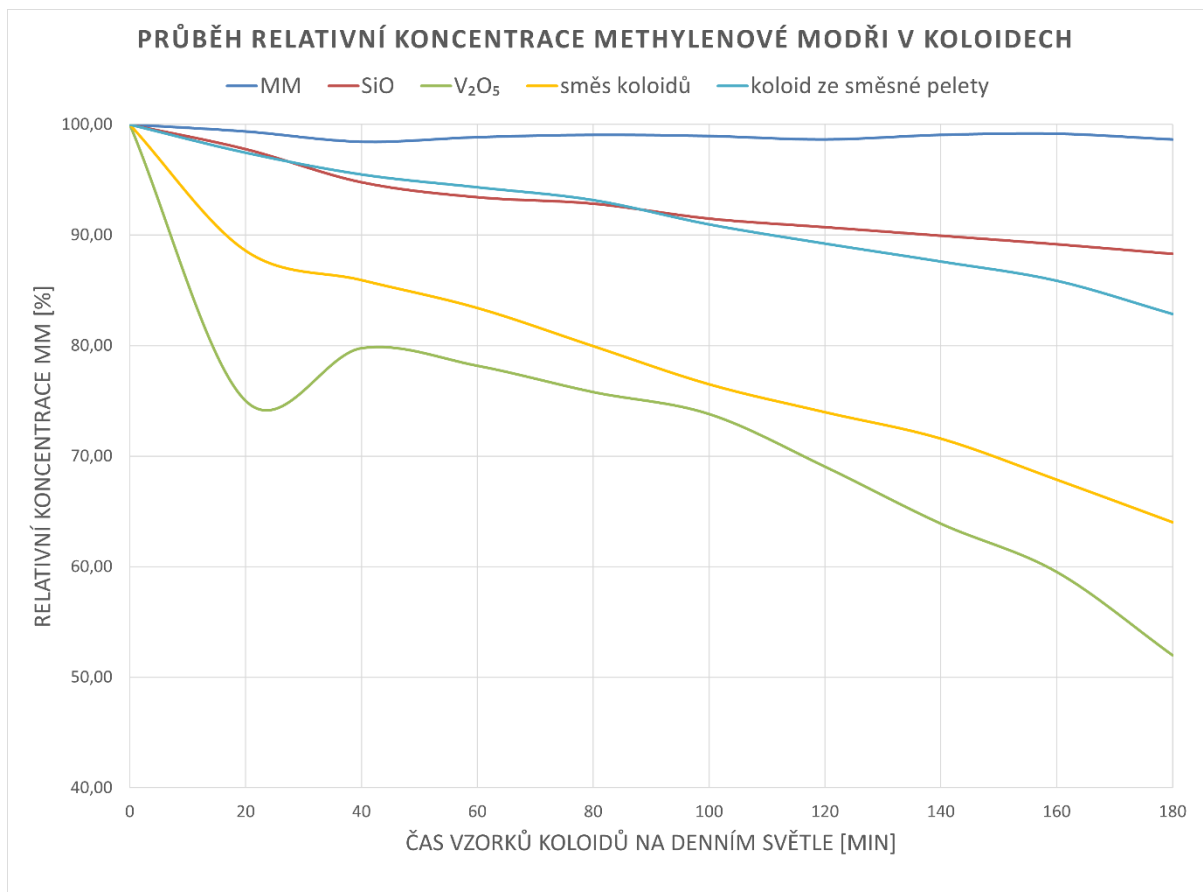
Nejnižší rozdíl koncentrace od roztoku se samotnou methylenovou modří byl zaznamenán u koloidu SiO. Zde na konci měření byla koncentrace 88,31%. Nejvyšší odklon byl zaznamenán u koloidu s V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Velká účinnost byla způsobena vysokou sorpcí V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vůči MM, která je patrná v prvních 30 minutách měření. Na konci měření koncentrace dosáhla 51,98%. Čistě fotokatalytická aktivita byla nejvyšší u směsi koloidů s hodnotou 64,01% po 180 minutách. U koloidů ze směsné pelety a smíchaných koloidů překvapivě došlo k velmi rozdílným výsledkům, kdy rozdíly koncentrací se lišily téměř o 20%. To bylo způsobeno tvorbou nových sloučenin konkrétně fotokatalytických křemičitanů vanadu, které vykazovaly v případě smíchaných koloidů vyšší fotokatalytické účinky. Na obr. 42 jsou zobrazeny kyvety s testovanými kapalinami.



Obr. 42 a) referenční vzorek; b) koloid s SiO; c) koloid s V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Tab. 5 Průběh relativní koncentrace MM ve sloučeninách [%] v průběhu času [min]

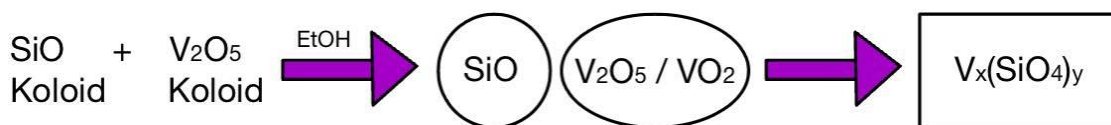
Relativní koncentrace MM [%] za čas [min]										
Čas	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
<b>MM</b>	100,00	99,37	98,43	98,85	99,06	98,95	98,64	99,06	99,16	98,64
<b>SiO</b>	100,00	97,78	94,78	93,43	92,85	91,50	90,72	89,95	89,18	88,31
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	100,00	75,00	79,76	78,17	75,79	73,81	69,05	63,89	59,52	51,98
<b>Směs koloidů</b>	100,00	88,58	85,92	83,40	79,95	76,49	73,97	71,58	67,86	64,01
<b>Koloid ze směsné pelety</b>	100,00	97,45	95,48	94,32	93,16	90,96	89,22	87,60	85,86	82,85



Obr. 43 Změny relativní koncentrace MM v koloidech

### 2.6.6. Diskuse vzniku křemičitanu vanadu za pokojové teploty

Na základě předchozích měření zde bude popsán pravděpodobný vznik křemičitanu vanadu.



Obr. 44 Schéma vzniku křemičitanu vanadu za pokojové teploty

Pomocí Ramanovy spektroskopie byl detekován křemičitan vanadu ( $V_x(\text{SiO}_4)_y$ ), který vznikl za pokojové teploty reaktivní interakcí mezi předpřipravenými koloidy SiO a  $V_2O_5/VO_2$ .

První klíčový faktor, který mohl ovlivnit interakci mezi SiO a  $V_2O_5/VO_2$ , byl reaktivní interdifuzní proces při pokojové teplotě. Interdifuze byla umožněna nanovelikostí koloidních částic, tedy zvýšenou reaktivitou způsobenou vysokým měrným povrchem. Druhým pravděpodobným faktorem byla redoxní reakce mezi SiO a  $V_2O_5/VO_2$ . Redukční účinek probíhal u SiO, kdy docházelo k laserově indukované disproportionaci SiO ( $\text{Si} + \text{SiO}_x$ ) na  $V_2O_5/VO_2$  [38].

### 3. Závěr

Bakalářská práce byla pro přehlednost rozdělena do dvou částí, teoretické a praktické.

V praktické části byly nejdříve připraveny koloidy pomocí pulsní laserové ablace v ethanolu a následně vzorky pomocí pulsní laserové depozice ve vakuu. Koloidy byly připraveny nejprve tři a následně byl jeden vytvořen smícháním již připravených koloidů SiO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> za pokojové teploty. Experimentální vzorky koloidů byly nejprve analyzovány analyzátozem velikosti částic. U DLS byly nejmenší částice naměřeny u koloidu SiO, naopak největší částice u koloidu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Rozměry částic byly naměřeny v řádech desítek až stovek nanometrů. Na stejném přístroji byl změřen i zeta potenciál podle metody ELS. Téměř všechny koloidy také spadaly do hodnot počínající nestability, při níž dochází k flokulaci a koagulaci částic. Přítomnost větších částic v jednotkách mikrometrů až nanometrů byla potvrzena metodou SEM. Výrazný rozdíl byl naměřen mezi koloidem ze sintrované směsné pelety a směsí koloidů, kde koloid ze směsné pelety měl výrazně stabilnější výsledky.

Stejně koloidní vzorky byly testovány i na fotokatalytické vlastnosti. Cílem bylo změřit množství absorbovaného světla (neboli množství přijaté energie ve formě fotonů) pro degradaci methylenové modři. Zde byl měřen průběh relativní koncentrace MM v jednotlivých koloidech v čase. Nejlepších výsledků dosáhl koloid V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Tohoto výsledku bylo dosaženo díky vysoké sorpci V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vůči MM. Nejlepší čistě fotokatalytické vlastnosti vykazovala směs koloidů a oproti koloidu ze směsné pelety byla téměř o 20% účinnější.

Dále byly analyzovány vzorky deponované ve vakuu na substrát čistého titanu a vzorky vytvořené odpařením koloidů za přítomnosti téhož substrátu. Analýzy probíhaly pomocí Ramanovy spektroskopie a SEM/EDX. Pomocí těchto metod byla zjišťována morfologie, fázové a chemické složení. Cílem Ramanovy spektroskopie bylo určit fázové složení na základě poloh Ramanových pásů. Zde byly porovnávány vibrační hladiny (píky) se strukturami známými pro jednotlivé materiály. Při měření byl zaznamenán rozdíl mezi vzorkem ze sintrované směsné pelety ablahované v ethanolu, kde se C-H vazby nenacházely, a vzorkem ze směsi koloidů, kde naopak přítomnost potvrzena byla. Největším překvapením byla přítomnost silikátu (křemičitanu) vanadu u směsi koloidů. Při experimentu došlo nejspíše k reaktivnímu interdifuznímu procesu mezi SiO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/VO<sub>2</sub> za pokojové teploty či redoxní reakci mezi SiO a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/VO<sub>2</sub>. Poslední analýza proběhla pomocí SEM/EDX, kterou byla detailně zkoumána struktura a chemické složení povrchu vzorků.

## Seznam použité literatury

- [1] POKORNÁ, D., CUŘÍNOVÁ, P., ŠNAJDAUFOVÁ, H., KŘENEK, T., POLA, M., NOVÁK, L., JANEČEK, V., POLA, J. Fentonova degradace antibiotik a jiných léčiv v odpadních vodách – vliv železnatých spinelů. *Waste Forum*, roč. 2016, č. 3, s. 154-165.
- [2] DUŠEK, L. Čištění Odpadních Vod Chemickou Oxidací Hydroxylovými Radikály. *Chemické listy*, č. 104 (2010), s. 846-854.
- [3] MARTÍNKOVÁ, L. *Pokročilé oxidační procesy - Fotokatalýza*. Hradec Králové, 2017. Rešeršní práce. Univerzita Karlova. Farmaceutická fakulta. Katedra analytické chemie. Vedoucí práce PharmDr. Lucie Chocholoušová Havlíková, Ph.D.
- [4] Nano4house.cz. Fotokatalýza slovník definice [online]. [cit. 2.12.2022]. Dostupné z: <https://nano4house.cz/pojem/fotokatalyza/>
- [5] TONG, H., OUYANG, S., BI, Y., UMEZAVA, N., YE, J. Nano-photocatalytic Materials : Possibilities and Challenges. *Adv. Mater.*, roč. 2012, č. 24, s. 229-251.
- [6] JANOTA, P., DVOŘÁČKOVÁ, M., KUŘITKA, I. Metoda pro testování fotokatalytické aktivity materiálů. *Chemické listy*, roč. 2014, č. 15, s. 10-15.
- [7] LI, L., WANG, M. *Advanced Nanomaterials for Solar Photocatalysis*. IntechOpen, 2016. ISBN: 978-953-51-244-9.
- [8] Wikipedia. Solvotermální syntéza [online]. © 2021 [cit. 1.11.2022]. Dostupné z: [https://wikijii.com/wiki/Solvothermal\\_synthesis](https://wikijii.com/wiki/Solvothermal_synthesis)
- [9] ŠORM, M. *Pulsní laserová depozice nanostrukturovaných biomateriálů na bázi titanu a hydroxyapatitu*. Plzeň, 2015. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta strojní. Katedra materiálů a strojírenské metalurgie. Vedoucí práce doc. Tomáš Křenek Ph.D.
- [10] BLEVIS, E. H. Silicon Monoxide-Properties and Evaporation Techniques [online]. RD Mathis Company. © 2021 [cit. 2.12.2022]. Dostupné z: <https://rdmathis.com/silicon-monoxide-properties-evaporation-techniques/>
- [11] STEHLÍK, M. Sloučeniny křemíku [online]. [cit. 26.2.2023]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/sci/podzim2004/C1441/skripta/kapitola0605.html>
- [12] LEIVISKÄ, T. Vanadium(V) removal from water by sorption. *Sorbents Mater. Control. Environ. Pollut.*, roč. 2021, s. 543-571. ISBN: 9780128200421.
- [13] Wikipedia. Oxid vanadičný - Wikiwand [online]. © 2023 [cit. 26.2.2023]. Dostupné z: [https://www.wikiwand.com/cs/Oxid\\_vanadičný](https://www.wikiwand.com/cs/Oxid_vanadičný)
- [14] NĚMEČEK, J. Metody skenovací elektronové mikroskopie SEM a analytické techniky [online]. 2017 [cit. 26.2.2023]. Dostupné z: [http://ksm.fsv.cvut.cz/~nemecek/teaching/dmpo/lectures/D32MPO\\_02.pdf](http://ksm.fsv.cvut.cz/~nemecek/teaching/dmpo/lectures/D32MPO_02.pdf)

- [15] SOUBUSTA, J. Elektronová mikroskopie [online]. [cit. 2.12.2022]. Dostupné z: [http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El\\_mikr/El\\_mikr.html](http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html)
- [16] KARLÍK, M. *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. ISBN: 80-01-04729-6.
- [17] SCHRADER, B. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. Weinheim, 1995. ISBN: 978-3-527-26446-9.
- [18] DRAGO, R. *Physical Methods for Chemists, 2nd Edition*. Philadelphia: Saunders, 1992. ISBN: 0030751764.
- [19] Wikipedia. Znázornění vibračních energetických hladin - Ramanova spektroskopie – Wikipedie [online]. © 2023 [cit. 12.2.2023]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Ramanova\\_spektroskopie#/media/Soubor:Znázornění\\_vibračních\\_energetických\\_hladin.png](https://cs.wikipedia.org/wiki/Ramanova_spektroskopie#/media/Soubor:Znázornění_vibračních_energetických_hladin.png)
- [20] Wikipédia. Spektrofotometrie –Wikipedie [online]. © 2023 [cit. 6.11.2022]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometrie>
- [21] PAZNOCHT, L. Spektrofotometrie (UV/VIS) Speciální analytická chemie [online]. [cit. 6.12.2022]. Česká zemědělská univerzita v Praze. Dostupné z: [https://home.czu.cz/storage/1177/121996\\_Spektrofotometrie.pdf](https://home.czu.cz/storage/1177/121996_Spektrofotometrie.pdf)
- [22] ŠEVČÍKOVÁ, P., KAŠPÁRKOVÁ, V., KREJČÍ, J., VLTAVSKÁ, P. Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů. *Chemické listy*, roč. 2014, č. 108, s. 479-482.
- [23] MFF UK, Katedra fyziky kondenzovaných látek, Oddělení strukturní analýzy. Dynamický rozptyl světla [online]. [cit. 9.11.2022]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/dls.htm>
- [24] Malvern Panalytical Ltd. Electrophoretic Light Scattering (ELS) [online]. [cit. 22.3.2023]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/electrophoretic-light-scattering>
- [25] JANKOVÁ, M. Solární fotokalytické nanokompozitní materiály pro degradaci organických látek připravené pulsní laserovou depozicí. Plzeň, 2022. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta strojní. Katedra materiálů a strojírenské metalurgie. Vedoucí práce doc. Tomáš Křenek Ph.D.
- [26] Brookhaven Instruments. What is Zeta Potential? [online]. © 2023 [cit. 22.3.2023]. Dostupné z: <https://www.brookhaveninstruments.com/applications/zeta-potential/>
- [27] KOPECKÝ, D., VRŇATA, M., KOPECKÁ, J. Laserem indukovaná depozice organických materiálů. *Chemické listy*, roč. 2015, č. 190, s. 183-190.
- [28] MATCA. Fyzikální ústav AV ČR. Pulsní laserová depozice [online]. © 2023 [cit. 18.11.2022]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/plazmaticke-technologie/pulsni-laserova-depozice/>



- [29] Laserové depoziční metody obecná charakteristika [online]. [cit. 19.11.2022].  
Dostupné z: [https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/06\\_laserove\\_depozicni\\_metody.pdf?redirected](https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/06_laserove_depozicni_metody.pdf?redirected)
- [30] Czechlaser.cz. Historie laserů ve světě - Laser [online]. © 2018 [cit. 2.12.2022].  
Dostupné z: <https://czechlasers.cz/studovna/historie-laseru-ve-svete/>
- [31] ČECH, M., JELÍNKOVÁ, H. České vysoké učení technické v Praze. Katedra jaderná a fyzikálně inženýrská. Lasery a jejich aplikace [online]. [cit. 5.12.2023].  
Dostupné z: <https://docplayer.cz/30534876-Lasery-a-jejich-aplikace-miroslav-cech-helena-jelinkova.html>
- [32] FOTH, H.-J. Principles of Lasers [online]. [cit. 17.2.2023]. Dostupné z: [https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication\\_3\\_31603\\_167.pdf](https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_3_31603_167.pdf)
- [33] Wikipedia. Typy laserů [online]. © 2023 [cit. 2.12.2022]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Typy\\_laserů](https://www.wikiskripta.eu/w/Typy_laserů)
- [34] Leonardo technology s.r.o. Možné dělení typů a druhů laserů [online]. © 2002 - 2022 [cit. 2.12.2022] Dostupné z: <https://www.lt.cz/e-learning/laser/mozne-deleni-typu-a-druhu-laseru>
- [35] Photonic solutions Ltd. Quantel Q smart 850 Pulsed Laser [online]. [cit. 23.3.2023]. Dostupné z: <https://www.photonicsolutions.co.uk/product-detail.php?prod=6348>
- [36] Anton Paar GmbH. Analyzátor velikosti částic: Litesizer [online]. [cit. 13.3.2023]. Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/cz-cs/produkty/detaily/litesizer/>
- [37] Elsevier B.V. Scanning Electron Microscope Tescan Vega 3 - Universidad de Monterrey [online]. [cit. 17.5.2023]. Dostupné z: <https://pure.udem.edu.mx/en/equipments/scanning-electron-microscope-tescan-vega-3>
- [38] KŘENEK, T., VÁLA, L., MEDLÍN, R., POLA, J., JANDOVÁ, V., VAVRUŇKOVÁ, V., MIKYSEK, P., BĚLSKÝ, P., KOŠTEJN, M. A novel route of colloidal chemistry: room temperature reactive interactions between titanium monoxide and silicon monoxide sols produced by laser ablation in liquid resulting in the formation of titanium disilicide. *Dalton Transactions*, roč. 2022, č. 51- 36, s. 13831-13847.
- [39] SHVETS, P., DIKAYA, O., MAKSIMOVA, K., GOIKHMAN, A. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. *J. Raman Spectroscopy*, roč. 2019, č. 50-8, s. 1226-1244.
- [40] BURIKOV, S., DOLENKO, T., PATSAEVA, S., STAROKUROV, Y., YURIY, V., YUZHAKOV, V. Raman and IR spectroscopy research on hydrogen bonding in water-ethanol systems. *Molecular Physics*, roč. 2010, č. 108-18, s. 2427-2436.

- [41] PUECH, P., KANDARA, M., PAREDES, G., MOULIN, L., WEISS-HORTALA, E., KUNDU, A., RATEL-RAMOND, N., PLEWA, J.-M., PELLENQ, R., MONTHIOUX, M. Analyzing the Raman Spectra of Graphenic Carbon Materials from Kerogens to Nanotubes: What Type of Information Can Be Extracted from Defect Bands? *C — J. Carbon Research*, roč. 2019, č. 5-4, s. 69.
- [42] MANI, F., SAWADA, J. A., KUZNICKI, S. Spontaneous formation of silver nanoparticles on the vanadium silicate EVS-10. *Microporous Mesoporous Materials*, roč. 2016, č. 224, s. 208-216.