

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N0715A270014 - Materiálové inženýrství a výrobní technologie

Studijní specializace: Bez specializace

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Solární fotokalytické nanokompozitní materiály pro degradaci organických látek připravené pulsní laserovou depozicí

Autor: Bc. Markéta JANKOVÁ

Vedoucí práce: Doc. Ing. Tomáš KŘENEK, Ph.D.

Akademický rok 2021/2022

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Markéta JANKOVÁ**
Osobní číslo: **S20N0050P**
Studijní program: **N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie**
Téma práce: **Solární fotokalytické nanokompozitní materiály pro degradaci organických látek připravené pulsní laserovou depozicí**
Zadávací 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 fotokalytických oxidů
4. Popis vlastního experimentu (laserová příprava fotokalytických nanočástic)
5. Výsledky a diskuze
6. Závěr

Rozsah diplomové práce: **50-60 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování diplomové 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 diplomové práce: **Doc. Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.**
Nové technologie – výzkumné centrum

Konzultant diplomové práce: **Mgr. Lukáš Vála**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání diplomové práce: **15. října 2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **27. května 2022**

L.S.

Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan

Ing. Josef Odehnal, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne:

.....

podpis autora

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu práce doc. Ing. Tomáši Křenkovi, Ph.D., za odborné vedení, rady a čas, který mi věnoval. Také bych chtěla poděkovat Mgr. Lukáši Válovi za pomoc s experimentální částí práce a s interpretací výsledků. V neposlední řadě patří poděkování patří též mojí rodině, přátelům a partnerovi za pomoc a podporu během studia.

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

| | | | | |
|-------------------------|---|------------------------------|---------------------------------|--|
| AUTOR | Příjmení Janková | Jméno Markéta | | |
| STUDIJNÍ PROGRAM | N0715A270014 - Materiálové inženýrství a výrobní technologie | | | |
| VEDOUcí PRÁCE | Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Křenek, Ph.D. | Jméno Tomáš | | |
| PRACOVISŤE | ZČU - FST - KMM | | | |
| DRUH PRÁCE | DIPLOMOVÁ | BAKALÁŘSKÁ | Nehodící se škrtněte | |
| NÁZEV PRÁCE | Solární fotokatalytické nanokompozitní materiály pro degradaci organických látek připravené pulsní laserovou depozicí | | | |

| | | | | | |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------|------|
| FAKULTA | strojní | KATEDRA | KMM | ROK ODEVZD. | 2022 |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------|------|

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

| | | | | | |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|---|
| CELKEM | 69 | TEXTOVÁ ČÁST | 69 | GRAFICKÁ ČÁST | 0 |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|---|

| | |
|--|--|
| STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY | Tato diplomová práce se zabývá možností využití fotokatalytických vlastností nanočástic oxidů pro rozklad organických zbytků v odpadních vodách. V rešeršní části je popsán současný stav vodních toků a možnosti jejich čištění. V experimentální části pak byly pomocí laserové ablace v kapalině připraveny koloidy dvou oxidů (SiO a MnO) a jejich směsi a následně byly zkoumány jejich vlastnosti. |
| KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE | laserová ablace v kapalině, MnO, SiO, pokročilé oxidativní procesy, fotokatalýza, koloidy, reaktivita, nanočástice |

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

| | | | |
|--------------------------|--|------------------------|-----------------------------------|
| AUTHOR | Surname Janková | Name Markéta | |
| STUDY PROGRAMME | N0715A270014 Materials Science and Manufacturing Technology | | |
| SUPERVISOR | Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Křenek, Ph.D. | Name Tomáš | |
| INSTITUTION | ZČU - FST - KKS | | |
| TYPE OF WORK | DIPLOMA | BACHELOR | Delete when not applicable |
| TITLE OF THE WORK | Solar photocatalytic nanocomposite materials for degradation of organic substances prepared by pulsed laser deposition | | |

| | | | | | |
|----------------|------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|
| FACULTY | Mechanical Engineering | DEPARTMENT | KMM | SUBMITTED IN | 2022 |
|----------------|------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

| | | | | | |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|---|
| TOTALLY | 69 | TEXT PART | 69 | GRAPHICAL PART | 0 |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|---|

| | |
|---|---|
| BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS | This thesis investigates the possibility of using photocatalytic properties of oxide nanoparticles for the decomposition of organic residues in wastewater. In the research part the current state of water streams and the possibilities of their treatment are described. In the experimental part, colloids of two oxides (SiO and MnO) and their mixture were prepared by laser ablation in liquid and their properties were subsequently analyzed. |
| KEY WORDS | laser ablation in liquid, MnO, SiO, advanced oxidation processes, photocatalysis, colloids, reactivity, nanoparticles |

Obsah

| | |
|--|----|
| Přehled použitých zkratk a symbolů..... | 10 |
| Seznam obrázků | 11 |
| Seznam tabulek | 13 |
| 1. Úvod..... | 14 |
| 2. Znečištění vodních útvarů..... | 15 |
| 3. Problematika odpadních vod..... | 16 |
| 3.1. Odpadní vody z domácností..... | 17 |
| 4. Způsoby čištění organických polutantů | 18 |
| 4.1. Koagulace a filtrace..... | 18 |
| 4.2. Desinfekce | 18 |
| 4.3. Membránová filtrace | 19 |
| 4.4. Adsorpce | 19 |
| 4.5. Pokročilé oxidativní procesy..... | 19 |
| 5. Pokročilé oxidativní procesy | 19 |
| 5.1. Princip AOP..... | 21 |
| 5.2. AOP založené na ozonu..... | 21 |
| 5.3. Fentonova oxidace..... | 22 |
| 5.4. Elektrochemická oxidace..... | 22 |
| 5.5. Fotolýza | 23 |
| 5.6. Fotokatalýza..... | 24 |
| 6. Katalytické materiály | 25 |
| 6.1. Obecné vlastnosti katalyzátorů | 25 |
| 7. Popis vybraných oxidů..... | 27 |
| 7.1. Oxidy křemíku | 27 |
| 7.2. Oxidy manganu | 27 |
| 8. Laserová ablace | 28 |
| 8.1. Princip laserové ablace | 28 |
| 8.2. Laserová ablace v kapalinách | 29 |
| 9. Koloidy..... | 29 |

| | |
|---|------|
| 9.1. Stabilita koloidů | 30 |
| 10. Popis analytických metod..... | 31 |
| 10.1. SEM | 31 |
| 10.2. Ramanova spektroskopie | 32 |
| 10.3. Spektrofotometrie | 33 |
| 10.4. Dynamický rozptyl světla..... | 34 |
| 10.5. Elektroforetický rozptyl světla | 35 |
| 11. Použité přístroje..... | 37 |
| 11.1. Spektrofotometr Beckman Coulter DU730..... | 37 |
| 11.2. Analyzátor velikosti částic Litesizer 500 | 38 |
| 11.3. Laser Quantel Q-smart 850 | 38 |
| 11.4. Laboratorní centrifuga Sigma 3-30KS..... | 39 |
| 11.5. Ultra-sonifikátor Bandelin sonopuls | 39 |
| 11.6. Ramanův mikroskop Thermo Scientific DXR3 | 40 |
| 12. Příprava koloidů | 40 |
| 13. Velikost částic a zeta potenciál..... | 42 |
| 14. Charakterizace částic po odpaření kapalného média | 49 |
| 14.1. Morfologie získaných materiálů..... | 50 |
| 14.2. EDX analýza..... | 52 |
| 14.3. Ramanova spektroskopie | 53 |
| 15. Fotokatalytické vlastnosti..... | 56 |
| 16. Diskuze výsledků..... | 59 |
| 17. Závěr | 61 |
| PŘÍLOHA č. 1..... | i |
| PŘÍLOHA č. 2..... | xii |
| PŘÍLOHA č. 3..... | xvii |

Přehled použitých zkratk a symbolů

| | |
|-------------|--|
| AOP | pokročilé oxidativní procesy |
| BES | zpětně odražené elektrony |
| c | rychlost světla ve vakuu ($c = 2,9979 \times 10^8$ m/s) |
| D | translační difuzní koeficient (m^2/s) |
| d_h | hydrodynamický průměr (nm) |
| DLS | dynamický rozptyl světla |
| EDX, EDS | energieově disperzní spektroskopie |
| E_g | energie zakázaného pásu (J) |
| ELS | elektroforetický rozptyl světla |
| E_λ | energie fotonu (J) |
| FTIR | infračervený spektrofotometr s Fourierovou transformací |
| h | Planckova konstanta ($h = 6,62608 \times 10^{-34}$ J·s) |
| IČ | infračervené (záření) |
| k | Boltzmanova konstanta ($1,380649 \times 10^{-23}$ J·K ⁻¹) |
| LAL | laserová ablace v kapalině |
| MM | methylenová modř |
| ppb | jedna miliardtina (parts per billion) |
| ppm | jedna miliontina (parts per million) |
| PVD | fyzikální depozice z plynné fáze (physical vapour deposition) |
| RTG | rentgenové (záření) |
| SE | sekundární elektrony |
| SEM | skenovací elektronový mikroskop |
| T | absolutní teplota (K) |
| UV | ultrafialové (záření) |
| η | dynamická viskozita (Pa·s) |
| λ | vlnová délka záření (nm) |

Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obrázek 1- Ekologický stav vodních ploch v ČR (k roku 2018) [3] | 15 |
| Obrázek 2 - Ekologický stav vodních ploch v EU (včetně Velké Británie) a Švýcarsku (k roku 2018) [3] | 15 |
| Obrázek 3 - Schéma pro klasifikaci ekologického stavu vodních ploch [4] | 16 |
| Obrázek 4 - Schéma koagulace a flokulace [13]..... | 18 |
| Obrázek 5 - Rozdělení AOP [17] | 20 |
| Obrázek 6 - Dělení homogenních AOP se zdrojem energie [17]..... | 20 |
| Obrázek 7 - Schematické znázornění pásů [32]..... | 26 |
| Obrázek 8 - Rozdíly mezi fyzikální a chemickou adsorpcí [39]..... | 27 |
| Obrázek 9 - Schéma zařízení pro laserovou ablací [49]..... | 28 |
| Obrázek 10 – Schematické znázornění principu laserové ablace [50]..... | 28 |
| Obrázek 11 - Schéma ablace v kapalině [48]..... | 29 |
| Obrázek 12 - Tyndallův jev [53]..... | 30 |
| Obrázek 13 - Schéma stabilního a nestabilního koloidu [52]..... | 30 |
| Obrázek 14 – Interakce elektronového svazku se vzorkem [58] | 31 |
| Obrázek 15 - Schéma SEM [59] | 31 |
| Obrázek 16 - Interakce laserového zdroje se vzorkem [62] | 32 |
| Obrázek 17 - Schéma optického uspořádání spektrofotometru [65]..... | 33 |
| Obrázek 18 - Princip infračervené spektroskopie [68]..... | 34 |
| Obrázek 19 - Změna intenzity záření pro malé a velké částice [71] | 34 |
| Obrázek 20 - Hydrodynamické průměry částic různých tvarů [75]..... | 35 |
| Obrázek 21 - Cela s elektrodami a znázornění pohybu nabitých částic [78]..... | 36 |
| Obrázek 22 - Zeta potenciál..... | 36 |
| Obrázek 23 - Použitý spektrofotometr..... | 37 |
| Obrázek 24 - Použitý analyzátor částic Litesizer 500 | 38 |
| Obrázek 25 - Použitý laser Quantel Q-smart 850 [84]..... | 38 |
| Obrázek 26 – Použitá laboratorní centrifuga Sigma 3-30KS..... | 39 |
| Obrázek 27 - Použitý ultra-sonifikátor Bandelin sonopuls..... | 39 |
| Obrázek 28 - Použitý ramanův mikroskop Thermo Scientific DXR3 | 40 |
| Obrázek 29 - Schéma ablace..... | 41 |
| Obrázek 30 - Laserový paprsek zaměřený na terč | 41 |
| Obrázek 31 – Způsob vložení sondy ultra-sonifikátoru | 42 |
| Obrázek 32- Rozložení velikosti částic SiO ihned po ablací ve vodě a 2 hodiny po ablací..... | 43 |

| | |
|--|----|
| Obrázek 33 - Rozložení velikosti částic SiO ablaovaného ve vodě po ultra-sonifikaci..... | 44 |
| Obrázek 34 - Rozložení velikosti částic SiO ablaovaného ve vodě po centrifugacích | 44 |
| Obrázek 35 - Rozložení velikosti částic MnO ihned po ablaci ve vodě, 30 minut po ablaci a týden po ablaci | 45 |
| Obrázek 36 - Rozložení velikosti částic MnO po ultra-sonifikaci | 45 |
| Obrázek 37 - Rozložení velikosti částic MnO po centrifugacích | 45 |
| Obrázek 38 - Rozložení velikosti částic SiO ihned po ablaci v ethanolu, 24 hodin po ablaci a týden po ablaci | 46 |
| Obrázek 39 - Rozložení velikosti částic SiO ablaovaného v ethanolu po ultra-sonifikaci..... | 46 |
| Obrázek 40 - Rozložení velikosti částic SiO ablaovaného v ethanolu po centrifugacích | 47 |
| Obrázek 41 - Rozložení velikosti částic MnO ihned po ablaci v ethanolu a tři týdny po ablaci | 47 |
| Obrázek 42 - Rozložení velikosti částic MnO ablaovaného v ethanolu po ultra-sonifikaci | 48 |
| Obrázek 43 - Rozložení velikosti částic MnO ablaovaného v ethanolu po centrifugacích | 48 |
| Obrázek 44 - Rozložení velikosti částic směsi SiO a MnO ablaovaných ve vodě | 49 |
| Obrázek 45 - Rozložení velikosti částic směsi SiO a MnO ablaovaných v ethanolu | 49 |
| Obrázek 46 - Titanové substráty po vysušení | 49 |
| Obrázek 47 - SiO ablaovaný ve vodě | 50 |
| Obrázek 48 - Jednotlivé částice SiO ablaovaného ve vodě | 50 |
| Obrázek 49 - MnO ablaovaný ve vodě | 51 |
| Obrázek 50 - Detail MnO ablaovaného ve vodě | 51 |
| Obrázek 51 - Směsný koloid MnO a SiO ablaovaných ve vodě | 51 |
| Obrázek 52 - SiO ablaovaný v ethanolu | 51 |
| Obrázek 53 - MnO ablaovaný v ethanolu | 51 |
| Obrázek 54 - Směsný koloid MnO a SiO ablaovaných v lihu | 51 |
| Obrázek 55 - Ramanova spektra SiO ablaovaného ve vodě | 53 |
| Obrázek 56 - Ramanovo spektrum MnO ablaovaného ve vodě | 54 |
| Obrázek 57 - Ramanova spektra SiO ablaovaného v ethanolu | 54 |
| Obrázek 58 - Ramanova spektra MnO ablaovaného v ethanolu | 55 |
| Obrázek 59 - Ramanova spektra směsi MnO a SiO ablaovaných ve vodě | 55 |
| Obrázek 60 - Ramanova spektra směsi MnO a SiO ablaovaných v ethanolu | 56 |
| Obrázek 61 - Změny relativní koncentrace MM ve vzorcích | 57 |
| Obrázek 62 - SiO ablaované ve vodě, smíchané MM, po 180 minutách testu | 58 |
| Obrázek 63 - MnO ablaované ve vodě, smíchané s MM, po 180 minutách testu | 58 |
| Obrázek 64 - Schéma reakce mezi nanočásticemi SiO a MnO..... | 60 |

Seznam tabulek

| | |
|---|----|
| Tabulka 1 - Stabilita koloidů v závislosti na hodnotě zeta potenciálu [81]..... | 37 |
| Tabulka 2 - Parametry použitého laseru | 40 |
| Tabulka 3 - Parametry centrifugací | 42 |
| Tabulka 4 - Hodnoty zeta potenciálu částic koloidů | 43 |
| Tabulka 5 - Hodnoty velikosti částic SiO2 ablaovaného ve vodě | 43 |
| Tabulka 6 - Hodnoty velikosti částic MnO2 ablaovaného ve vodě | 44 |
| Tabulka 7 - Hodnoty velikosti částic SiO2 ablaovaného v ethanolu | 46 |
| Tabulka 8 - Hodnoty velikosti částic MnO2 ablaovaného v ethanolu | 47 |
| Tabulka 9 - Chemické složení vzorků | 53 |
| Tabulka 10 - Průběh relativní koncentrace MM ve vzorcích | 57 |
| Tabulka 11 - Energie zakázaných pásů | 58 |

1. Úvod

Vodu lze označit za nejdůležitější zdroj naší planety. Přesto podle organizací UNICEF a WHO neměl v roce 2020 přibližně jeden ze čtyř lidí na světě ve svém domově bezpečně upravenou pitnou vodu. Toto číslo se stále snižuje (mezi lety 2016-2020 z 30 % na 26 %), i tak je stále alarmující. [1] Znečištění vodních útvarů však nemá negativní dopad pouze na člověka. Vede také k ničení celých ekosystémů i vzniku takzvaných mrtvých zón. Jedním z hlavních důvodů znečištění vodních ploch je vypouštění odpadních vod. Pokud nejsou dostatečně upraveny, dostává se jimi do vodních toků mnoho nežádoucích látek, mezi které patří mimo jiné i antibiotika. Ty svojí přítomností ve vodních ekosystémech mění strukturu mikrobiální komunity a podporují vznik bakterií vůči nim rezistentních. Je proto důležité zlepšovat kvalitu čištění vod. Jednou z možností je využití pokročilých oxidativních procesů k odstraňování organických látek. Mezi ně patří například i solární fotokatalýza. Její hlavní předností je to, že využívá sluneční záření a není tedy potřeba žádný zdroj energie. Jednou z technologií, kterou lze získat fotokatalyticky aktivní materiál, je laserová ablace v kapalině. Touto metodou je možné snadno připravit koloidní nanočástice s velkým měrným povrchem.

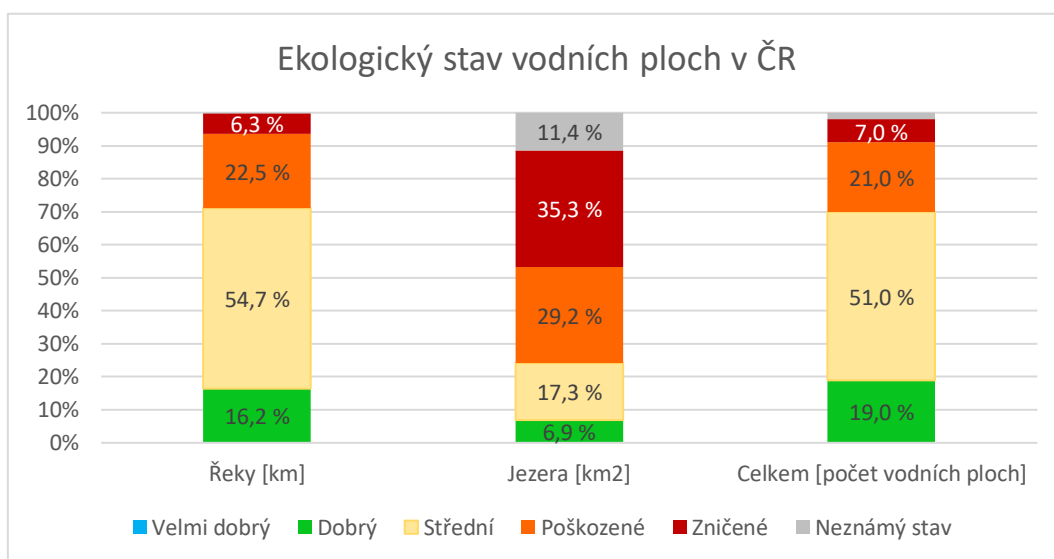
V této práci byly pomocí laserové ablace v kapalině připraveny nanočástice dvou oxidů kovů – SiO a MnO. Tyto sloučeniny byly vybrány z toho důvodu, že se jedná o nestabilní monoxidy a přepokládá se tedy, že budou reaktivní a budou mít na své okolí redukční účinky. Pro přípravu nanočástic byly použity dvě různá kapalná media – voda a ethanol. Následně byly zkoumány vlastnosti získaných koloidů (velikost částic, zeta potenciál fázové a chemické složení) a jejich schopnost fotokatalytické degradace organických látek, které byly zastoupeny methylenovou modří.

Tato práce má tedy pět hlavních cílů:

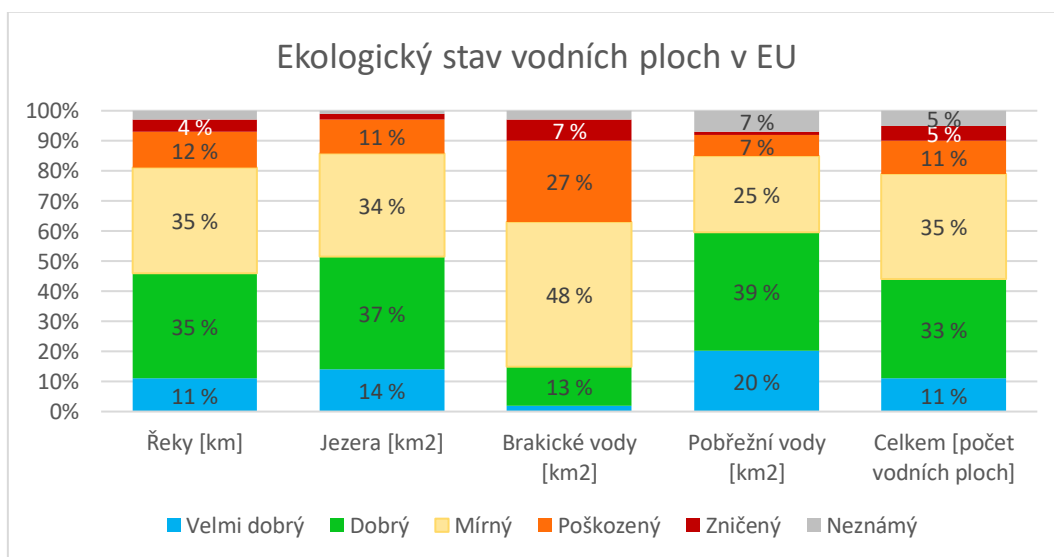
- I. Zpracování rešeršní části v oblasti katalytických materiálů pro čištění odpadních vod od organických residuí.
- II. Příprava solárních fotokatalytických koloidů na bázi MnO a SiO pomocí laserové ablace v kapalině.
- III. Charakterizace velikosti částic a zeta potenciálu získaných solů.
- IV. Charakterizace morfologie, chemického a fázového složení získaných materiálů.
- V. Testování fotokatalytické aktivity pomocí solárního rozkladu methylenové modří.

2. Znečištění vodních útvarů

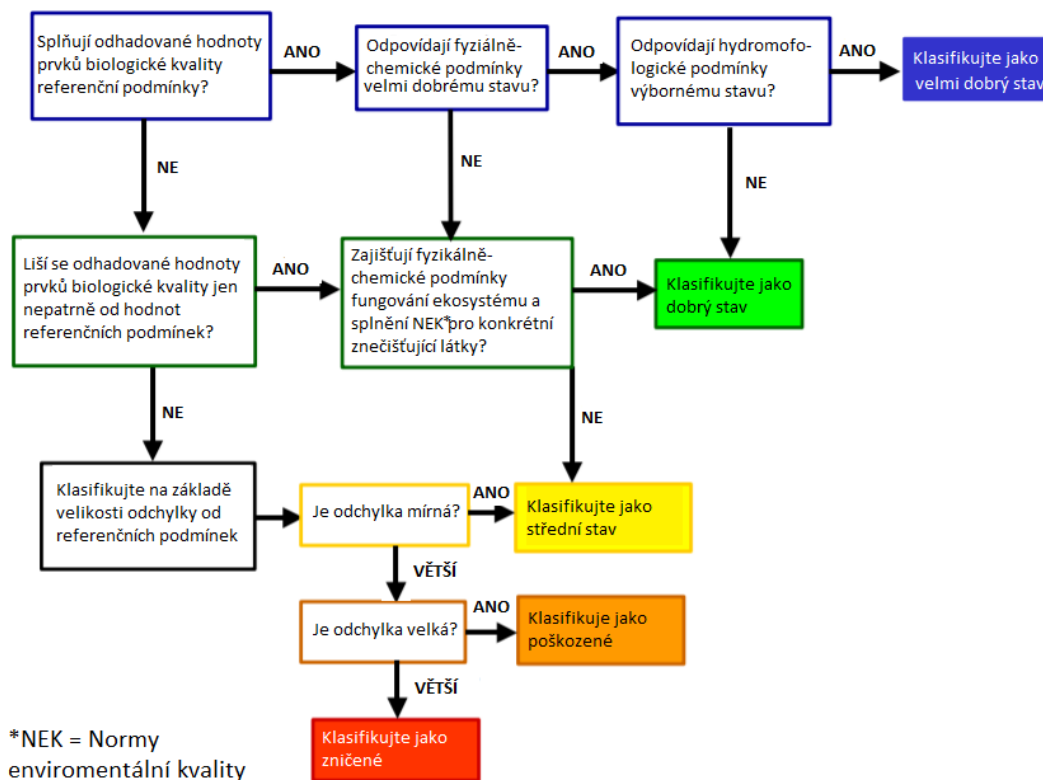
Znečištěním vodních útvarů se rozumí kontaminace vody, obvykle způsobená lidskou činností. Obecně se jedná o jakoukoliv změnu fyzikálních, chemických nebo biologických vlastností vody, která může mít škodlivé důsledky pro jakýkoli živý organismus. [2] Přestože se čistota vodních útvarů postupně zlepšuje, jejich stav stále není ideální. Co se týká ekologického stavu, v České republice bylo v roce 2018 pouze 16,4 % km řek ve velmi dobrém nebo dobrém stavu. Naopak 28,8 % km řek bylo klasifikováno jako poškozené nebo zničené. Stav českých jezer byl ještě horší – do velmi dobrého ekologického stavu nebyla zařazena žádná plocha, v dobrém stavu bylo 6,9 % km² z celkové plochy jezer v ČR. Jako poškozené nebo zničené bylo klasifikováno 64,5 % km² z plochy jezer. Všechny tyto hodnoty jsou horší, než byly průměrné hodnoty dosažené v EU (včetně Velké Británie) a Švýcarsku (viz grafy na obrázku 1 a 2). [3] Metodika klasifikace je znázorněna na diagramu na obrázku 3.



Obrázek 1- Ekologický stav vodních ploch v ČR (k roku 2018) [3]



Obrázek 2 - Ekologický stav vodních ploch v EU (včetně Velké Británie) a Švýcarsku (k roku 2018) [3]



Obrázek 3 - Schéma pro klasifikaci ekologického stavu vodních ploch [4]

Znečištění vodních útvarů má několik následků. Jedním z nich je ničení ekosystémů. Ty jsou totiž velmi dynamické a reagují i na malé změny v prostředí. Pokud není znečištění kontrolováno, může dojít až ke kolapsu celého ekosystému. [2] Dalším negativním jevem je to, že působením různých chemikálií dochází ke zvýšenému růstu řas na hladinách a tím i ke snížení množství kyslíku ve vodním útvaru. Tento jev se nazývá eutrofizace a jeho následkem může být vznik tzv. mrtvých zón, ve kterých prakticky neexistuje život. [5] V neposlední řadě má znečištění vodních útvarů vliv i na člověka. První z negativních dopadů vzniká přímou konzumací znečištěné vody – ta může mít za následek různé nemoci, jako například hepatitidu. Druhý pak vzniká nepřímou, potravním řetězcem. Různé toxiny obsažené ve vodě jsou konzumovány vodními živočichy. V jejich tělech se škodlivé látky akumulují a poté se konzumací těchto živočichů dostávají do lidského organismu. [2]

Jedním z hlavních důvodů znečištění vodních ploch je vypouštění odpadních vod. Podle OSN více než 80 procent světových odpadních vod odtéká zpět do životního prostředí, aniž by byly upraveny nebo znovu použity. [5]

3. Problematika odpadních vod

Jako odpadní voda je označována veškerá voda, která je nějakým způsobem ovlivněná činností člověka, ať už pochází z domácností, průmyslu či jiného komerčního zdroje. [6] Vzhledem k zaměření této práce na organické polutanty, bude v další podkapitole detailněji rozebrán vliv odpadních vod pocházejících z domácností na životní prostředí.

3.1. Odpadní vody z domácností

Odpadní vody pocházející z domácností se dělí na čtyři základní skupiny, označené barvami. První z nich je takzvaná žlutá voda. Tento název označuje lidskou moč. Druhým typem je hnědá voda. Ta obsahuje fekálie a toaletní papír. Jako černá voda se označuje hnědá voda smíchaná s vodou žlutou. Obecně lze říci, že se jedná o odpadní vodu z toalet. Pokud není tato odpadní voda dostatečně vyčištěna, může způsobovat zdravotní problémy. Posledním typem odpadních vod z domácností je šedá voda. Jedná se o vodu pocházející z kuchyně, dřezů, koupelen (sprch a van), praček a podobně. Složení odpadních vod z domácností se po celý den mění, stejně tak je závislé na faktorech týkajících se jednotlivých domácností, jako je například spotřeba vody, strava, životní styl a životní úroveň. [6]

Obecně se však dá říci, že odpadní voda je složená z převážně z vody (99,9 %) a suspendovaných a rozpuštěných látek, ať již organických nebo anorganických. Mezi obsažené organické látky patří například uhlohydráty, tuky, mýdla a bílkoviny. Anorganické látky, které můžeme v odpadních vodách nalézt, zahrnují například i těžké kovy (arsen, kadmium, chrom, měď, zinek atd.), které mohou být pro lidský organismus potenciálně toxické. [7] Jiná literatura nabízí pohled na složení odpadních vod ze tří hledisek – fyzikálního, chemického a biologického. Z fyzikálního hlediska je odpadní voda z domácností charakterizována šedou barvou, zatuchlým zápachem a pevnou složkou o obsahu přibližně 0,1 %. Pevná složka může být suspendována (přibližně 30 %) nebo rozpuštěna (přibližně 70 %) a je složená z fekálií, toaletního papíru, mýdla, solí, kovů a dalších látek. Pohled z hlediska chemického prakticky odpovídá složení uvedenému jako první – odpadní voda je tvořena organickými a anorganickými látky a různými plyny. A konečně, z biologického hlediska odpadní voda obsahuje velké množství mikroorganismů. Jedná se o různé bakterie, rostliny, houby, řasy, mechy a jiné. [6]

Ze všech těchto charakteristik vyplývá, že odpadní vody obsahují různé látky, které při vypouštění vod zpět do vodních toků mohou způsobit problémy jak lidem, tak živočichům a rostlinám. Mezi tyto látky patří kromě výše zmíněných také antibiotika. Jejich problematika bude podrobněji rozebrána v následující podkapitole.

3.1.1. Antibiotika v odpadních vodách

Antibiotika se dají definovat jako látky, které usmrcují jiné mikroorganismy, nebo brání jejich růstu a množení. Původně se jednalo o produkty bakterií, plísní, kvasinek a jiných organismů, které jsou uvolňovány ve snaze zabránit vlastnímu napadení. Dnes jsou připravovány převážně chemickou cestou. Do odpadních vod se antibiotika dostávají močí nebo stolicí jako nemetabolizované zbytky. Nedostatečně vyčištěnými odpadními vodami se pak antibiotika dostávají do vodních toků, kde podporují vznik bakterií vůči nim rezistentních. Geny antibiotické rezistence se navíc mohou přenášet mezi různými druhy bakterií, například i z nepatogenních druhů na druhy patogenní. Rezistentní bakterie jsou pak globálně přenášeny, buď pohybem člověka nebo různých živočichů, jako jsou například stěhovaví ptáci. [8] Druhým problémem je změna struktury mikrobiální komunity a tím narušení ekologických funkcí v mikroekosystémech. [9] Rizikovost antibiotik navíc umocňuje fakt, že léčiva jsou obecně

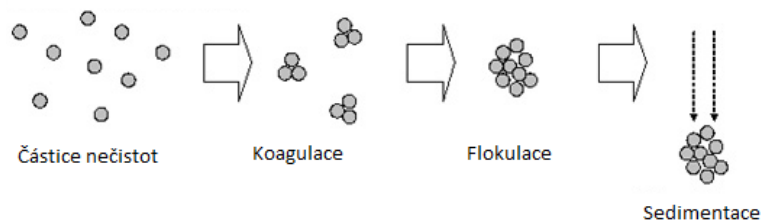
navrhována tak, aby byla biologicky aktivní již při nízkých koncentracích. Antibiotika tak na bakterie působí toxicky již v malém množství. [10]

4. Způsoby čištění organických polutantů

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem je důležité odpadní vody před vypouštěním důsledně čistit, stejně tak jako čistit vodu určenou ke konzumaci. K odstraňování organických polutantů se používá celá řada metod. Patří mezi ně koagulace a filtrace, ozonizace, adsorpce, iontová výměna, reverzní osmóza a pokročilé oxidační procesy. [11]

4.1. Koagulace a filtrace

Koagulace (srážení) spojená s filtrací patří mezi nejběžnější techniky používané pro úpravu vody ve větších vodních systémech. Menší a lehčí suspendované částice nelze odstranit prostou sedimentací. Z toho důvodu se před sedimentační proces zařazuje takzvaná koagulace, kdy se neusazující se částice následkem působení chemikálie (koagulátu) spojí do větších a těžších útvarů, takzvaných vloček (viz schéma na obrázku 4). Koagulace většinou probíhá ve dvou stádiích – při rychlém a při pomalém míchání. Při rychlém míchání dochází k rovnoměrnému rozptýlení koagulátů ve vodě, aby byl zajištěn úplný průběh chemické reakce. Po této fázi následuje delší pomalé míchání neboli flokulace (vločkování). Během toho dochází k srážkám částic a tím i k růstu vloček. Po vyvločkování voda odtéká do sedimentačních nádrží a z nich do filtrace. [12]



Obrázek 4 - Schéma koagulace a flokulace [13]

4.2. Desinfekce

Desinfekce je konečný proces při úpravě pitné vody a slouží ke zničení patogenních bakterií. Je nezbytná pro zabránění šíření nemocí přenášovaných vodou. Může být prováděn s pomocí chlóru, ozonu nebo UV záření. [12]

4.2.1. Chlorace

Pojem chlorace označuje přidávání chlóru nebo jeho sloučenin do vody. Chlor a jeho sloučeniny mohou být používány v tekuté i pevné formě (např. granule, tablety). Správným dávkováním chlóru v čistírně dojde k minimalizování problémů s chutí a zápachem vody. V celém distribučním systému je pak udržována zbytková koncentrace, aby byla zajištěna čistota vody i v místech použití. Potenciálním rizikem této metody je to, že se chlor může slučovat s určitými přirozeně se vyskytujícími organickými sloučeninami ve vodě a vytvářet chloroform a další

potenciálně škodlivé vedlejší produkty (trihalometany). Toto riziko je však malé, pokud se chlór aplikuje po koagulaci, sedimentaci a filtraci. [12]

4.2.2. Ozonizace

Ozonizace je oproti chloraci dražším procesem, a to z toho důvodu, že je ozon nestabilní a nelze jej skladovat. Musí tak být vyráběn přímo na místě použití. Ozon, na rozdíl od chloru, po sobě ve vodě nezanechává žádné zbytky. Nemá tedy žádný negativní vliv na chuť ani vůni vody. Zároveň se tím však ztěžuje sledování pokračující účinnosti čištění ve chvíli, kdy voda již protéká distribučním systémem. [12]

4.2.3. Ozařování UV zářením

Použitím UV záření pro desinfekci vody se eliminuje nutnost manipulace s chemikáliemi. Nezanechává žádné zbytky a nezpůsobuje problémy s chutí ani se zápachem. Hlavní nevýhodou této metody je její finanční náročnost. [12]

4.3. Membránová filtrace

Membránová filtrace funguje na principu sítové filtrace – syntetické membrány zachycují větší částice nečistot, zatímco menší molekuly vody jimi prochází. Mezi metody membránové filtrace řadíme mikrofiltraci, ultrafiltraci a reverzní osmózu. Reverzní osmóza probíhá při relativně vysokých tlacích a používá se převážně k odstranění rozpuštěných anorganických sloučenin. Zbylé dvě metody pracují za nižších tlaků a slouží k odstranění částic a mikrobů. [12] Výhodou metod membránové filtrace je především to, není nutné fyzikálně-chemické předčištění a to, že nemění chemické složení vody. Použití membrán však není v České republice zařazeno mezi povolené technologie k úpravě pitné vody (vyhláška MZd. č. 409/2005 Sb.). [14]

4.4. Adsorpce

Adsorpce je schopnost povrchu vázat na sebe jiné částice. Podrobněji je popsána v kapitole 6.1.3. Pro čištění vod se používá adsorpce na práškovém nebo granulovaném aktivním uhlí. Uhlí na sebe váže rozpuštěné organické látky, které způsobují změny chutě, barvy a zápachu vody. V případě, že je uhlí nečistotami nasyceno, je vyčištěno zahřátím na vysokou teplotu ve speciální peci. [12] Tato metoda je v současnosti nejčastěji používanou technologií odstraňování organických polutantů z vodních průmyslových kalů, povrchových vod a pitné vody. [11]

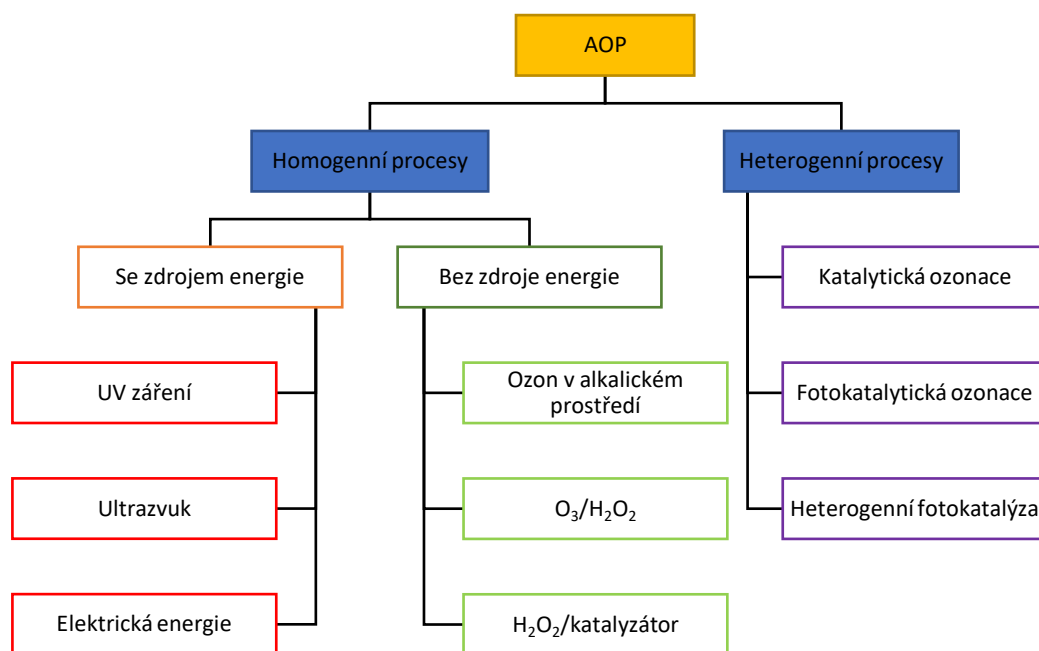
4.5. Pokročilé oxidativní procesy

Tyto metody budou podrobněji probrány v další kapitole.

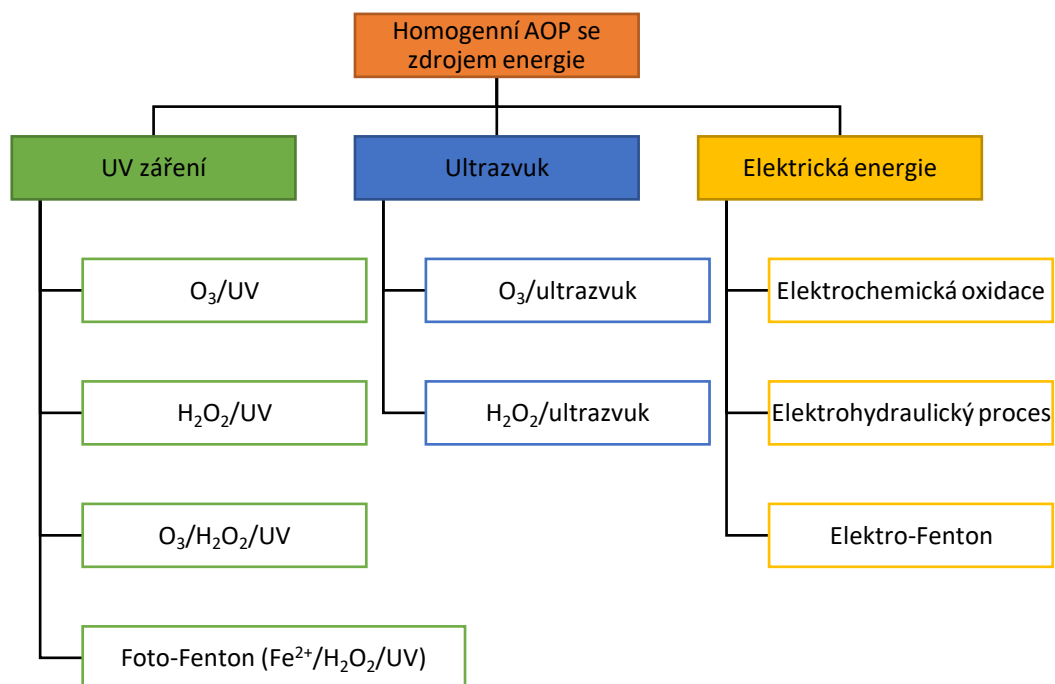
5. Pokročilé oxidativní procesy

Pokročilé oxidativní procesy (zkratka AOP – advanced oxidation processes) jsou obecně charakterizovány jako chemické postupy určené k odstraňování organických (a někdy i

anorganických) látek ve vodě, a to pomocí oxidace. Ta probíhá prostřednictvím reakcí polutantů s hydroxylovými radikály (-OH). V praktických aplikacích při čištění odpadních vod se pak pod tímto pojmem rozumí pouze ty procesy, které využívají ozon (O_3), peroxid vodíku (H_2O_2) a/nebo UV záření. [15] Dále v této práci budou za AOP považovány procesy popsané druhou, konkrétnější, definicí. Mezi takto definované pokročilé oxidativní procesy patří například ozonizace, Fentonova oxidace, fotolýza, fotokatalýza na polovodičích, a elektrochemická oxidace. [16] Rozdělení těchto procesů je znázorněno na diagramech na obrázcích 5 a 6.



Obrázek 5 - Rozdělení AOP [17]



Obrázek 6 - Dělení homogenních AOP se zdrojem energie [17]

5.1. Princip AOP

Obecně jsou AOP založeny na produkci hydroxylových radikálů. Ty jsou vysoce reaktivní a mohou oxidovat prakticky jakoukoli sloučeninu přítomnou ve vodní matrici. Díky tomu dochází k rychlému a účinnému rozkladu kontaminantů, které se přeměňují na stabilní anorganické sloučeniny jako je voda, oxid uhličitý a soli. Hydroxylové radikály mají velmi krátkou životnost [18], vznikají vždy in-situ za pomoci jednoho nebo více primárních oxidantů (např. ozonu, peroxidu vodíku, kyslíku), zdrojů energie (např. ultrafialového světla) a/nebo katalyzátorů (např. oxidu titaničitého). Pro dosažení maximálního výtěžku se používá přesné předem určené množství, pořadí a kombinace těchto činidel. Při správné aplikaci mohou AOP snížit koncentraci kontaminantů z několika stovek ppm na méně než 5 ppb. Tyto procesy tak nacházejí využití v mnoha průmyslových odvětvích, jako je například petrochemický, chemický, potravinářský, farmaceutický, nebo kovodělný průmysl. [15]

5.2. AOP založené na ozonu

Ozon (O_3) je bezbarvý plyn, tvořený třemi atomy kyslíku. Je velmi nestabilní, po krátké době se rozpadá na kyslík (O_2). Po aplikaci ozon nezanechává žádné stopy ani toxické zbytky a nezpůsobuje žádné alergické reakce či dechové potíže, které mohou vznikat při použití chemických dezinfekčních prostředků. [19] Tato netoxičita ho společně s jeho vysokým oxidačním potenciálem činí vhodným pro použití při čištění vod. [20]

5.2.1. Princip AOP založených na ozonu

Oxidace ozonem probíhá dvěma způsoby – přímou reakcí s rozpuštěným ozonem nebo nepřímou oxidací za vzniku hydroxylových radikálů. O tom, jakým způsobem oxidace proběhne rozhoduje více faktorů, jako například povaha kontaminantu, množství ozonu nebo pH prostředí. Obecně lze však říci, že za normálních podmínek převažuje v kyselých prostředích ($pH < 4$) přímá oxidace, která probíhá dle rovnice (1):



Při $pH > 9$ pak naopak převládá oxidace nepřímá. Během této reakce vznikají vedle hydroxylových radikálů také hydroperoxylové radikály, které mají nižší oxidační potenciál. Tím dochází ke snížení oxidační schopnosti. [20]

5.2.2. Výhody a nevýhody AOP založených na ozonu

Mezi hlavní výhody použití ozonu pro čištění vod patří to, že během procesu nejsou použity žádné chemikálie, a že ve vodě nezůstávají žádné zbytky. Dalšími výhodami jsou také relativně jednoduchá zařízení, která vyžadují pouze malý prostor, a možnost použít tuto metodu i v případě, že je průtok nebo složení vody proměnné. Nevýhodami jsou vysoké náklady na zařízení a údržbu, spolu s vysokými nároky na množství energie, kterou je třeba dodávat během provozu. Jak již bylo zmíněno výše, ozon je nestabilní a musí být vyráběn přímo na místě použití. To způsobuje zvýšení nákladů, na druhou stranu tím odpadá nutnost skladování různých chemikálií. [20]

5.3. Fentonova oxidace

5.3.1. Princip Fentonovy oxidace

Při Fentonově oxidaci kationt železa katalyticky rozkládá peroxid vodíku za vzniku silných oxidačních činidel. [21] Tato reakce probíhá v kyselém prostředí, dle rovnice (2):



V některých případech jsou jako Fentonova oxidace označovány i reakce, při nichž se společně s peroxidem vodíku používají jiné kovy (například kobalt a měď) v nízkém oxidačním stavu. Příkladem takovéto reakce je rovnice (3): [22]



5.3.2. Výhody a nevýhody Fentonovy oxidace

Fentonova oxidace je použitelná v mnoha průmyslových odvětvích, vyznačuje se velkou oxidační schopností vůči široké škále organických látek, a to jak aromatických (např. fenoly, polyfenoly), tak alifatických (např. alkoholy, aldehydy). Hlavní výhodou tohoto procesu je netoxičita a dostupnost hlavních používaných látek (Fe^{2+} a H_2O_2). [20]

Nevýhodou je nutnost použití v kyselém prostředí ($pH = 3-5$), protože při vyšších hodnotách pH se železo sráží jako $Fe(OH)_3$, čímž dojde k zastavení procesu. Navíc má H_2O_2 při vysokém pH tendenci se rozkládat, a to na kyslík a vodu. Tento proces má také nevýhody vyplývající z použití solí železa jako katalyzátoru – aby došlo k úplné reakci, je potřeba velké množství těchto solí. Na druhou stranu směrnice Evropské unie o kvalitě vody povolují velmi nízkou koncentraci rozpuštěného železa v odpadních vodách, kvůli čemuž musí být po oxidaci zaveden další proces, zaměřený na jeho odstranění. Tyto doplňkové procesy pak produkují velké množství odpadního kovového kalu, který je potřebné likvidovat. V důsledku těchto nevýhod konvenční Fentonovy oxidace byly vyvinuty nové procesy, které zbytkové množství železa snižují. Příklady této alternativy jsou kombinované použití Fentonova procesu spolu s ultrafialovým zářením (takzvaný foto-Fentonova oxidace) nebo použití činidla společně s elektrickým proudem (elektro-Fentonova oxidace). [20]

5.4. Elektrochemická oxidace

Jako elektrochemickou označujeme reakci, která zahrnuje oxidaci nebo redukci chemických složek s přenosem elektronů. Pro čištění odpadních vod se používá proces oxidace.

5.4.1. Princip elektrochemické oxidace

Elektrochemická oxidace probíhá díky působení elektrického proudu mezi dvěma elektrodami. Ve vodě v důsledku tohoto působení dochází ke vzniku hydroxylových radikálů spojených s produkcí peroxidu vodíku v reakčním prostředí. To popisují rovnice (4) a (5). Celková reakce pak probíhá dle rovnice (6). Vznikající OH radikály můžeme považovat za produkt anodické oxidace vody a lze je využít pro rozklad znečišťujících látek. Katodickou redukcí kyslíku současně vzniká peroxid vodíku. [20]



5.4.2. Výhody a nevýhody elektrochemické oxidace

Mezi hlavní výhody elektrochemické oxidace patří vysoká účinnost, možnost automatizace a to, že probíhá za pokojové teploty a normálního tlaku. Také se vyznačuje snadností použití, bezpečností (nepoužívají se žádné chemikálie) a univerzálností (může pracovat v širokém rozsahu pH). Nevýhodami jsou pak především vyšší náklady spojené s nutností napájení elektrickým proudem a zkrácení životnosti elektrod v důsledku zanášení, které je způsobeno usazováním organického materiálu na jejich povrchu. [23]

5.5. Fotolýza

Obecně můžeme fotolýzu definovat jako chemický proces, během kterého dochází k rozpadu chemických vazeb v důsledku působení záření. [20]

5.5.1. Princip fotolýzy

Principem fotolýzy je to, že molekuly ve vodě absorbují energii záření ve formě kvantovaných jednotek zvaných fotony, které poskytují energii potřebnou k excitaci elektronů a vzniku volných hydroxylových radikálů. Pro čištění odpadních vod se většinou se využívá UV záření, vzhledem k vyšší energii jeho fotonů. To vychází z Planckovy rovnice (7):

$$E_\lambda = h \cdot \frac{c}{\lambda}, \quad (7)$$

Kde E_λ je energie fotonu, λ vlnová délka záření, h Planckova konstanta a c rychlost světla. [20] Fotolýza může probíhat přímo nebo nepřímo. Během přímé fotolýzy dochází k přechodu polutantu do excitovaného stavu, což má za následek jeho reakci s jinými látkami obsaženými ve vodě. Při nepřímé fotolýze dochází k reakci polutantů s hydroxylovými radikály, které vznikají přidáním ozonu nebo peroxidu vodíku do ozařované vody. [24] Tímto způsobem probíhá tento proces ve většině případů. [20]

5.5.2. Výhody na nevýhody fotolýzy

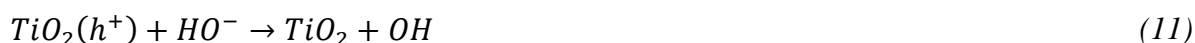
Mezi hlavní výhody fotolýzy patří to, že pro tento proces není potřeba žádných chemikálií a že vyžaduje relativně nízké náklady na údržbu a provoz. UV záření také podporuje štěpení chemické vazby u velkého množství sloučenin. Používání samotného UV záření má však některá omezení. Například použití fotosenzibilizátorů, které se používají pro urychlení procesu, může vést k většímu zakalení vody a brání tak pronikání UV záření do čištěné vody. Tím se omezuje možnost přímé fotolýzy a klesá účinnost procesu. V porovnání s ozonizací má také přímá fotolýza menší účinnost a spotřebuje více energie. Samotné UV záření se tedy obvykle nepoužívá, nejčastěji se kombinuje s ozonem nebo peroxidem vodíku, jak již bylo zmíněno výše. [20]

5.6. Fotokatalýza

Fotokatalýza je definována jako urychlení fotochemické reakce, a to díky přítomnosti polovodiče. Ten je aktivován absorpcí záření s energií, která je větší, než je zakázaný pás polovodiče. [20] Katalýza se dělí na homogenní a heterogenní. Jako homogenní označíme katalýzu, ve které má katalyzátor stejnou fázi, jako reakční směs (většinou kapalnou nebo plynou). Při heterogenní katalýze pak jsou fáze rozdílné. [25] V odpadních vodách probíhá druhá zmíněná reakce, protože znečišťující látky jsou v pevné fázi, zatímco katalyzátor ve fázi kapalné. Nejčastěji používaným katalyzátorem je oxid titaničitý (TiO_2), a to hlavně díky své chemické stabilitě, nízké ceně a vysoké účinnosti. [20]

5.6.1. Princip fotokatalýzy na TiO_2

Fotokatalýza je proces, který probíhá v několika krocích. První reakcí procesu je absorpce UV záření katalyzátorem za vzniku párů elektron-díra (e^+/h^-) (rovnice (8)). V případě využití fotokatalýzy pro čištění odpadních vod probíhají reakce za aerobních podmínek. Proto se na povrch katalyzátoru může adsorbovat kyslík. Výše zmíněné elektrony tak díky své vysoké redukční schopnosti redukují kyslík adsorbovaný na povrchu TiO_2 , čímž dochází ke vzniku superoxidového radikálového iontu (O_2^-). To vyjadřuje rovnice (9). Naopak díry jsou schopny způsobit oxidaci vody a/nebo adsorbovaných HO^- na radikály OH podle rovnic (10) a (11). Ty následně oxidují organické sloučeniny. Pokud jsou na povrchu katalyzátoru adsorbovány i organické látky, mohou být oxidovány přímo, přenosem elektronu z katalyzátoru, tj. bez redukce kyslíku. Je důležité si uvědomit, že na fotokatalyzátoru probíhá oxidační a redukční reakce společně – působením fotogenerovaných děr vznikají fotooxidační reakce, zatímco elektrony dávají vzniknout fotoredukčním reakcím. [20]



5.6.2. Výhody a nevýhody fotokatalýzy

Hlavními výhodami této metody je to, že může být provozována za normální teploty, k ozařování katalyzátoru může být použito sluneční světlo a katalyzátor může být použit opakovaně. Z těchto vlastností plynou i nízké náklady na provoz. Má však i některá omezení, a to především obtížnost dosažení rovnoměrného ozáření celého povrchu katalyzátoru ve větších objemech a nutnost následné separační úpravy pro získání katalyzátoru v suspenzi. [20]

Při využití slunečního záření je pak hlavní výhodou ekologičnost, jedná se o zdroj energie, který nemůže být vyčerpán. Nevýhodami pak je to, že záření má proměnnou intenzitu a složení a není možné jej využívat v nočních hodinách.

6. Katalytické materiály

Katalýza bude i nadále hrát klíčovou roli při řešení globálních problémů. Spotřeba energie, která se neustále zvětšuje společně s rostoucí světovou populací, vede k vyčerpávání přírodních zdrojů a rostoucímu tlaku na životní prostředí. Proto stále existuje potřeba navrhovat katalyzátory s vyšší účinností, než jakou mají ty současné. [26] Základními skupinami materiálů používaných pro heterogenní katalýzu jsou oxidy, zeolity, železo a sulfidy. [27] V této práci budou použity oxidy několika prvků, jejichž vlastnosti budou podrobněji popsány v kapitole 7.

6.1. Obecné vlastnosti katalyzátorů

Funkcí katalyzátoru je urychlit chemickou reakci. Základní vlastní katalyzátoru je to, že tvoří s reaktantem komplex, který se dále rozkládá na produkty a katalyzátor (reaktant \rightarrow katalytický komplex \rightarrow produkt + katalyzátor). Na konci každé reakce je tedy katalyzátor opět obnoven. Také by mělo platit, že již velmi malé množství katalytické látky výrazně urychlí reakci. Stejně tak musí být aktivační energie katalyzované reakce nižší než energie reakce bez použití katalyzátoru. Přesto katalyzátor neovlivňuje energii reaktantů a produktů – proto je reakční teplo stále stejné bez ohledu na to, zda je reakce katalyzovaná či nikoli. Poslední ze základních charakteristik katalyzátorů je to, že reakci pouze urychlují, ale neinicují ji. Jak již bylo zmíněno, katalýza může probíhat jako homogenní či heterogenní, přičemž při čištění odpadních vod převažuje druhá zmíněná varianta.

Pro heterogenní katalyzátory platí také tyto pravidla:

- Katalyzátor a reaktant mají odlišné fáze,
- katalyzátor se v reakční směsi nerozpouští,
- reakce neprobíhá v plynné nebo kapalně fázi, ale na povrchu katalyzátoru,
- katalyzátor může být snadno oddělen od produktů reakce. [28]

O tom, zda bude materiál dobrým katalyzátorem či nikoli, rozhoduje především schopnost absorpce viditelného světla, pásová struktura elektronového obalu a velikost měrného povrchu neboli schopnost adsorpce. [29]

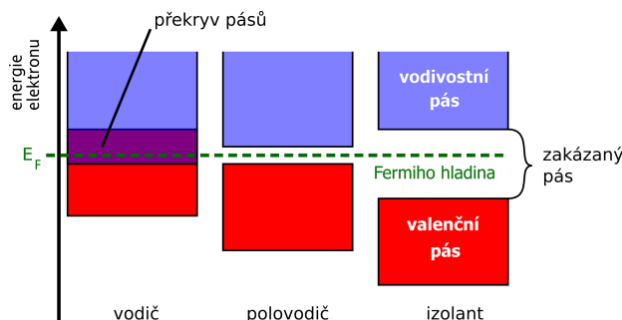
6.1.1 Absorpce viditelného světla

Absorpce je definována jako fyzikální proces, během kterého dochází k pohlcení energie fotonu látkou. Tato energie může opět vyzářena nebo přeměněna na kinetickou energii částic a poté vyzářena, obvykle s jinou vlnovou délkou. [30] Když polovodič absorbuje fotony s energií větší, než je energie zakázaného pásu (E_g), jsou elektrony excitovány do vodivostního pásu a díry zůstávají ve valenčním pásu. [31] Jak již bylo zmíněno v kapitole 5.5.1., generování párů elektron-díra je prvním krokem fotokatalytické reakce. Energie zakázaného pásu je tak jednou z nejdůležitějších charakteristik katalyzátoru.

6.1.2 Pásová struktura elektronového obalu

Elektrické vlastnosti krystalických látek lze popsat takzvanou pásovou teorií. Jedná se o energetický model elektronů. Každá látka je tvořena energetickými pásy. Ty jsou složeny ze

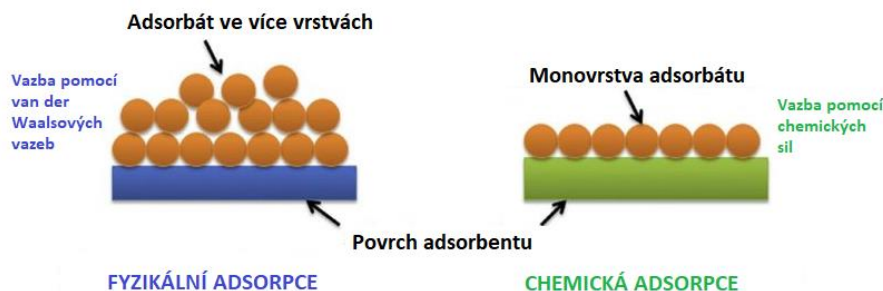
samostatných hladin, které se nachází velmi těsně u sebe. Těchto hladin je tolik, kolik je atomů v krystalu, proto je nemožné pás odlišit od spojitého oboru dovolených energií. Energetické hladiny jsou obsazovány postupně od nižších hodnot výše. Pásová struktura pak vzniká v důsledku vzájemné interakce atomů a Pauliho vylučovacího principu. [32] Ten říká, že „žádné dva elektrony v atomu nemohou existovat ve stejném kvantovém stavu, každý elektron v atomu musí mít různý soubor kvantových čísel“. [33] Tímto způsobem pak vznikají pásy povolených energií (vodivostní a valenční pásy) a pásy zakázaných energií. To je schematicky znázorněno na obrázku 7. Valenční pás je definován jako poslední pás energií ve spektru, který je zcela obsazen elektrony. Jako vodivostní pás se označuje první pás energií, který je elektrony zcela obsazen. Naopak v zakázaných pásích se elektron vůbec nemůže vyskytovat. [32] Jak již bylo zmíněno výše, energie zakázaného pásu je jednou ze základních vlastností katalyzátorů. Čím je pás širší, tím musí být vyšší energie záření, které je do katalyzátoru dodáno. Energie záření je nepřímo úměrná jeho vlnové délce. [34] Pokud tedy chceme využívat viditelné světlo, které má větší vlnovou délku (a tedy nižší energie) než například UV záření, musíme zúžit zakázaný pás katalyzátoru. Existuje několik metod, jak toho dosáhnout, například dopování, heterojunkce nebo fotosenzibilizace. [35]



Obrázek 7 - Schematické znázornění pásů [32]

6.1.3 Adsorpce

Adsorpce je definována jako adheze chemických látek k povrchu. Dochází při ní k vázání částic kapaliny nebo plynu na pevný nebo kapalný povrch, který je označován jako adsorbent. Látky, které se využívají jako adsorbenty, obvykle obsahují póry malých průměrů, takže mají velký povrch. Tím se zvyšuje schopnost adsorpce. Průmyslově se využívají především adsorbenty na bázi uhlíku, na bázi oxidů nebo na bázi polymerů. [36] Adsorpce se dělí na fyzikální a chemickou. Fyzikální adsorpce vzniká v důsledku mezi atomárních vazeb (konkrétně van der Waalsových sil). Při vhodných teplotních a tlakových podmínkách může být na povrchu adsorbentu i více vrstev adsorbovaných molekul. Pro tento proces není potřeba aktivační energie. [37] Chemická adsorpce se uplatňuje v případech, kdy se na povrchu vyskytují nenasycené vazby. Mezi adsorbentem a adsorbátem dochází k chemické reakci a vznikají síly podobné chemickým vazbám. Hlavním rozdílem oproti fyzikální adsorpci je to, že molekuly ukládají pouze v jedné vrstvě. [38] To je schematicky znázorněno na obrázku 8.



Obrázek 8 - Rozdíly mezi fyzikální a chemickou adsorpcí [39]

7. Popis vybraných oxidů

V této práci budou použity oxidy dvou prvků – křemíku a manganu. Jejich základní vlastnosti a použití budou popsány v následujících podkapitolách.

7.1. Oxidy křemíku

Křemík je po kyslíku druhým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře. V přírodě se nevyskytuje čistý, ale ve sloučeninách s kyslíkem (jako oxid křemičitý) nebo s kyslíkem a dalšími prvky, například hliníkem, hořčíkem, vápníkem nebo železem (jako křemičitany). [40] V této práci byl použit oxid křemnatý, který vzniká zahříváním oxidu křemičitého nebo křemičitanů s křemíkem za vysoké teploty ve vakuu. [41]

7.1.1. SiO

Obecně se předpokládá, že struktura pevného oxidu křemnatého se skládá z oddělených amorfních nanofází oxidu křemičitého a křemíku a hraničních vrstev směsných koordinátorů křemíku mezi Si a SiO₂. Elektronická a krystalová struktura pevného SiO však zůstává stále sporná. Z některých studií byl vyvozen závěr, že oxid křemičitý není jednoduchou směsí Si a SiO₂, ale že má různé tetraedrické konfigurace. [42] Oxid křemnatý je při teplotách nad 1100 °C těkavý a lze jej snadno nanášet za vzniku amorfních vrstev s malou velikostí zrn. Nejčastěji používá pro PVD povlakování v optických nebo elektronických aplikacích. [43]

7.2. Oxidy manganu

Mangan je růžovo-šedý tvrdý a velmi křehký kov. Je nezbytný pro výrobu železa a oceli, v současné době představuje použití manganu pro výrobu oceli 85 až 90 % jeho celkové produkce. [44] Tvoří mnoho technicky významných sloučenin, mezi které patří i oxid manganatý (MnO), který byl použit v této práci.

7.2.1. MnO

Oxid manganatý vzniká redukcí jiných oxidů manganu (např. MnO₂ nebo Mn₂O₃) za přítomnosti vodíku při zvýšené teplotě. [45] Lze jej nalézt i v přírodě, a to v minerálu manganozitu. [46] MnO je zásaditá látka zelené barvy, nerozpustná ve vodě, ale v kyselinách

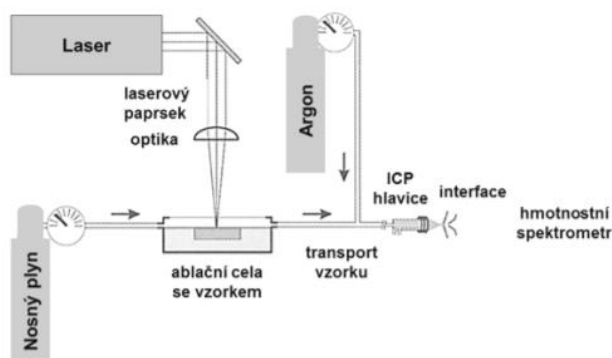
se rozpouští. [45] Používá jako výchozí surovina pro výrobu manganových solí, jako přísada do hnojiv a jako činidlo v textilním tisku. [46]

8. Laserová ablace

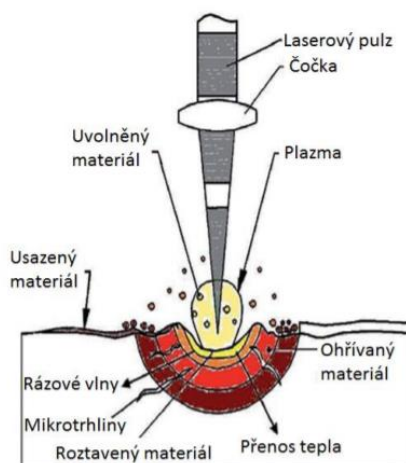
Laserová ablace je hojně využívána v řadě vědeckých i technologických oborů, a to zejména díky tomu, že ji lze aplikovat prakticky na jakékoliv pevné látky a vzorky vyžadují minimální přípravu. Tato technologie nachází využití například v geologii, biologii, výrobě polovodičů, soudním lékařství nebo v oborech zabývajících se životním prostředím a nakládáním s odpady. [47] Jednou z nejvýznamnějších konkrétních aplikací je výroba funkčních materiálů. [48]

8.1. Princip laserové ablace

Obecně se zařízení pro laserovou ablaci skládá ze čtyř částí – laseru, čočky, ablační cely a transportního systému (viz obrázek číslo 9). Tato metoda využívá interakci svazku fotonů o vysoké intenzitě s pevným vzorkem. Dochází k procesu, který je složen z tvorby a separace molekul, atomů, iontů, pevných částic i roztavených látek. Výsledkem toho je pak tavení a odpařování vzorku, které je doprovázeno rázovou vlnou, expanzí a vznikem laserového mikroplazmatu. [49] Postup je znázorněn na obrázku 10. Tímto procesem může dojít ke vzniku částic různých rozměrů, o nanočástic až po částice o velikostech až několik mikrometrů. [47]



Obrázek 9 - Schéma zařízení pro laserovou ablaci [49]



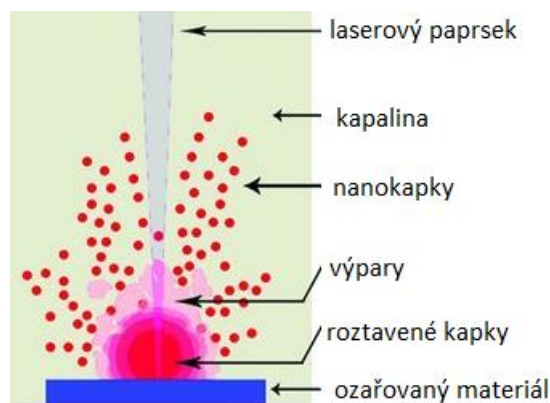
Obrázek 10 – Schematické znázornění principu laserové ablace [50]

8.2. Laserová ablace v kapalinách

Laserová ablace v kapalině (zkratka LAL – laser ablation in liquid) se liší od procesů pracujících ve vakuu nebo v plynném prostředí. Kapalně prostředí totiž nejen řídí výrobní parametry, ale také výrazně ovlivňuje morfologii a mikrostrukturu výsledných produktů. V závislosti na parametrech procesu lze tímto postupem syntetizovat nanočástice ušlechtilých kovů, oxidů kovů, nitridů kovů, karbidů, hydroxidů, slitin, koloidních disperzí, a dokonce i metastabilních fází. LAL je jednoduchá a univerzální technologie pro výrobu různých koloidních nanočástic s novými vlastnostmi, které pak následně nacházejí využití pro různé aplikace například v oblastech biodetekce, řízené luminiscence a fotokatalýzy. [51]

8.2.1. Princip LAL

Ablace cílového materiálu je velmi složitý proces, během kterého dochází k pronikání laserového pulsu do povrchu materiálu v určité hloubce (obvykle okolo 10 nm). Laserovým zářením je produkováno silné elektrické pole, které uvolňuje elektrony. Volné elektrony oscilují v elektromagnetickém poli a mohou se srážet s atomy materiálu, čímž předávají část své energie mřížce. Ozařovaný povrch se pak zahřívá a vypařuje. Při dostatečně vysokém laserovém toku se materiál obvykle mění na plazmu, která obsahuje různé formy energie, včetně atomů, molekul, elektronů, iontů, klastrů, částic a roztavených globulí. V případě ablace v kapalině je rozpínavost plynného plazmatu omezenou okolní kapalinou. To vede k extrémně vysokým tlakům a teplotám v kavitačních bublinách, které velmi rychle kolabují a materiál desublimuje v podobě nanočástic. [48] Tento proces je schematicky zakreslen na obrázku 11. Jak bylo zmíněno výše, tímto postupem lze získat mimo jiné koloidní disperze, které budou konkrétněji popsány v další kapitole.



Obrázek 11 - Schéma ablace v kapalině [48]

9. Koloidy

Koloid je jedním ze tří základních druhů směsí (dalšími dvěma jsou roztok a suspenze). Jedná se o směs, která obsahuje částice o rozměrech od 1 do 1000 nm. Tyto částice jsou rovnoměrně rozloženy v celém roztoku. Existují čtyři základní druhy koloidů – sol (pevné částice v kapalině), emulze (dvě kapaliny), pěna (částice plynu v kapalině nebo pevné látce) a aerosol (částice kapaliny nebo pevné látky v plynu). Zda je směs koloidní či nikoli, se dá snadno určit pomocí takzvaného Tyndallova jevu. Když světlo prochází pravým roztokem, prochází čistě.

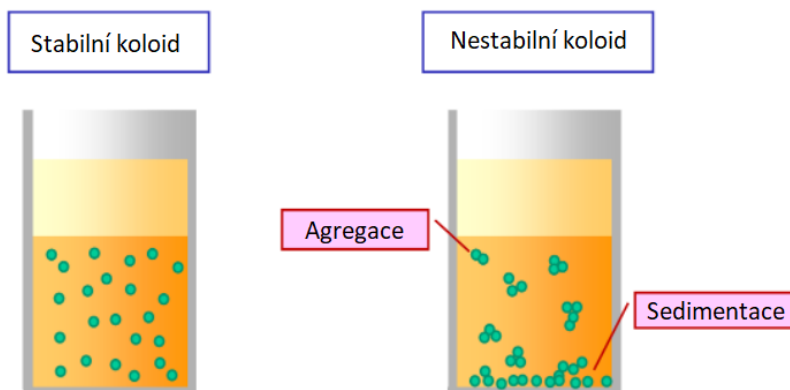
Avšak když světlo prochází koloidem, jsou částice dostatečně velké na to, aby jej rozptylovaly do různých směrů. Díky tomu je světlo procházející koloidem snadno viditelné, jak je schematicky zobrazeno na obrázku 12. [52] V současnosti se koloidní částice analyzují pomocí DLS analýzy.



Obrázek 12 - Tyndallův jev [53]

9.1. Stabilita koloidů

Koloidy jsou ze své podstaty termodynamicky nestabilním systémem – částice mají tendenci minimalizovat svou povrchovou energii. Stabilita koloidu je tak úzce spjatá s určitým časovým úsekem, který je definován procesem, použitím a/nebo aplikací. Rozlišujeme dva druhy stability koloidů – koloidní a gravitační. Oba druhy jsou znázorněny na obrázku číslo 13. Koloidní stabilita se vztahuje ke změně velikosti částic (např. agregace, viz obr. 13). Pokud se velikost částic koloidu v průběhu času nemění, je považován za koloidně stabilní. Tato stabilita závisí na několika typech interakcí, jako jsou například Van der Waalsovy a elektrostatické, sterické nebo hydrofobní. Gravitační stabilita se pak týká schopnosti koloidu odolávat migraci částic. Závisí především na reologických vlastnostech koloidní disperze, jako je viskozita a hustota kontinuální fáze, velikost a hustota částic. Projevem gravitační nestability je například sedimentace (viz obr. 13). Koloidní stabilita není podmínována gravitační stabilitou a naopak. Disperze může být koloidně stabilní (nebude docházet ke změně velikosti částic) a zároveň gravitačně nestabilní (bude docházet například k sedimentaci částic). Určitý vztah mezi těmito charakteristikami však je, koloidní destabilizace disperze může vést k nestabilitě gravitační – větší částice se začnou rychle usazovat. [54] Stabilita koloidu může také ovlivňovat jejich reaktivitu. Ta se může být snížena v důsledku tendence nanočástic aglomerovat. [55]

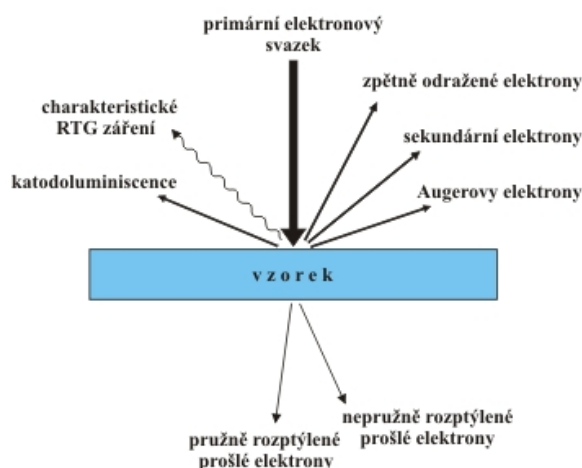


Obrázek 13 - Schéma stabilního a nestabilního koloidu [52]

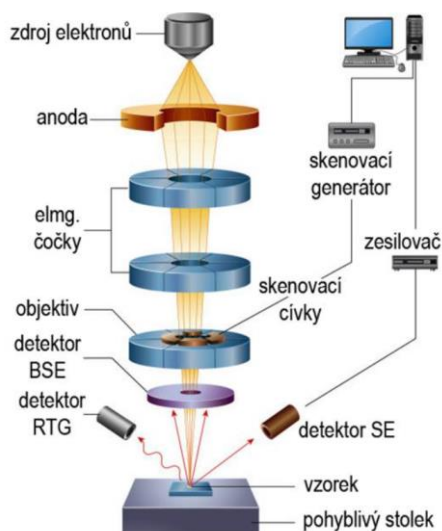
10. Popis analytických metod

10.1. SEM

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) se řadí mezi optické přístroje. Jako zdroj záření využívá elektrony a místo klasických skleněných čoček využívá čočky elektromagnetické. [56] Urychlené elektrony nesou značné množství kinetické energie a tato energie se při interakci elektronů se vzorkem rozptyluje na různé signály (viz obrázek 14). Ty zahrnují sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE), fotony (charakteristické a kontinuální rentgenové záření), viditelné světlo (katodoluminiscence) a teplo. SE a BSE se běžně používají pro zobrazování vzorků – SE umožňují pozorovat morfologii a topografii a pomocí BSE se dobře rozlišují kontrasty ve složení (vhodné pro rychlé rozlišení fází). Rentgenové záření vzniká nepružnými srážkami dopadajících elektronů s elektrony v diskretních orbitalech (slupkách) atomů ve vzorku. [57] Tento typ odraženého záření bude podrobněji popsán v kapitole 10.1.1. SEM je schematicky znázorněn na obrázku 15.



Obrázek 14 – Interakce elektronového svazku se vzorkem [58]



Obrázek 15 - Schéma SEM [59]

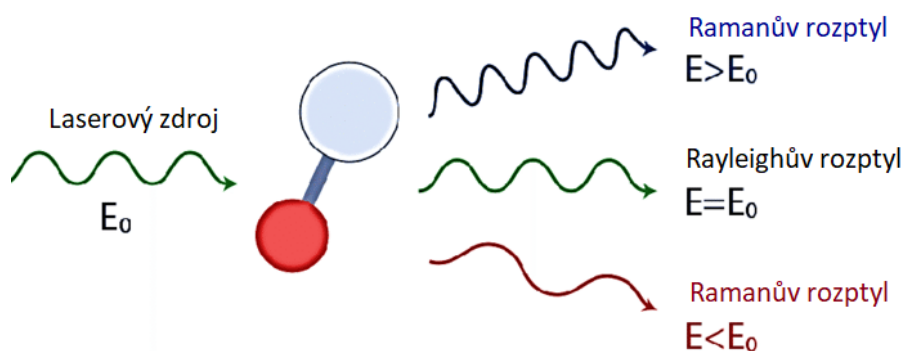
Výhodami SEM je především široká škála aplikací v mnoha vědeckých oborech a rychlost získání snímku. Nevýhodou je pak to, že vzorky musí být v pevné fázi a vodivé. Na elektricky izolující vzorky musí být nanesen elektricky vodivý povlak. Také je omezená velikost vzorků, maximální velikost v horizontálních rozměrech je obvykle okolo 10 cm, vertikální rozměry jsou obvykle mnohem omezenější a většinou nepřesahují 40 mm. [57]

10.1.1. EDX analýza

EDX (nebo také EDS – energeticky disperzní rentgenová spektroskopie) využívá rentgenového záření, které je vyvoláno vzájemným působením elektronů a vzorku. Vybuzené RTG záření se dělí na charakteristické a spojité brzdné. Druhé zmíněné vzniká zbrzděním primárních elektronů ve vzorku. Charakteristické záření pak vzniká vyražením jednotlivých elektronů vnitřních slupek atomů. Elektrony z vyšších energetických hladin pak tyto částice nahradí a rozdíl energie je vyzářen. Množství vyzářené energie je charakteristické pro každý prvek. Detekcí záření lze tedy získat informace o chemickém složení vzorku. Na záznamu analyzátoru pak brzdné záření tvoří pozadí, charakteristické záření je znázorněno píky. [60]

10.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie se řadí mezi nedestruktivní zkušební techniky chemické analýzy. Poskytuje podrobné informace o chemické struktuře, fázi a polymorfii, krystalinitě a molekulových interakcích. Jedná se o techniku využívající rozptyl světla z vysoce intenzivního laserového zdroje. Většina rozptýleného světla má stejnou vlnovou délku jako laserový zdroj a neposkytuje užitečné informace. Tato část se nazývá Rayleighův rozptyl. Malé množství světla (obvykle 10^{-7} %) je však rozptýleno na různých vlnových délkách, které závisí na chemické struktuře vzorku – tato část se nazývá Ramanův rozptyl. Interakce zdroje se vzorkem je schematicky znázorněna na obrázku 16. Píky v Ramanově spektru pak znázorňují intenzitu a polohu vlnové délky Ramanova rozptylu světla. Každý pík odpovídá určité molekulární vazbě, jako jsou například C-C, C=C nebo N-O. Získáváme tak detailní informace o chemické struktuře, fázi, polymorfismu nebo vnitřním napětí či deformaci. [61]



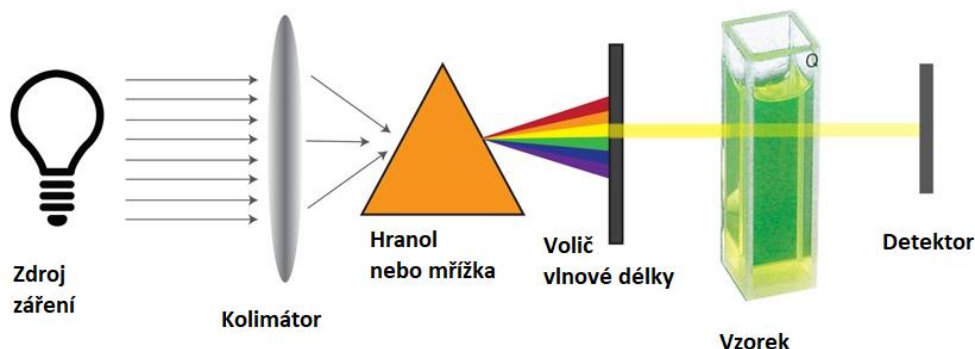
Obrázek 16 - Interakce laserového zdroje se vzorkem [62]

10.3. Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je metoda, pomocí které je možné zjistit, jakým způsobem chemická látka absorbuje záření. Každá chemická sloučenina absorbuje, propouští nebo odráží záření v určitém rozsahu vlnových délek. Spektrofotometr měří množství fotonů (intenzitu světla) absorbovaných po průchodu roztokem vzorku. Pomocí spektrofotometru lze také stanovit množství známé chemické látky měřením intenzity detekovaného světla. V závislosti na rozsahu vlnové délky zdroje světla jej lze rozdělit na dva různé typy: UV-Vis spektrofotometr, který využívá záření v ultrafialovém a viditelném rozsahu, a IR spektrofotometr, který využívá záření v infračerveném rozsahu. [63]

10.3.1. Ultrafialová-viditelná spektrofotometrie

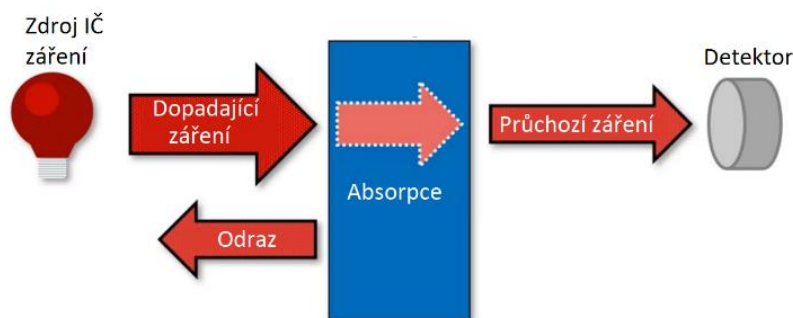
Ultrafialová-viditelná spektrofotometrie se využívá k měření absorpce záření v ultrafialovém a viditelném rozsahu elektromagnetického spektra. Absorpce záření způsobuje excitaci elektronů, čímž dochází k přechodu z nízkoenergetického základního stavu do stavu excitovaného. Aby k tomu mohlo dojít, musí atom absorbovat dostatečné množství energie. Tato energie je pro každou molekulu specifická, je závislá na šířce zakázaného pásma. Díky tomu může být tento postup použit ke kvantifikaci analytů ve vzorku na základě jejich absorpčních charakteristik. [64] Na obrázku 17 je pak schematicky znázorněno optické uspořádání spektrofotometru.



Obrázek 17 - Schéma optického uspořádání spektrofotometru [65]

10.3.2. Infračervená spektrofotometrie

Infračervená spektrofotometrie je metoda využívající interakci infračerveného záření se vzorkem. Energie těchto fotonů není dostatečná k excitaci elektronů, ale může vyvolat vibrační excitaci atomů. [66] Vazbu mezi molekulami si můžeme představit jako pružinu. Dodáním energie tedy dojde roztažení a smrštění vazby – rozkmitá se. Tím se absorbuje určitá část energie záření a dostáváme tzv. valenční vibraci, která je typická pro každou vazbu. Díky tomu můžeme určit vazebné složení molekuly. [67] Zjednodušený princip metody je znázorněn na obrázku 18. Jedním z druhů infračervené spektrofotometrie je FTIR – infračervená spektrofotometrie s Fourierovou transformací.

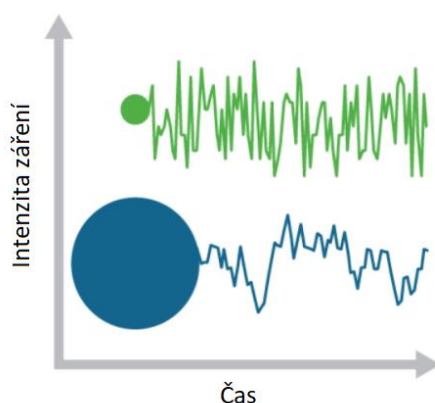


Obrázek 18 - Princip infračervené spektroskopie [68]

Infračervený spektrofotometr s Fourierovou transformací (FTIR) měří všechny vlnové délky IR současně a vytváří úplné spektrum, na rozdíl od nedisperzních infračervených přístrojů (NDIR), které měří pouze jednotlivé pásy vlnových délek, bez informací z jiných částí spektra. [69] Při použití FTIR se signál převádí pomocí matematické operace (Fourierovy transformace) na IČ spektrum [70] a lze všechny složky analyzovat z jediného měření [69].

10.4. Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla neboli DLS (Dynamic Light Scattering) je rychlá nedestruktivní metoda, pomocí které se určuje velikost a distribuce velikosti částic nebo molekul v roztoku. [71] Základním principem je ozařování vzorku laserem. Pokud by byla částice nehybná, na detektor by dopadalo rozptýlené záření o konstantní intenzitě. Tato situace však v praxi nenastává. Částice kmitají díky Brownovu pohybu. [72] Tím dochází k posunu mezi frekvencí dopadajícího světla a frekvencí rozptýleného světla. [73] Menší částice kmitají rychleji, proto se intenzita záření mění rychleji. U větších částic je tomu naopak – pohybují se pomaleji, proto je změna intenzity pomalejší (viz obr. 19). [71] Sledováním výkyvů intenzity rozptýleného světla tak pak lze získat informace o velikostním rozložení částic v roztoku. [73] Jednou z hodnot získanou touto metodou je také hydrodynamický průměr částic.



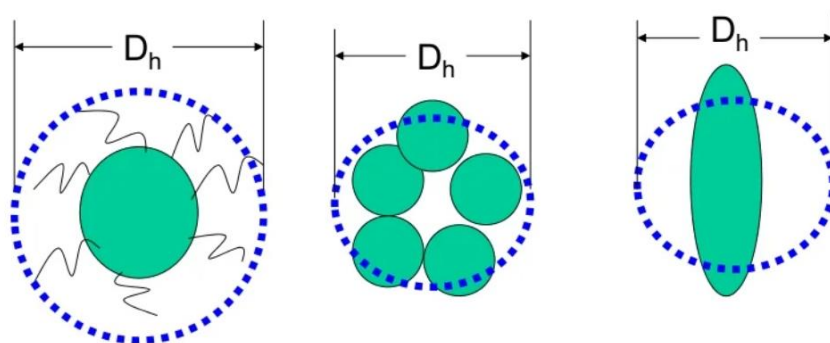
Obrázek 19 - Změna intenzity záření pro malé a velké částice [71]

10.4.1. Hydrodynamický průměr

Hodnota hydrodynamického průměru se získává z translačního difuzního koeficientu pomocí Stokesovy-Einsteinovy rovnice:

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}, \quad (12)$$

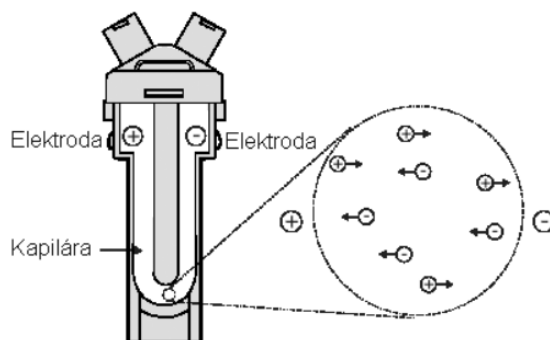
kde d_H = hydrodynamický průměr, k = Boltzmannova konstanta, T = absolutní teplota, η = viskozita a D translační difuzní koeficient. Translační difuzní koeficient, a tedy i hydrodynamický průměr částic, pak závisí nejen na velikosti jádra částice, ale i na struktuře povrchu, koncentraci a vlastnostech prostředí. Důležitý je také tvar částic. Hydrodynamický průměr nesférických částic odpovídá průměru koule, která má stejnou translační difuzní rychlost jako měřená částice. [74] To je schematicky znázorněno na obrázku 20.



Obrázek 20 - Hydrodynamické průměry částic různých tvarů [75]

10.5. Elektroforetický rozptyl světla

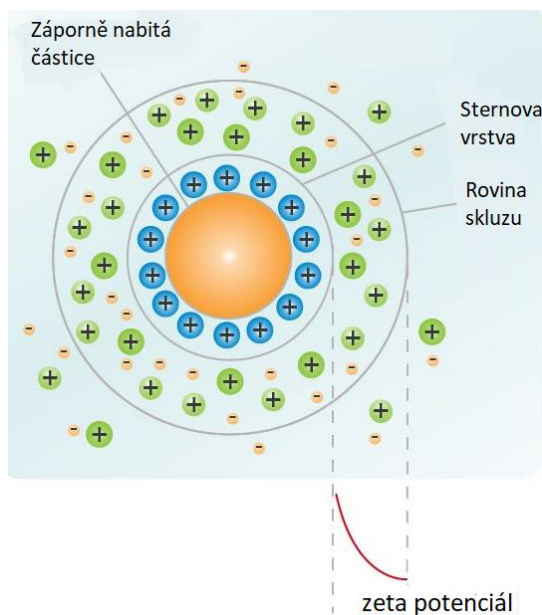
Elektroforetický rozptyl světla (ELS – Electrophoretic light scattering) je metoda, která se používá k měření elektroforetické pohyblivosti částic v disperzi nebo molekul v roztoku. Tato pohyblivost se často převádí na zeta potenciál, aby bylo možné porovnávat materiály za různých experimentálních podmínek. [76] Vzorek je vložen do cely s elektrodami na každém konci (viz obr. 21). Stejně jako u metody DLS je vzorek ozářen laserem. Rozptýlené světlo ze suspenze je snímáno optickým systémem připojeným k fotodetektoru a systému zpracování signálu, který umožňuje měření pohybu částic s využitím Dopplerova jevu. ELS se od DLS tedy liší tím, že náhodný Brownův pohyb suspendovaných částic je nahrazen usměrněným pohybem způsobeným elektrickým polem. Tento pohyb je závislý na elektrických nábojích nesených suspendovanými částicemi. Navíc jsou tyto náboje modifikované přítomností suspendující kapaliny, kterou je obvykle roztok elektrolytu. [77] Nabité částice se pohybují směrem k elektrodě s opačným nábojem, jejich rychlost se měří a vyjádří se v jednotkách intenzity pole jako jejich pohyblivost. [78] Mnoho komerčně dostupných přístrojů ELS je rovněž schopno provádět měření DLS. [77]



Obrázek 21 - Cella s elektrodami a znázornění pohybu nabitých částic [78]

10.5.1. Zeta potenciál

Výsledkem měření metodou ELS je takzvaný zeta potenciál částic. Zeta potenciál je fyzikální vlastnost, kterou vykazuje jakákoli částice v suspenzi, makromolekula nebo povrch materiálu. Lze jej využít k optimalizaci složení suspenzí, emulzí a roztoků bílkovin, k předpovědi interakcí s povrchy a k optimalizaci tvorby filmů a povlaků. Také se může použít pro předvídání dlouhodobé stability roztoku nebo suspenze. [79] Zeta potenciál je náboj, který vzniká na rozhraní mezi povrchem pevné látky a kapalným prostředím. Náboj na povrchu částice ovlivňuje rozložení iontů v blízké oblasti a zvyšuje koncentraci protiiontů v blízkosti povrchu. Na rozhraní částic a kapaliny se tak vytváří elektrická dvojrstva. Ta se skládá ze dvou částí – vnitřní oblasti, ve které jsou ionty relativně pevně vázané na povrch, a vnější oblasti, kde rozložení iontů určuje rovnováha elektrostatických sil a náhodného tepelného pohybu. Potenciál ve vnější oblasti tedy klesá s rostoucí vzdáleností od povrchu, dokud v dostatečné vzdálenosti nedosáhne hodnoty odpovídající objemovému roztoku, která se konvenčně považuje za nulovou. Zeta potenciál odpovídá hodnotě potenciálu na rovině skluzu mezi částicí a sdruženou dvojrstvou (viz obr. 22). [80]



Obrázek 22 - Zeta potenciál

Jestliže mají částice ve suspenzi vysoký zeta potenciál (ať už kladný či záporný), budou se navzájem odpuzovat a nebudou se shlukovat. Jestliže však bude zeta potenciál částic dostatečně malý, odpuzující síly mezi částicemi nebudou dostatečné a dojde k jejich shlukování a vysrážení se ve formě vloček. Obecně se jako hranice považuje +30 a -30 mV, částice se zeta potenciálem mimo tyto meze se považují za stabilní. [79] Detailnější charakterizace stability koloidů na základě hodnoty zeta potenciálu je uvedena v tabulce 1.

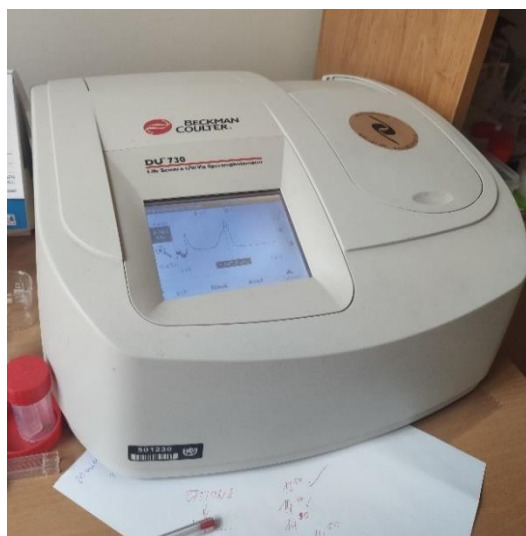
Tabulka 1 - Stabilita koloidů v závislosti na hodnotě zeta potenciálu [81]

| Stabilita koloidů na základě hodnoty zeta potenciálu | |
|--|--------------------------|
| Absolutní hodnota zeta potenciálu [mV] | Stabilita koloidu |
| 0 až 5 | Flokulace nebo koagulace |
| 10 až 30 | Počínající nestabilita |
| 30 až 40 | Mírná stabilita |
| 40 až 60 | Dobrá stabilita |
| Více než 60 | Výborná stabilita |

11. Použité přístroje

11.1. Spektrofotometr Beckman Coulter DU730

Použitý spektrofotometr (viz obr. 23) se vyznačuje úzkou šířkou pásma, díky čemuž mohou být snímány i malé vzorky s vynikajícím rozlišením. Je schopen skenovat v rozsahu vlnových délek 190 až 1100 nm s přesností ± 1 nm (pro oblast 200 až 900 nm). [82]



Obrázek 23 - Použitý spektrofotometr

11.2. Analyzátor velikosti částic Litesizer 500

Analyzátor velikosti částic Litesizer 500 (viz obr. 24) umožňuje charakterizaci nanočástic a mikročástic. Zahrnuje tři detekční úhly měření (boční, zpětný a přímý rozptyl) pro určení velikosti částic s rozsahem měření 0,3 nm až 10 μm . Pomocí elektroforetického rozptylu světla je také schopen určit zeta potenciál částic s vysokou reprodukovatelností. [83]



Obrázek 24 - Použitý analyzátor částic Litesizer 500

11.3. Laser Quantel Q-smart 850

Laser Q-smart 850 (viz obr. 25) je pevnolátkový pulsní laser s vlnovými délkami od 213 nm do 1064 nm a s energií od 20 mJ do 850 mJ. Jeho opakovací frekvence je 10 Hz a délka pulsu 5 až 6 ns. Je propojen s dotykovou podložkou Q-Touch, pomocí které se ovládá. Lze jej využít mimo jiné k ablaci, zábleskové fotolýze nebo fotoakustickému snímání. [84]



Obrázek 25 - Použitý laser Quantel Q-smart 850 [84]

11.4. Laboratorní centrifuga Sigma 3-30KS

Byla použita vysokorychlostní centrifuga Sigma 3-30 KS (viz obr. 26), s maximální rychlostí 15 000 otáček za minutu (25 248 x g). Je možné nastavit teplotu centrifugace od -20 °C do +40 °C. Maximální kapacita přístroje je 6x85 ml. [85]



Obrázek 26 – Použitá laboratorní centrifuga Sigma 3-30KS

11.5. Ultra-sonifikátor Bandelin sonopuls

Mezi aplikace tohoto ultra-sonifikátoru, který je možné vidět na obrázku 27, patří například výroba emulzí, odplynění kapalin nebo příprava vzorků pro analýzu velikosti částic. Přístroj je použitelný pro objemy od 2 ml do 50 ml. [86]



Obrázek 27 - Použitý ultra-sonifikátor Bandelin sonopuls

11.6. Ramanův mikroskop Thermo Scientific DXR3

Ramanův mikroskop Thermo Scientific DXR3 (viz obr. 28) je vysoce citlivý a disponuje vysokým prostorovým rozlišením. Je možné zachytit plný spektrální rozsah ($3500-50\text{ cm}^{-1}$) jedinou expozicí, čímž je zabráněno vzniku artefaktů při skenování. Podporuje více excitačních laserů, a to ve vlnových délkách 532 nm, 633 nm a 780 nm. [87]



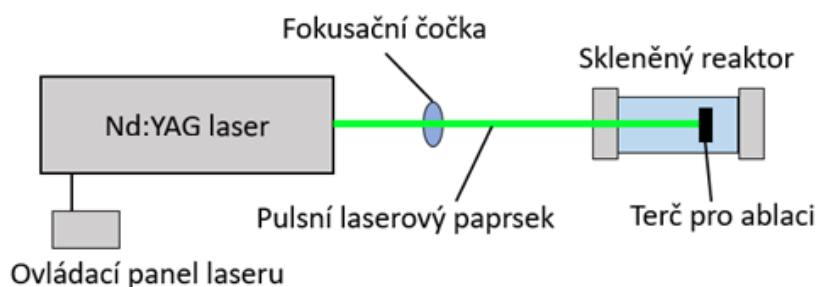
Obrázek 28 - Použitý ramanův mikroskop Thermo Scientific DXR3

12. Příprava koloidů

Pomocí laserové ablace byly připraveny koloidy dvou oxidů – SiO a MnO. Výroba nanočástic byla provedena s využitím laseru Quantel Q-smart 850, parametry laseru jsou uvedeny v tabulce číslo 2. Byla použita vlnová délka 355 nm, a tedy energie pulsu 180 mJ. Schéma ablace je uvedeno na obrázku 29. Svazek byl fokusován pomocí čočky na oxidický terč umístěný ve vodě v tubulárním reaktoru z pyrexového skla, viz obrázek 30. Vnitřní průměr reaktoru měl průměr 3 cm a jeho délka byla 5,5 cm. Ablace terče probíhala po dobu 120 minut. Poté byl postup opakován s tím rozdílem, že terč byl umístěný v ethanolu. Takto byly připraveny 4 různé koloidy: SiO ablaovaný ve vodě, MnO ablaovaný ve vodě, SiO ablaovaný v ethanolu a MnO ablaovaný v ethanolu.

Tabulka 2 - Parametry použitého laseru

| Parametry použitého laseru | |
|----------------------------------|--|
| Základní vlnová délka | 1064 nm |
| Trvání pulsu | do 10 ns |
| Frekvence pulsů | 10 – 15 Hz |
| Průměr laserového svazku | 5-10 mm |
| Energie pulsu pro 1064 nm | 850 mJ, pro 3. harmonický modul (355 nm) je energie pulsu 180 mJ |
| Divergence | max. 0,5 mrad |



Obrázek 29 - Schéma ablace



Obrázek 30 - Laserový paprsek zaměřený na terč

Po ablaci byly změřeny koncentrace oxidů v koloidech. U SiO ablaovaného ve vodě bylo zjištěno 9,0 hm. % SiO, u koloidu ablaovaného v ethanolu to bylo 3,8 hm. % SiO. V koloidu MnO ablaovaného ve vodě bylo 4,9 hm. % MnO, u MnO ablaovaného v ethanolu 4,5 hm. % MnO.

Byly také vytvořeny dva směsné koloidy, a to smícháním SiO ablaovaným ve vodě s MnO ablaovaným ve vodě a SiO ablaovaným v ethanolu s MnO ablaovaným v ethanolu. Použité koloidy měly stejný objem a byly připraveny za stejných podmínek.

Všechny připravené koloidy a jejich směsi byly testovány pomocí DLS analýzy za účelem zjištění hodnot zeta potenciálu a velikosti částic. Pro detailní analýzu koloidního chování byly vzorky měřeny ihned po ablaci, po centrifugaci a po ultra-sonifikaci. Centrifugace byla provedena pro urychlení sedimentace větších částic. Byla použita laboratorní centrifuga Sigma 3-30KS. Jelikož po první centrifugaci nebyly zřetelné žádné velké rozdíly ve velikostech částic oproti původnímu stavu, byla centrifugace provedena ještě jednou s pozměněnými parametry. Parametry obou centrifugací jsou uvedeny v tabulce 3. Všechny koloidy byly také vloženy na

7 minut do ultra-sonifikátoru, aby došlo k deaglomeraci částic. Způsob vložení sondy je možné vidět na obrázku 31.

Tabulka 3 - Parametry centrifugací

| Parametry centrifugací | | | |
|------------------------|-----------|--------------|---------|
| | Čas [min] | rmp [ot/min] | ROI [g] |
| 1. centrifugace | 15 | 11 947 | 15 000 |
| 2. centrifugace | 20 | 15 000 | 25 248 |



Obrázek 31 – Způsob vložení sondy ultra-sonifikátoru

13. Velikost částic a zeta potenciál

Ihned po ablaci byla změřena velikost částic koloidů a jejich zeta potenciály. Velikost částic byla měřena také po obou centrifugacích a po ultra-sonifikaci koloidů.

Střední hodnoty zeta potenciálu částic jsou uvedeny v tabulce 4. Jak bylo uvedeno v kapitole 10.5.1., koloidy s absolutní hodnotou zeta potenciálu v rozmezí od 10 do 30 mV lze považovat za mírně nestabilní. Do této kategorie patří všechny připravené koloidy. Lze tedy předpokládat, že bude docházet ke koagulaci a flokulaci částic všech koloidů. Nejnižší zeta potenciál byl naměřen u směsi SiO a MnO ablaovaných v ethanolu, který vznikl smícháním koloidů s opačnými náboji.

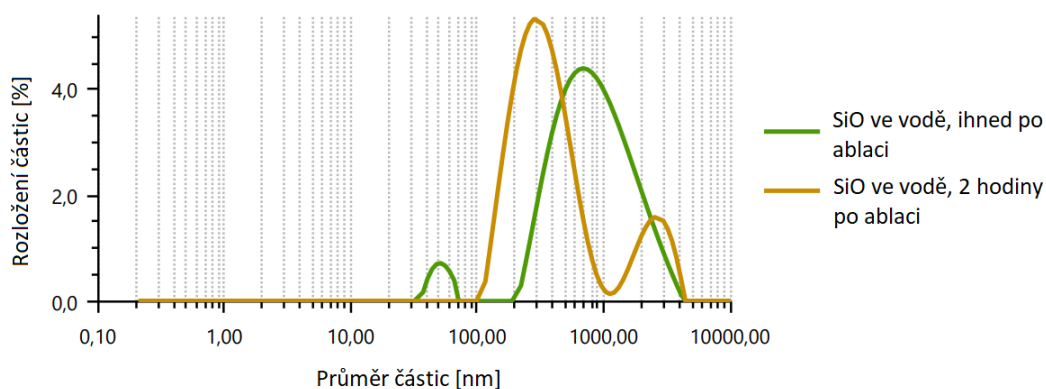
Tabulka 4 - Hodnoty zeta potenciálu částic koloidů

| Zeta potenciál částic | | | | | | |
|---|------------------------|------------------------|------------|------------|----------------------------|----------------|
| Koloid | SiO v H ₂ O | MnO v H ₂ O | SiO v EtOH | MnO v EtOH | SiO+MnO v H ₂ O | SiO+MnO v EtOH |
| Střední hodnota zeta potenciálu [mV] | -24,8 | -19,9 | -14,5 | 13,9 | -17 | -4 |

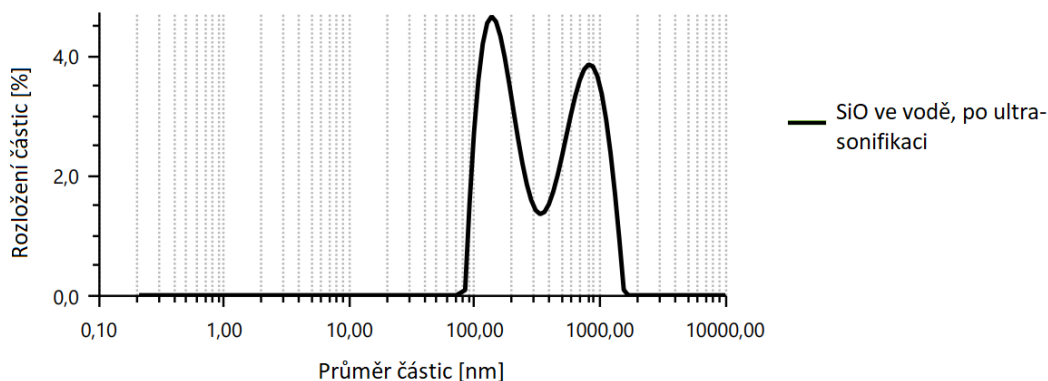
Výsledky všech měření velikosti částic SiO ablaovaného ve vodě jsou uvedeny v tabulce 5. Na obrázcích 32-34 jsou pak grafy rozložení velikosti částic tohoto koloidu. Po dvou hodinách po ablaci byl naměřen větší hydrodynamický průměr částic, oproti stavu hned po ablaci. Také byla pozorována frakce o velikosti přesahující 2500 nm, Pravděpodobně tedy došlo k flokulaci částic koloidu, což bylo vzhledem k velikosti zeta potenciálu předpokládáno. Na základě naměřených hodnot, znázorněných na grafu na obrázku 33 můžeme říct, že ultra-sonifikací pak došlo k deaglomeraci těchto částic. Hydrodynamický průměr největšího množství částic se pohyboval okolo hodnoty 165 nm. Po obou centrifugacích byl hydrodynamický průměr částic menší oproti stavu ihned po ablaci. Po první centrifugaci byla také naměřena frakce nejmenšího průměru – 20 nm. Přestože byl hydrodynamický průměr částic po druhé centrifugaci nejmenší ze všech měření, byly zde naměřeny také částice největšího průměru. Pravděpodobně se jedná o částice, které vznikly během ablace mechanickou fragmentací. Pohybem kyvety po centrifugaci se pak dostaly opět do vznosu.

Tabulka 5 - Hodnoty velikosti částic SiO ablaovaného ve vodě

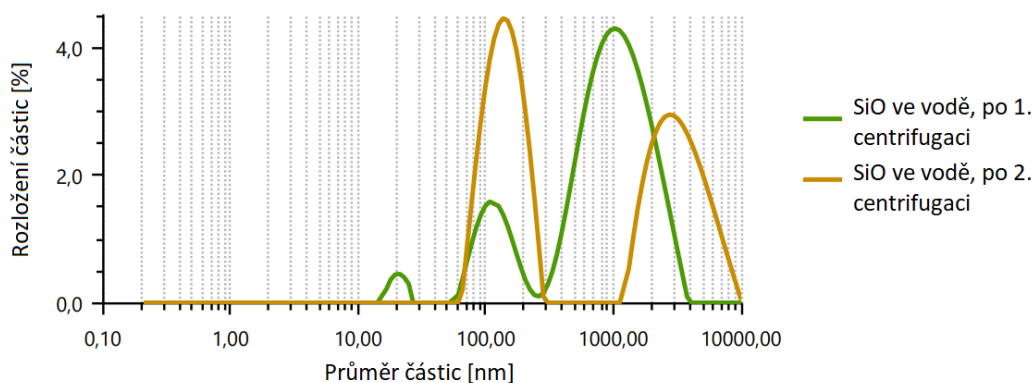
| Velikost částic SiO v H ₂ O | | | | |
|--|----------------------------|------------|------------|------------|
| Stav | Hydrodynamický průměr [nm] | Pík 1 [nm] | Pík 2 [nm] | Pík 3 [nm] |
| Ihned po ablaci | 537,20 | 51,40 | 1005,50 | - |
| 2 hodiny po ablaci | 635,30 | 342,60 | 2530,00 | - |
| Po ultra-sonifikaci | 413,30 | 165,05 | 775,60 | - |
| Po 1. centrifugaci | 479,50 | 20,71 | 120,68 | 1227,00 |
| Po 2. centrifugaci | 199,33 | 144,30 | 3530,00 | - |



Obrázek 32- Rozložení velikosti částic SiO ihned po ablaci ve vodě a 2 hodiny po ablaci



Obrázek 33 - Rozložení velikosti částic SiO₂ ablaovaného ve vodě po ultra-sonifikaci

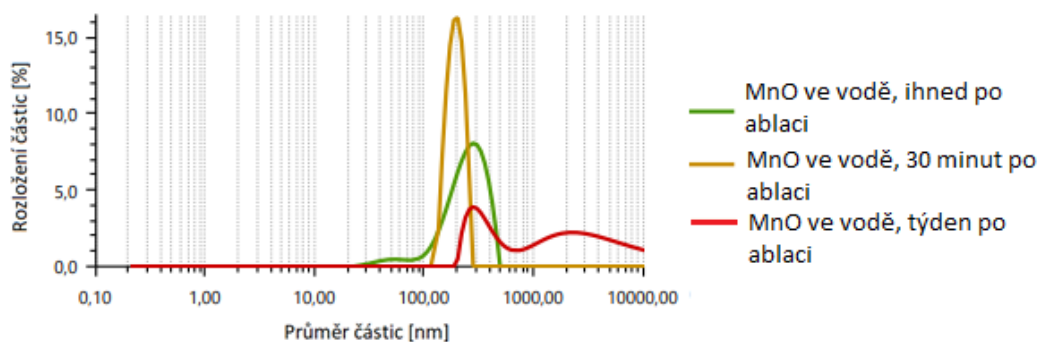


Obrázek 34 - Rozložení velikosti částic SiO₂ ablaovaného ve vodě po centrifugacích

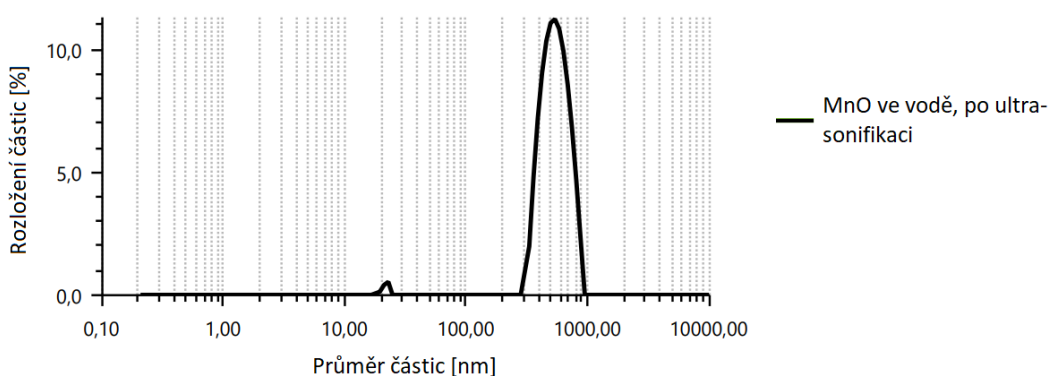
Výsledky všech měření velikosti částic MnO₂ ablaovaného ve vodě jsou uvedeny v tabulce 6. Na obrázcích 35-37 jsou pak grafy rozložení velikosti částic tohoto koloidu. Velikost částic ihned po ablaci a 30 minut po ablaci byla velmi podobná. Z výsledků měření velikosti částic po týdnu je pak zřejmé, že došlo k flokulaci, navíc nebyl naměřen žádný výrazný pík (viz obr. 35), koloid se jeví jako velmi polydisperzní. Po ultra-sonifikaci byla pak naměřena nejmenší frakce (32 nm). Po první centrifugaci byla naměřen menší hydrodynamický průměr než týden po ablaci a nebyla naměřena frakce přesahující velikost 500 nm. Pravděpodobně tedy byly největší částice odstředěny. Po druhé centrifugaci byl naměřen nejvyšší hydrodynamický průměr ze všech měření, přestože hodnota píku byla podobná měření 30 minut po ablaci.

Tabulka 6 - Hodnoty velikosti částic MnO₂ ablaovaného ve vodě

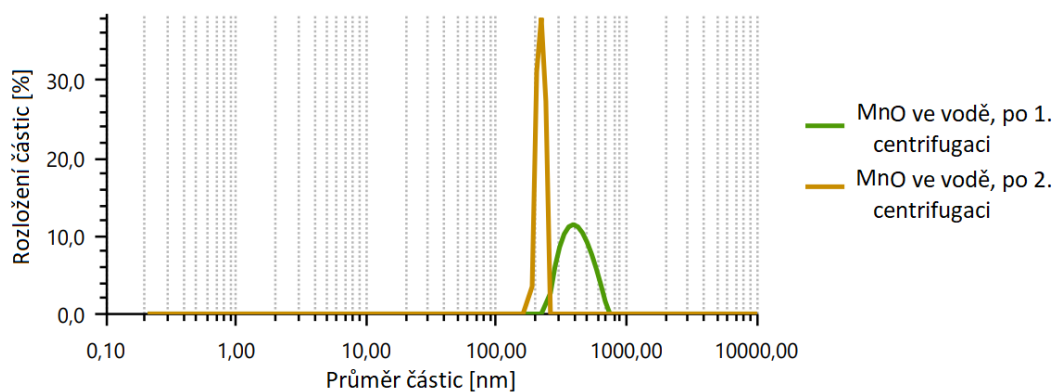
| Velikost částic MnO ₂ v H ₂ O | | | | |
|---|----------------------------|------------|------------|------------|
| Stav | Hydrodynamický průměr [nm] | Pík 1 [nm] | Pík 2 [nm] | Pík 3 [nm] |
| Ihned po ablaci | 308,90 | 50,34 | 262,50 | - |
| 30 minut po ablaci | 281,50 | 196,66 | - | - |
| Týden po ablaci | 812,30 | 352,30 | 4459,00 | - |
| Po ultra-sonifikaci | 712,20 | 21,89 | 555,80 | - |
| Po 1. centrifugaci | 465,50 | 422,20 | - | - |
| Po 2. centrifugaci | 4680,00 | 220,50 | - | - |



Obrázek 35 - Rozložení velikosti částic MnO ihned po ablaci ve vodě, 30 minut po ablaci a týden po ablaci



Obrázek 36 - Rozložení velikosti částic MnO po ultra-sonifikaci



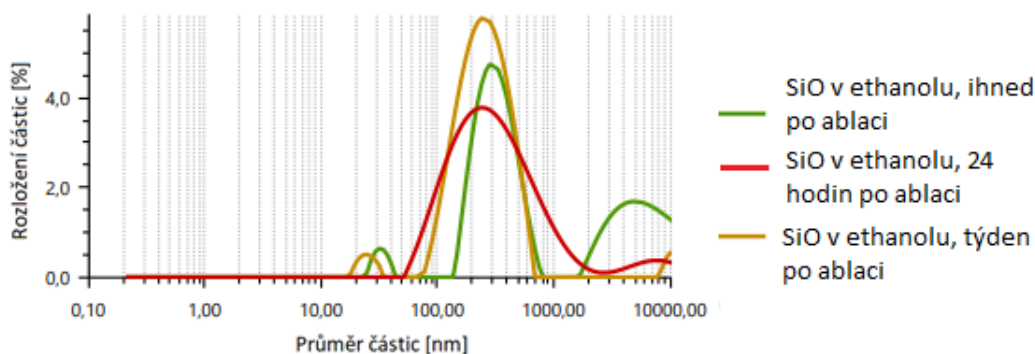
Obrázek 37 - Rozložení velikosti částic MnO po centrifugacích

Výsledky všech měření velikosti částic SiO ablaovaného v ethanolu jsou uvedeny v tabulce 7. Na obrázcích 38-40 jsou pak grafy rozložení velikosti částic tohoto koloidu. Velikosti největšího množství části získané z měření ihned po ablaci, po 24 hodinách a po týdnu byly řádově shodné. Největší frakce byla naměřena týden po ablaci, přesto byl zde naměřen nejmenší hydrodynamický průměr z těchto třech měření. Časem tedy pravděpodobně došlo k flokulaci a zároveň sedimentaci některých větších částic. Po ultra-sonifikaci byl naměřen větší hydrodynamický průměr, nejvyšší pík byl však o řád níže oproti předchozím měřením. Po obou centrifugacích došlo k zmenšení naměřeného hydrodynamickému průměru, u první

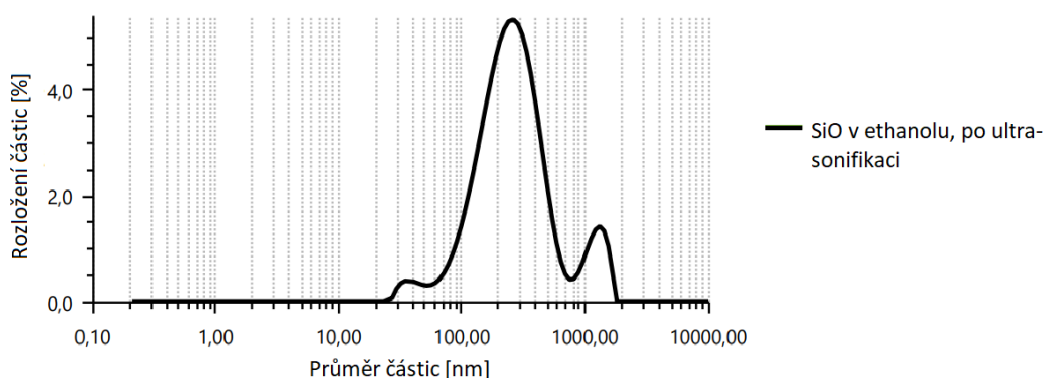
centrifugace se dokonce dostal pod hodnotu 100 nm. Po druhé centrifugaci pak byla naměřena nejmenší frakce – 21 nm.

Tabulka 7 - Hodnoty velikosti částic SiO ablaovaného v ethanolu

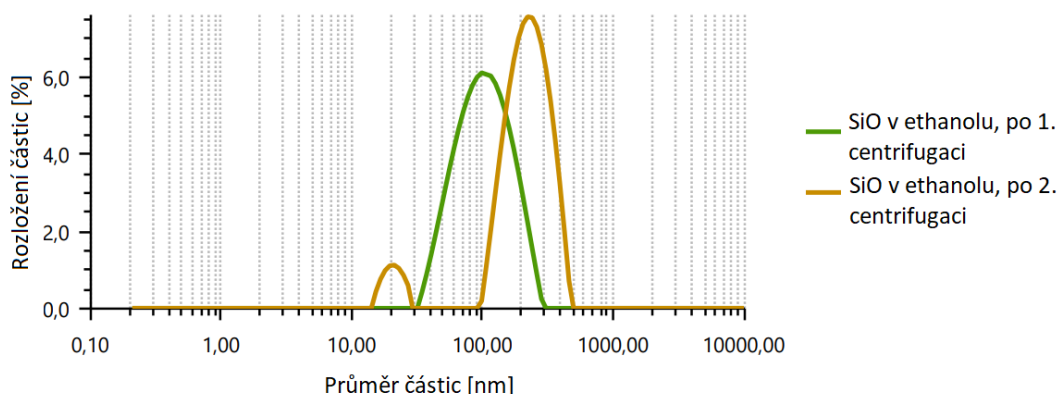
| Velikost částic SiO v EtOH | | | | |
|----------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| Stav | Hydrodynamický průměr [nm] | Pík 1 [nm] | Pík 2 [nm] | Pík 3 [nm] |
| Ihned po ablaci | 402,10 | 36,65 | 333,30 | 7174,00 |
| 24 hodin po ablaci | 283,90 | 375,10 | 7567,00 | - |
| Týden po ablaci | 271,00 | 24,80 | 270,60 | 10619,00 |
| Po ultra-sonifikaci | 488,30 | 37,74 | 261,40 | 1215,60 |
| Po 1. centrifugaci | 99,63 | 111,69 | - | - |
| Po 2. centrifugaci | 229,60 | 20,84 | 236,20 | - |



Obrázek 38 - Rozložení velikosti částic SiO ihned po ablaci v ethanolu, 24 hodin po ablaci a týden po ablaci



Obrázek 39 - Rozložení velikosti částic SiO ablaovaného v ethanolu po ultra-sonifikaci

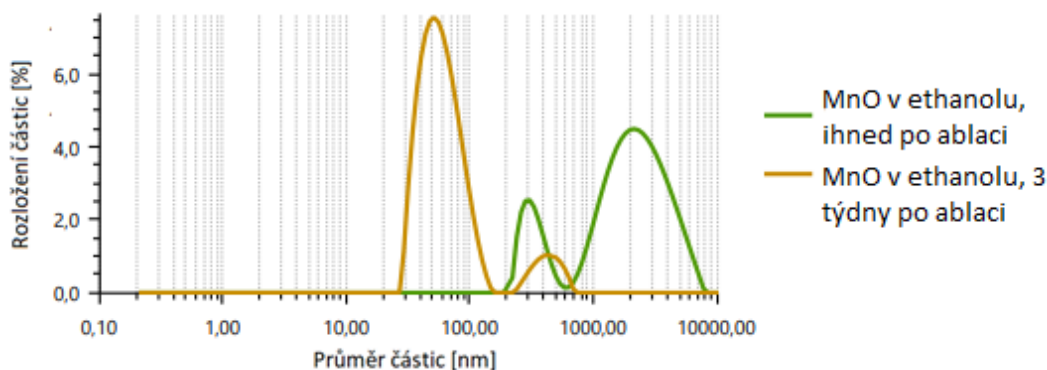


Obrázek 40 - Rozložení velikosti částic SiO₂ ablaovaného v ethanolu po centrifugacích

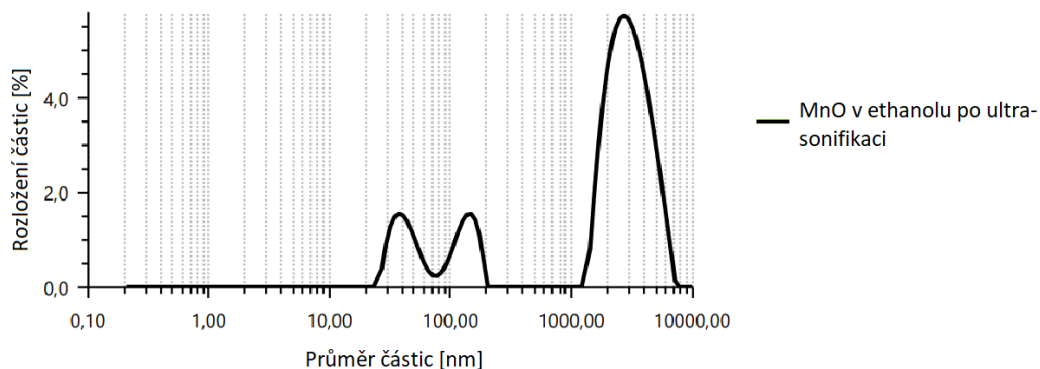
Výsledky všech měření velikosti částic MnO ablaovaného v ethanolu jsou uvedeny v tabulce 8. Na obrázcích 41-43 jsou pak grafy rozložení velikosti částic tohoto koloidu. Ihned po ablaci byl naměřen největší hydrodynamický průměr, oproti měření po třech týdnech byl více jak 10x vyšší. Stejně tak hodnota nejvyššího píku byla o řád vyšší. Pravděpodobně tak došlo k minimální flokulaci a zároveň k sedimentaci větších částic. Po ultra-sonifikaci byla naměřena nejmenší frakce – 42 nm. Hydrodynamický průměr byl však podobný měření ihned po ablaci. Po obou centrifugacích byl naměřen hydrodynamický průměr prakticky shodný s měřením 3 týdny po ablaci. Hydrodynamický průměr největšího množství částic se v obou případech pohyboval pod hodnotou 100 nm.

Tabulka 8 - Hodnoty velikosti částic MnO ablaovaného v ethanolu

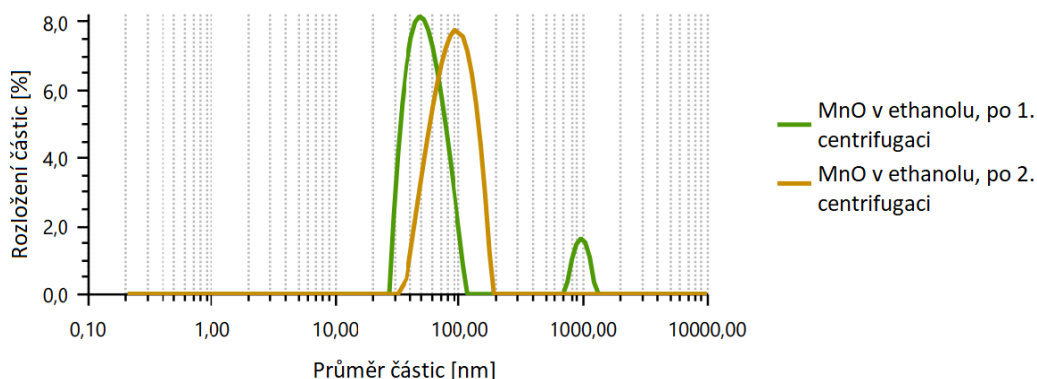
| Velikost částic MnO v EtOH | | | | |
|----------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| Stav | Hydrodynamický průměr [nm] | Pík 1 [nm] | Pík 2 [nm] | Pík 3 [nm] |
| Ihned po ablaci | 1087,10 | 329,70 | 2596,00 | - |
| 3 týdny po ablaci | 84,75 | 60,42 | 431,70 | - |
| Po ultra-sonifikaci | 921,30 | 42,16 | 134,77 | 3175,00 |
| Po 1. centrifugaci | 75,08 | 55,02 | 962,30 | - |
| Po 2. centrifugaci | 89,79 | 92,50 | - | - |



Obrázek 41 - Rozložení velikosti částic MnO ihned po ablaci v ethanolu a tři týdny po ablaci



Obrázek 42 - Rozložení velikosti částic MnO ablaovaného v ethanolu po ultra-sonifikaci

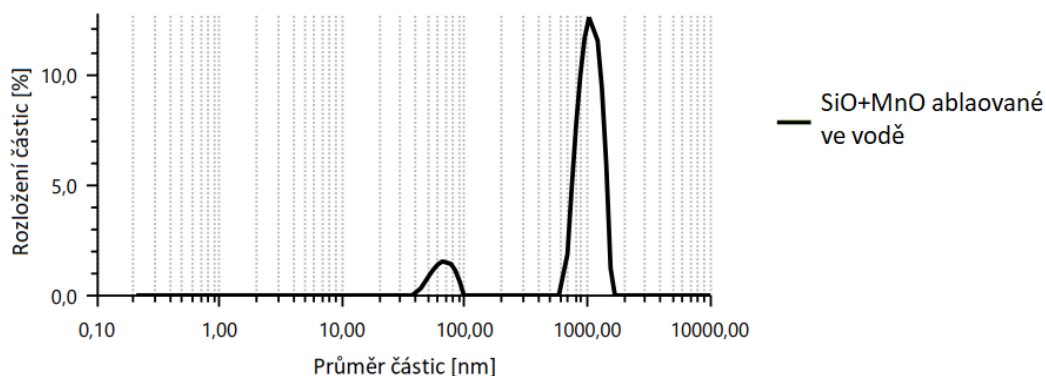


Obrázek 43 - Rozložení velikosti částic MnO ablaovaného v ethanolu po centrifugacích

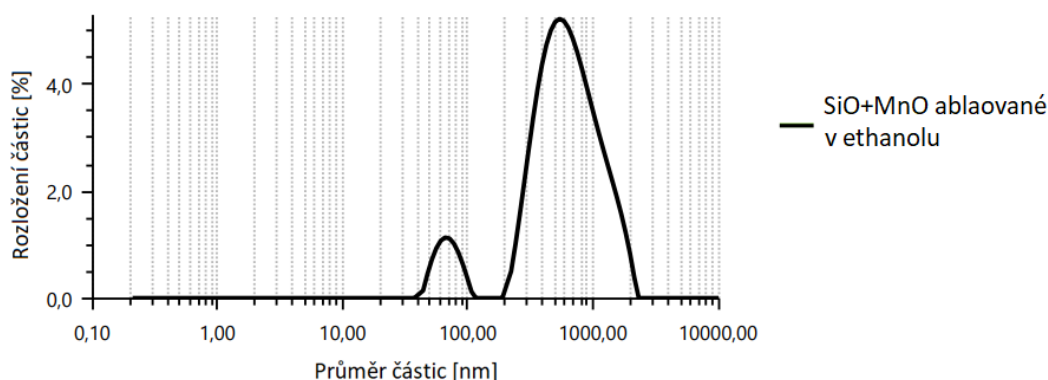
V tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty velikosti částic směsných koloidů, grafy rozložení velikosti částic jsou na obrázcích 44 (směs ve vodě) a 45 (směs v ethanolu). Hydrodynamický průměr u směsi koloidů ablaovaných ve vodě přesáhl hodnotu 1000 nm a oproti druhé směsi byl přibližně dvojnásobný. Velikost nejmenší naměřené frakce byla u obou koloidů přibližně stejná (pod 70 nm).

Tabulka 9 – Hodnoty velikosti částic směsných koloidů

| Velikost částic směsných koloidů | | | | |
|----------------------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| Koloid | Hydrodynamický průměr [nm] | Pík 1 [nm] | Pík 2 [nm] | Pík 3 [nm] |
| SiO+MnO ve vodě | 1168,70 | 66,88 | 1063,20 | - |
| SiO+MnO v ethanolu | 536,60 | 69,47 | 731,00 | - |



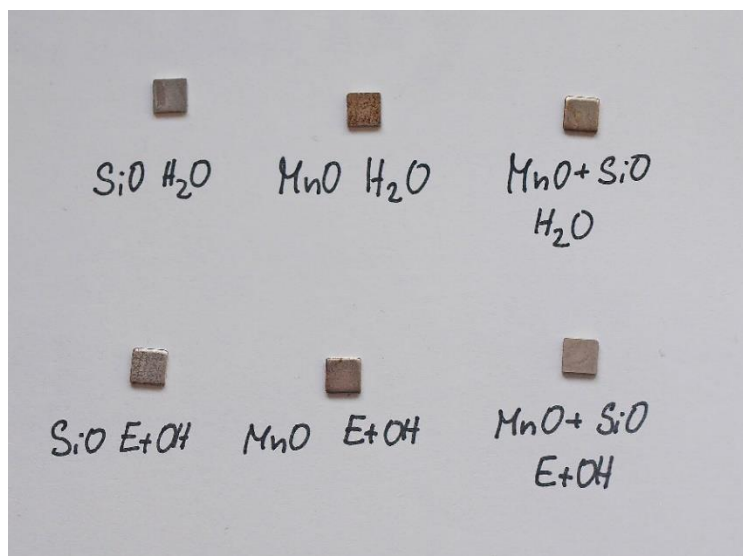
Obrázek 44 - Rozložení velikosti částic směsi SiO a MnO ablaovaných ve vodě



Obrázek 45 - Rozložení velikosti částic směsi SiO a MnO ablaovaných v ethanolu

14. Charakterizace částic po odpaření kapalného media

Do kyvet s koloidy byly vloženy titanové substráty. Vzorky byly následně vysušeny při teplotě 70 °C. Substráty po sušení je možné vidět na obrázku 46. Poté byla morfologie deponovaných částic pozorována na SEM a bylo zjišťováno jejich chemické složení pomocí EDX analýzy a fázové složení pomocí Ramanovy spektroskopie.



Obrázek 46 - Titanové substráty po vysušení

14.1. Morfologie získaných materiálů

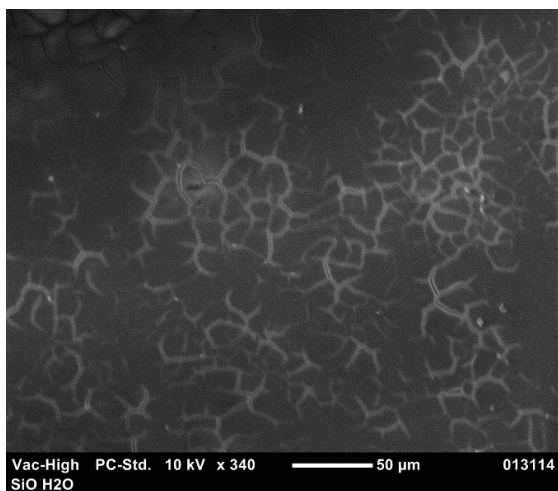
SiO ablaovaný ve vodě vytvořil po odpaření vody na většině plochy substrátu souvislou vrstvu, místy s trhlinami (viz obr. 47) a oddělenými částicemi. Velikost těchto částic byla v řádech desítek mikrometrů a jsou zobrazeny na obrázku 48.

U MnO ablaovaného ve vodě nedošlo k vytvoření vrstvy, byly zde pozorovány aglomeráty částic. Na některých místech substrátu pak nebyly usazené žádné částice, jak lze vidět na obrázku 49. Z detailního snímku (obrázek 50) je patrné, že oproti substrátu s SiO je substrát s MnO pórovitější a v některých místech jsou částice ve více vrstvách nad sebou.

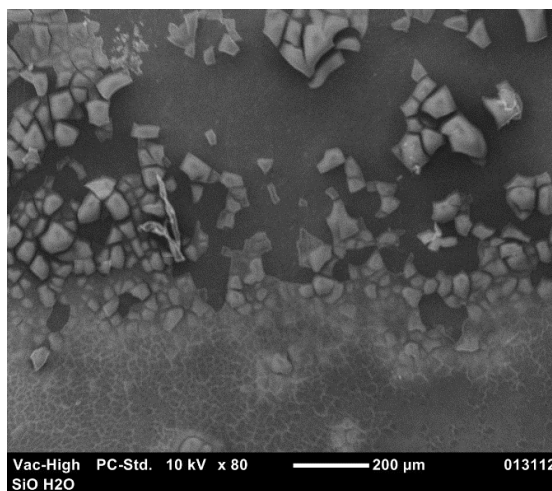
Následně byl pozorován směsný koloid MnO a SiO ablaovaných ve vodě. Jak je možné vidět na obrázku 51, směsný koloid nevytvořil souvislou vrstvu. Částice vytvořily ostrůvky, které měly velikost od jednotek mikrometrů až do tisíců mikrometrů.

SiO i MnO ablaované v ethanolu vytvořily prakticky na celém povrchu substrátu souvislou vrstvu. U obou vzorků byly místy viditelné i jednotlivé částice. U SiO byly jejich rozměry v řádech desítek až stovky mikrometrů (viz obr. 52). U MnO se těchto částic vyskytovalo více, jak je možné vidět na obrázku 53, jejich rozměry však byly v řádech jednotek mikrometrů.

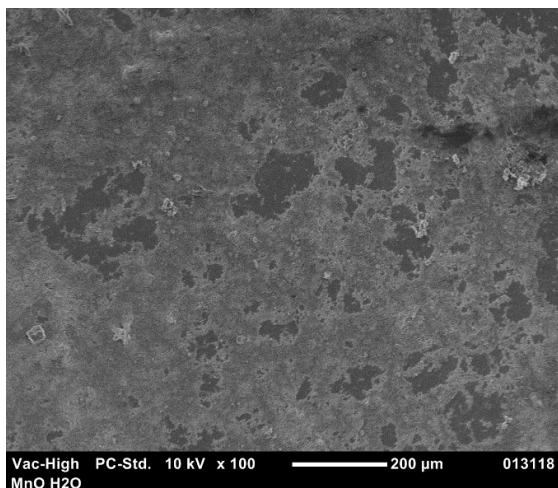
Směsný koloid MnO a SiO ablaovaných ve vodě vytvořil na většině plochy souvislou vrstvu, viz obr. 54. Také zde byly pozorovány jednotlivé částice. Jejich rozměry byly v rozmezí od jednotek do desítek mikrometrů.



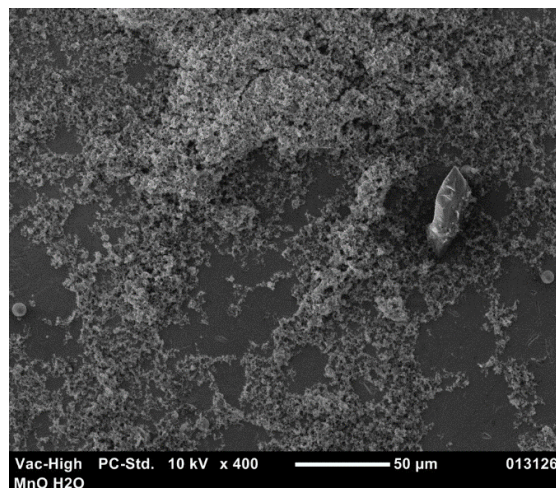
Obrázek 47 - SiO ablaovaný ve vodě



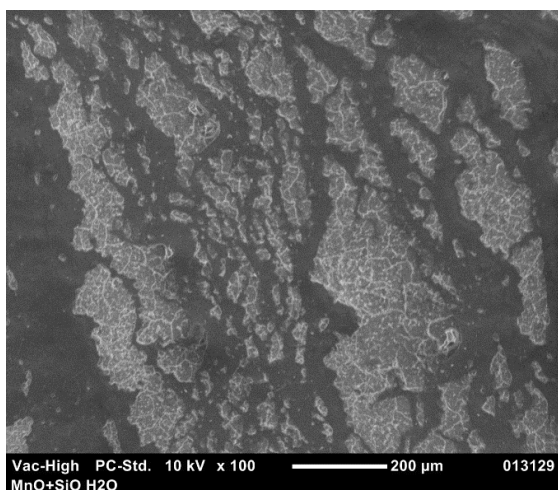
Obrázek 48 - Jednotlivé částice SiO ablaovaného ve vodě



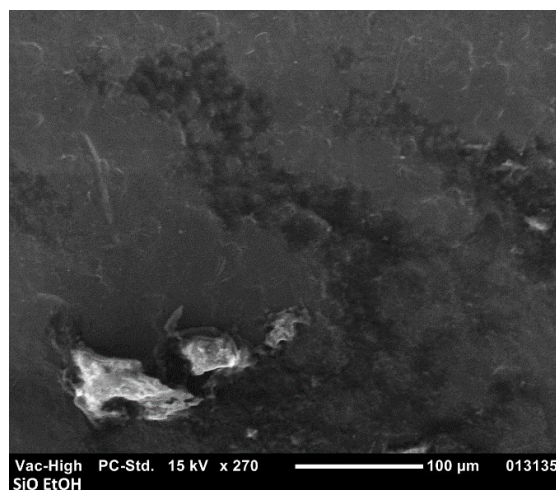
Obrázek 49 - MnO ablaovaný ve vodě



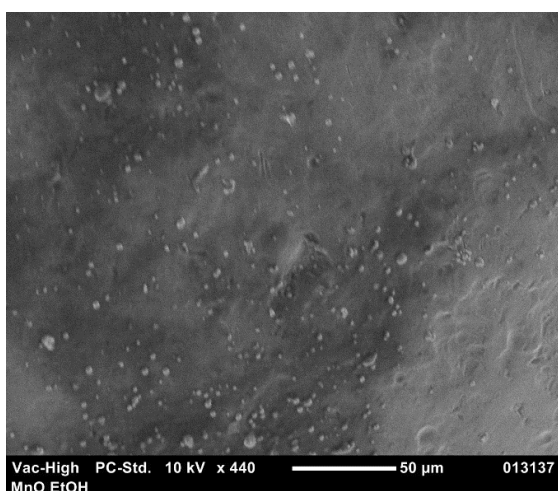
Obrázek 50 - Detail MnO ablaovaného ve vodě



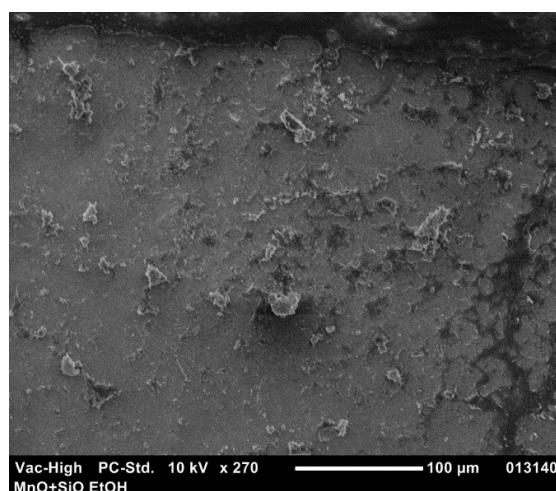
Obrázek 51 - Směsný koloid MnO a SiO
ablaovaných ve vodě



Obrázek 52 - SiO ablaovaný v ethanolu



Obrázek 53 - MnO ablaovaný v ethanolu



Obrázek 54 - Směsný koloid MnO a SiO
ablaovaných v lihu

14.2. EDX analýza

EDX analýzou bylo určeno chemické složení. V tabulce 10 je uvedeno průměrné chemické složení všech vzorků. Podrobné výsledky těchto měření jsou uvedeny v příloze číslo 1.

U substrátu s SiO ablaovaným ve vodě se ze všech naměřených prvků vyskytovalo nejvíce titanu (průměrně $53,12 \pm 9,50$ %). To může být způsobeno menší tloušťkou deponované vrstvy. Na některých místech bylo naměřeno přes 94 % titanu, což potvrzuje, že vrstva oxidu není souvislá. Dále se zde vyskytovalo velké množství kyslíku ($36,15 \pm 7,02$ %). Na dalším místě pak byl křemík ($8,25 \pm 2,35$ %). Na několika místech bylo naměřeno přes 10 % křemíku a větší množství kyslíku, pravděpodobně se jednalo o usazené oxidické částice.

Dva nejvíce zastoupené prvky byly u substrátu s MnO ablaovaným ve vodě shodné jako u SiO. Na prvním místě byl titan ($45,00 \pm 10,40$ %), následovaný kyslíkem ($31,62 \pm 3,9$ %). Opět se zde vyskytovala místa s větším množstvím titanu, na jednom z míst jej bylo naměřeno dokonce přes 98 %. Dále se zde vyskytovalo větší množství manganu ($12,3 \pm 2,52$ %). Obdobně jako u SiO zde byly pozorovány oxidické částice, které obsahovaly 13-24 % manganu. Na tomto vzorku byl u většiny měření zjištěn také křemík. Jedná se pravděpodobně o částice, které byly na povrch nanášeny proudem vzduchu během sušení vzorků.

Na substrátu s SiO ablaovaným v ethanolu byl opět nejvíce zastoupeným prvkem titan ($63,81 \pm 6,9$ %), na druhém místě byl kyslík ($26,66 \pm 4,62$ %). Na tomto vzorku bylo titanu naměřeno nejvíce, tato vrstva tedy byla pravděpodobně nejtenčí. Opět bylo na některých místech naměřeno větší množství titanu, v tomto případě se jeho obsah pohyboval okolo 80 %. Křemíku se zde vyskytovalo výrazně méně než na vzorku s SiO ablaovaným ve vodě, a to více než polovinu (pouze $3,84 \pm 1,15$ %). Opět zde byly pravděpodobně oxidické částice s přibližně 6-12 % křemíku.

U substrátu s MnO ablaovaným v ethanolu se vyskytovalo největší množství uhlíku ($42,57 \pm 4,63$ %). Na dalším místě pak byl kyslík ($22,14 \pm 2,50$ %), následovaný titanem ($16,05 \pm 6,95$ %). Manganu se zde vyskytovalo $7,1 \pm 1,29$ %. Také se zde vyskytovala dvě místa s větším množstvím kyslíku a obsahem manganu nad 10 %, tedy pravděpodobně oxidické částice.

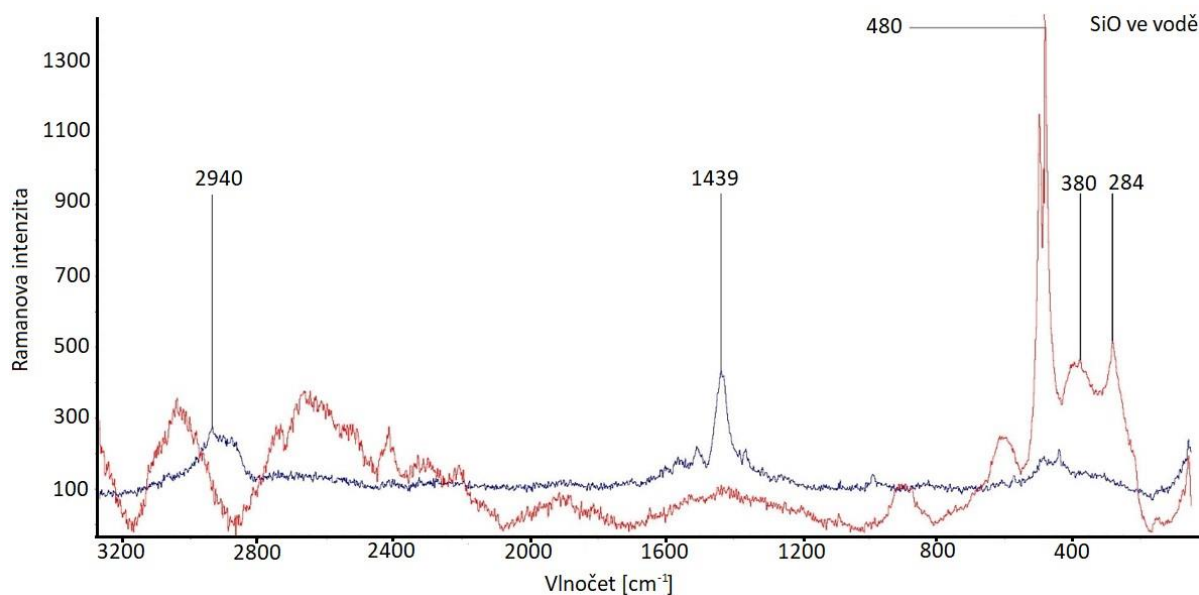
Chemické složení obou substrátů se směsnými oxidy bylo velmi podobné. U směsi oxidů ablaovaných v ethanolu bylo zjištěno větší množství uhlíku (přibližně o 17 %) a naopak o přibližně 10 % méně kyslíku. V obou vzorcích se nejvíce vyskytoval titan (přes 40 %). Množství křemíku se pohybovalo okolo 6 %, množství manganu pak bylo přibližně 2 %.

Tabulka 10 - Chemické složení vzorků, hodnoty jsou uvedeny v hmotnostních procentech

| Průměrné chemické složení vzorků | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|------|------|-------|
| | Ti | O | Si | Mn | C |
| SiO H ₂ O | 53,21 | 36,15 | 8,25 | - | 2,32 |
| MnO H ₂ O | 45,07 | 31,62 | 3,62 | 12,3 | 9,42 |
| SiO EtOH | 63,81 | 26,66 | 3,84 | - | 4,65 |
| MnO EtOH | 16,05 | 22,14 | 0,63 | 7,13 | 42,57 |
| MnO+SiO H ₂ O | 49,52 | 37,08 | 6,45 | 1,77 | 2,02 |
| MnO+SiO EtOH | 44,08 | 27,22 | 6,62 | 2,05 | 18,95 |

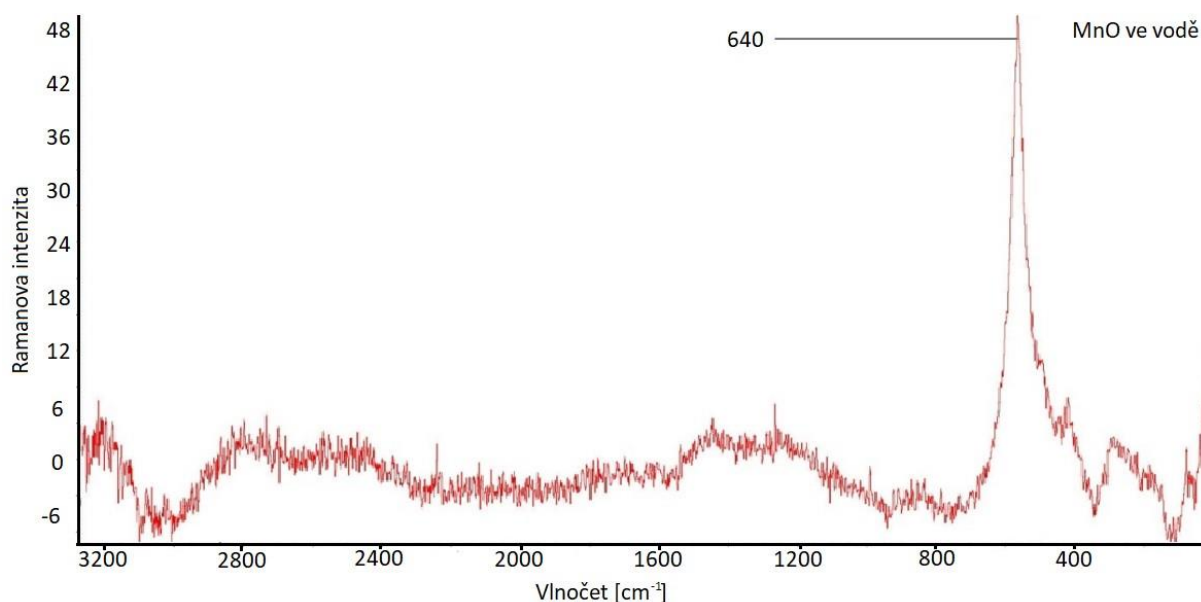
14.3. Ramanova spektroskopie

Na vzorku SiO ablaovaného ve vodě bylo provedeno měření na šesti různých místech. Dvě reprezentativní spektra jsou zobrazena na obrázku 55, ostatní spektra je možné nalézt v příloze č. 2. Pásky o hodnotách 480, 380 a 284 cm^{-1} indikují přítomnost směsi nanokrystalického křemíku a amorfního SiO₂ [88]. Pásky o hodnotách 2940 a 1439 cm^{-1} pak odpovídají vazbě C-H [89] [90]. Pravděpodobně se jedná o organické nečistoty, které se na povrch vzorku dostaly ze vzduchu. Z ostatních spekter pak nebyly zjištěny žádné jiné fáze, kromě již zmíněných.



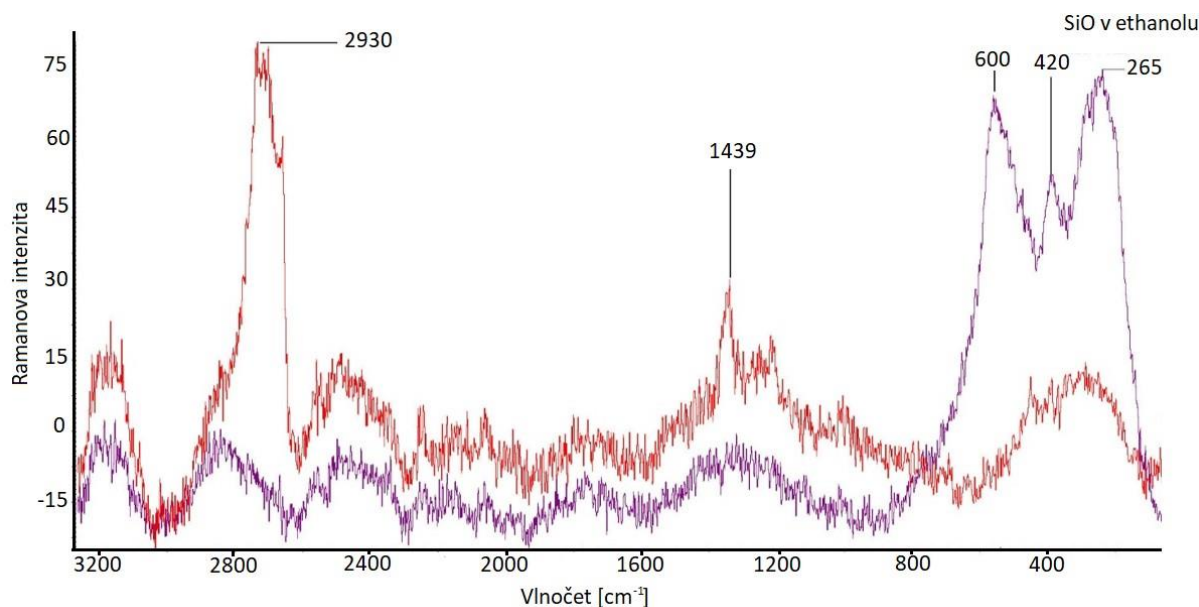
Obrázek 55 - Ramanova spektra SiO ablaovaného ve vodě

Na vzorku MnO ablaovaného ve vodě bylo provedeno měření na třech různých místech. Reprezentativní spektrum je zobrazeno na obrázku 56. Ostatní spektra měly shodný průběh, lišila se pouze intenzita pásů. Na tomto spektru byl pozorován pouze jeden pás při vlnočtu 640 cm^{-1} . Tato hodnota odpovídá krystalickému MnO [91]. Výskyt křemíku, který byl zjištěn EDX analýzou, potvrzen nebyl.



Obrázek 56 - Ramanovo spektrum MnO ablaovaného ve vodě

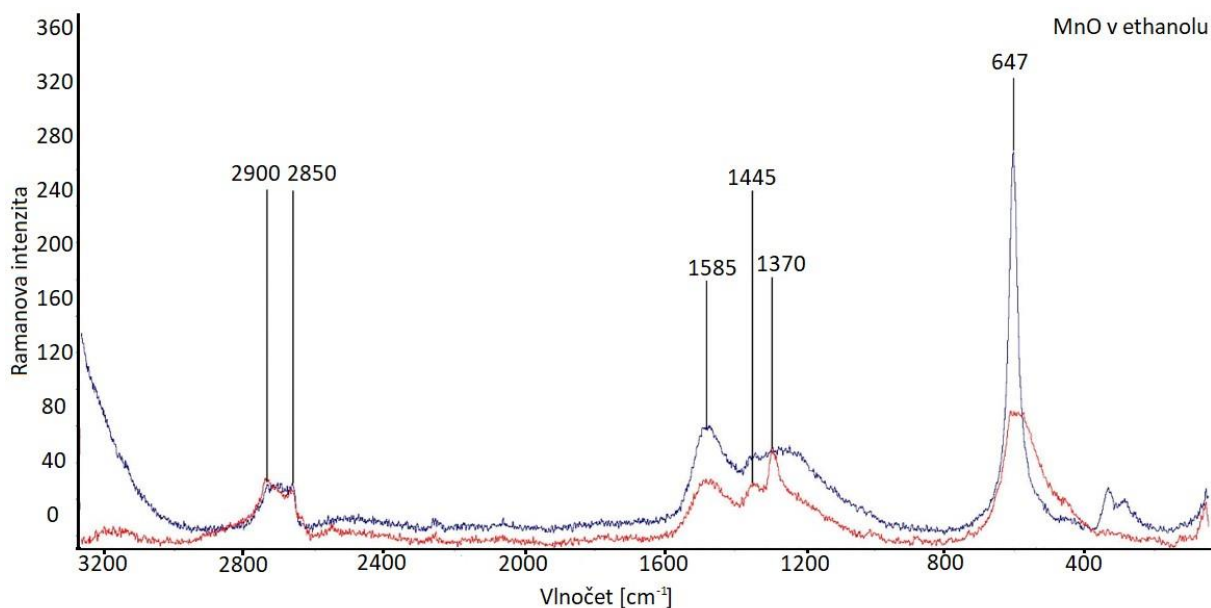
Na vzorku SiO ablaovaného v ethanolu bylo provedeno měření na pěti různých místech. Dvě reprezentativní spektra jsou zobrazena na obrázku 57, ostatní spektra je možné nalézt v příloze č. 2. Pásky na hodnotách okolo 2930 a 1439 cm⁻¹ opět odpovídají vazbě C-H. Na některých spektrech byly také pozorovány pásky v oblastech okolo 1590 a 1340 cm⁻¹, které indikují přítomnost amorfního a hexagonálně uspořádaného uhlíku [92]. Pásky na fialovém spektru (600, 420 a 265 cm⁻¹) pak naznačují, že se v některých oblastech vzorku vyskytuje takzvané křemenné sklo, tedy velmi čisté SiO₂ ve skelném stavu [93]. Pásky na červeném spektru okolo hodnoty 480 cm⁻¹ indikují přítomnost směsi nanokrystalického křemíku a amorfního SiO₂ [88].



Obrázek 57 - Ramanova spektra SiO ablaovaného v ethanolu

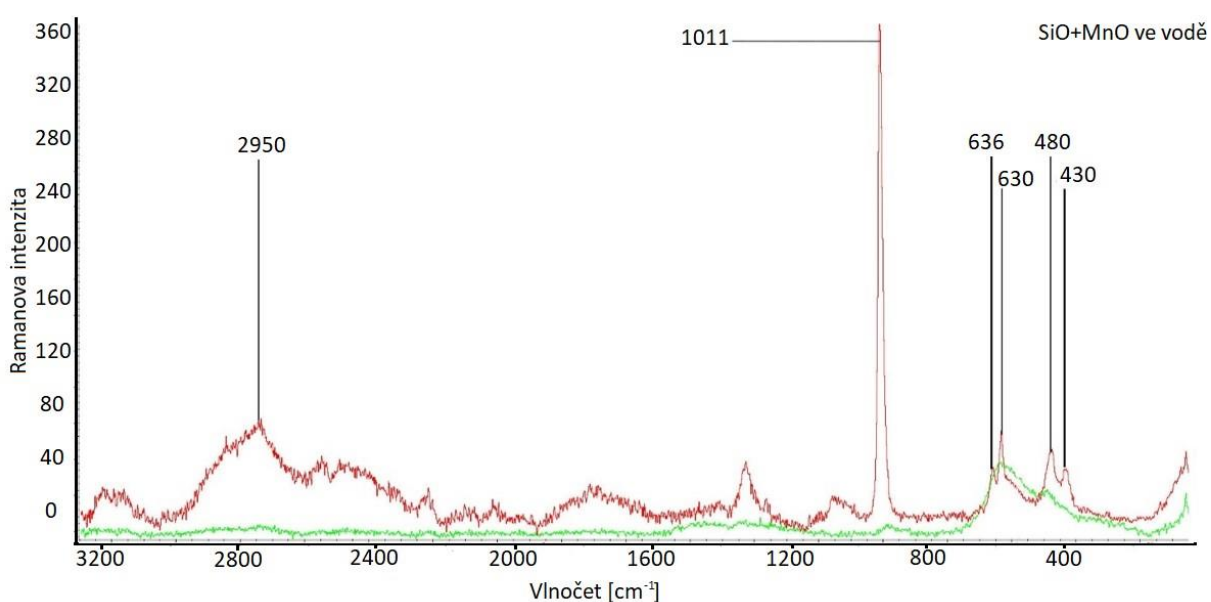
Na vzorku MnO ablaovaného v ethanolu bylo provedeno měření na šesti různých místech. Dvě reprezentativní spektra jsou zobrazena na obrázku 58, ostatní spektra je možné nalézt v příloze č. 2. Pásky v oblasti okolo 2900, 2850 a 1445 cm⁻¹ odpovídají přítomnosti vazby C-H, pásky 1585

a 1370 cm^{-1} přítomnosti amorfního a hexagonálně uspořádaného uhlíku [92]. Pás okolo hodnoty 647 cm^{-1} pak potvrzuje přítomnost MnO. Dle ostrosti pásů lze usuzovat také to, že v oblasti modrého spektra byl MnO krystalický, kdežto v oblasti, kde bylo měřeno červené spektrum, byl tento oxid částečně amorfní.



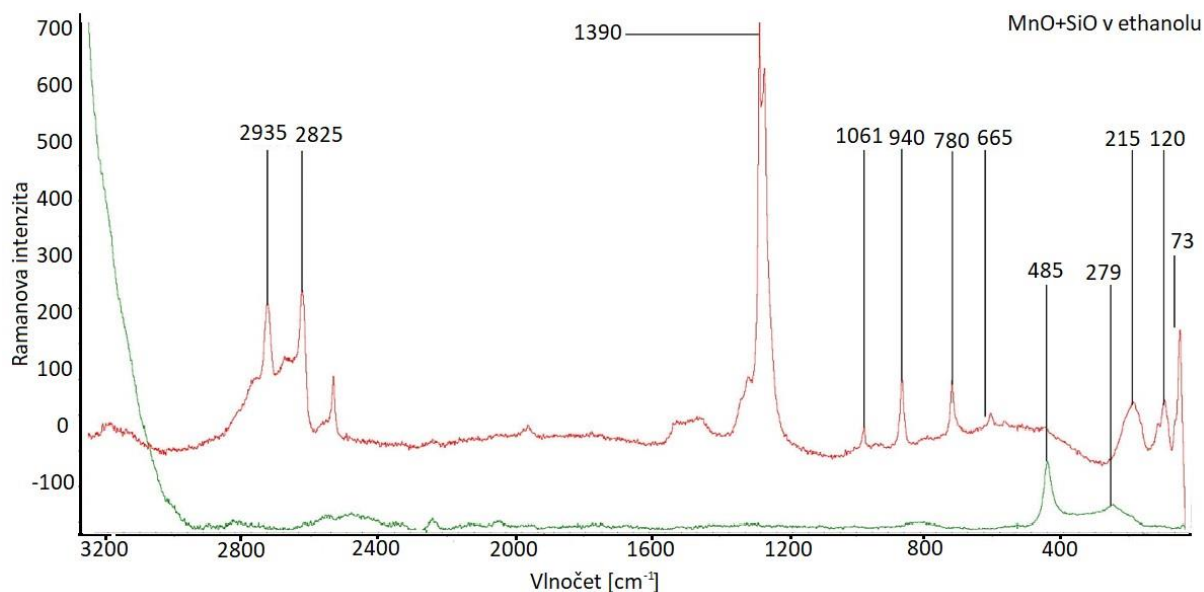
Obrázek 58 - Ramanova spektra MnO ablaovaného v ethanolu

Vzorek se směsí MnO a SiO ablaovaných ve vodě byl měřen na pěti různých místech. Dvě reprezentativní spektra jsou zobrazena na obrázku 59. Průběhy ostatních spekter byly s těmito spektry shodné. Na zeleném spektru byl pouze jeden výrazný pás, a to v oblasti okolo 630 cm^{-1} . Tento pás odpovídá MnO, dle jeho šířky spíše v amorfní fázi. Na červeném spektru bylo pozorováno několik pásů. Celkový průběh spektra a hodnoty pásů naznačují, že došlo k reakci mezi MnO a SiO a došlo ke vzniku křemičitanu. Dle spekter uvedených na RRUF project [94] se jedná o křemičitan manganatý.



Obrázek 59 - Ramanova spektra směsi MnO a SiO ablaovaných ve vodě

Vzorek se směsí MnO a SiO ablaovaných ethanolu byl měřen na osmi různých místech. Dvě reprezentativní spektra jsou zobrazena na obrázku 60, ostatní spektra je možné nalézt v příloze č. 1. Zelené spektrum (pásky 485 a 279 cm^{-1}) indikuje přítomnost nanokrystalického křemíku. Pásky v hodnotách 2935, 2825 a 1390 cm^{-1} odpovídají vazbě C-H. Stejně jako u směsi ablaované ve vodě došlo k reakci mezi MnO a SiO, ostatní pásky odpovídají různým sloučeninám křemíku s manganem. Pásky v hodnotách 1061, 940 a 780 cm^{-1} odpovídají křemičitanu manganu. Byly také pozorovány pásky silicidů – MnSi (215 cm^{-1}) a Mn_5Si_3 (665 cm^{-1}) [95]. Pásky v nižších hodnotách pak odpovídají spíše kovovému materiálu, mohlo by se jednat například o křemík dopovaný manganem.



Obrázek 60 - Ramanova spektra směsi MnO a SiO ablaovaných v ethanolu

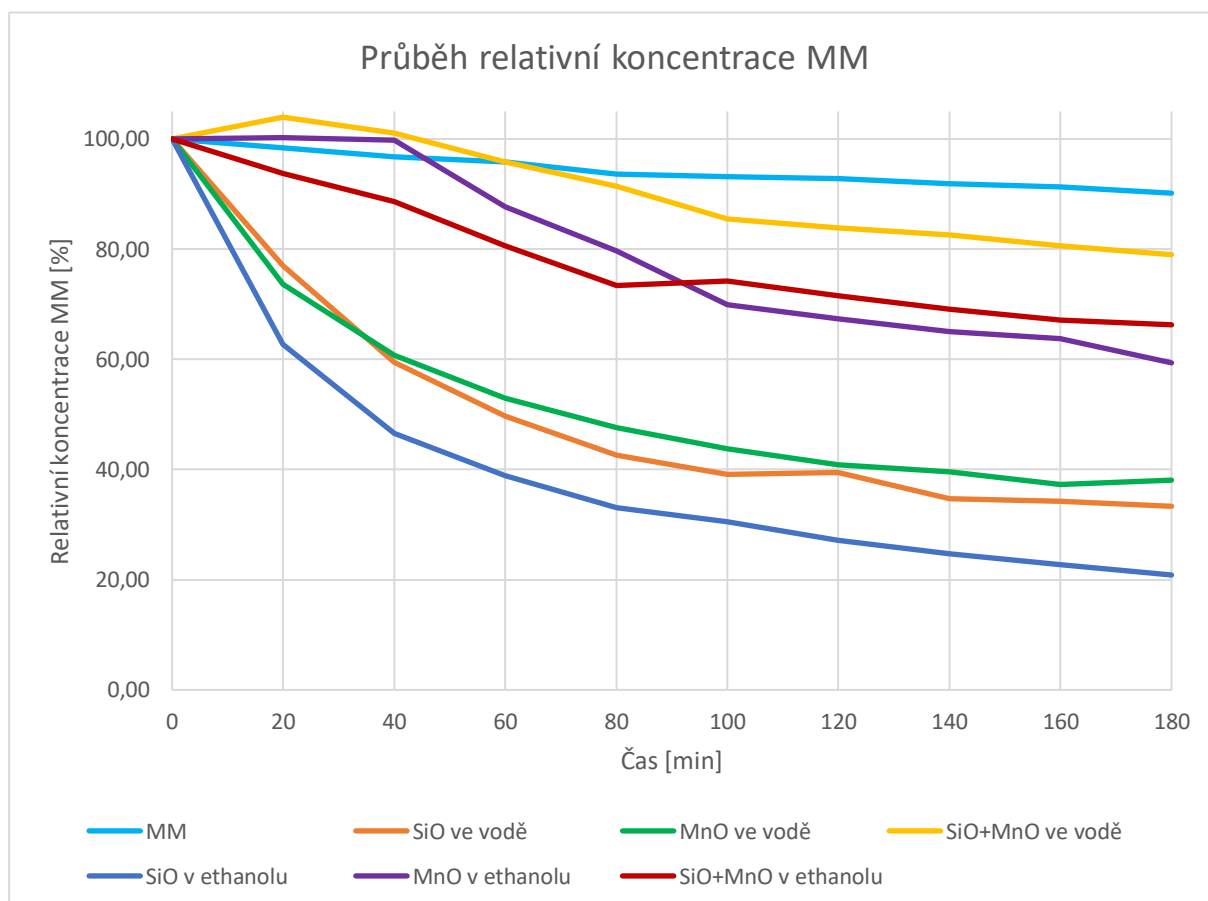
15. Fotokatalytické vlastnosti

UV-vis spektra koloidů byla měřena pomocí spektrometru DU 730 Beckman Coulter. Spektra je možné nalézt v příloze číslo 3. Tento přístroj byl rovněž použit k posouzení fotokatalytické degradace methylenové modři (MM) pomocí SiO, MnO a směsných SiO-MnO koloidních částic dispergovaných ve vodě a ethanolu. Degradace MM probíhala za následujících podmínek: 1 ml roztoku MM a 3 ml koloidu byly smíchány a vystaveny dennímu světlu (bez jiného zdroje záření) po dobu 180 minut. Intenzita světla byla $\Phi \sim 800$ lm. Úbytek MM byl změřen na počátku měření a následně každých 20 minut. Výsledky těchto měření jsou uvedeny v tabulce 11, grafické znázornění změny koncentrací je pak na obrázku 61.

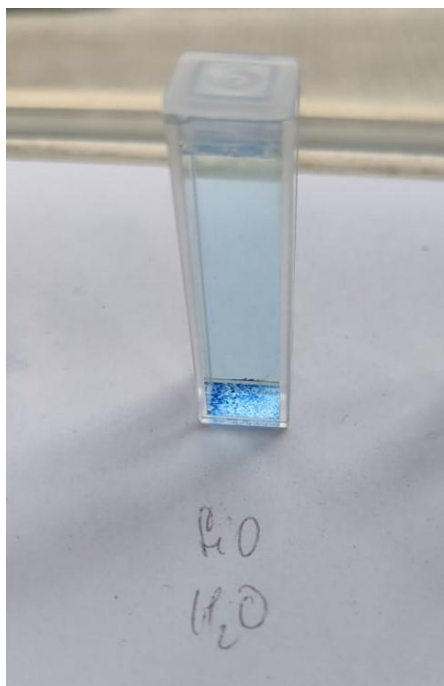
Největší úbytek MM byl pozorován u SiO ablaovaného v ethanolu (přibližně 80 %). U SiO ablaovaného ve vodě bylo jako u jediného možné pozorovat adsorpci – částice se v průběhu testu zbarvily do modra, viz obr. 62. Tento vzorek vykazoval druhý největší úbytek MM (přibližně 67 %). Podobný úbytek MM byl zjištěn u MnO ablaovaného ve vodě (přibližně 62 %). Zde byly částice také pozorovatelné pouhým okem, nicméně v průběhu testu zůstávala jejich barva stejná (viz obr. 63). U ostatních vzorků úbytky nepřesáhly hodnotu 50 %.

Tabulka 11 - Průběh relativní koncentrace MM ve vzorcích, hodnoty jsou uvedeny v procentech

| Relativní koncentrace MM | | | | | | | | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Čas [min] | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 |
| MM | 100,00 | 98,34 | 96,81 | 95,84 | 93,63 | 93,21 | 92,80 | 91,83 | 91,27 | 90,17 |
| SiO ve vodě | 100,00 | 77,02 | 59,47 | 49,65 | 42,63 | 39,12 | 39,47 | 34,74 | 34,21 | 33,33 |
| MnO ve vodě | 100,00 | 73,65 | 60,71 | 53,00 | 47,61 | 43,76 | 40,83 | 39,60 | 37,29 | 38,06 |
| SiO+MnO ve vodě | 100,00 | 103,96 | 101,03 | 95,87 | 91,39 | 85,54 | 83,82 | 82,62 | 80,55 | 79,00 |
| SiO v ethanolu | 100,00 | 62,70 | 46,60 | 38,89 | 33,11 | 30,50 | 27,10 | 24,72 | 22,79 | 20,86 |
| MnO v ethanolu | 100,00 | 100,24 | 99,76 | 87,64 | 79,73 | 69,95 | 67,37 | 65,02 | 63,73 | 59,37 |
| SiO+MnO v ethanolu | 100,00 | 93,79 | 88,64 | 80,56 | 73,42 | 74,24 | 71,55 | 69,09 | 67,10 | 66,28 |



Obrázek 61 - Změny relativní koncentrace MM ve vzorcích



Obrázek 62 - SiO ablaované ve vodě, smíchané MM, po 180 minutách testu



Obrázek 63 - MnO ablaované ve vodě, smíchané s MM, po 180 minutách testu

Byla také zjišťována energie zakázaných pásů jednotlivých koloidů. Nanočástice byly rozptýleny v ethanolu a absorpční spektra byla zaznamenána s použitím ethanolu jako slepého vzorku. Absorpční koeficient pro přímý přechod je dán Taucovou rovnicí: $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g) \cdot n$, kde $h\nu$ = energie fotonu, α = absorpční koeficient ($\alpha = 4\pi k/\lambda$; k je absorpční index nebo absorbance, λ je vlnová délka v nm), E_g je energie zakázaného pásu, A = konstanta a $n = 1/2$ pro povolený pás. Taucovy grafy, které jsou znázorněním této rovnice, je možné nalézt v příloze číslo 3. Hodnoty energií zakázaných pásů jsou uvedeny v tabulce číslo 12. Čím je tato energie vyšší, tím vyšší musí být energie dodaného záření. Sluneční záření obsahuje IČ záření s energií přibližně 0,001 až 1,77 eV, viditelné záření s energií 1,77 až 3,10 eV a UV záření (3,10 až 4,13 eV) [96]. Proto by energie zakázaného pásu měla být v ideálním případě pod hodnotou 4,13 eV. To je splněno v případě všech koloidů, kromě MnO ablaovaného ve vodě.

Tabulka 12 - Energie zakázaných pásů, hodnoty jsou uvedeny v eV

| Energie zakázaných pásů | |
|-------------------------|-------|
| SiO ve vodě | 3,259 |
| MnO ve vodě | 4,150 |
| SiO+MnO ve vodě | 3,349 |
| SiO v ethanolu | 4,055 |
| MnO v ethanolu | 3,636 |
| SiO+MnO v ethanolu | 3,692 |

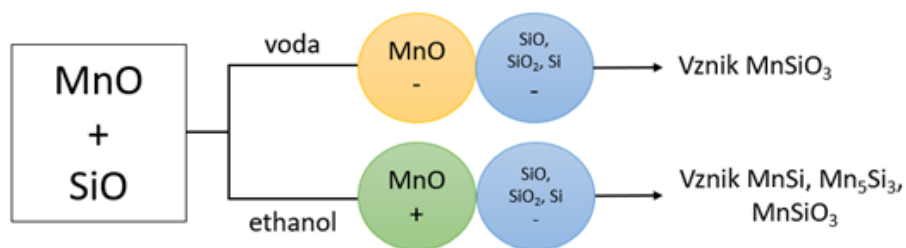
16. Diskuze výsledků

Na základě velikosti zeta potenciálu částic všech koloidů je možné předpokládat, že budou připravené koloidy nestabilní. Zvětšování naměřené velikosti částic bylo pozorováno v případě SiO i MnO ablaovaných ve vodě. U obou oxidů ablaovaných v ethanolu pak pravděpodobně došlo k sedimentaci větších částic. Proto při měření velikosti části po určité době nedocházelo k naměření většího průměru částic oproti stavu ihned po ablaci, přestože koagulace či flokulace mohla proběhnout. U částic koloidů ablaovaných ve vodě pak došlo ultra-sonifikací k disperzi, a tedy i naměření menšího průměru částic. U koloidů ablaovaných v ethanolu byl naměřený průměr částic vyšší. Při těchto ultra-sonifikacích došlo pravděpodobně k rozvíření sedimentovaných částic větších rozměrů. Byly také provedeny dvě centrifugace. Výraznější zmenšení naměřené velikosti částic bylo možné pozorovat pouze po první centrifugaci SiO ablaovaného v lihu. U MnO ablaovaného ve vodě došlo po druhé centrifugaci k naměření největšího hydrodynamického průměru ze všech měření. Jedním z důvodů může být to, že pomocí metody DLS není měřen přímo průměr, ale difuzní koeficient částice. Ze směsných koloidů byly naměřeny větší částice u koloidů ablaovaných ve vodě.

Opaření kapalného media (voda, etanol) na Ti substrát umožnilo charakterizaci morfologie, chemického a fázového složení ablativně získaných materiálů na bázi SiO, MnO. MnO ablaovaný ve vodě se jevil jako nejvíce pórovitý a lze soudit, že je jeho měrný povrch ze všech deponátů největší. To je výhodné zejména kvůli vyšší schopnosti adsorpce.

EDX analýzou bylo zjištěno chemické složení odpařených koloidních částic. V čistých koloidech byl potvrzen výskyt Mn, Si, O. U MnO ablaovaného ethanolu se vyskytovalo vysoké množství uhlíku. To může být způsobeno reakcí mezi MnO a ethanolem při ablaci, případně se může jednat o organické nečistoty, které přilnuly k povrchu během manipulace se vzorkem. U oxidů ablaovaných ve vodě bylo naměřeno více křemíku, resp. manganu, než u oxidů ablaovaných v ethanolu, což bylo pravděpodobně způsobeno rozdílnou koncentrací oxidů v koloidech. U obou směsných oxidů bylo naměřeno výrazně větší množství křemíku oproti manganu. Ramanovou spektroskopií pak bylo zjištěno fázové složení deponátů na substrátech. SiO ablaovaný ve vodě obsahoval směs nanokrystalického křemíku a amorfního SiO₂ a vazbu C-H. U MnO ablaovaného ve vodě byl pozorován pouze krystalický MnO. Naproti tomu u MnO ablaovaného v ethanolu byl pozorován jak krystalický, tak amorfní MnO a vazba C-H. U SiO ablaovaného v ethanolu pak bylo kromě uhlovodíků pozorované křemenné sklo.

U obou směsných koloidů došlo k reakci mezi SiO a MnO. Reaktivita dvou rozdílných koloidů byla zatím zjištěna jen u předchozí studie na pracovišti, kde vzniká tato práce (interakce mezi TiO a SiO v lihu, kde došlo ke vzniku TiSi₂). V případě SiO a MnO dochází k reaktivitě v lihu i ve vodě. Ve vodě interakci vzniká křemičitan manganu, v lihu dochází ke vzniku MnSi, Mn₅Si₃ a křemičitan manganu. Schematické znázornění této reakce je na obrázku číslo 64. Příčinami koloidní reaktivity mohou být redoxní reakce mezi nanočásticemi SiO a MnO, vysoký měrný povrch, přítomnost vakancí a povrchový náboj interagujících nanočástic (zeta potenciál). U směsi oxidů ablaovaných v ethanolu došlo k extrémnímu snížení stability, což souhlasí se jejich rozdílnými náboji a vede to k vysoké reaktivitě mezi částicemi.



Obrázek 64 - Schéma reakce mezi nanočásticemi SiO a MnO

Následně byly zkoumány fotokatalytické vlastnosti koloidů. Hlavní faktory, které ovlivňují fotokatalytickou aktivitu, jsou energie zakázaného pásu, velikost částic (měrný povrch) a zeta potenciál. Největší úbytek MM byl pozorován u SiO ablaovaného v ethanolu. U tohoto vzorku nebyla pozorována aglomerace, což mohlo mít pozitivní vliv na jeho reaktivitu. U SiO ablaovaného ve vodě byla pozorována adsorpce, u tohoto vzorku byl naměřen druhý největší úbytek. Tento vzorek měl ideální velikost zakázaného pásu. Nejmenší úbytek z čistých oxidů byl pozorován u MnO ablaovaného v ethanolu. Důvodem může být jeho kladný zeta potenciál. Díky tomu má vyšší afinitu k záporně nabitým molekulám. Methylenová modř je kationická molekula, proto může být její interakce (adsorpce a reaktivita) s kladným MnO nižší. Obecně lepších výsledků dosáhly čisté oxidy oproti směsným. Důvodem může být vznik fotokatalyticky neaktivních fází (MnSi, MnSiO₃), které nemají vhodné energie zakázaných pásů (MnSi je však velmi žádanou sloučeninou pro jeho magnetické a elektrické vlastnosti; MnSiO₃ nachází využití díky jeho elektrochemickým vlastnostem jako např. pro superkapacitní zařízení). Lepších výsledků dosáhla směs SiO a MnO ablaovaných ethanolu, úbytek však byl méně než 40 %.

17. Závěr

V této práci byly pomocí laserové ablace připraveny koloidy dvou oxidů – SiO a MnO. Ablace byla provedena ve vodě a v ethanolu, celkem tak byly získány čtyři koloidy a jejich směsi. Vzniklé částice měly rozměry v řádech desítek nanometrů, které aglomerují do shluků o rozměrech cca jednotek mikrometrů, což bylo předpokládáno na základě hodnot zeta potenciálu. Všechny koloidy byly následným odpařením kapalného media deponovány na titanové substráty a byla zjišťována jejich morfologie, chemické a fázové složení. Zde se nejvíce vymykal MnO ablaovaný v ethanolu, který obsahoval vysoké množství uhlíku. Pomocí Ramanovy spektroskopie pak bylo prokázáno, že oxidy spolu ve směsných koloidech reagují a vytváří sloučeniny. Jedná se o nový, dříve neznámý, fenomén reaktivní interakce dvou rozdílných koloidů, který umožňuje nízkoteplotní přípravu obtížně dosažitelných fází (např. silicidů). Schopnost rozkládat organické zbytky v podmínkách slunečního záření pak byla testována na methylenové modři. Lepších výsledků dosáhly čisté oxidy oproti směsným, což bylo způsobeno již zmíněnou reaktivitou a vznikem fotokatalyticky neaktivních sloučenin. Největší úbytek byl pozorován u SiO ablaovaného v ethanolu, podobných výsledků dosáhly čisté oxidy ablaované ve vodě. Nejhorší výsledek z čistých oxidů byl pozorován u MnO ablaovaného v ethanolu, u kterého byl jako u jediného naměřen kladný zeta potenciál. Ani u jednoho ze směsných oxidů nebyl pozorován úbytek přes 40 %.

Schopnost fotokatalytické degradace organických látek byla tedy v určité míře prokázána u všech koloidů. Použitý postup přípravy je však časově náročný a vzniká relativně malé množství látky. Pokud by došlo k zefektivnění této přípravy, mohlo by se jednat o perspektivní technologii, využitelnou pro odstraňování organických zbytků z odpadních vod.

Další výzkum by se mohl zabývat studiem adsorpce získaných koloidních nanočástic na porézní keramické filtry, v konečné fázi pak testování schopností rozkladu konkrétních vybraných antibiotik. Druhým zásadním poznatkem této práce je vzájemná reaktivita koloidních nanočástic SiO a MnO, dalším směrem výzkumu by mohlo být také detailní studium koloidní interaktivity.

Seznam použitých zdrojů

- [1] Billions of people will lack access to safe water, sanitation and hygiene in 2030 unless progress quadruples – warn WHO, UNICEF, *UNICEF* [online]. 01.07.2021 [cit. 04.12.2021]. Dostupné z: <https://www.unicef.org/press-releases/billions-people-will-lack-access-safe-water-sanitation-and-hygiene-2030-unless> .
- [2] PREKSHA, T., Water and Water Pollution, *Toppr* [online]. 19.2.2018 [cit. 24.10.2021]. Dostupné z: <https://www.toppr.com/guides/biology/natural-resources/water-and-water-pollution/>.
- [3] Ecological status of surface water bodies, *European Environment Agency* [online]. 03.02.2018 [cit. 24.10.2021]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/themes/water/european-waters/water-quality-and-water-assessment/water-assessments/ecological-status-of-surface-water-bodies>.
- [4] Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No 13 [online]. 2015 [cit. 24.10.2021] Dostupné z: [https://circabc.europa.eu/sd/a/06480e87-27a6-41e6-b165-0581c2b046ad/Guidance%20No%2013%20-%20Classification%20of%20Ecological%20Status%20\(WG%20A\).pdf](https://circabc.europa.eu/sd/a/06480e87-27a6-41e6-b165-0581c2b046ad/Guidance%20No%2013%20-%20Classification%20of%20Ecological%20Status%20(WG%20A).pdf). ISBN 92-894-6968-4,
- [5] DENCHAK, Melissa, Water Pollution: Everything You Need to Know, *NRDC* [online]. 14.05.2018 [cit. 24.10.2021]. Dostupné z: <https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know#causes..>
- [6] Domestic wastewater sources and its characteristics, *LESSON A1: CHARACTERISTIC, ANALYTIC AND SAMPLING OF WASTEWATER*, [online]. [cit. 24.10.2021] Dostupné z: https://cgi.tu-harburg.de/~awwwweb/wbt/emwater/lessons/lesson_a1/lm_pg_1066.html.
- [7] PESCOD, M.B. *Wastewater treatment and use in agriculture*, FAO 1992 [online] Dostupné z: <https://www.fao.org/3/t0551e/t0551e03.htm>. ISBN 92-5-103135-5
- [8] HORNÍKOVÁ, M., Antibiotika – ohrožený poklad lidstva, *Nemocniční zpravodaj* 2019 (11), [online]. Dostupné z: https://www.nemcb.cz/upload/files/clanky/MUDr_Magdalena_Hornikova.pdf.
- [9] DING, C. a HE, J., Effect of antibiotics in the environment on microbial populations, *Appl Microbiol Biotechnol* 2010, 87(3):925-41. DOI 10.1007/s00253-010-2649-5.
- [10] BRUMOVSKÝ, M., BEČANOVÁ J., KOHOUTEK J., BORGHINI M., NIZZETOO L., et al., Contaminants of emerging concern in the open sea waters of the Western, *Environ Pollut* 2017, 229:976-983. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.07.082
- [11] RASHED, M. N., Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment [online], 30.01.2013 [cit. 30.10.2021]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/chapters/42059>. [Přístup získán 30 10 2021].

- [12] NATHANSON, Jerry A., water supply systém, *Encyclopedia Britannica* [online], 31.03.2020 [cit 30.10.2021]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/water-supply-system>.
- [13] Environmental Engineering Lecture-CE_ Rapid sand filter, *EHSQ (Environment, Health, Safety and Quality)* [online]. 24.05.2019 [cit. 30.10.2021]. Dostupné z: <https://dramarnathgiri.blogspot.com/2019/05/environmental-engineering-lecture-ce.html>.
- [14] Vyhláška č. 409/2005 Sb., *Zákony pro lidi*, [online]. [cit. 30.10.2022]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2005-409>.
- [15] Advanced Oxidation Processes, *American Water Chemicals*, [online]. [cit. 12.11.2021]. Dostupné z: <https://www.membranechemicals.com/water-treatment/advanced-oxidation-plants/>.
- [16] 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*, 2016 (3), s. 154-166. ISSN 1804-0195.
- [17] TIJANI, J.O., FATOBA, O.O., MADZIVIRE, G. et al., A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Wate, *Water Air Soil Pollut* 225, 2102 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2102-y>
- [18] YANG D., a ZHAO R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr Pollution Reports*, 2015 1(3), s. 167–176. DOI: 10.1007/s40726-015-0015-z
- [19] Co je ozon?, *Profiozon*, [online]. [cit. 14.11.2021] Dostupné z: <https://profiozon.cz/co-je-ozon/>.
- [20] CUERDA-CORREA, E. M., ALEXANDRE-FRANCO, M. F. a FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C., Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview, *Water* 2020, 12(1), 102. DOI: <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- [21] NIAOUNAKIS, M. a HALVADAKIS, C. P., Olive Processing Waste Management, Chapter 11 - Table Olives, *Waste Management Series, Elsevier*, 2016 5, s. 215-319. ISBN 9780080448510, [https://doi.org/10.1016/S0713-2743\(06\)80013-9](https://doi.org/10.1016/S0713-2743(06)80013-9),
- [22] RAKSHIT, A., CHOHADIA, A.K., ABHILASHA J. a PUNJABI P. B., Chapter 3 - Fenton and Photo-Fenton Processes, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatmen, Academic Press*, 2018, s. 49-87. ISBN 9780128104996, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>.
- [23] SIRÉS, I., et al., Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today and Tomorrow. A Review. *Environmental science and pollution research*, 2014 (21). DOI: 21. 10.1007/s11356-014-2783.

- [24] MIKROSÍTOVÁ FILTRACE/UV ZÁŘENÍ, *life2water* [online]. [cit. 21.11.2021]. Dostupné z: http://www.life2water.cz/pilot_mikro.html.
- [25] Catalysis, *lumen*, [online]. [cit. 23.11.2021]. Dostupné z: <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/catalysis/Catalysis>.
- [26] LI, Z., et al., Well-Defined Materials for Heterogeneous Catalysis: From Nanoparticles to Isolated Single-Atom Sites, *Chemical Reviews*, 2020 (120), s. 623–682. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00311>
- [27] BUSCA, G., *Heterogeneous Catalytic Materials*, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier B.V., 2014.
- [28] MORE H., Application of Adsorption: Catalysis, *The Fact Factor*, [online]. [cit. 05.12.2021]. Dostupné z: https://thefactfactor.com/facts/pure_science/chemistry/physical-chemistry/application-of-adsorption-catalysis/11210/
- [29] GHOSH, S., KOWALSKA, E., WEI, Z. a JANCZAREK, M., Band-gap Engineering of Photocatalysts: Surface Modification versus Doping. *Visible Light-Active Photocatalysis*, 2018. <https://doi.org/10.1002/9783527808175.ch16>
- [30] Co je to absorpce? Význam slova absorpce, výklad pojmu absorpce, *Complete cz*, [online]. [cit. 30.03.2022]. Dostupné z: <https://www.completecz.cz/co-je-to-absorpce-vyznam-slova-absorpce-vyklad-pojmu-absorpce/>
- [31] LI, J., WU, N., Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: A Review, *Catalysis Science & Technology*, [online]. [cit. 30.03.2022] Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/C4CY00974F>
- [32] Pásová teorie pevných látek, *FELD ČVUT* [online]. [cit. 30.02.2022] Dostupné z: <http://aldebaran.feld.cvut.cz/vyuka/konicek/F2-B1B02FY2/materialy/pasovy-model.pdf>.
- [33] Pauliho princip (vyučovací), *Pedagogická fakulta Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích* [online]. [cit. 30.03.2022] Dostupné z: <https://www.pf.jcu.cz/stru/katedry/fyzika/laborky/candra/rejstrik/pauliho.htm>.
- [34] MOJR, V., Barva, energie a světlo: Pohled na svět očima fotochemika, *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*, 30.08.2016. [Online]. [cit. 04.04.2022] Dostupné z: <https://www.vscht.cz/popularizace/doktorandi-pisou/mojr>.
- [35] MARCELINO, R.B.P., AMORIM, C.C. Towards visible-light photocatalysis for environmental applications: band-gap engineering versus photons absorption—a review. *Environ Sci Pollut Res* **26**, 4155–4170 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3117-5>
- [36] What Adsorption Means in Chemistry, *ThoughtCo*, 28.08.2020 [online]. [cit. 04.04.2022] Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/definition-of-adsorption-605820>.

- [37] ALJAMALI, N.M., KHDUR, R., ALFATLAWI, I.O., Physical and Chemical Adsorption and its Applications, *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, 7 (2), 2021. DOI: 7. 1-8. 10.37628/IJTCK.
- [38] Physical and Chemical Adsorption, *BrainKart*, [online]. [cit. 05.04.2022]. Dostupné z: https://www.brainkart.com/article/Physical-and-Chemical-Adsorption_35882/.
- [39] CUONG, D., Eco-friendly biochar-based materials in removal of contaminants from aqueous solutions: Fabrication, characterization and applications. 2020. DOI: 10.6342/NTU202003877.
- [40] silicon, *britannica* [online]. [cit. 21.01.2022]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/silicon>. [Přístup získán 21 01 2022].
- [41] Sloučeniny křemíku, *Masarykova univerzita* [online]. [cit. 21.01.2022] Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/sci/podzim2004/C1441/skripta/kapitola0605.html>.
- [42] KŘENEK, T., VÁLA, L., MEDLÍN, R., POLA, J., JANDOVÁ, V., VAVRUŇKOVÁ, V. a MIKYSEK, P., Novel route of colloidal chemistry: room temperature reactive interaction between titanium monoxide and silicon monoxide sols produced by laser ablation in liquid resulting in formation of titanium disilicide. *Dalton Transactions*.2022
- [43] Silicon Monoxide - Properties and Evaporation Techniques, *RD Mathis*, [online]. [cit. 21.01.2022] Dostupné z: <https://rdmathis.com/wp-content/uploads/2020/06/Silicon-Monoxide-Properties-Evaporation-Techniques.pdf>.
- [44] Manganese - Mn, *Lenntech*, [online]. [cit. 03.12.2012]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/mn.htm>
- [45] HOUSECROFT, C.E., *Inorganic Chemistry*. 5. vydání. SHARPE, A.G. Harlow: Essex CM20 2JE: Pearson Education Limited Edinburgh Gate, 2012. Strana 726. ISBN: 978-1-292-13414-7
- [46] manganese, *Britannica*, [online]. [cit. 03.12.2021]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/manganese#ref79697>.
- [47] BORRISOV, O.V., MAO, X. a RUSSO, R.E., Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, 55, s. 1693-1704.
- [48] ZENG H., et al., Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review, *Advanced Functional Materials*. 2012, 22(7), s. 1333-1353. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102295>
- [49] JAROŠOVÁ, M., SULOVSÝ, P. a MILDE S., Současný stav a perspektivy spojení laserové ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, *Chemické listy*, 110, 11 (2016), s. 769-778.

- [50] Využití laserové ablace ve spojení s ICP spektrometrií, *Studijní materiály předmětu PŘF:C7080*, [online], 2010. [cit. 28.04.2022] Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1431/podzim2014/C7080/um/>.
- [51] KŘENEK, T., KOVAŘÍK, T., VÁLA, L. a MEDLÍN, R., Novel perspectives of laser ablation in liquids: the formation of a high-pressure orthorhombic FeS phase and absorption of FeS-derived colloids on a porous surface for solar-light photocatalytic wastewater cleaning, *Dalton Transactions*, 2020, 49, DOI: <https://doi.org/10.1039/D0DT01999B>, pp. 13262-13275, 2020.
- [52] Colloids, *Chemistry LibreTexts*, [online]. [cit. 28.04.2022]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Solutions_and_Mixtures/Colloid](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Solutions_and_Mixtures/Colloid)
- [53] Tyndall effect, *Goprep*, [online]. [cit. 02.05.2022]. Dostupné z: <https://goprep.co/define-a-tyndall-effect-b-brownian-movement-answer-the-i-1nkujk>
- [54] What is a colloidal dispersion and how to measure its stability?, *Formulation*, [online]. [cit. 29.04.2022]. Dostupné z: <https://www.formulation.com/en/about-us/news/blog/what-is-a-colloidal-dispersion-and-how-to-measure-its-stability>
- [55] MICHALEC, K., KUSIOR, A., From Adsorbent to Photocatalyst: The Sensitization Effect of SnO₂ Surface towards Dye Photodecomposition. *Molecules*, 2021, 26, 7123. <https://doi.org/10.3390/molecules26237123>
- [56] Skenovací elektronový mikroskop (SEM), *MATCA*, [online]. [cit. 07.01.2022]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>.
- [57] Scanning Electron Microscopy (SEM), *Geochemical Instrumentation and Analysis*, [online]. [cit. 07.01.2022]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.
- [58] Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura, *FZU* [online]. [cit. 07.01.2022]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/aktuality/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>.
- [59] Skenovací elektronový mikroskop, *Encyklopedie fyziky*, [online]. [cit. 07.01.2022]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>.
- [60] Mikroskopie a lokální elektronová mikroanalýza v materiálovém výzkumu, *ČVUT*, [online]. [cit. 07.01.2022]. Dostupné z: <http://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2003/cd/prispevky/sbpdf/matvyzk.pdf>.
- [61] What is Raman Spectroscopy?, *HORIBA*, [online]. [cit. 08.01.2022]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/ind/raman-imaging-and-spectroscopy/>.
- [62] KASIM, A., Thermal, Structural and Spectroscopic Properties of Rare Earth Elements Co-Doped Zinc Tellurite Glass with AgCl Nanoparticles. 2017. DOI: 10.13140/RG.2.2.11349.32481.

- [63] Spectrophotometry, *Chemistry LibreTexts*, 03.02.2022, [online]. [cit. 10.04.2022].
Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/02%3A_Reaction_Rates/2.01%3A_Experimental_Determination_of_Kinetics/2.1.05%3A_Spectrophotometry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/02%3A_Reaction_Rates/2.01%3A_Experimental_Determination_of_Kinetics/2.1.05%3A_Spectrophotometry).
- [64] Co je UV-Vis spektrofotometr?, *DeNovix*, 16.10.2018, [online]. [cit. 10.04.2022].
Dostupné z: <https://www.denovix.com/blog/what-is-a-uv-vis-spectrophotometer/>.
- [65] Molecular analysis using UV/Visible spectroscopy, *Orbit Biotech*, 2018, [online]. [cit. 10.04.2022]. Dostupné z: <https://orbitbiotech.com/molecular-analysis-using-uv-visible-spectroscopy-spectroscopy-uv-absorption-reflection-spectra-electromagnetic-radiation/>.
- [66] Infrared Spectroscopy, [online]. [cit. 08.01.2022]. Dostupné z: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/infrared/infrared.htm>.
- [67] Úvod do infračervené spektroskopie, *Khan Academy*, [online]. [cit. 08.01.2022].
Dostupné z: <https://cs.khanacademy.org/science/organic-chemistry/spectroscopy-jay/infrared-spectroscopy-theory/v/introduction-to-infrared-spectroscopy>.
- [68] What is infrared and FT-IR spectroscopy? Is there a difference?, *Bruker*, [online]. [cit. 08.01.2022]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>.
- [69] FTIR – Fourier Transform Infrared, *Gasmet*, [online]. [cit. 01.08.2022]. Dostupné z: <https://www.gasmet.com/products/ftir-fourier-transform-infrared/>.
- [70] IFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE, *Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy*, [online]. [cit. 08.01.2022]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>.
- [71] Dynamic Light Scattering, *Unchained Labs*, [online]. [cit. 28.01.2022]. Dostupné z: <https://www.unchainedlabs.com/dynamic-light-scattering/>.
- [72] Introduction to Dynamic Light Scattering Analysis, [online]. [cit. 28.01.2022].
Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=ET6S03GeMKE>.
- [73] Dynamic Light Scattering, *Chemistry LibreTexts*, 21.01.2022, [online]. [cit. 15.04.2022]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.04%3A_Dynamic_Light_Scattering](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.04%3A_Dynamic_Light_Scattering).
- [74] Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes, *Warwick*, [online]. [cit. 19.04.2022]. Dostupné z: https://warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/particlesize/intro_to_dls.pdf.

- [75] BODYCOMB, J., Method Development for Dynamic Light Scattering, 16.01.2013. [online]. [cit. 19.04.2022]. Dostupné z: <https://pt.slideshare.net/HORIBA/method-development-for-dynamic-light-scattering/5>.
- [76] Electrophoretic Light Scattering (ELS), *Malvern Panalytical*, [online]. [cit. 19.04.2022]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/electrophoretic-light-scattering>.
- [77] ROBERTS, G.C.K., *Encyclopedia of Biophysics*, Berlín: Springer, 2013. ISBN: 978-3-642-16713-3.
- [78] Zeta potenciál zeta, *Xray*, [online]. [cit. 29.01.2022]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.htm>.
- [79] Zeta potential - An introduction in 30 minutes, *Malvern Panalytical*, [online]. [cit. 29.01.2022]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/technical-notes/TN101104ZetaPotentialIntroduction.html>.
- [80] What is Zeta Potential?, *Brookhaven Instruments*, [online]. [cit. 29.01.2022]. Dostupné z: <https://www.brookhaveninstruments.com/applications/zeta-potential/>.
- [81] KUMAR, A., KUMAR DIXIT, C., Methods for characterization of nanoparticles, *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, Woodhead Publishing, 2017, strany 43-58, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1>.
- [82] Beckman Coulter DU730 UV-Vis Spectrophotometer, *The Lab World Group*, [online]. [cit. 10.04.2022]. Dostupné z: <https://www.thelabworldgroup.com/product/beckman-du-730-uvvis-spectrophotometer/>.
- [83] Analyzátor velikosti částic: Litesizer, *Anton Paar*, [online]. [cit. 11.04.2022]. Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/cz-cs/produkty/detaily/litesizer/>.
- [84] Quantel Q-smart 850 Pulsed Nd:YAG Laser, 213 to 1064nm, 20 to 850mJ, *Photonic Solutions*, [online]. [cit. 11.04.2022]. Dostupné z: <https://www.photonicsolutions.co.uk/product-detail.php?prod=6348>.
- [85] SIGMA 3-30KS refrigerated centrifuge, *ProLilab 24*, [online]. [cit. 05.05.2022]. Dostupné z: <https://profilab24.com/en/laboratory/centrifuge-with-vortex-function/sigma-3-30ks-refrigerated-centrifuge>.
- [86] BANDELIN SONOPULS mini20 homogeniser in Ultrasonic Technology, *ProLilab 24*, [online]. [cit. 05.05.2022]. Dostupné z: <https://profilab24.com/en/laboratory/ultrasonic/bandelin-sonopuls-mini20-homogeniser>
- [87] DXR3 Raman Microscope from Thermo Fisher Scientific, *LabCompare*, [online]. [cit. 05.05.2022]. Dostupné z: <https://www.labcompare.com/555-Raman-Microscope-Confocal-Raman-Microscopes/3721373-DXR-Raman-Microscope/>.
- [88] CANNAS, M., GELARDI, F. M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, 2014, DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CP02995J>

- [89] THOMAS, G., et al., Evaluating feasibility of an automated 3-dimensional scanner using Raman spectroscopy for intraoperative breast margin assessment, *Sci Rep* 7, 13548 (2017). DOI:10.1038/s41598-017-13237-y.
- [90] WANG, X., SONG, Y., CHOU, I-M., QIU, Y., Raman spectroscopic characterization of cracking and hydrolysis of n -pentane and n -octadecane at 300–375°C with geological implications. *Energy Exploration & Exploitation*, 36 (2017). DOI: 10.1177/0144598717748762.
- [91] ZAHI, J., et al., Surface modification of manganese monoxide through chemical vapor deposition to attain high energy storage performance for aqueous zinc-ion batteries, *Journal of Colloid and Interface Science*, 601 (2021), strany 617-625. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.142>
- [92] DYCHALSKA, A. et al. Study of CVD diamond layers with amorphous carbon admixture by Raman scattering spectroscopy. *MATERIALS SCIENCE-POLAND*, 33 (2015). DOI:10.1515/msp-2015-0067.
- [93] LITTLE, D.J., et al., Femtosecond Laser Modification of Fused Silica: The Effect of Writing Polarization on Si-O Ring Structure, *Optics Express*, 16, Issue 24 (2008), strany 20029-20037. DOI:10.1364/OE.16.020029.
- [94] RRuff, [online]. [cit. 22.04.2022]. Dostupné z: <https://rruff.info/>.
- [95] HAMZAN, N. B., et al., Controlled physical properties and growth mechanism of manganese silicide nanorods, *Journal of Alloys and Compounds*, 851 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156693>.
- [96] Electromagnetic radiation, *Radopaedia*, [online]. [cit. 18.05.2022]. Dostupné z: <https://radiopaedia.org/articles/electromagnetic-radiation>.

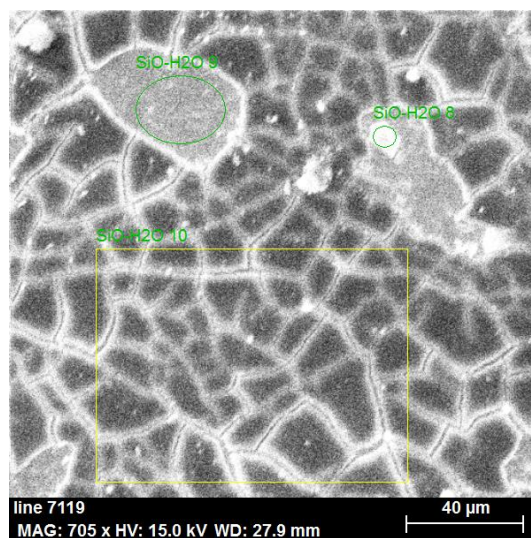
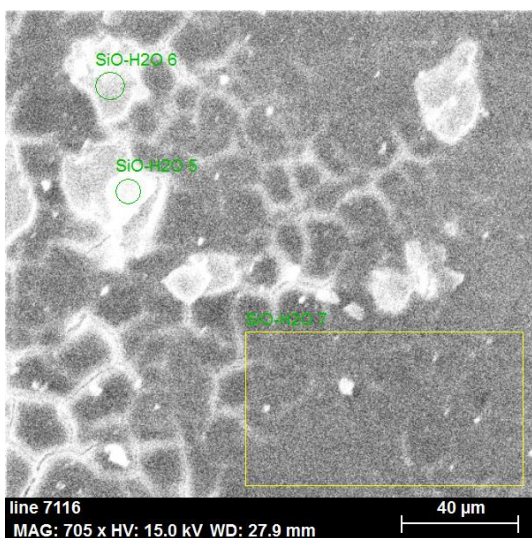
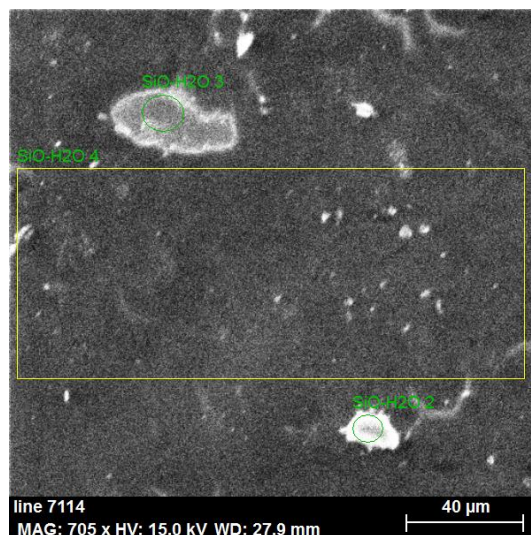
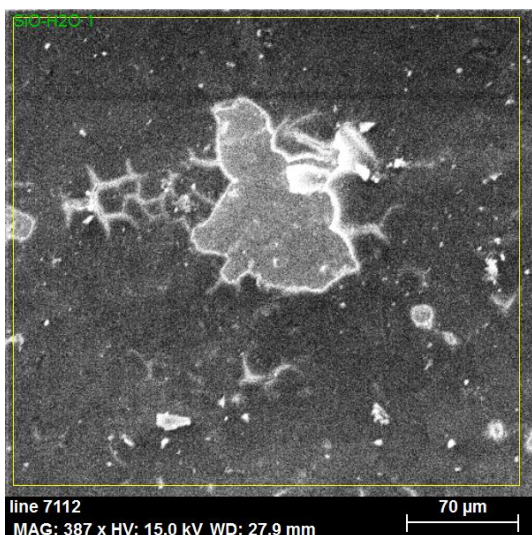
PŘÍLOHA č. 1

Výsledky EDX analýzy

SiO ve vodě

Tabulka 13 - EDX analýza SiO ablaovaného ve vodě, výsledky jsou uvedené v hmotnostních procentech

| SiO ve vodě | | | | | | | |
|-------------------------|------|-------|------|-------|------|------|-------|
| Spektrum | C | O | Na | Si | Cl | K | Ti |
| 1 | 2,66 | 49,32 | - | 9,47 | 0,11 | - | 38,44 |
| 2 | 6,65 | 56,17 | 0,21 | 25,20 | 0,22 | 0,22 | 11,33 |
| 3 | 0,60 | 4,22 | - | 0,35 | - | - | 94,83 |
| 4 | 2,67 | 48,83 | - | 8,56 | - | - | 39,95 |
| 5 | 2,26 | 50,30 | - | 10,30 | - | - | 37,14 |
| 6 | 0,98 | 4,36 | - | 0,31 | - | - | 94,36 |
| 7 | 2,06 | 45,28 | - | 6,71 | - | - | 45,95 |
| 8 | 2,05 | 47,26 | - | 10,03 | - | - | 40,67 |
| 9 | 0,78 | 4,10 | - | 0,25 | - | - | 94,86 |
| 10 | 2,47 | 51,65 | - | 11,31 | - | - | 34,58 |
| Průměrná hodnota | 2,32 | 36,15 | 0,21 | 8,25 | 0,17 | 0,22 | 53,21 |
| Odchylka | 0,54 | 7,02 | 0,00 | 2,35 | 0,02 | 0,00 | 9,50 |

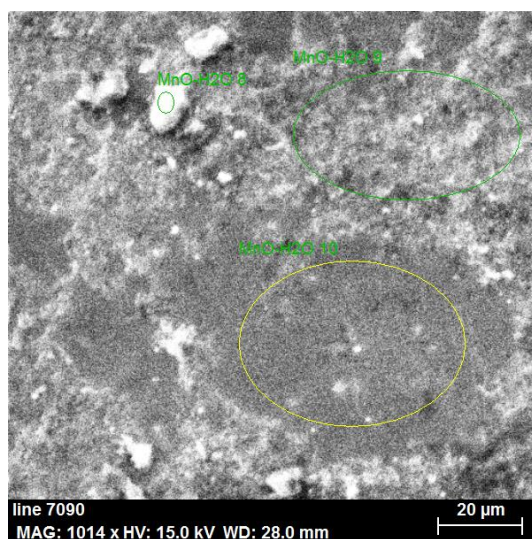
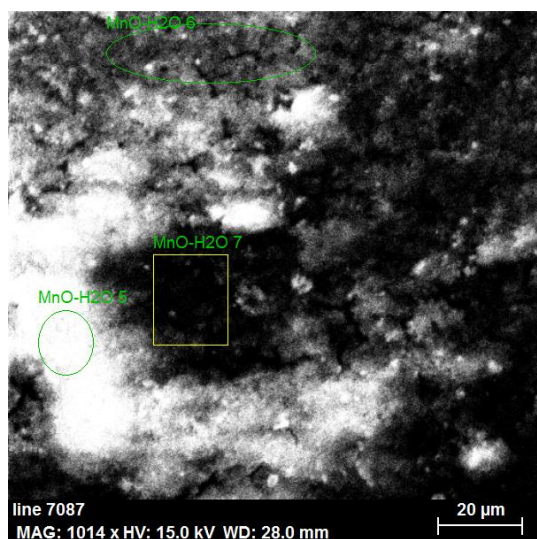
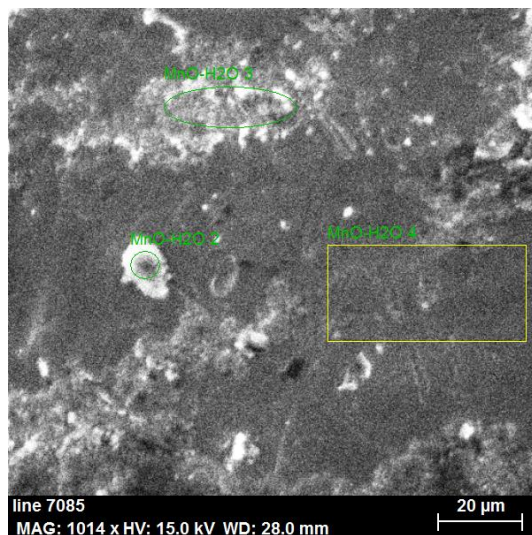
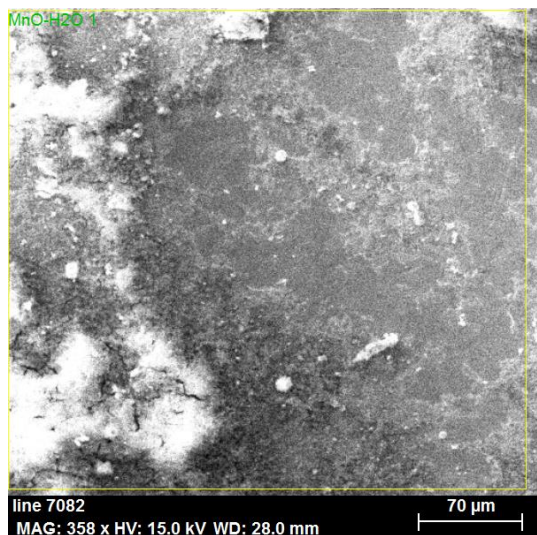


MnO ve vodě

Tabulka 14 - EDX analýza MnO ablaovaného ve vodě, výsledky jsou uvedené v hmotnostních procentech

| MnO ve vodě | | | | | | | |
|-------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Spektrum | C | O | Na | Mg | Al | Si | S |
| 1 | 6,91 | 36,70 | 0,84 | 0,20 | 0,35 | 2,16 | 0,65 |
| 2 | 29,56 | 22,77 | 0,31 | - | 0,37 | 2,60 | 0,20 |
| 3 | 2,94 | 30,44 | 0,53 | - | 0,14 | 1,89 | 0,61 |
| 4 | 1,51 | 3,68 | - | - | - | - | - |
| 5 | 14,61 | 39,37 | 2,15 | 0,43 | 0,78 | 7,32 | 1,92 |
| 6 | 9,59 | 41,26 | 1,59 | 0,33 | 0,58 | 4,46 | 0,79 |
| 7 | 11,88 | 41,15 | 1,50 | 0,21 | 0,53 | 4,32 | 1,23 |
| 8 | 10,72 | 40,53 | 1,31 | 0,19 | 0,80 | 5,03 | 2,42 |
| 9 | 4,62 | 28,73 | 0,37 | - | 0,07 | 1,18 | 0,23 |
| 10 | 1,82 | - | - | - | - | - | - |
| Průměrná hodnota | 9,42 | 31,62 | 1,08 | 0,27 | 0,45 | 3,62 | 1,01 |
| Odchylka | 2,65 | 3,90 | 0,21 | 0,03 | 0,09 | 0,64 | 0,25 |

| Spektrum | Cl | K | Ca | Ti | Cr | Mn |
|-------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 0,48 | 0,42 | - | 43,89 | - | 7,41 |
| 2 | 0,25 | 0,37 | 0,17 | 34,63 | 0,60 | 8,18 |
| 3 | 0,37 | 0,39 | 0,45 | 58,53 | - | 3,71 |
| 4 | - | - | - | 94,81 | - | - |
| 5 | 2,86 | 3,12 | - | 3,00 | - | 24,43 |
| 6 | 1,34 | 1,35 | - | 24,98 | - | 13,72 |
| 7 | 1,80 | 1,45 | - | 20,86 | - | 15,07 |
| 8 | 1,29 | 2,07 | 2,21 | 11,21 | - | 22,23 |
| 9 | 0,24 | 0,28 | - | 60,62 | - | 3,66 |
| 10 | - | - | - | 98,18 | - | - |
| Průměrná hodnota | 1,08 | 1,18 | 0,94 | 45,07 | 0,60 | 12,30 |
| Odchylka | 0,29 | 0,32 | 0,35 | 10,40 | 0,00 | 2,52 |

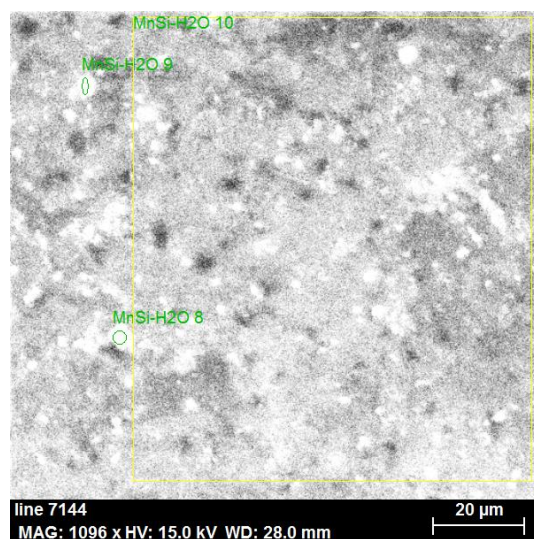
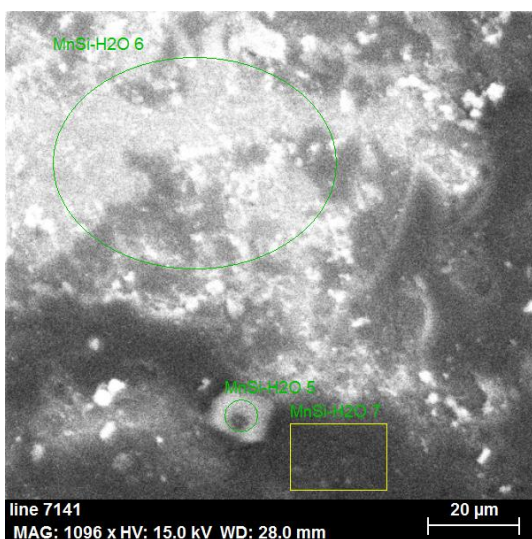
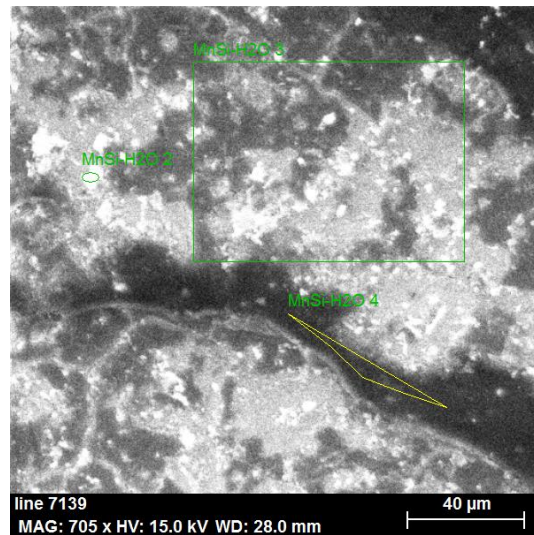
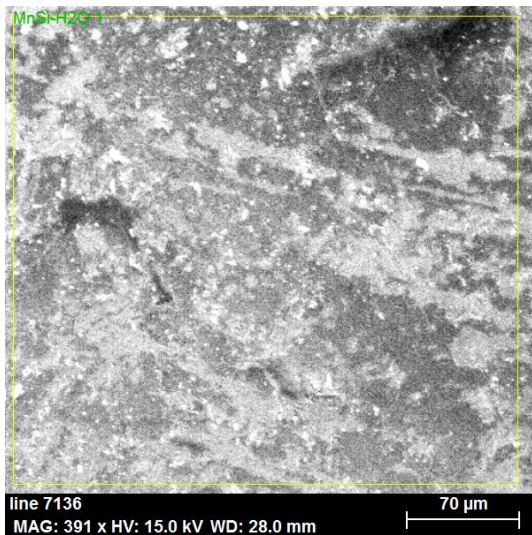


SiO a MnO ve vodě

Tabulka 15 - EDX analýza směsi SiO a MnO ablaovaných ve vodě, výsledky jsou uvedené v hmotnostních procentech

| SiO+MnO ve vodě | | | | | | | |
|-------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Spektrum | C | O | Na | Al | Si | S | Cl |
| 1 | 1,61 | 27,73 | - | - | 2,67 | - | - |
| 2 | 2,12 | 48,23 | 0,27 | 0,13 | 11,26 | 0,03 | 0,26 |
| 3 | 1,19 | 33,49 | - | 0,06 | 3,60 | - | 0,06 |
| 4 | 3,21 | 50,33 | 0,45 | 0,18 | 11,74 | 0,25 | 0,38 |
| 5 | - | 53,45 | 1,11 | 0,37 | 10,89 | 9,66 | 0,07 |
| 6 | 1,21 | 26,74 | - | 0,08 | 2,55 | - | - |
| 7 | 2,59 | 51,72 | 0,25 | 0,20 | 13,62 | - | 0,11 |
| 8 | 2,70 | 33,26 | - | 2,39 | 3,87 | - | - |
| 9 | 2,02 | 24,58 | - | 3,42 | 2,61 | - | - |
| 10 | 1,52 | 21,30 | - | 0,09 | 1,68 | - | - |
| Průměrná hodnota | 2,02 | 37,08 | 0,52 | 0,77 | 6,45 | 3,31 | 0,18 |
| Odchylka | 0,22 | 3,96 | 0,13 | 0,39 | 1,51 | 1,74 | 0,04 |

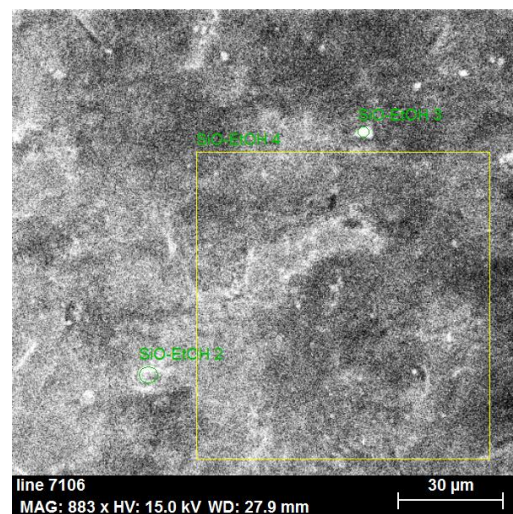
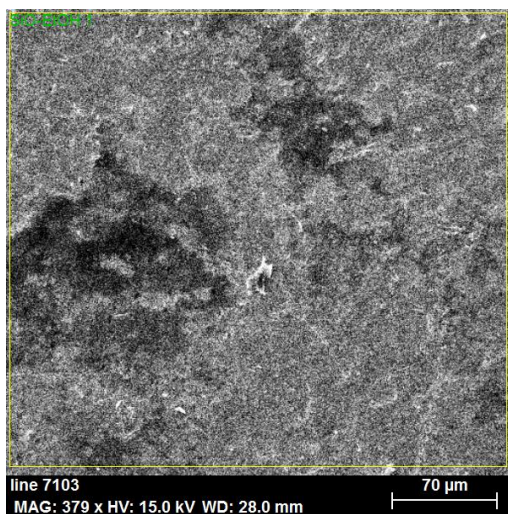
| Spektrum | K | Ca | Ti | Mn |
|-------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | - | - | 67,53 | 0,46 |
| 2 | 0,24 | - | 34,88 | 2,59 |
| 3 | - | - | 60,78 | 0,82 |
| 4 | 0,16 | - | 28,81 | 4,49 |
| 5 | 1,42 | 13,55 | 7,29 | 2,18 |
| 6 | - | - | 69,42 | - |
| 7 | 0,12 | - | 27,62 | 3,76 |
| 8 | ; | - | 57,11 | 0,67 |
| 9 | - | - | 66,92 | 0,45 |
| 10 | - | - | 74,86 | 0,54 |
| Průměrná hodnota | 0,48 | 13,55 | 49,52 | 1,77 |
| Odchylka | 0,20 | 0,00 | 7,27 | 0,49 |

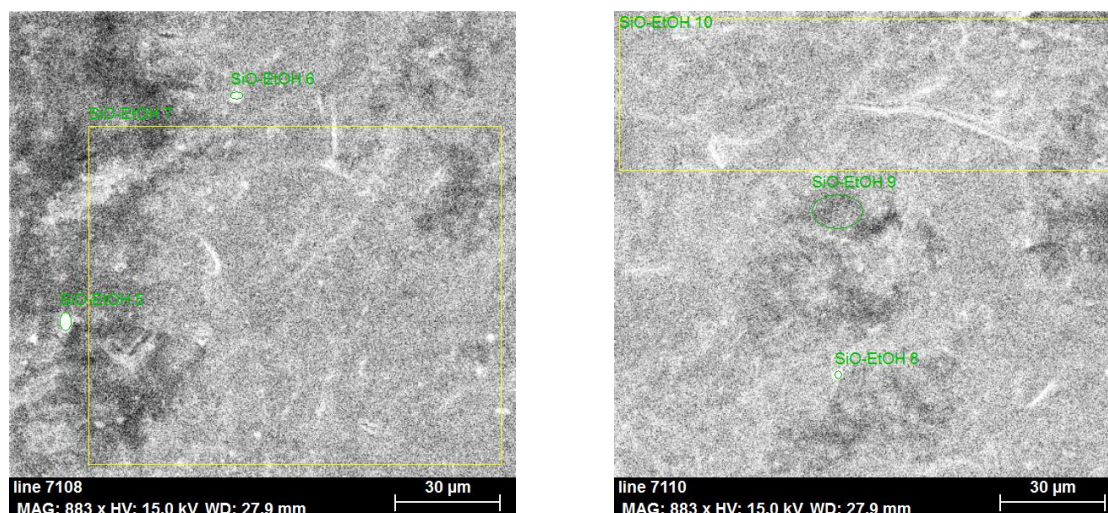


SiO v ethanolu

Tabulka 16 - EDX analýza SiO ablaovaného v ethanolu, výsledky jsou uvedené v hmotnostních procentech

| SiO v ethanolu | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| Spektrum | C | O | Na | Al | Si | K | Ca | Ti |
| 1 | 2,90 | 16,82 | - | - | 1,31 | - | - | 78,97 |
| 2 | 1,54 | 11,20 | - | - | 0,45 | - | - | 86,81 |
| 3 | 13,14 | 42,72 | 0,33 | - | 11,65 | - | - | 32,16 |
| 4 | 5,30 | 28,49 | - | - | 2,96 | - | - | 63,24 |
| 5 | 6,00 | 45,37 | - | 3,53 | 7,36 | 0,47 | 0,26 | 37,00 |
| 6 | 4,88 | 31,29 | 0,27 | - | 4,18 | - | - | 59,38 |
| 7 | 2,34 | 12,08 | - | - | 1,00 | - | - | 84,57 |
| 8 | 3,85 | 46,36 | 0,14 | 4,47 | 6,36 | 0,87 | - | 37,95 |
| 9 | 4,79 | 24,18 | - | - | 2,46 | - | - | 68,56 |
| 10 | 1,72 | 8,11 | - | - | 0,67 | - | - | 89,50 |
| Průměrná hodnota | 4,65 | 26,66 | 0,25 | 4,00 | 3,84 | 0,67 | 0,26 | 63,81 |
| Odchylka | 1,06 | 4,62 | 0,03 | 0,21 | 1,15 | 0,09 | 0,00 | 6,90 |



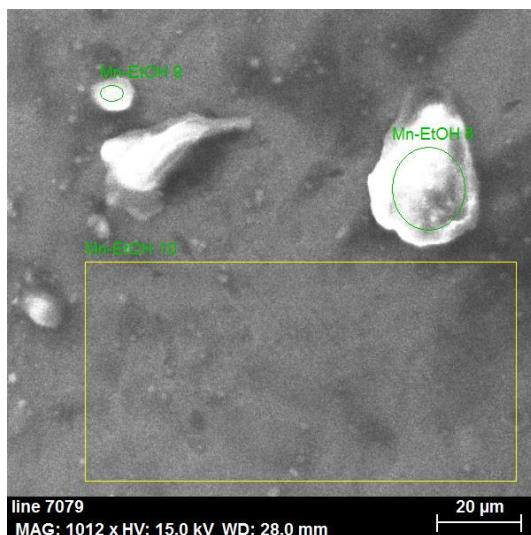
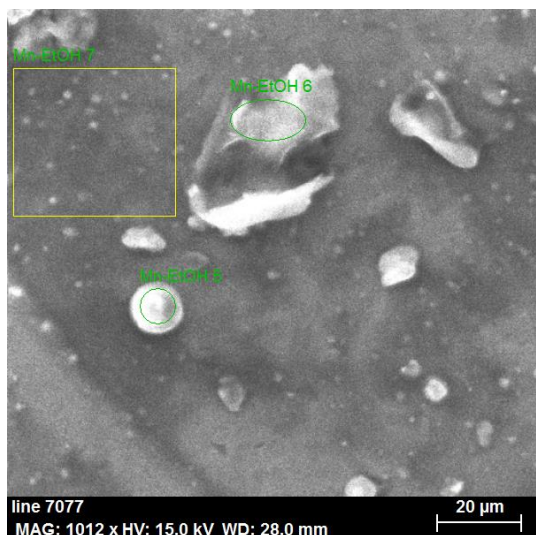
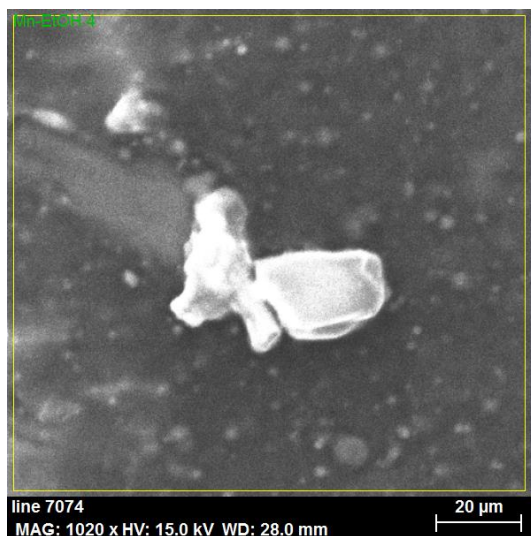
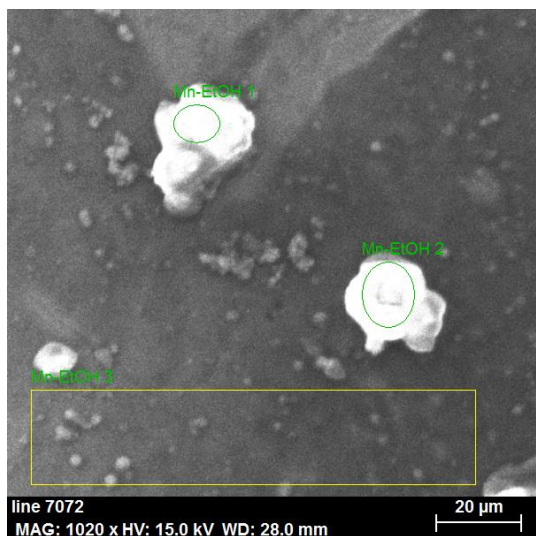


MnO v ethanolu

Tabulka 17 - EDX analýza MnO ablaovaného v ethanolu, výsledky jsou uvedené v hmotnostních procentech

| MnO v ethanolu | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Spektrum | C | N | O | Na | Mg | Al | Si |
| 1 | 39,00 | - | 25,12 | 3,95 | 0,32 | 0,47 | 1,25 |
| 2 | 34,34 | - | 17,29 | 13,72 | 0,27 | 0,22 | 0,30 |
| 3 | 38,27 | - | 19,38 | 0,22 | - | - | 0,10 |
| 4 | 46,99 | - | 21,75 | 0,32 | - | - | 1,78 |
| 5 | 32,77 | - | 42,65 | 6,35 | 0,69 | - | - |
| 6 | 69,00 | 1,36 | 20,89 | 0,25 | - | 0,07 | 0,24 |
| 7 | 36,22 | - | 18,84 | 0,21 | - | - | - |
| 8 | 56,89 | 7,12 | 24,24 | 2,92 | - | - | - |
| 9 | 54,55 | - | 15,87 | 7,51 | - | - | 0,09 |
| 10 | 17,63 | - | 15,37 | 0,18 | - | 0,07 | - |
| Průměrná hodnota | 42,57 | 4,24 | 22,14 | 3,56 | 0,43 | 0,21 | 0,63 |
| Odchylka | 4,62 | 1,29 | 2,50 | 1,42 | 0,07 | 0,06 | 0,23 |
| Spektrum | S | Cl | K | Ca | Ti | Mn | |
| 1 | 0,37 | 10,73 | 8,49 | 1,39 | 1,44 | 7,46 | |
| 2 | - | 18,67 | 8,77 | - | 1,24 | 5,17 | |
| 3 | - | 0,16 | 0,09 | - | 34,49 | 7,29 | |
| 4 | - | 0,29 | 0,15 | 0,19 | 17,60 | 10,93 | |
| 5 | 0,08 | 0,15 | 0,14 | 0,45 | 1,53 | 15,19 | |
| 6 | 0,52 | 0,28 | 0,23 | 0,27 | 1,87 | 5,01 | |
| 7 | - | 0,15 | 0,11 | - | 37,34 | 7,13 | |
| 8 | 0,63 | 4,12 | 2,75 | - | 0,70 | 0,62 | |
| 9 | - | 10,04 | 1,87 | - | 0,89 | 9,18 | |
| 10 | - | - | - | - | 63,43 | 3,32 | |
| Průměrná hodnota | 0,40 | 4,95 | 2,51 | 0,57 | 16,05 | 7,13 | |

| | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| Odchylka | 4,62 | 1,29 | 2,50 | 1,42 | 0,07 | 0,06 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|

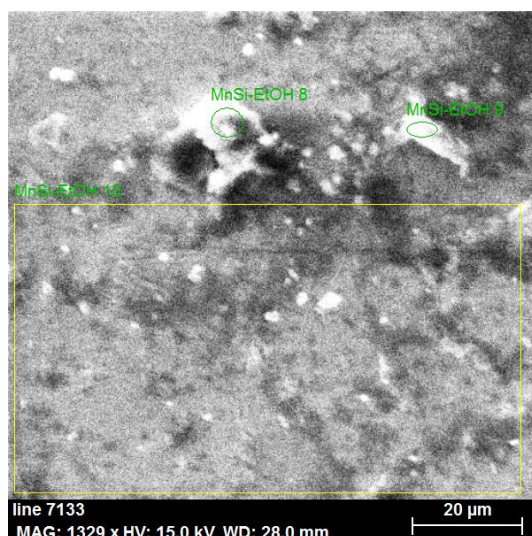
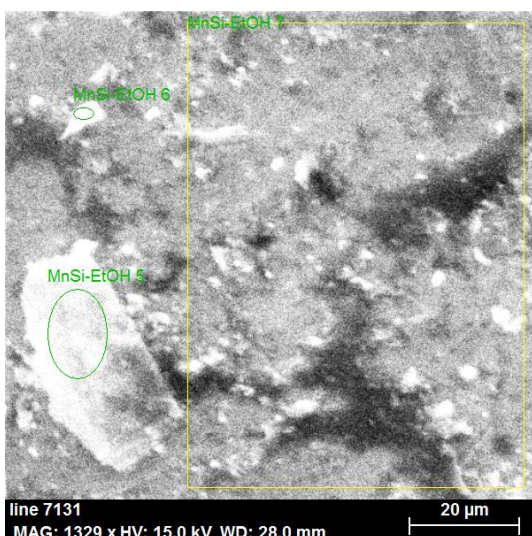
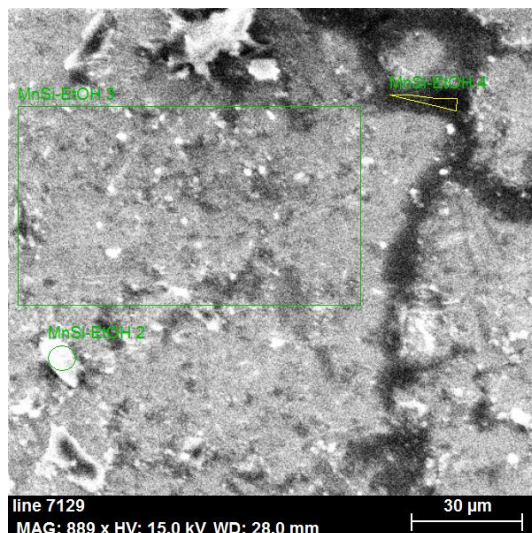
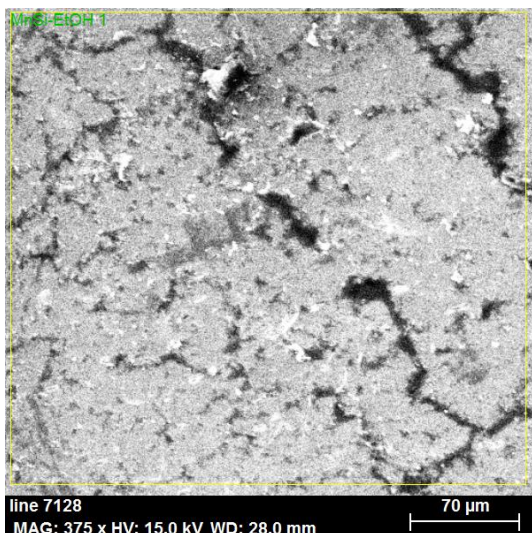


SiO a MnO v ethanolu

Tabulka 18 - EDX analýza směsi SiO a MnO ablaovaných v ethanolu, výsledky jsou uvedené v hmotnostních procentech

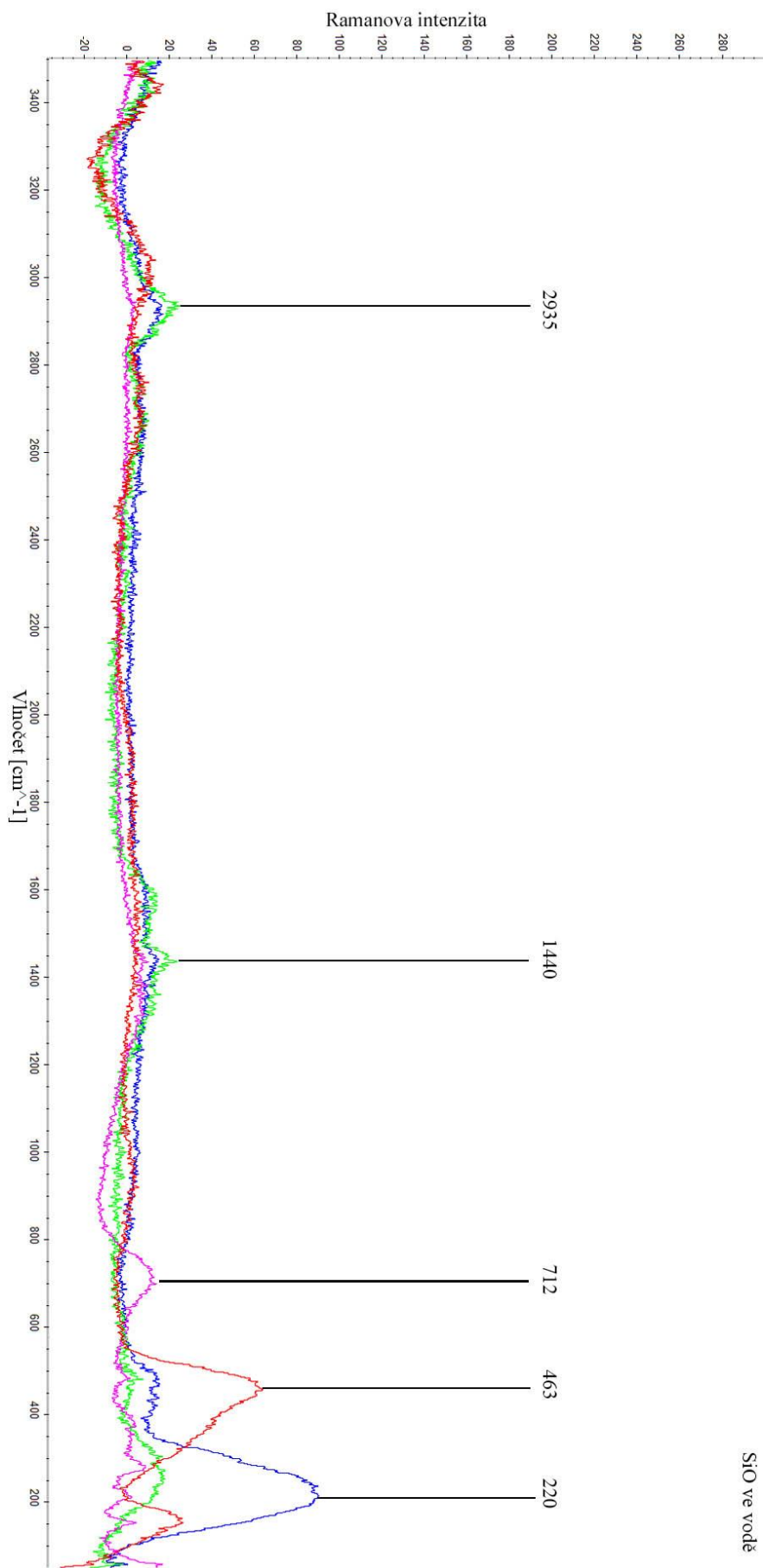
| SiO+MnO v ethanolu | | | | | | | |
|---------------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Spektrum | C | N | O | Na | Al | Si | S |
| 1 | 6,26 | - | 17,53 | - | - | 1,28 | - |
| 2 | 25,37 | - | 32,18 | 0,75 | - | 4,96 | - |
| 3 | 5,26 | - | 16,47 | 0,12 | 0,07 | 0,90 | - |
| 4 | 23,78 | - | 32,55 | 0,33 | 0,23 | 6,77 | - |
| 5 | 22,31 | 1,82 | 26,16 | 0,31 | - | 2,03 | 0,11 |
| 6 | 12,53 | - | 39,58 | 0,14 | - | 27,31 | - |
| 7 | 6,84 | - | 21,32 | 0,08 | - | 1,54 | - |
| 8 | 41,53 | - | 34,93 | 1,16 | - | 11,16 | 0,23 |
| 9 | 40,04 | - | 34,63 | 0,84 | - | 9,31 | - |
| 10 | 5,53 | - | 16,88 | 0,10 | - | 0,96 | - |
| Průměrná hodnota | 18,95 | 1,82 | 27,22 | 0,43 | 0,15 | 6,62 | 0,17 |
| Odchylka | 4,41 | 0,00 | 2,73 | 0,13 | 0,04 | 2,58 | 0,03 |

| Spektrum | Cl | K | Ca | Ti | Mn |
|-------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | - | - | - | 74,31 | 0,62 |
| 2 | 0,44 | 0,18 | - | 31,72 | 4,39 |
| 3 | - | - | - | 75,99 | 1,19 |
| 4 | 0,14 | 0,12 | - | 34,61 | 1,46 |
| 5 | 0,46 | - | - | 45,10 | 1,70 |
| 6 | 0,14 | - | - | 19,16 | 1,13 |
| 7 | - | - | - | 69,45 | 0,77 |
| 8 | 1,20 | 0,30 | 0,27 | 4,36 | 4,84 |
| 9 | 0,61 | 0,30 | 0,23 | 10,18 | 3,86 |
| 10 | 0,06 | - | - | 75,97 | 0,50 |
| Průměrná hodnota | 0,44 | 0,23 | 0,25 | 44,08 | 2,05 |
| Odchylka | 0,13 | 0,03 | 0,01 | 8,93 | 0,52 |

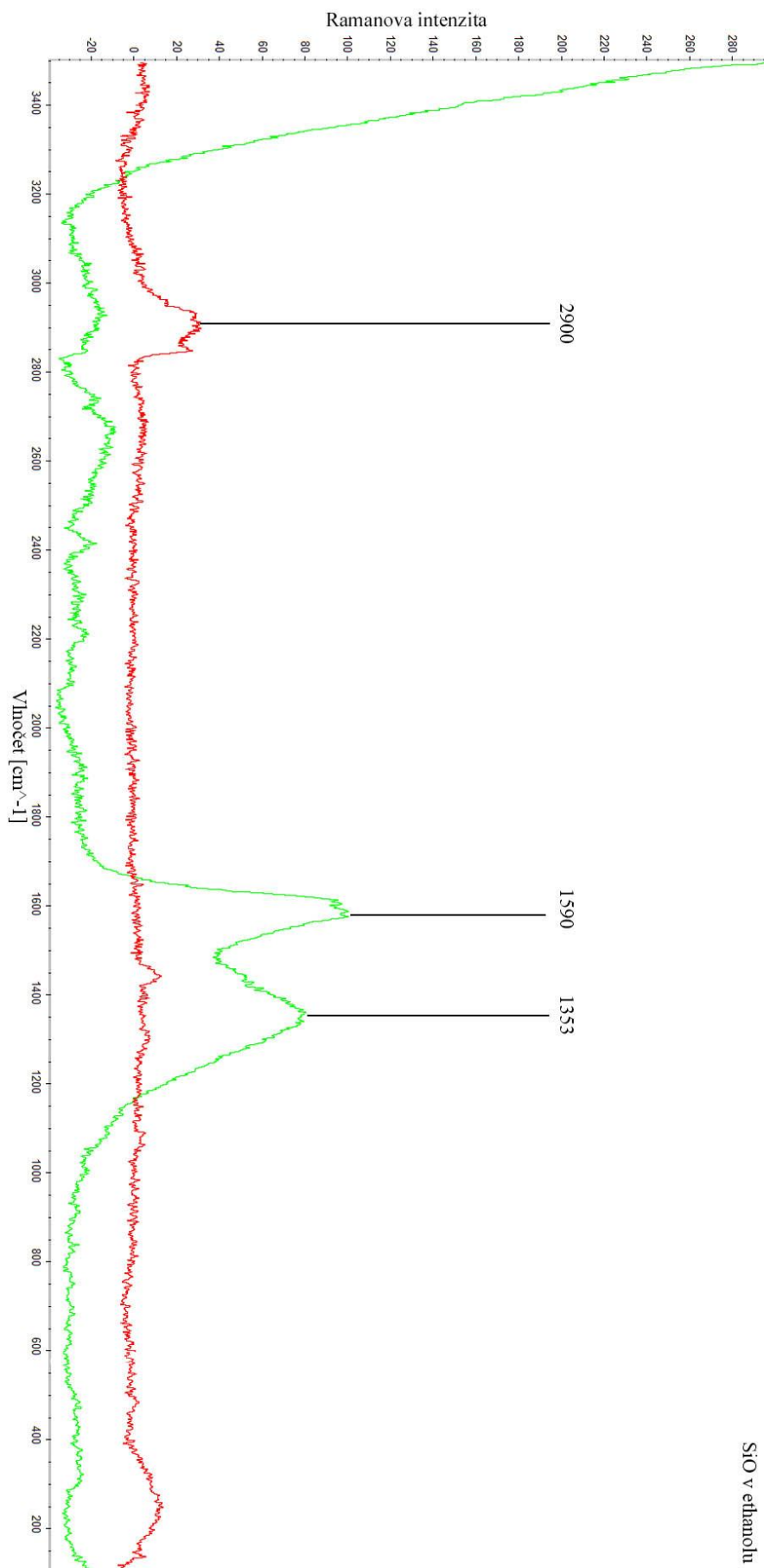


PŘÍLOHA č. 2

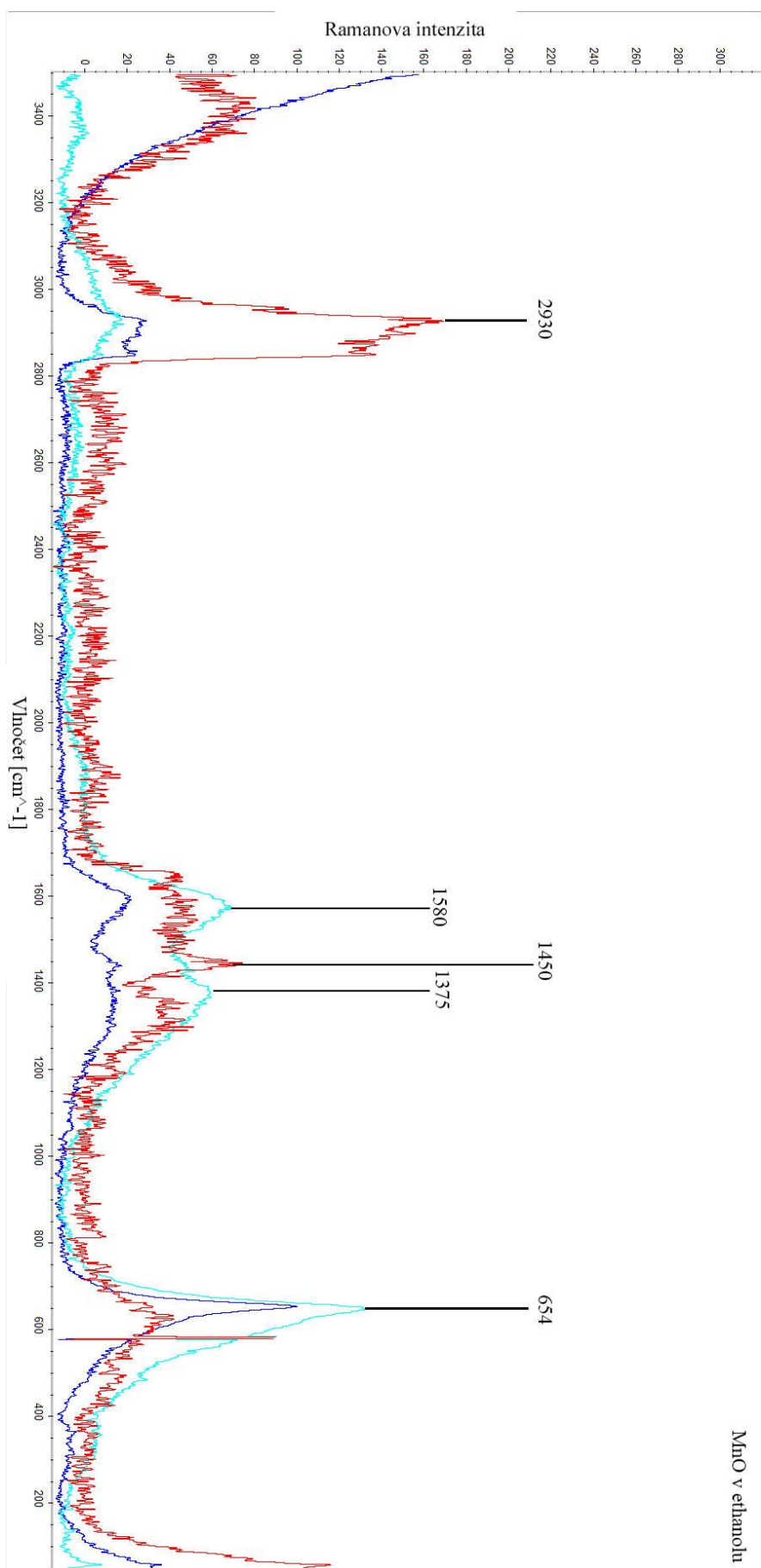
Ramanova spektroskopie



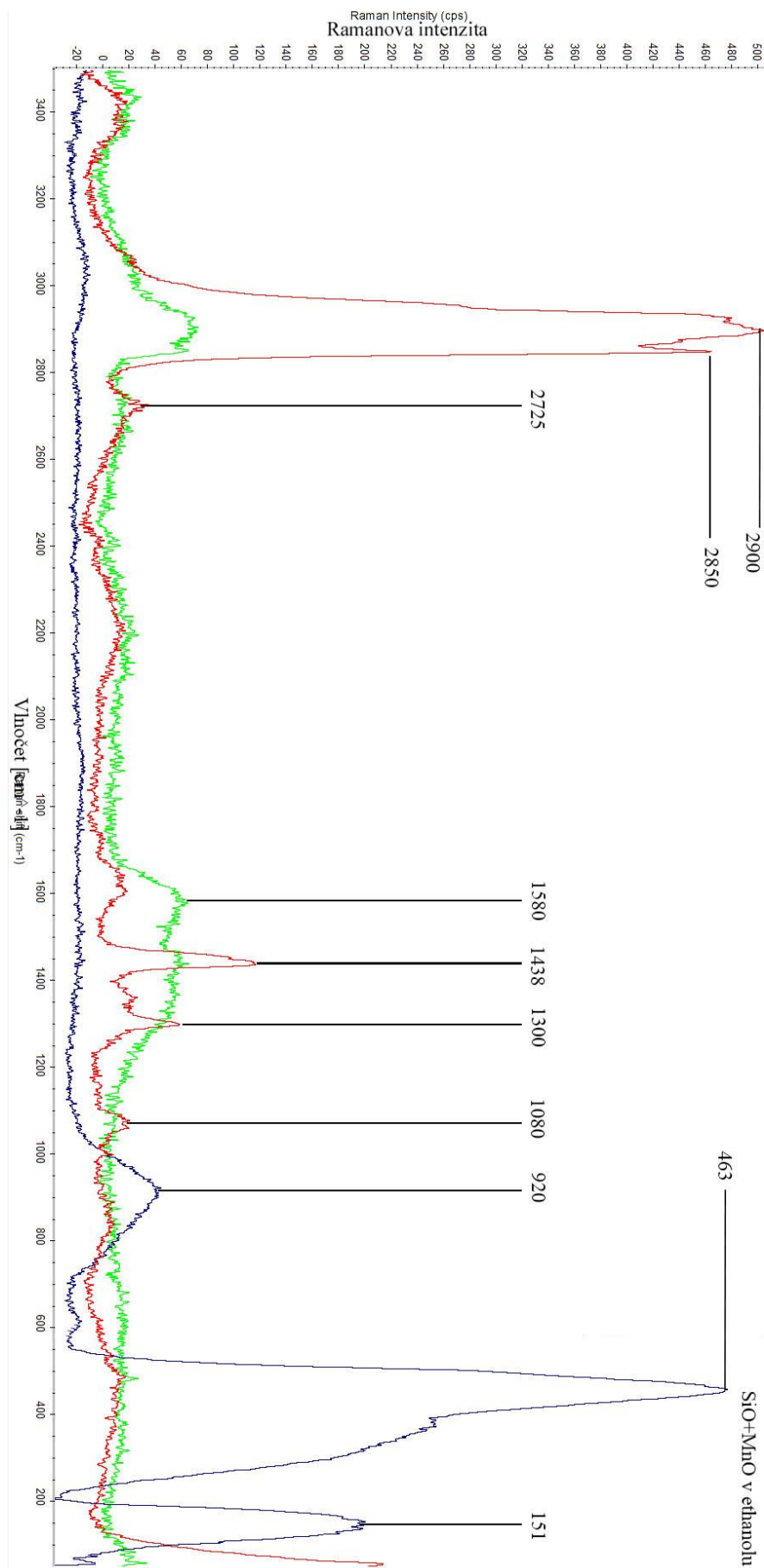
Obr. 1 - Ramanova spektra SiO₂ ablaovaného ve vodě



Obr. 2 - Ramanova spektra SiO ablaovaného v ethanolu



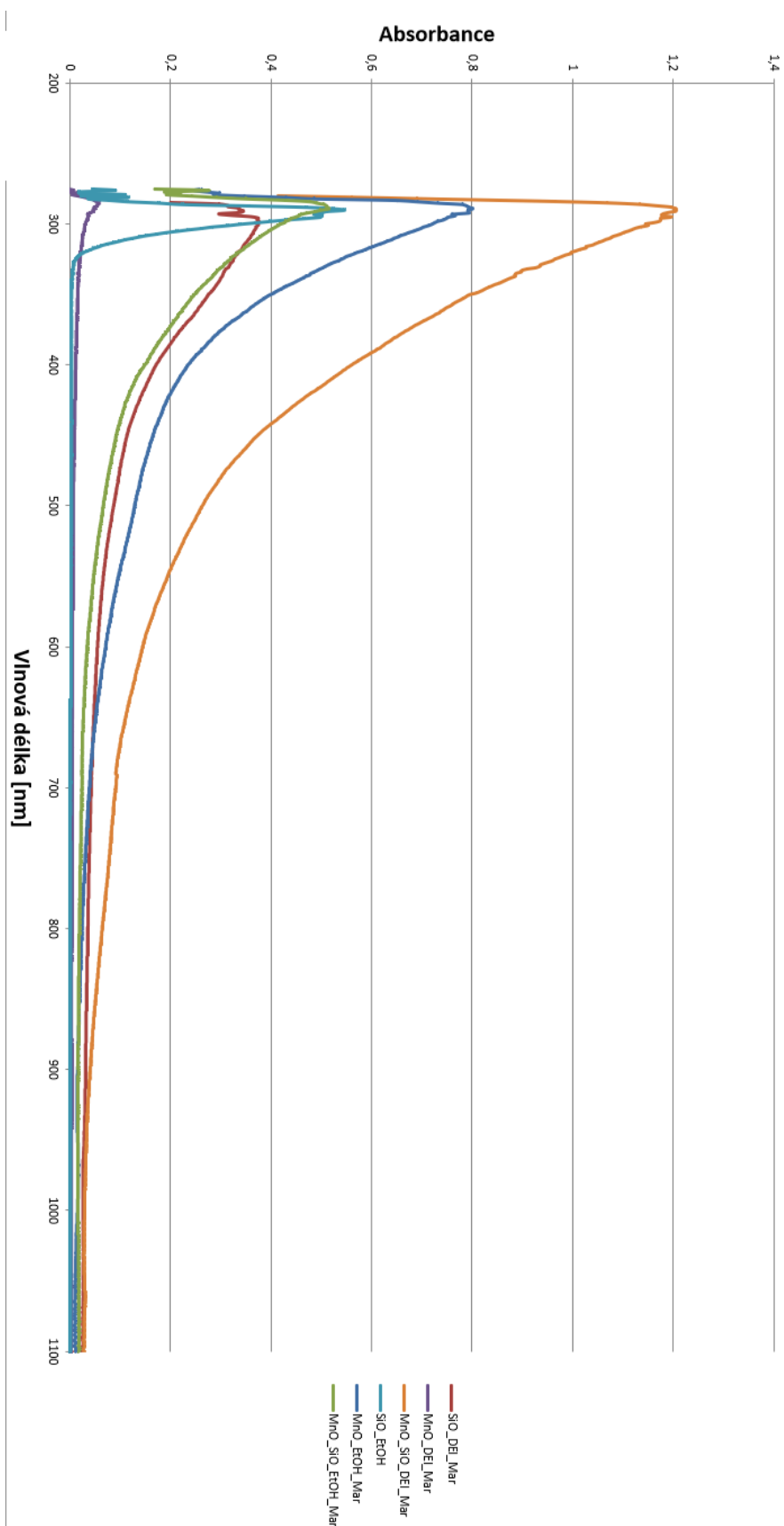
Obr. 3 - Ramanova spektra MnO ablaovaného v ethanolu



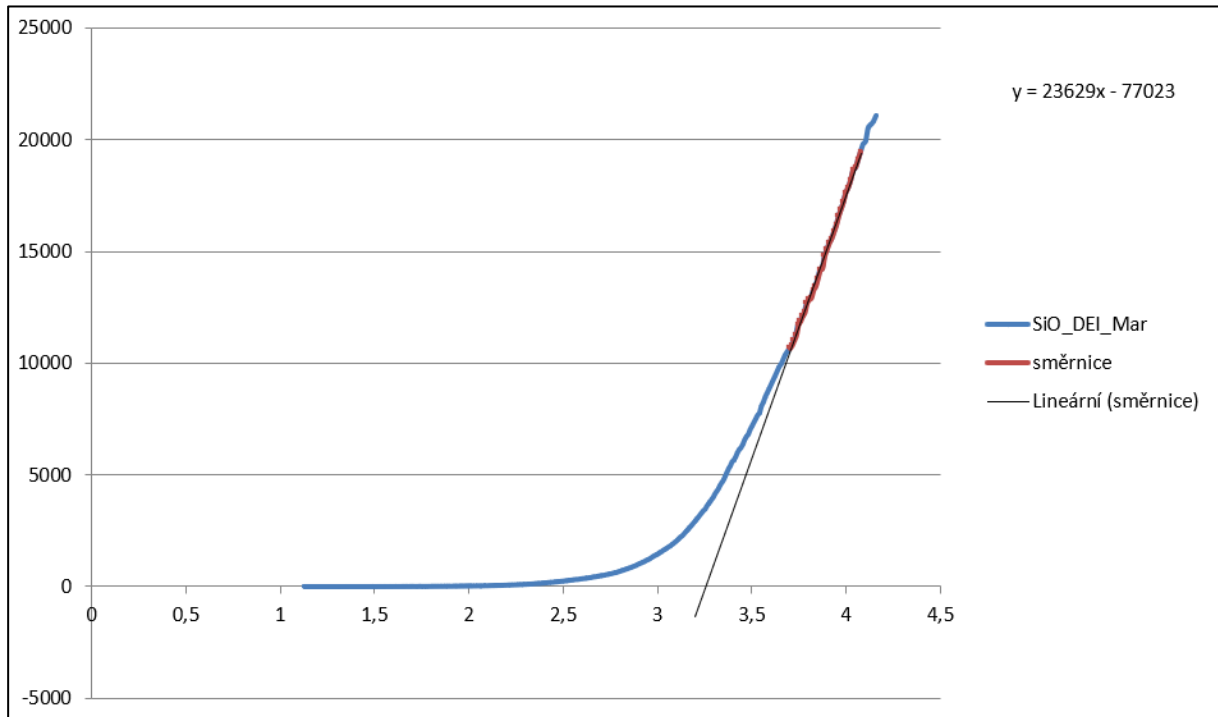
Obr. 4 - Ramanova spektra směsi SiO₂ a MnO ablaovaných v ethanolu

PŘÍLOHA č. 3

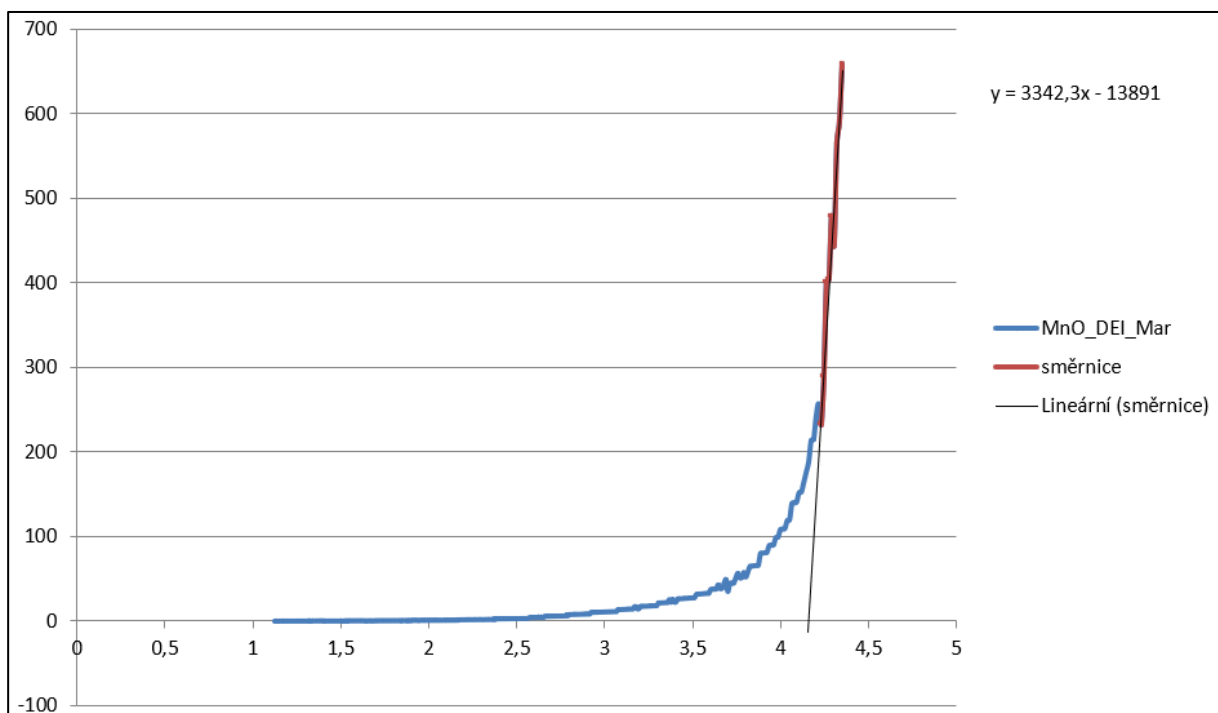
Absorbance a Tauovy grafy



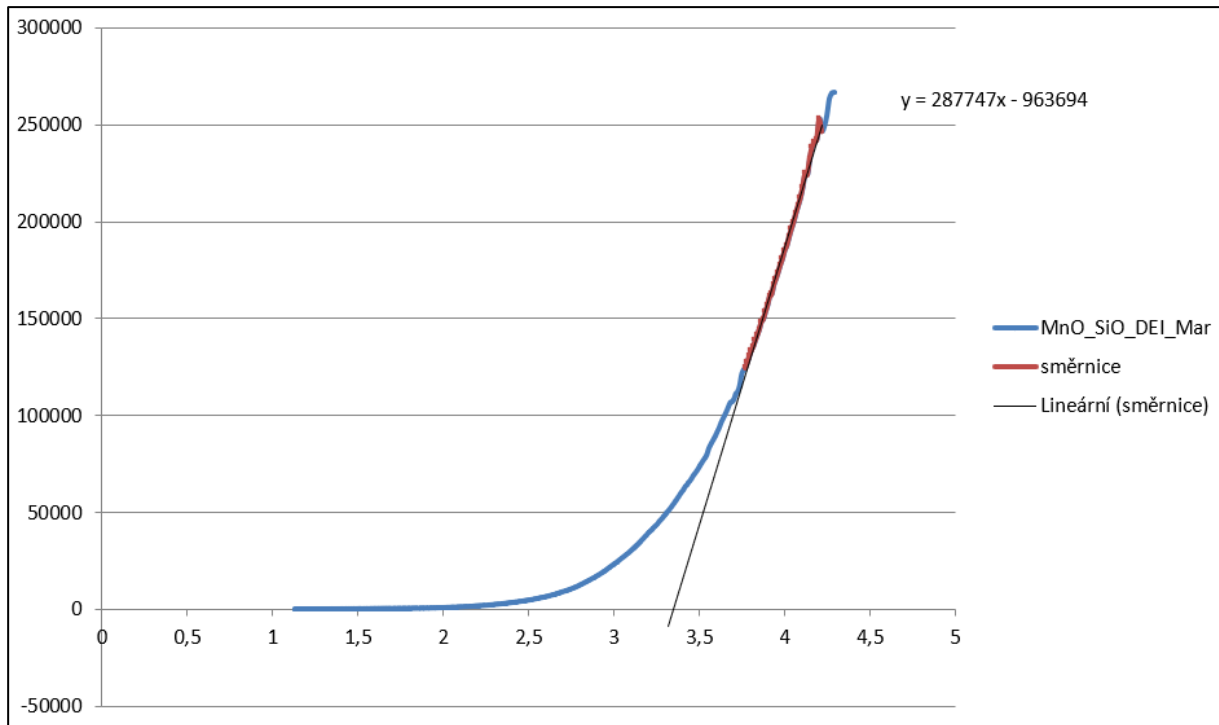
Obr. 5 - Absorbance koloidů



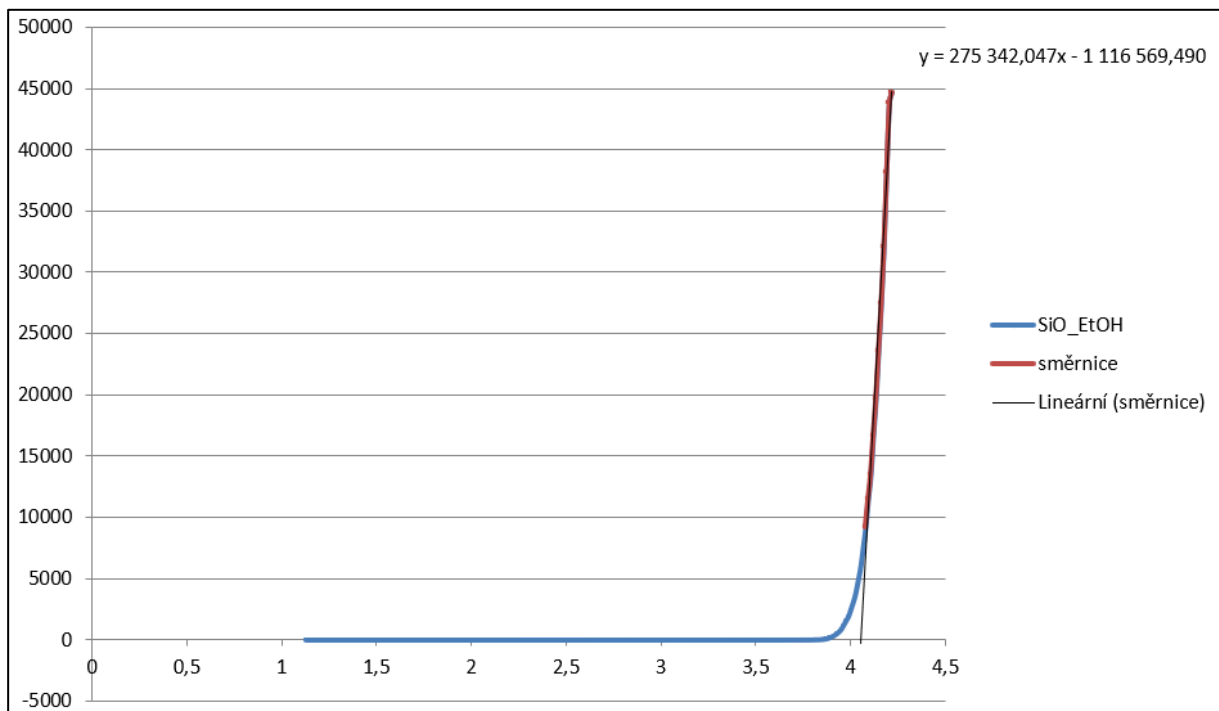
Obr. 6 - Taucův graf SiO ablaovaného ve vodě



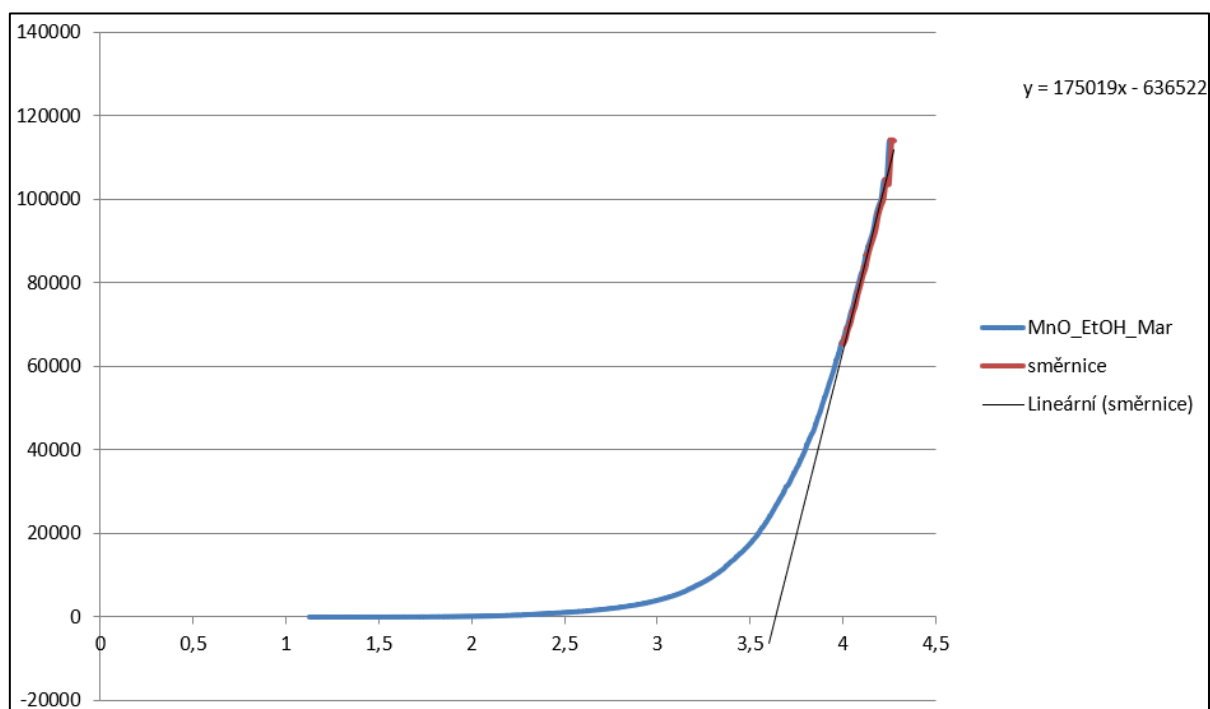
Obr. 7 - Taucův graf MnO ablaovaného ve vodě



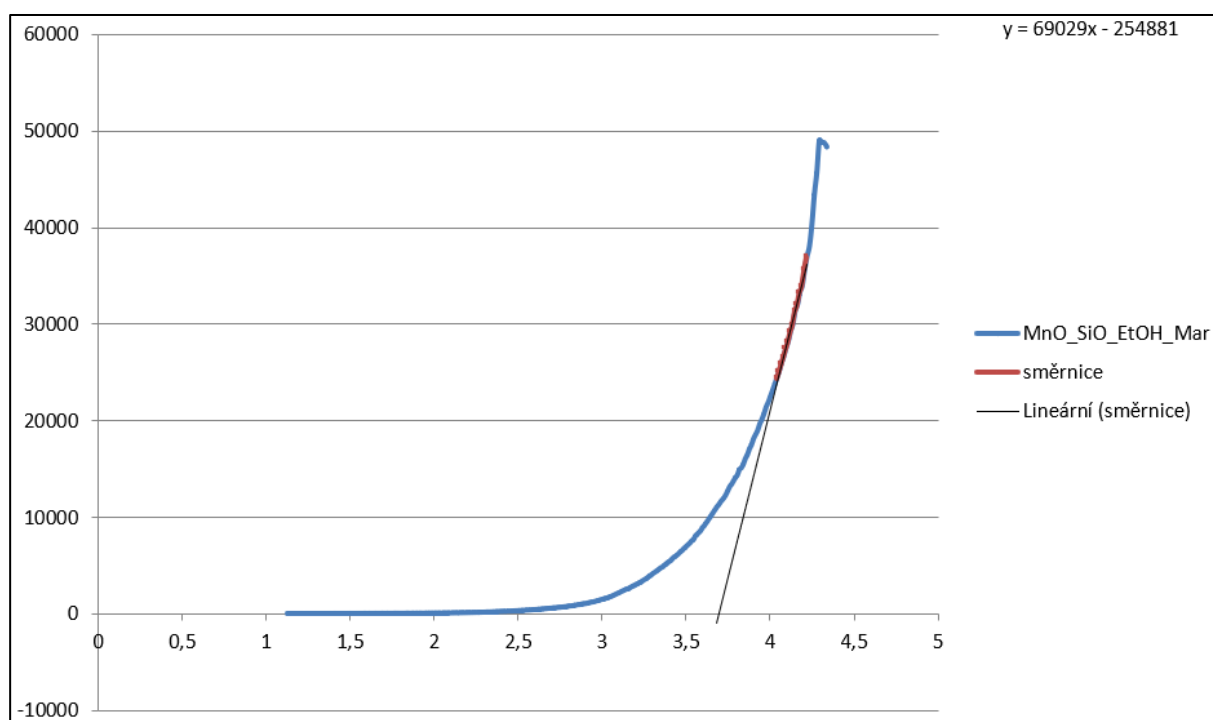
Obr. 8 - Taucův graf směsného SiO a MnO ablaovaných ve vodě



Obr. 9 - Taucův graf SiO ablaovaného v ethanolu



Obr. 10 - Taucův graf MnO ablaovaného v ethanolu



Obr. 11 - Taucův graf směsného SiO a MnO ablaovaných v ethanolu