



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Příprava a charakterizace povlaků na bázi nanočástic oxidu zinečnatého

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Autor práce: **Andrii Rishko**
Vedoucí práce: Ing. Mateusz Fijalkowski, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Preparation and characterization of coatings based on the zinc oxide nanoparticles

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Andrii Rishko**
Supervisor: Ing. Mateusz Fijalkowski, Ph.D.





Zadání bakalářské práce

Příprava a charakterizace povlaků na bázi nanočástic oxidu zinečnatého

Jméno a příjmení: **Andrii Rishko**
Osobní číslo: M16000213
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály
Zadávací katedra: Katedra chemie
Akademický rok: **2018/2019**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše na téma přípravy nanočástic oxidu zinečnatého sol-gel metodou a přehled alternativních metod.
2. Přehled technik pro charakterizace nanočástic a metod pro charakterizace tenkých vrstev.
3. Syntéza vybraných nanočástic oxidu zinečnatého a příprava povlaků pomocí dip-coating metody.
4. Charakterizace syntetizovaných nanočástic a povlaků vybranými metodami.

Rozsah grafických prací: dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran
Forma zpracování práce: tištěná



Seznam odborné literatury:

1. BIRDI, K. S., ed. Handbook of surface and colloid chemistry. Fourth edition. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. ISBN 978-1-4665-9667-2.
2. SPANHEL, Lubomir. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2006, 39(1), 7?24. ISSN 0928-0707, 1573-4846. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-006-7302-5.
3. HILGENDORFF, M. From ZnO Colloids to Nanocrystalline Highly Conductive Films. Journal of The Electrochemical Society. 1998, 145(10), 3632. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.1838855.
4. SEGETS, Doris. Analysis of Particle Size Distributions of Quantum Dots: From Theory to Application. KONA Powder and Particle Journal [online]. 2016, 33(0), 48?62 [vid. 2018-10-23]. ISSN 0288-4534, 2187-5537. Dostupné z: doi:10.14356/kona.2016012.

Vedoucí práce: Ing. Mateusz Fijalkowski, Ph.D.
Datum zadání práce: 10. října 2018
Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2019

L. S.

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci 10. října 2018

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

19. 4. 2019

Andrii Rishko

Poděkování

Chtěl bych poděkovat všem lidem, kteří mě pomáhali v průběhu psaní této bakalářské práce. Především chci poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce panu Ing. Mateuszovi Fijalkowskemu, Ph.D. a Ing. Kindze Adach Ph.D. za to, že mi pomohli vybrat téma, které mě hodně zaujalo, za užitečné rady, za neustálou pomoc a podporu, a také za přátelskou atmosféru mezi námi.

Také jsem velmi vděčný své rodině a svým blízkým za to, co pro mě udělali v průběhu celého života. Především za to, že můžu studovat na této univerzitě a neustálou pomoc, podporu a víru ve mě.

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce byla příprava nanočástic ZnO a zkoumání vlivu parametrů syntézy na jejich vlastnosti a následná příprava povlaků metodou dip-coating.

Pro přípravu nanočástic byly prozkoumány dva hydroxidy, byl sledován růst nanočástic, jejich velikost, stabilita a výtěžek reakce. Vybraný sol byl využitý pro tvorbu povlaků na planárních substrátech. Bylo prozkoumáno, jak se mění tloušťka povlaků v závislosti na rychlosti vytahování substrátu a v závislosti na různých koncentracích.

Provedeným výzkumem bylo zjištěno, že nanočástice oxidu zinečnatého jsou monodisperzního charakteru a mají velikost v rozmezí 5 až 25 nm v závislosti na použitém hydroxidu. Bylo určeno množství hydroxidu, který se spotřebovává v kondenzačním procesu a jeho vliv na tvorbu a stabilitu ZnO solu. Ohledně povlaků byla zjištěna a vytvořena funkce závislosti tloušťky na rychlosti vytahování substrátu. Bylo ukázáno, že při použití vyšších koncentrací zvětšuje se tloušťka povlaků.

Klíčová slova: ZnO, dip-coating, sol-gel, povlaky, nanočástice.

Abstract

The aim of this bachelor thesis was the preparation of ZnO nanoparticles and examination the influence of synthesis parameters on their properties and subsequent preparation of coatings by the dip-coating method.

For the preparation of nanoparticles two hydroxides were investigated, it was monitored the growth of nanoparticles, their size, stability and the yield of the reaction. The selected sol was used for the formation of coatings on planar substrates. It was tested how the thickness of the coatings varies depending on both the velocity of dipping and on the different concentrations.

The research has found that zinc oxide nanoparticles are monodisperse and have a size ranging from 5 to 25 nm depending on the used hydroxide. It was determined the amount of hydroxide that is consumed in the condensation process and its effect on the formation and stability of ZnO sol. Regarding the coatings, it was found and created a function of thickness dependence on the speed of dipping of the substrate. It has been shown that using higher concentrations, the thickness of the coatings increases.

Key words: ZnO, dip-coating, sol-gel, coatings, nanoparticles

Obsah

Seznam zkratk	9
1 Úvod	11
2 Teoretická část	12
2.1 Vlastnosti a využití ZnO	12
2.2 Metody přípravy nanočástic ZnO	13
2.3 Koloidní soustavy	17
2.3.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav	18
2.3.2 Optické vlastnosti koloidních soustav	18
2.3.3 Elektrické vlastnosti koloidních soustav	19
2.3.4 Stabilita koloidních soustav	19
2.4 Povlaky	20
2.4.1 Metody přípravy povlaků	21
2.4.2 Aplikace povlaků	24
2.5 Vybrané metody charakterizace nanočástic	25
2.5.1 Mikroskopické metody	25
2.5.2 Spektroskopické metody	29
3. Experimentální část	32
3.1. Laboratorní vybavení	32
3.2. Příprava nanočástic oxidu zinečnatého	33
3.2.1 Příprava prekurzoru pomocí klasické a rychlé syntézy	33
3.2.2 Příprava roztoků hydroxidu	35
3.2.3 Kondenzace nanočástic pomocí hydroxidů	35
3.3 Příprava povlaků	37
3.3.1 Čištění sklíček	37
3.3.2 Příprava tenkých filmů pomocí ponořovací metody	37
4 Výsledky a diskuze	39
4.1 Charakterizace roztoků	39
4.2 Charakterizace povlaků	42
5 Závěr	48
Seznam použité literatury	49
Seznam tabulek	54
Seznam grafů	55

Seznam obrázků.....	56
Příloha A.....	57
Příloha B.....	58
Příloha C.....	59
Příloha D.....	60
Příloha E.....	61

Seznam zkratek

AACVD	aerosol asistovaný CVD angl. <i>Aerosol Assisted CVD</i>
AFM	mikroskopie atomárních sil angl. <i>Atomic Force Microscopy</i>
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie angl. <i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i>
ALCVD	epitaxe atomových vrstev angl. <i>Atomic-Layer CVD</i>
APCVD	CVD při atmosférickém tlaku angl. <i>Atmospheric Pressure CVD</i>
CVD	chemická depozice z plynné fáze angl. <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DLICVD	přímé vstřikování kapaliny CVD angl. <i>Direct Liquid Injection CVD</i>
DLS	dynamický rozptyl světla angl. <i>Dynamic Light Scattering</i>
EDX	energieově disperzní X-ray analýza angl. <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací angl. <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
HPCVD	hybridní fyzikálně-chemická depozice par angl. <i>Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition</i>
IR	infračervená spektrofotometrie angl. <i>Infrared Spectroscopy</i>
LD	laserová zařízení angl. <i>Laser Devices</i>
LPCVD	CVD za sníženého tlaku angl. <i>Low-Pressure CVD</i>
MBE	epitaxe z molekulárních svazků angl. <i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MOCVD	chemická depozice z plynné fáze organokovových prekurzorů angl. <i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i>
NIR	blízká infračervená oblast angl. <i>Near Infrared Region</i>
PECVD	plazmou podporované CVD angl. <i>Plasma-Enhanced CVD</i>
PET	Polyethylentereftalát angl. <i>Polyethylene Terephthalate</i>

PLD	pulsní laserová depozice angl. <i>Pulse Laser Deposition</i>
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze angl. <i>Physical Vapor Deposition</i>
RPECVD	dálkové plazmatické CVD angl. <i>Remote Plasma-Enhanced CVD</i>
RTCVD	rychlý tepelný CVD angl. <i>Rapid Thermal CVD</i>
SEM	skenovací elektronová mikroskopie angl. <i>Scanning Electron Microscope</i>
SP	sprejová pyrolýza angl. <i>Spray Pyrolysis</i>
SPM	mikroskopie rastrující sondou angl. <i>Scanning Probe Microscopy</i>
TEM	transmisní elektronová mikroskopie angl. <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TMAOH	tetramethylamonium hydroxid angl. <i>Tetramethylammonium Hydroxide</i>
UHVCVD	ultravysoké vakuum CVD angl. <i>Ultrahigh Vacuum CVD</i>
UV	ultrafialové angl. <i>ultraviolet</i>
VIS	viditelné angl. <i>visible</i>
ZAH	předehřátý ethanolický roztok octanu zinečnatého angl. <i>preheated ethanolic solution of zinc acetate</i>
ZnO	oxid zinečnatý angl. <i>zinc oxide</i>
Ac	zbytek kyseliny octové angl. <i>rest of acetic acid</i>

1 Úvod

Oxid zinečnatý v současné době představuje materiály, které lidé používají denně a nemohou se bez nich obejít. V přírodě se tato látka nachází ve formě minerálu zvaného zinkit. ZnO je bílý prášek, který je prakticky nerozpustný ve vodě. Dokonce i v době starověké Indie lidé používali oxid zinečnatý k léčbě, aniž by si uvědomili, co přesně je součástí těchto zázračných léků. K dnešnímu dni se tento materiál nejčastěji vyskytuje jako „zinková běloba“ [1].

Velký zájem o oxid zinečnatý je dokázán počtem záznamů v americké databázi SciFinder. Ke dni 30. 6. 2015 počet těchto záznamů přesáhl 300 tisíc, z čehož je asi 150 tisíc patentů. Tato analýza prokázala velmi vysoký zájem o tento materiál z důvodu úspěšné realizace výroby nanostrukturovaných forem oxidu zinečnatého. To způsobilo skutečný boom v zájmu o použití ZnO, což právě přispívá k rozšíření použití tohoto materiálu ve světě, protože nanočástice ZnO, ve srovnání s mikročásticemi, vykazují jiné vlastnosti, které mohou být použity k vytvoření nových materiálů. Co se týče oxidu zinečnatého, tak experimentálně byl prokázán vliv velikosti a tvaru nanočástic na takové vlastnosti jako: strukturní stabilitu [2], kohezní energii [3], povrchovou energii [4], tepelnou kapacitu, slučovací entalpii, teplotu tání, rozpustnost v roztocích [5].

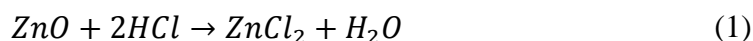
Tato bakalářská práce si klade za cíl prozkoumat jak vliv parametrů syntézy nanočástic oxidu zinečnatého, tak určení vhodných podmínek pro tvorbu povlaků a jejich následnou charakterizace. V první části práce je prezentovaná literární rešerše na téma přípravy nanočástic oxidu zinečnatého pomocí různých metod, je provedeny přehled technik pro přípravu tenkých filmů a popis vybraných metod charakterizaci nanočástic a povlaků. Ve druhé části bakalářské práce je popsána syntéza nanočástic ZnO a také příprava povlaků metodou dip-coating. Pro přípravu nanočástic jsou prozkoumané dva hydroxidy: LiOH, TMAOH. Ve třetí části jsou analyzovány výsledky této práci, sledování růstu a určení velikosti vzniklých nanočástic, pozorování změny tloušťky povlaků v závislosti na rychlosti vytahování substrátu a na koncentracích.

2 Teoretická část

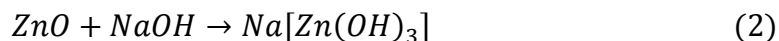
2.1 Vlastnosti a využití ZnO

Oxid zinečnatý se vyskytuje ve formě bílého prášku. Minerál, ze kterého se získává, může být žluté nebo červené barvy v důsledku toho, že v zinkitu jsou kromě zinku přítomny ještě mangan a železo. Oxid zinečnatý vykazuje amfoterní vlastnosti. Je nerozpustný ve vodě a bez zápachu [6].

- reaguje s kyselinami za tvorbu solí:



- při interakci s roztoky alkálií tvoří komplexní tri-, tetra- a hexahydroxozinečnatany:



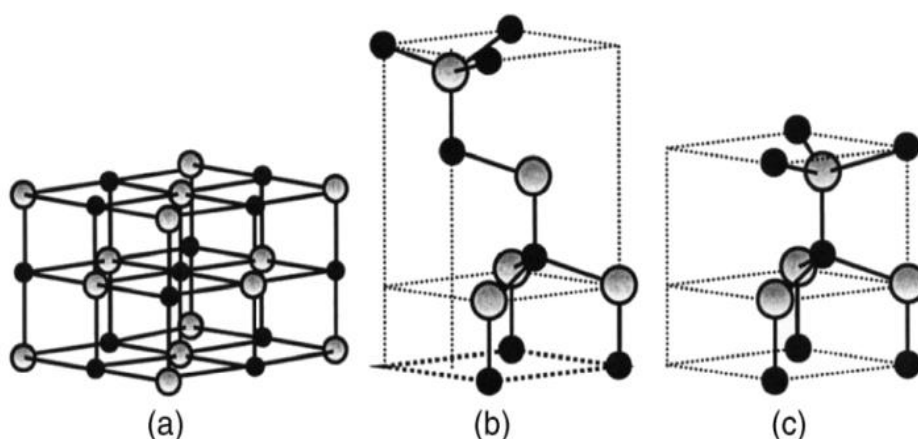
- při fúzi s oxidy kovů oxid zinečnatý tvoří zinečnatany:



- oxid zinečnatý se rozpouští v koncentrovaném vodném roztoku amoniaku:



Oxid zinečnatý je také polovodič, který krystalizuje ve třech krystalografických strukturách: rocksalt, zinc blende, wurtzite. Jejich krystalové struktury jsou zobrazeny na obrázku 1. Za běžných podmínek je termodynamicky stabilní pouze wurtzitová struktura [7].



Obrázek 1: Zobrazení krystalových struktur ZnO: (a) krychlový rocksalt, (b) krychlový zinc blende a (c) hexagonální wurtzite. Šedé a černé koule označují atomy Zn a O příslušně [7].

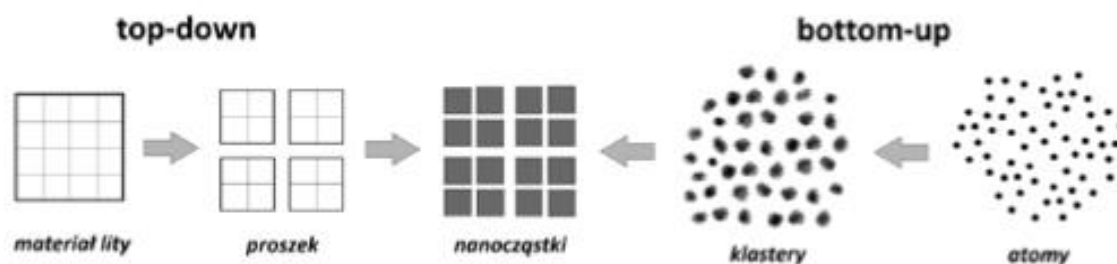
Jak už bylo zmíněno, oxid zinečnatý je polovodič. Struktura pásma daného polovodiče je klíčová při určování jeho potenciální užitečnosti. Proto je přesná znalost struktury pásma rozhodující, má-li být polovodič vhodným pro aplikaci. Energetická mezera, známá ještě jako band-gap, je pro ZnO 3,37 eV a energie excitované vazby je velká 60 meV. Což je důvodem, proč se oxid zinečnatý považuje za vhodný materiál pro aplikace v elektronice a optoelektronice [7].

Nanostrukturované formy ZnO mají vynikající antibakteriální účinky, výbornou fyzikální a chemickou stabilitu [8]. Jak už bylo zmíněno výše, mají výrazné optické, piezoelektrické a elektrické vlastnosti. Což rozšiřuje spektrum použití oxidu zinečnatého v různých oblastech. Jednou z takových oblastí je optika a elektronika:

- ZnO je využíván pro vysoce výkonné diody vyzařující světlo (led) a laserová zařízení (LD) [9]
- ultrafialové (UV) fotodetektory, které jsou široce používány v různých komerčních aplikacích [10]
- plynové senzory [11,12], solární články [13], piezoelektrické nanogenerátory [14]
- je dopován atomy hliníku a široce studován jako vodivý materiál pro použití v průhledných elektrodách jako tzv. transparentní vodivý oxid [15]

2.2 Metody přípravy nanočástic ZnO

Dnes je na světě známo mnoho metod, kterými se vyrábějí nanostrukturované formy oxidu zinečnatého. Všechny tyto metody lze rozdělit podle různých kritérií. Především se rozlišují chemické a fyzikální. Dalším příkladem rozlišení metod může být jejich rozdělení na postupy na mokré cestě a postupy na suché cestě. Také vybrané metody přípravy nanočástic oxidu zinečnatého lze rozlišovat podle experimentálních podmínek, jako jsou teplota, tlak, vlhkost atd. Z hlediska vytváření nanostruktur rozeznáváme dvě základní cesty, kterými lze nanostruktury připravit, označované jako „shora dolů“, *angl. top-down* a „zdola nahoru“ *angl. bottom-up*. Top-down je cesta, která vede od makrolátky k nanostruktuře a spočívá v zmenšování materiálu částic. Může toho být docíleno ultrazvukem, mechanickým drcením, chemickým rozpouštěním apod. Cesta bottom-up je opačná a jedná se o skládání jednotlivých molekul k větším seskupením, kdy se molekuly spojují a vytvářejí složitější útvary. Podstata těchto cest je ukázaná na obrázku 2 [16].



Obrázek 2: Ilustrace metody Top-down a Bottom-up [17].

Metalurgické procesy

Základem výroby kovů jsou metalurgické procesy extrakce kovů z rudy a odpadu výroby. Metalurgické procesy výroby oxidu zinečnatého jsou založené na spalování zinkové rudy. Oxid zinečnatý získaný pomocí těchto procesů lze rozdělit na různé typy, které závisí na tom, jakým typem procesu byl vyroben. Existuje přímý proces, lépe známý jako americký, a nepřímý – francouzský. Přímý (americký) proces zahrnuje obnovení zinkové rudy vytápěním uhlí (např. antracitem) s následnou oxidací par zinku ve stejném reaktoru v rámci jednoho výrobního cyklu. Výsledný oxid zinečnatý obsahuje nečistoty ve formě sloučenin jiných kovů ze zinkových rud. Výsledné částice ZnO jsou většinou ve tvaru jehly a někdy sféroidní. V nepřímém (francouzském) procesu se kovový zinek taví v peci a odpařuje při cca 910 °C. Okamžitá reakce zinkových par s kyslíkem ze vzduchu vytváří ZnO. Nepřímý proces byl zpopularizován Leclairem v roce 1844 a od té doby je známý jako francouzský proces. Produkt se skládá z aglomerátů s průměrnou velikostí částic od 0,1 do několika mikrometrů. ZnO částice mají převážně sféroidní tvar [18].

Fyzikální metody

Postupy na suché cestě v principu využívají vaporizaci výchozího pevného materiálu. V podstatě jde z energetického hlediska o velmi náročné procesy probíhající za vysokých nebo naopak nízkých tlaků a za velmi vysoké teploty.

PLD – Pulsed Laser Deposition

Pulsní laserová depozice (PLD) je PVD proces, který se provádí ve vakuu. Pro dostatečnou vysokou hustotu laserové energie každý laserový impuls vypaří malé množství materiálu, které vytváří plazmovou vlečku. Abláční vlečka poskytuje materiálový tok pro vznik nanočástic. Proces vzniku nanočástic do značné míry závisí na parametrech kondenzujících plazmových toků (hustota, prostorová distribuce,

částicová energie, ionizační stupeň atd.) a také na termodynamických parametrech povrchu substrátu, jako jsou teplota, hustota adsorpčních míst, aktivační energie povrchové desorpce a difuze atd. [19].

Chemické metody

Precipitace z roztoků

Precipitace z roztoků je široce používaná metoda získávání oxidu zinečnatého, protože umožňuje získat výrobek s opakovatelnými vlastnostmi. Metoda zahrnuje rychlou a spontánní redukci roztoku zinkové soli pomocí redukčního činidla. Ta je po oddělení od roztoku tepelně zpracována při teplotách do cca 500 °C za vzniku ZnO. Proces srážení je řízen parametry, jako jsou pH, teplota a čas [5,18].

Hydrotermální syntéza

Hydrotermální metoda je technika, která je jednoduchá a šetrná k životnímu prostředí, protože nevyžaduje použití organických rozpouštědel nebo další zpracování výrobku. Syntéza probíhá v autoklávu, kde se směs substrátů postupně zahřívá na teplotu 100-300 °C a na několik dní se ponechá. V důsledku vytápění následované chlazením vznikají krystalová jádra, která pak rostou. Tento proces má mnoho výhod včetně možnosti provádění syntézy při nízkých teplotách, různé tvary a rozměry výsledného krystalu v závislosti na složení výchozí směsi, vysoký stupeň krystalinity výrobku a vysoká čistota získaného materiálu [20].

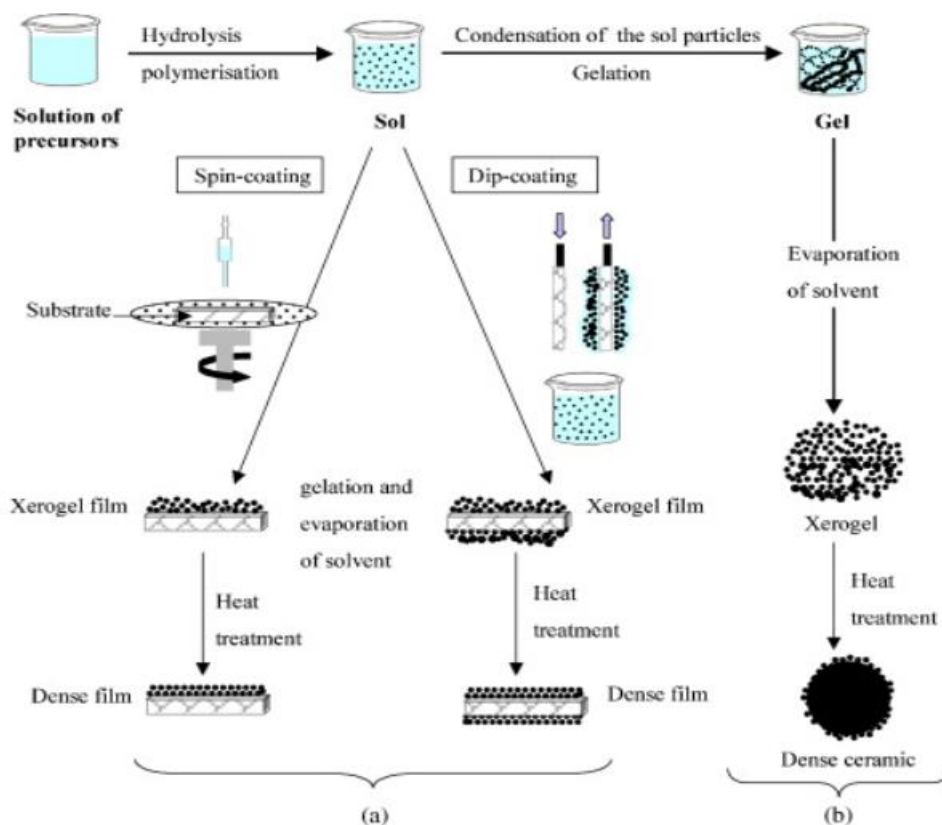
Řada studií ukázala, že použití mikrovlnných reaktorů v hydrotermální syntéze přináší významné výhody. Mikrovlny umožňují ohřát roztoky, ze kterých se syntetizační produkty získávají, a zároveň se vyhýbají ztrátě energie při zahřívání celé nádoby. Mnoho chemických syntéz postupuje s vyšší rychlostí a účinností při použití mikrovln než v případě tradičních metod [21,22].

Sol-gel metoda

Sol-gel proces umožňuje zpracování pevných materiálů z roztoku pomocí solu nebo gelu jako mezistupeň a to při mnohem nižších teplotách, než je to pomocí tradičních metod přípravy. Umožňuje bezbarvé zpracování skel, keramiky a tenkých filmů nebo vláken přímo z roztoku. Na obrázku 3 jsou ukázané hlavní kroky přípravy tenkých filmů a prášku pomocí sol-gelového procesu [23-26].

Můžeme shrnout přípravu filmu ve třech krocích:

- příprava roztoku prekursoru
- uložení připraveného solu na substrát zvolenou technikou
- tepelné zpracování xerogelového filmu (xerogel je sušený gel při okolním tlaku)



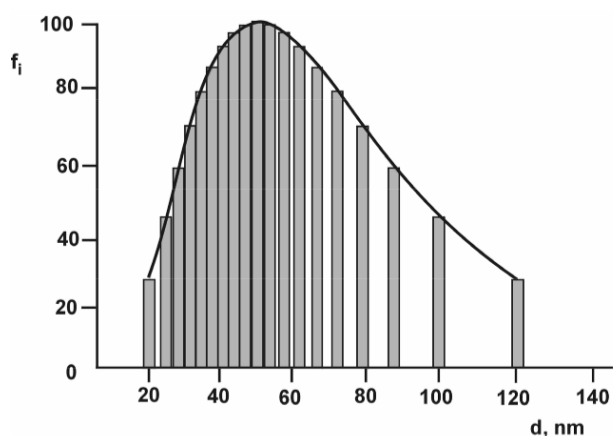
Obrázek 3: Přehled zobrazující dva příklady syntézy metodou sol-gel: a) filmy z koloidního solu, b) prášek z koloidního solu přeměněný na gel [23].

Sprejová pyrolýza

Sprejová pyrolýza (SP) je typ aerosolového procesu pro syntézu ultrajemného prášku, který se vyvíjí na základě sprejového sušení. SP proces je podobný sprejovému sušení, ale má řadu odlišností, jako je například použití výrazně vyšší teploty. SP proces je skvělá metoda pro přípravu velmi jemných částic. Klíčovými využitími sprejové pyrolýzy je kontrola morfologie a složení částic produktu. Fyzikální a chemické vlastnosti prekursoru mají velký vliv na morfologii a složení částic [27].

2.3 Koloidní soustavy

Koloidní soustava je disperzní soustava obsahující částice, které mají velikost v rozmezí od 1 nm do 1000 nm. Koloidně disperzní soustavy jsou důležité především díky svým unikátním fyzikálním a chemickým vlastnostem (např. závislost absorpce světla na velikosti částic). Charakteristické chování koloidně disperzních soustav souvisí s jejich velkou plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím v porovnání s vlastním množstvím rozptýlené disperzní fáze [28-30].



Graf 1: Typická distribuční křivka koloidní soustavy [31].

Koloidní soustavy lze rozdělit do několika skupin podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí, jak je ukázáno v tabulce 1. Všeobecně se dá koloidní soustavy pojmenovat jako soly. Předpona aero- znamená soly s plynným disperzním prostředím a předpona lyo- označuje soly s kapalným disperzním prostředím [28-30].

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Označení koloidní disperze
plynné	plynný	netvoří koloid
	kapalný	aerosoly
	pevný	aerosoly
kapalné	plynný	pěny
	kapalný	emulze
	pevný	lyosoly
pevné	plynný	tuhé pěny
	kapalný	tuhé emulze
	pevný	tuhé soly

Tabulka 1: Klasifikace koloidních soustav [31].

2.3.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav

Kinetické vlastnosti disperzních soustav jsou určeny tepelným pohybem disperzních částic. Intenzitu tepelného pohybu stanoví teplota, tvar a velikost částic. Do částic koloidů narážejí vlivem tepelného pohybu molekuly disperzního prostředí a nárazy mají za následek chaotický pohyb částic, který se nazývá Brownův pohyb. Tento pohyb je víc intenzivní, když částice jsou menší a teplota vyšší. Brownův pohyb je podstatně vyjádřen v difúzi, sedimentaci a má značný vliv na stabilitu koloidních soustav [32].

2.3.2 Optické vlastnosti koloidních soustav

Optické vlastnosti koloidních soustav jsou silně závislé na fyzikálních vlastnostech koloidních částic, jako jsou jejich velikost či elektrická vodivost. Při dopadu světelného paprsku na koloidní soustavu dochází současně k absorpci a rozptylu dopadajícího záření. V závislosti na fyzikálních vlastnostech jeden z nich převládá [31].

Absorpce záření

Při absorpci záření dojde k pohlcení energetického kvanta, což v důsledku změny energetický stav valenčních a vazebných elektronů. Při absorpci dochází ke zvýšení vnitřní energie molekul systému, která se přemění v tepelnou energii. Absorpci světla popisuje Lambert-Beerův zákon: [31]

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (5)$$

kde I je intenzita prošlého záření látkou, I_0 je intenzita dopadajícího světla na látku, ε je absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek.

Rozptyl záření

U rozptylu záření kvantum přijaté energie je vyzářeno nahodile všemi směry beze změny vlnové délky. Rozptyl záření zahrnuje podle podmínek odraz, lom, ohyb a interferenci světla. Mechanismus rozptylu záření spočívá v indukci elektrického dipólu vlivem elektromagnetického pole dopadajícího záření [31]. Kvantitativně je rozptyl záření popsán zákonem obdobným Lambert-Beerovu:

$$-\log \frac{I}{I_0} = \tau d \quad (6)$$

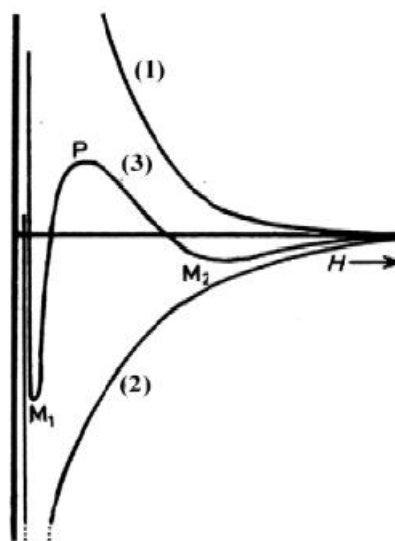
kde τ je turbidita soustavy.

2.3.3 Elektrické vlastnosti koloidních soustav

Elektrokinetické jevy jsou jevy, při kterých se elektricky nabitě částice disperzní fáze pohybují vůči disperznímu prostředí. K takovým náleží elektroforéza, sedimentační potenciál, elektroosmóza a potenciál proudění. Sedimentační potenciál a potenciál proudění jsou vůči elektroforéze a elektroosmóze jevy inverzní. Jestli dochází k pohybu částic vlivem vnějšího elektrického pole, pak mluvíme o elektroforéze a elektroosmóze. V opačném případě jde o sedimentační potenciál a potenciál proudění. Všechny tyto jevy jsou způsobeny existencí elektrického náboje na fázovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím, při které dochází k uspořádání opačných nábojů v blízkosti tohoto rozhraní. Vzniká tak nabitá vrstva, která je známá pod pojmem elektrická dvojvrstva [33].

2.3.4 Stabilita koloidních soustav

V koloidní soustavě se uplatňují mezi částicemi disperzní fáze přitažlivé a odpudivé mezimolekulární síly. Výsledkem těchto sil je křivka interakční energie, která je zobrazena na grafu 2.



Graf 2: Křivka interakční energie (3) v závislosti na rostoucí vzdálenosti částic H , (1) – křivka odpudivých sil, (2) – křivka přitažlivých sil [31].

První minimum M_1 je charakteristické pro spojování částic vlivem přitažlivé síly. Takové spojení nazýváme koagulace. Kdy interakční křivka nabývá maxima P, převažují odpudivé mezimolekulové síly. Spojování částic v případě sekundárního minima se říká flokulace. Koagulace a flokulace koloidních částic se obecně označují pod pojmem agragace [31].

Důvodem přitažlivých sil mezi molekulami jsou van der Waalsovy interakce. Tyto přitažlivé síly klesají s šestou mocninou vzdálenosti částic. Příčinou odpudivých sil jsou Bornovy repulze, které klesají s dvanáctou mocninou vzdálenosti částic. Z toho je zřejmé, že pro získání potřebné energetické bariéry je nutné dodatečně zvýšit odpudivé síly, protože bez těchto odpudivých interakcí je energetická bariéra tak miniaturní, že k agregaci stačí minimální kinetická energie částic, která souvisí s Brownovým pohybem. Řešení tohoto problému je docíleno elektrickým nábojem na povrchu částice, který zabezpečuje dostatečnou energetickou bariéru. Elektrostatické odpuzování dvou částic nesoucí elektrický náboj je popsáno Coulombovým zákonem: [31]

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{q_1q_2}{r^2} \quad (7)$$

2.4 Povlaky

Tenký film je vrstva materiálu o tloušťce v rozmezí od jednotek nanometru po několik mikrometrů. Syntéza materiálů jako tenkých filmů je základním krokem v mnoha aplikacích. Elektronická polovodičová zařízení a optické povlaky jsou hlavními aplikacemi využívajícími tenké filmy. Tenký film je na destičce. Typická destička je vyrobena z extrémně čistého křemíku, který se pěstuje na monokrystalickém válcovém slitku do průměru 300 mm pomocí Czochralského procesu. Tyto slitky jsou pak nakrájené na destičky 0,75 mm tlusté a leštěné, aby se získal velmi pravidelný a rovný povrch. Známým příkladem aplikace je zrcadlo pro domácnost, které má obvykle tenký kovový povlak na zadní straně skla, aby tvořil reflexní rozhraní. Proces stříbření byl kdysi běžně používán k výrobě zrcadel, zatímco v poslední době je kovová vrstva uložena pomocí technik, jako je rozprašování. Pokroky v technice tenkých vrstev v průběhu 20. století umožnily širokou škálu technologického průlomu v oblastech, jako jsou magnetická záznamová média, elektronické polovodičové

součástky, diody, optické nátery. Je také aplikován na léčiva, kde se pomocí tenkých filmů dodávají léky [34,35].

„Tenký“ je relativní pojem, ale většina technik depozice kontroluje tloušťku vrstvy v několika desítkách nanometrů. Epitaxie molekulárního paprsku a nanášení atomové vrstvy umožňují současně nanést jednu vrstvu atomů. Aplikační potenciál optických povlaků je obvykle vyšší, když se povlak skládá z několika vrstev s různou tloušťkou a různým indexem lomu. Podobně periodická struktura alternativních tenkých vrstev z různých materiálů společně mohou tvořit tzv. *superlattice*, který využívá kvantové jevy omezením elektronických jevů. To je užitečná věc při výrobě optiky (pro reflexní, anti-reflexní nátery nebo samočisticí sklo), elektroniky (vrstvy izolantů, polovodičů a vodičů formě integrovaných obvodů), obalů (hliníkové PET filmy) a v moderním umění. Podobné procesy jsou někdy používány tam, kde tloušťka není důležitá: například čištění mědi galvanickým pokovováním, depozici křemíku pomocí CVD procesu po plynovém fázovém zpracování. Techniky depozice spadají do dvou širokých kategorií v závislosti na tom, zda je proces primárně chemický nebo fyzikální. Při výrobě se používá mnoho toxických materiálů. Patří mezi ně: jedovaté elementární odpady, jako jsou arzen, antimon a fosfor, jedovaté sloučeniny jako arsiny, fosfiny a silany, vysoce reaktivní kapaliny, jako jsou peroxid vodíku, dýmové kyseliny dusičné, kyseliny sírové a kyseliny fluorovodíkové [34,35].

2.4.1 Metody přípravy povlaků

Existuje mnoho desítek technologií depozice pro tvorbu materiálů. Vzhledem k tomu, že při depozici se musí vytvářet vrstvy v tloušťce od několika nanometrů až do deseti mikrometrů, počet technologií lze omezit. Technologie nanášení tenkých filmů jsou v zásadě buď čistě fyzikální, jako jsou metody odpařování, nebo čistě chemické, jako jsou plynové a kapalinové chemické procesy. Značný počet procesů založených na reaktivním rozprašování kombinuje fyzikální i chemické reakce, tyto překrývající se procesy lze zařadit do kategorie fyzikálně-chemických metod [36].

PVD – Physical Vapour Deposition

Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD) popisuje řadu metod vakuové depozice, které lze použít k výrobě tenkých filmů. PVD používá fyzikální proces (např. odpaření nebo odprášení) k výrobě páry z materiálu, která je pak deponovaná na objekt, který vyžaduje povlakování. PVD se používá při výrobě materiálů, které vyžadují dobré

mechanické, optické, chemické nebo elektronické funkce. Příklady zahrnují polovodičové zařízení, jako jsou tenkovrstvé solární panely, PET hliníkové filmy pro balení potravin a potažené řezné nástroje pro obrábění kovů. Běžnými průmyslovými povlaky používanými PVD jsou nitrid titanu, nitrid zirkonia, nitrid chromu, nitrid titanu hlinitého. Odpařený materiál je umístěn v energetickém, entropickém prostředí, aby částice materiálu mohly uniknout z jeho povrchu. Celý proces probíhá ve vakuové depoziční komoře, aby se částice mohly pohybovat co nejvíce volně. Tato metoda je považována za ekologicky nejčistší. To je z toho důvodu, že při procesu depozice se neuvolňují toxické látky. Hlavními výhodami jsou vysoká odolnost vrstev, nízký koeficient tření, možnost vytvořit velké množství kombinací vrstev, reprodukovatelná tloušťka vrstev [35].

Epitaxe z molekulárních svazků je obzvláště složitá forma tepelného odpařování pro pěstování monokrystalů epitaxních filmů ve vysokém vakuu (10-11 torr). Typické míry depozice u odpařování elektronovým svazkem je v rozmezí od 1 do 10 nanometrů za sekundu. V epitaxi z molekulárních svazků (MBE) mohou být pomalé proudy prvku směřovány na substrát, takže materiál ukládá jednu atomovou vrstvu najednou. Sloučeniny, jako je arsenid galia, se obvykle ukládají opakovaným nanášením vrstvy jednoho prvku (galia), pak vrstvy druhého (arsenu). Proces je stejně chemický jako fyzikální, protože paprsek materiálu může být generován buď fyzikálními prostředky (pecí), nebo chemickou reakcí (epitaxí chemického svazku) [35].

CVD – Chemical Vapour Deposition

Chemická depozice v plynné fázi (CVD) je chemický proces používaný k výrobě vysoce kvalitních, vysoce výkonných, pevných materiálů. Tento proces se často používá v polovodičovém průmyslu k výrobě tenkých filmů. V typické CVD je substrát vystaven na jeden nebo více těkavých prekurzorů, které reagují a rozkládají se na povrchu substrátu. Často se vyrábějí také těkavé vedlejší produkty, které se odstraňují proudem plynu v reakční komoře. CVD se praktikuje v různých formátech. Tyto procesy se obecně liší způsoby, jimiž jsou vyvolány chemické reakce. Výhodami jsou vysoká odolnost vůči opotřebení, nízké náklady na zařízení a řízení procesu. Hlavní nevýhodou se považuje vysoká teplota při deponování [35].

Klasifikovaný pracovním tlakem: APCVD – CVD při atmosférickém tlaku. LPCVD – CVD při subatmosférických tlacích. Snížený tlak má tendenci snižovat

nežádoucí reakce v plynné fázi a zlepšovat rovnoměrnost filmu na celé destičce. UHVCVD – CVD při velmi nízkém tlaku, obvykle pod 10^{-6} Pa. Většina moderních CVD je buď LPCVD nebo UHVCVD [35].

Klasifikovány podle fyzikálních vlastností páry: AACVD – aerosol asistovaný CVD, ve kterém jsou prekurzory transportovány do substrátu pomocí kapaliny nebo plynu aerosolu, které mohou být generovány pomocí ultrazvuku. Tato technika je vhodná pro použití s netěkavými prekurzory. DLVD – přímé vstříkávání kapaliny CVD, ve kterém jsou prekurzory v kapalně formě (kapalné nebo pevné rozpuštěné ve vhodném rozpouštědle). Kapalné roztoky se vstříkují do odpařovací komory směrem k vstříkovačům. Prekurzorové páry se pak transportují do substrátu jako v klasickém CVD. Pomocí této techniky lze dosáhnout vysokého tempa růstu [35].

Plazmatické metody: PECVD – plazmatické CVD, které využívají plazmu ke zvýšení rychlosti chemické reakce prekurzorů. PECVD zpracování umožňuje depozice při nižších teplotách, což je často rozhodující při výrobě polovodičů. Nižší teploty také umožňují depozice organických povlaků, jako jsou plazmové polymery, které byly použity pro nanočásticové funkcionalizace povrchu. RPECVD – podobné PECVD, až na to, že substrát není přímo v oblasti plazmového výtoku. Odstranění destičky z oblasti plazmy umožňuje snížení procesní teploty až na pokojovou. ALCVD – ukládá postupně po sobě následující vrstvy různých látek k výrobě vrstvených krystalických filmů [35].

Hybridní fyzikálně-chemická depozice par (HPCVD) – tento proces zahrnuje jak chemický rozklad prekurzorového plynu, tak odpařování pevného zdroje. MOCVD – CVD organokovových prekurzorů. Jde o technologii, která se používá k nanášení velmi tenkých vrstev atomů do polovodičové destičky. Destičky jsou tenké disky většinou vyrobené ze safíru nebo křemíku. Používají se v elektronických nebo optoelektronických komponentech, jako jsou lasery, vysokorychlostní tranzistory nebo solární články. RTCVD – tento proces CVD používá k rychlému zahřívání substrátu topné lampy. Vytápění pouze substrátu místo plynných nebo komorových stěn pomáhá snížit nežádoucí reakce plynné fáze, které mohou vést k tvorbě částic [35].

Techniky depozice chemických roztoků

Spin-coating nebo spin casting používá kapalný prekurzor, nebo sol-gel prekurzor uložený na hladký, rovný substrát, který se následně točí za vysoké rychlosti.

Rychlost otáčení substrátu a viskozita solu určují konečnou tloušťku naneseného filmu. Opakované depozice lze provádět pro zvýšení tloušťky filmů dle přání. Tepelné ošetření se často provádí za účelem krystalizace amorfního potahovaného filmu. Tyto krystalické filmy mohou po krystalizaci na jednotlivých krystalových substrátech vykazovat určité preferované orientace [34].

Dip-coating představuje nejstarší komerčně aplikovaný proces nanášení povlaku. V dnešní době sol-gel je využíván pro škálu aplikací, jako jsou feroelektrika, dielektrika, senzory, membrány, supravodivé vrstvy, ochranné nátěry atd. Proces může být v zásadě rozdělen do tří důležitých technických kroků: [37]

- Ponoření a doba prodlevy: substrát je ponořen do prekursoru roztoku při konstantní rychlosti následuje určitá doba prodlevy tak, aby byl ponechán dostatečný čas interakce substrátu s povlakem pro úplné smáčení [37].
- Depozice a vysoušení: tažením substrátu konstantní rychlostí nahoru se provádí nanášení filmu. Přebytková tekutina se vysuší z povrchu [37].
- Odpařování: rozpouštědlo se odpařuje z kapaliny, tvoří tenký film, který může být podporován sušením. Následně může povlak podléhat dalšímu tepelnému ošetření za účelem vypálení zbytkových organických látek a vyvolání krystalizace funkčních oxidů [37].

2.4.2 Aplikace povlaků

Aplikace tenkých filmů je velmi rozsáhlá a příkladem můžou být:

- Fotovoltaické články – technologie tenkých filmů jsou vyvíjeny jako prostředek podstatného snížení nákladů na solární články. Důvodem pro to je, že tenké filmové solární články jsou levnější pro výrobu vzhledem k jejich sníženým nákladům na materiál, energii a manipulačním a kapitálovým nákladům [34].
- Akumulátory – technologie tenkých filmů lze použít k nanášení lithia v pevném stavu na různé substráty, aby se vytvořila unikátní baterie pro specializované aplikace. Tenkovrstvé baterie mohou být uloženy přímo na čipy v jakémkoliv tvaru nebo velikosti. Flexibilní baterie lze vyrábět potiskem plastu, tenkých kovových fólií nebo papíru [34].
- Sensor – senzor, který se vyrábí s palladiových tenkých filmů je založen na vlastnosti, která závisí na nanoskalických strukturách tenkého filmu. V tenkém filmu, palladiové částice bobtnají, když je vytvořen hydrid,

a v procesu rozšíření, některé z nich tvoří nové elektrické připojení s jejich sousedy. Rezistence se snižuje kvůli zvýšenému počtu vodivých cest [35].

- Optika – tenkovrstvá optika je odvětví optiky, které se zabývá velmi tenkými strukturovanými vrstvami různých materiálů. Pro vystavení tenkovrstvé optiky musí být tloušťka vrstev materiálu v pořadí podle vlnových délek viditelného světla. Vrstvy v tomto měřítku mohou mít významné odrazivé vlastnosti v důsledku interference světelnou vlnou a rozdílem v indexu lomu mezi vrstvami, vzduchem a substrátem. Tyto účinky mění způsob, jakým optika odráží a přenáší světlo. Tento efekt, známý jako interference tenkého filmu, je pozorovatelný v mýdlových bublinách [34].
- Interference – interference tenkých filmů je přírodní jev, ve kterém světelné vlny odrážejí se od horní a dolní hranice tenkého filmu navzájem se ovlivňují a můžou vytvořit novou vlnu. Když je tloušťka filmu čtvrt násobek vlnové délky světla, odrážené vlny z obou povrchů ovlivňují se tak, že navzájem se zničí. Protože vlna nemůže být odražená, tak je zcela pohlcená. Když tloušťka je půl-násobek vlnové délky, oba odrazy ovlivňují se navzájem, při čemž dojde ke zvýšení odrazivosti vlny a snížení pohlcení. To způsobí, že určité vlnové délky (barvy) se zesílí, zatímco jiné jsou zeslabeny [34].

2.5 Vybrané metody charakterizace nanočástic

2.5.1 Mikroskopické metody

SEM – Skenovací elektronová mikroskopie

SEM poskytuje vysoce zvětšený obraz povrchu materiálu, který je velmi podobný tomu, co by se dalo očekávat, kdyby se dalo skutečně "vidět" povrch vizuálně. Rozlišení SEM může dosáhnout několik nm. Nejenže topografické informace jsou získávány pomocí SEM, ale poskytují se také informace o složení v blízkosti povrchových oblastí materiálu. Existuje také řada důležitých nástrojů, která úzce souvisí se SEM, zejména elektronová mikroanalýza a snímací Augerová mikrosonda [38].

Při dopadu elektronového svazku na povrch vzorku dochází k interakci tohoto svazku s povrchem vzorku. Při jejich interakci ze vzorku jsou emitovány různé typy signálů, nesoucí specifické informace o vzorku. Skenovací elektronová mikroskopie využívá sekundární elektrony, které slouží k určení informace o topografii povrchu vzorku a zpětně odražené elektrony pro určení informace o chemickém kontrastu.

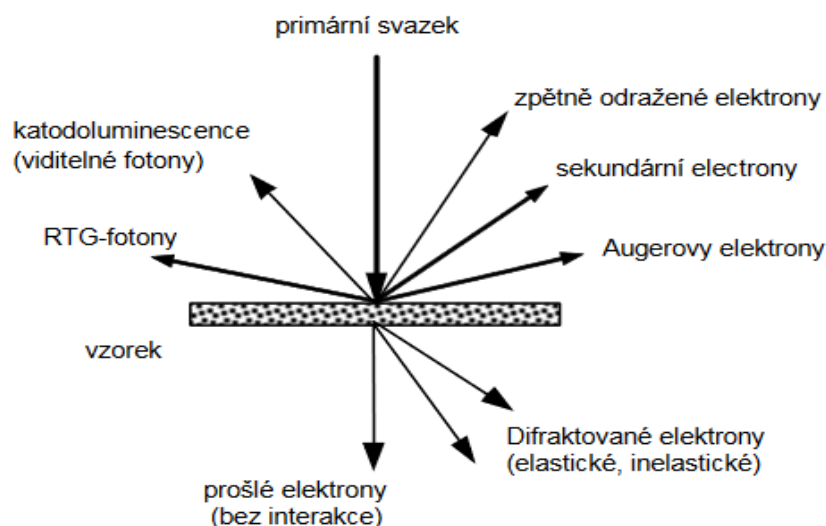
Každý typ signálu je zaznamenán pomocí využití detektoru. Vznik obrazu je dosažen modulací jasu obrazovky výstupním signálem detektoru [38].

TEM – Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) umožňuje studium vnitřní struktury materiálu v měřítku od několika mikrometrů až po atomové rozlišení, pomocí elektronové difrakce určit symetrii krystalové mřížky a s využitím příslušných spektrometrů provést lokální analýzu chemického složení [39,40].

Transmisní elektronová mikroskopie využívá oproti SEM, elektrony, které vzorkem prošly: pružné rozptýlené prošlé elektrony (transmitované) a nepružné rozptýlené prošlé elektrony (difraktované), které jsou na obrázku 4. Na rozdíl od SEM umožňuje po průchodu vzorkem vytvořit difrakční obrazec. TEM také vyžaduje transparentní vzorky, tloušťka, kterých je přibližně od 1 do 10 nm: folie a repliky, které vyžadují speciální přípravu. Základním způsobem zobrazení je vymezení jednoho nebo několika svazků, které vytvářejí obraz na stínítku: [39,40]

- pouze přímého svazku – obraz ve světlém poli (BF)
- jednoho z difraktovaných svazků – obraz ve tmavém poli (DF)



Obrázek 4: Signály vznikající v transmisním elektronovém mikroskopu [39].

EDX – Energově disperzní X-ray analýza

Většina aplikací EDS jsou spojeny s rastrovací elektronovým mikroskopem (SEM) elektronovou mikroanalýzou (EPMA), a transmisním elektronovým mikroskopem (TEM). Energově disperzní X-ray analýza se používá pro kontrolu

kvality a testovací analýzu v mnoha oborech jako: počítačů, polovodičů, kovů, cementu, papíru a polymerů. Kromě základní chemické analýzy EDS se používá: [38]

- v lékařství při analýze krve, tkání, kostí a orgánů
- v kontrole znečištění
- v oblasti studia, včetně rud, archeologie, a oceánografie
- pro identifikaci a odhalování padělků v oblasti výtvarného umění
- pro forenzní analýzu v oblasti vymáhání práva

Rentgenové paprsky jsou generovány v důsledku ionizace atomu vysokým energetickým zářením, při kterém je odstraněn elektron z vnitřní hladiny. Aby se vrátil ionizovaný atom na původní místo, elektron z vyšší energetické hladiny musí zaplnit prázdnou vnitřní hladinu, a v procesu se uvolňuje množství energie, které se rovna potenciální energii rozdílu mezi dvěma hladinami. Tento přebytek energie, který je charakteristický pro každý atomový přechod, vyzařuje atom buď jako X-ray foton nebo jako Augerový elektron. Díra, která existuje na hladině 1 je zaplněná elektronem z vyšší hladiny 2. Tento přechod může být jeden z mnoha možných přechodů. Množství těchto přechodů bude růst až do zaplnění poslední hladiny. Což znamená, že v atomu s mnoha hladinami, mnoho emisí může vyplývat z jedné primární ionizace [38].

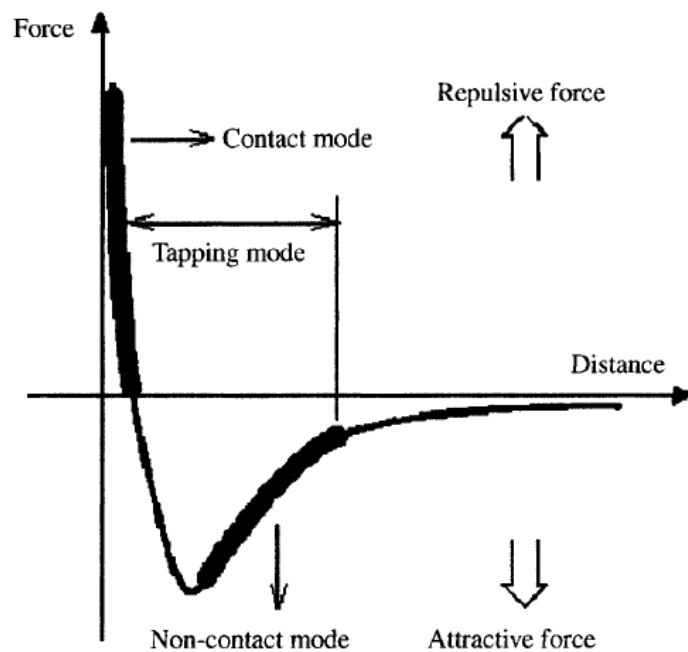
Hlavními výhodami EDX jsou rychlé načítání, účinnost detektoru (analytická i geometrická), snadnost použití, jeho přenositelnost a relativní jednoduché propojení s existujícím zařízením. Nevýhody jsou: slabé rozlišení, špatný poměr signál-šum [38].

AFM – Mikroskopie atomárních sil

AFM je mikroskopem, který patří rodině mikroskopu rastrující sondy (SPM), která umožnila vizualizaci povrchů v atomovém měřítku. Oproti metodě, která se vyvinula dříve (STM – Skenovací tunelová mikroskopie) nepotřebuje vodivý hrot a vzorek. Obecně AFM studie mohou být rozděleny do topografické aplikace (zobrazovací režim) a silové spektroskopie nebo tzv. atomární spektroskopie (AFS), tj. měřící síly jako funkce vzdálenosti. První skupina vytváří obraz povrchu vzorku pro sledování jeho strukturních a dynamických vlastností a to na široké škále povrchů, včetně polovodiče, biologických systémů a polymerů. Druhá skupina (AFS) je jednou z nejzajímavějších výzkumných oblastí souvisejících se SPM. AFS již byly úspěšně aplikovány na studium biologických systémů, polymerů a mezifázových jevů [41].

Mikroskop skenuje nad povrchem vzorku s ostrým hrotem, který se nachází na vrcholu *cantileveru*, který je obvykle vyroben z křemíku. AFM využívá piezoelektrický skener, který posouvá vzorek při zapnutí napětí. Tento piezoelektrický systém se používá k přesunu vzorku ve třech rozměrech vzhledem ke špičce. Na vytvoření obrazu, hrot je přiveden do kontaktu nebo v blízkosti kontaktu vzorku a skenuje povrchu vzorku, což způsobuje odklon raménka z důvodu změny v topografii povrchu nebo působením sil. Řádek po řádku obraz vzorku je tvořen v důsledku tohoto odklonu, který je detekován pomocí fotodetektoru. Působením přitažlivých a odpuzivých sil, které působí mezi ostrým hrotem a vzorkem dochází k ohýbání *cantileveru* nahoru nebo dolů. Síly působící na hrot se liší v závislosti na provozním režimu a podmínkách použitých pro zobrazování. Existuje kontaktní a nekontaktní režim (viz. graf 3). V kontaktním modu jsou dva různé režimy: [41]

- s konstantní výškou nosníku (měří se ohnutí)
- s konstantní silou



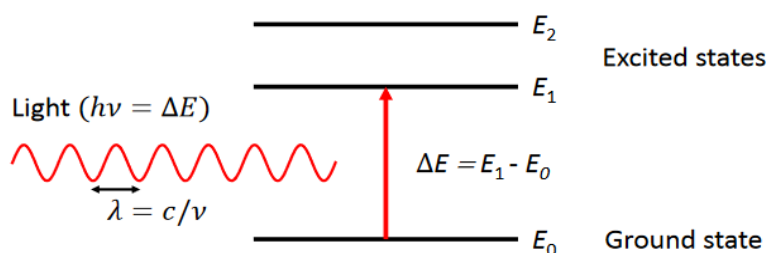
Graf 3: Síla v závislosti na vzdálenosti, která odráží typ interakce mezi snímacím hrotem a vzorkem během měření AFM za použití specifických zobrazovacích režimů [41].

2.5.2 Spektroskopické metody

UV/VIS – Ultrafialová viditelná spektroskopie

Ultrafialová viditelná (UV/VIS) spektrofotometrie je široce používaná technika kvantitativní analýzy, spoléhá na oslabení radiačního paprsku vzorkem. Téměř ultrafialové (180-390 nm) nebo viditelné (390-780 nm) záření je využíváno k podpoře elektronických přechodů v molekule [42]. Spektroskopie v ultrafialové (UV), viditelné (Vis) a blízké infračervené (NIR) oblasti elektromagnetického spektra je často nazývána elektronovou spektroskopií, protože elektrony jsou přeneseny z nízkoenergetických do vysokoenergetických atomových nebo molekulových orbitalů, kdy je materiál ozářen světlem [43]. Spektrofotometr je všudypřítomný mezi moderními laboratořemi. Používají se ve výzkumu, kvalitě výroby, ve vědách o životě a farmaceutickém prostředí, jsou stejně důležité v zemědělství, v geologickém průzkumu, monitorování životního prostředí a mnoho dalších [44].

Při každém přechodu elektron je excitován ze základního stavu (nízká energie) do excitovaného (vyšší energie). Každá vlnová délka světla má s ním spojenou konkrétní energii. Pokud je toto konkrétní množství energie dostatečné pro provedení přechodů, pak tato vlnová délka bude absorbována (viz. obrázek 5). Čím větší je energetická mezera mezi hladinami, tím větší je energie potřebná pro excitace elektronu na vyšší energetickou hladinu, co má za následek vyšší frekvence, a tedy kratší vlnovou délku, která je absorbována [45].



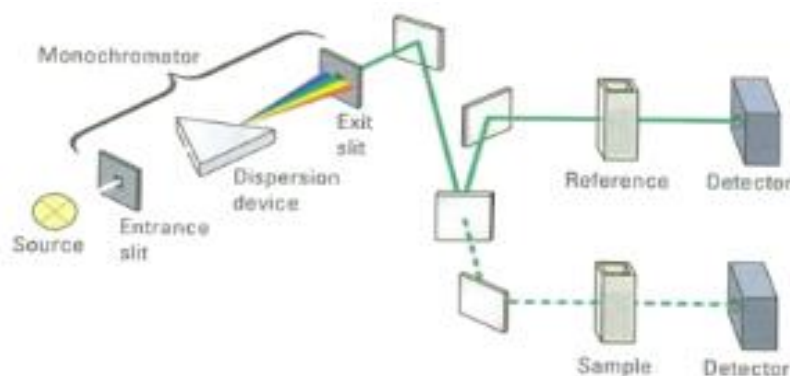
Obrázek 5: Přechod elektronu ze základního stavu do excitovaného [46].

UV-viditelné spektrometry lze použít k měření absorbance ultrafialového nebo viditelného světla vzorkem, buď při jediné vlnové délce, nebo provést skenování v rozsahu spektra. Schéma UV-viditelného spektrometru je znázorněna na obrázku 6. Zdroj světla (kombinace wolframových/halogenových a deuteriových lamp) poskytuje viditelné a blízké ultrafialové záření pokrývající 200 – 800 nm. Výstup ze zdroje světla

je zaměřen na difrakční mřížku, která rozděluje příchozí světlo do jeho komponentních barev různých vlnových délek. U kapalin se vzorek drží v opticky ploché, průhledné nádobě zvané kyveta. Referenční kyveta obsahuje rozpouštědlo, a běžně se označuje jako blank. Pro každou vlnovou délku se měří intenzita světla procházející jak referenční kyvetou (I_0), tak kyvetou se vzorkem (I). Pokud I je menší než I_0 , pak vzorek absorbuje část světla. Absorbance vzorku je závislá na I a I_0 podle následující rovnice: [45]

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (8)$$

Detektor převádí příchozí světlo na proud, čím vyšší je proud, tím větší je intenzita. Graf obvykle vypadá jako absorbance proti vlnové délce v UV a viditelné části elektromagnetického spektra. Podle Lambert-Beerova zákona je absorbance úměrná koncentraci látky v roztoku a v důsledku toho lze k měření koncentrace vzorku použít UV-viditelnou spektroskopii [45].



Obrázek 6: Schéma UV-VIS spektrofotometrie [47].

DLS – Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla (DLS), také známý jako fotonová korelační spektroskopie, je efektivní metoda používaná k určení velikosti, distribuce velikosti a tvaru částic v suspenzi pomocí Brownova pohybu a Dopplerova posunu, který je způsoben laserovým paprskem. Když suspenze částic v Brownové pohybu je vybuzená pomocí monochromatického laserového paprsku, vlnová délka dopadajícího světla se změní po nárazu pohybujících se částic, které vytváří Dopplerův posun, což je malá změna frekvence rozptýleného světla ve srovnání se světlem, který se nerozptýlí. Tato změna poskytuje informace o velikosti, distribuci, tvaru a struktuře

částic. Světlo rozptýlené malými částicemi rychle se pohybuje s malým Dopplerovým posunem, zatímco velké částice se šíří pomalu a přitom vykazují velký Dopplerův posun [48-50].

DLS má řadu výhod pro měření velikosti nanočástic a ve velké míře je používán k určení hydrodynamické velikosti různých nanočástic. Čas měření pro DLS je krátký a je automatizovaný. DLS technika je vhodná pro malé nanočástice, jako jsou kvantové tečky, grafen, uhlíkové nanotrubičky, fulleren, které rozptylují světlo slabě, ale rychle se pohybují v koncentrované tekuté suspenzi [51].

3. Experimentální část

3.1. Laboratorní vybavení

Laboratorní sklo

kádinky 250 ml, 500 ml; odměrný válec 50 ml, 100 ml; baňky s kulatým dnem 250 ml; skleněné lahvičky; mikroskopická sklíčka; pasturovy pipety.

Chemikálie

- Octan zinečnatý dihydrát – $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,0\%$, Výrobce: Sigma-Aldrich, Molární hmotnost: 219,50 g/mol, Hustota: 1,735 g/cm³, CAS: 5970-45-6
- Ethanol – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, absolutní, Výrobce: VWR Chemicals, Molární hmotnost: 46,07 g/mol, Hustota: 0,789 g/cm³, Registrační číslo CAS: 64-17-5
- Tetramethylamonium hydroxid pentahydrát – $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{OH}^- \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Výrobce: Sigma-Aldrich, Molární hmotnost: 181,23 g/mol, CAS: 10424-65-4
- Tetramethylamonium hydroxid 25% v methanolu – $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{OH})$, Výrobce: Sigma-Aldrich, Molární hmotnost: 147,26 g/mol, CAS: 77-87-5
- Hydroxid lithný monohydrát – $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Výrobce: Sigma-Aldrich, Molární hmotnost: 41,96 g/mol, Hustota: 1,51 g/cm³, CAS: 1310-66-3
- Ethanol na proplachování sklíček – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96 %, Výrobce: VWR Chemicals, Molární hmotnost: 46,07 g/mol, Hustota: 0,789 g/cm³, CAS: 64-17-5
- Aceton na proplachování sklíček – CH_3COCH_3 , Výrobce: VWR Chemicals, Molární hmotnost: 58,08 g/mol, CAS: 67-64-1

Použité zařízení

- analytická váha Kern;
- magnetické míchadla Heidolph, IKA;
- ultrazvuková vodní lázeň;
- termostat Huber;
- rotační vakuová odparka Buchi
- UV-VIS spektrofotometr Perkin-Elmer;
- dip-coater ACE-Dip 2.0 SolgelWay;
- retortová pec Classic

3.2. Příprava nanočástic oxidu zinečnatého

V této kapitole je popsána příprava roztoku nanočástic oxidu zinečnatého, které byly připravené podle Špaňhela [24]. Byl sledován jejich růst a vliv hydroxidů na tvorbu a stabilitu vznikajících nanočástic. Koncentrované roztoky připravené pomocí rychlé metody byly využity pro přípravu tenkých filmů.

3.2.1 Příprava prekurzoru pomocí klasické a rychlé syntézy

Klasická metoda

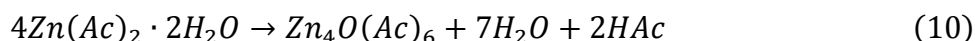
K přípravě prekurzoru byla použita vakuová odparka. Lázeň se silikonovým olejem byla vyhřátá na 90 °C, otáčky nastaveny na 45 ot/min, teplota chladiče 5°C. S využitím analytických vah bylo naváženo 2,19 g octanu zinečnatého. Potřebná navážka byla spočítána pomocí vzorce:

$$m = c \cdot V \cdot M \quad (9)$$

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1 \text{ l} \cdot 219,50 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,1950 \text{ g},$$

kde m je hmotnost chemikálie, c je výsledná koncentrace roztoku, V je výsledný objem roztoku, M je molární hmotnost chemikálie.

Navážené množství octanu zinečnatého bylo přeneseno do hruškovité odpařovací baňky se 100 ml ethanolu, který byl odměřený v odměrném válci. Dále byla odpařovací baňka vložena do vakuové odparky a ponořena do oleje. Rozpouštění octanu zinečnatého trvalo kolem 40 minut. Od úplného rozpouštění této látky začal běžet čas reakce, který trval 3 hodiny a 15 minut. Celý průběh reakce můžeme popsat pomocí následující rovnici:



Po uplynutí doby reakce byla baňka vyňata z lázně a opatrně převedena na magnetické míchadlo s korkovým kruhem. Doplněno etanolem do výsledné koncentrace 0,1 mol/l.

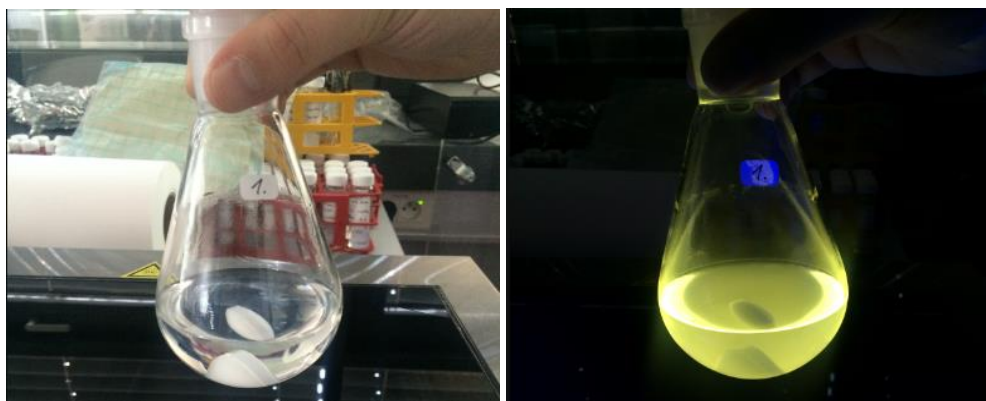
Rychlá metoda

Prvním krokem pro přípravu prekurzoru bylo vyhřátí lázně se silikonovým olejem na 120 °C. Na odparku byl nasazen trap, který byl určen pro zachycení

destilovaného ethanolu. Chladič byl nastaven na 20 °C. Současně bylo připraveno magnetické míchadlo s korkovým kruhem na 250 ml hruškovitou odpařovací baňku. V digestoři do odměrného válce bylo odlito 21 ml 25% TMAOH v methanolu (aby molární poměr ZAH k hydroxidu stanovil 1:1) a bylo uzavřeno parafilmem. Cílem reakce bylo připravit 0,5 mol/l prekurzor. Pomocí vzorce (9) bylo spočítáno potřebné množství octanu zinečnatého:

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1\text{l} \cdot 219,50 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 10,975 \text{ g}$$

Potřebná navážka byla navážena na navažovacím papíru a přenesena do 250 ml hruškovité odpařovací baňky se 100 ml ethanolu. Nádoba byla uzavřena skleněnou zátkou a vložena do ultrazvukové lázně. Po ustálení lázně vakuové odparky na konstantní teplotu, pak byla odpařovací baňka nasazena na trap a ponořena do oleje. Otáčky byly regulovány tak, aby se během 7-10 minut oddestilovalo kolem 20 ml ethanolu. Po uplynutí času byla baňka vynořena z lázně a přenesena na předem připravené magnetické míchadlo s korkovým kruhem a byly nastaveny otáčky na 300. Najednou bylo přidáno 21 ml TMAOH a baňka byla uzavřena skleněnou zátkou. Roztok se neustále míchal, dokud se zbývající množství octanu nerozpustilo. Rozpouštění bylo provázeno zakalením, které se nakonec vyčeřilo. Koloid měl pod UV lampou žlutou fotoluminiscenci (viz. obrázek 7), což potvrzuje přítomnost nanočástic.



Obrázek 7: Vzniklý koloid pod UV lampou.

Pro přípravu vyšších koncentrací byl vzniklý roztok koncentrován na vakuové odparce tak, že po chlazení koloidu na laboratorní teplotu a lázně pod 30 °C byl nasazen na odparku s teflonovou vložkou. Lázeň byla nastavena na 30°C, chladič na 5 °C a rotace na 20 ot/min. Postupně byl zmenšován tlak na 20 mbar, aby se zamezilo příliš rychlému odpařování ethanolu. Celý proces probíhal tak dlouho, dokud

se neoddestilovalo potřebné množství ethanolu. Pro přípravu 1 mol/l roztoku bylo oddestilováno 50 ml. Pro přípravu nižší koncentrací 0,25 mol/l připravený roztok dvojnásobně byl zředěn ethanolem.

3.2.2 Příprava roztoků hydroxidu

Vypočet hmotnosti použitého hydroxidu byl spočítán pomocí vzorce (9):

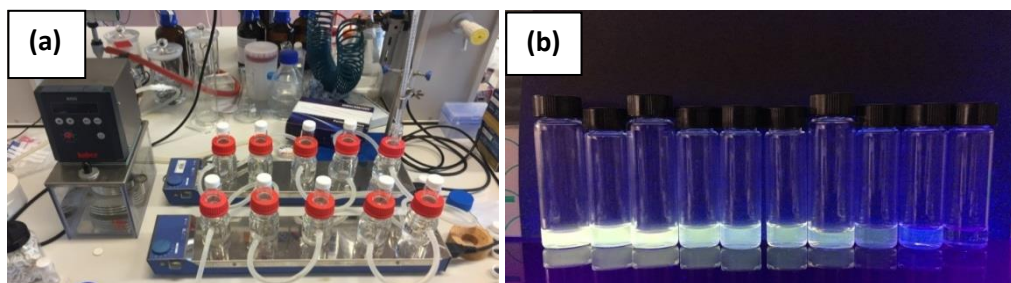
$$m = c \cdot V \cdot M = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1\text{l} \cdot 181,23 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,8123 \text{ g} - \text{pro TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$m = c \cdot V \cdot M = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1\text{l} \cdot 41,96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,4196 \text{ g} - \text{pro LiOH}$$

Pomocí využití vah bylo naváženo potřebné množství hydroxidu a přeneseno do 150 ml lahvičky. Následně bylo přidáno 100 ml ethanolu, který byl předem odměřen s využitím odměrného válce. Vzniklý roztok byl homogenizován v ultrazvukové vodní lázni. Dále bylo do lahvičky přidáno mechanické míchadlo a celá soustava umístěna na míchadlo.

3.2.3 Kondenzace nanočástic pomocí hydroxidů

K provedení reakce byla sestavena aparatura, která byla složená z termostatu a 60 ml lahviček, do kterých se postupně přidával prekurzor, ethanol a zvolený hydroxid (viz. obrázek 8a). Prekurzor byl připraven podle kapitoly 3.2.1. Toto zařízení bylo určeno pro udržování konstantní teploty při reakci pomocí láhev s dvojitými stěnami. V průběhu reakce roztoky byly míchané pomocí magnetického míchadla. Na obrázku 8b je prezentovaná změna barvy fotoluminiscence v závislosti na čase reakci. Čím delší je doba reakce, tím větší nanočástice v roztoku vznikaly.



Obrázek 8: Použité zařízení (a), změna barvy fotoluminiscence v závislosti na čase reakci (b).

Přidávané množství použitých látek v závislosti na různých poměrech je znázorněno v tabulce 2. Poměry hydroxidů k prekurzoru byly spočítané ve vztahení

na počty molů. Po přidání určitého množství chemických látek začala běžet reakce a byl sledován proces růstu nanočástic.

Číslo reaktoru	1	2	3	4	5	6	7	8
t[<i>min</i>]	1	3	5	7	10	15	20	25
n_{ZAH} [mol]	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
V_{ZAH} [ml]	1	1	1	1	1	1	1	1
c_{ZAH} [mol/l]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
c_{OH} [mol/l]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
V_{celk} [ml]	10	10	10	10	10	10	10	10
c_{celk} [mol/l]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
T [°C]	25	25	25	25	25	25	25	25
Poměr 1:0,5								
V_{EtOH} [ml]	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
n_{OH} [mol]	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
V_{OH} [ml]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Poměr 1:1								
V_{EtOH} [ml]	8	8	8	8	8	8	8	8
n_{OH} [mol]	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
V_{OH} [ml]	1	1	1	1	1	1	1	1
Poměr 1:1,5								
V_{EtOH} [ml]	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
n_{OH} [mol]	$15 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$
V_{OH} [ml]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Poměr 1:2								
V_{EtOH} [ml]	7	7	7	7	7	7	7	7
n_{OH} [mol]	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
V_{OH} [ml]	2	2	2	2	2	2	2	2

Tabulka 2: Koncentrační výpočty. n_{ZAH} je počet molů prekursoru. V_{ZAH} je objem prekursoru. c_{ZAH} je koncentrace prekursoru. V_{EtOH} je objem ethanolu. t je čas reakce. n_{OH} je počet molů hydroxidu, V_{OH} je objem použitého hydroxidu. c_{OH} je koncentrace použitého hydroxidu. V_{celk} je celkový objem. c_{celk} je celková koncentrace Zn v roztoku. T je teplota reakce.

3.3 Příprava povlaků

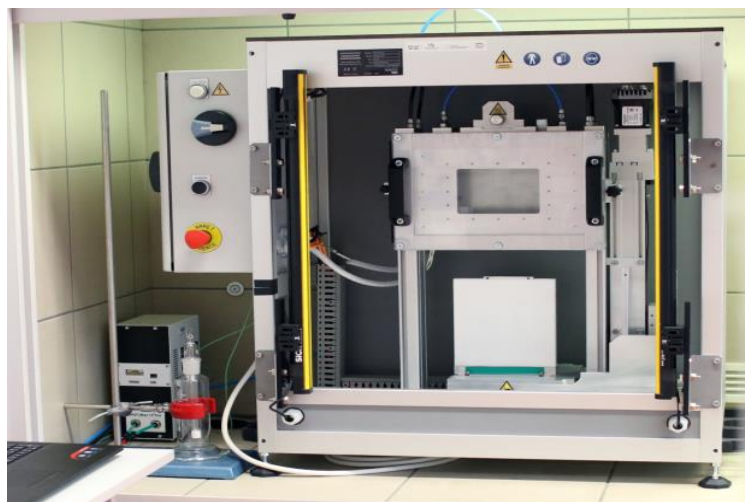
Povlaky byly připravené na planárních substrátech pomocí dip-coating metody. Substrátem bylo mikroskopické sklíčko o rozměrech 25x75x1,5 mm firmy Melvin. Absorpční hrana sklíčka byla u 290 nm, což nemělo vliv na studium dalších vlastností deponovaných povlaků.

3.3.1 Čištění sklíček

Ačkoliv sklíčka jsou předem čištěná od výrobce je nutné je očistit od prachových částic, alkálií a mastnoty. To je z toho důvodu, že tyto činitele mohli vytvořit nehomogenní povrch, nebo nechat nežádoucí fleky, které pak mohou mít vliv na výsledný povlak. Ještě před čištěním byla sklíčka umístěna do speciální nádoby, uvnitř které se nacházel bazický roztok bez povrchově aktivního činidla, a ponechán minimálně na jeden den. To je hlavně z důvodu odstranění mastnoty, prachu a otisku prstů z povrchu sklíčka. Dalším krokem bylo opláchnutí substrátu ve vodě, a pak postupně v acetonu a ethanolu. Dále následovalo vysušení sklíčka pomocí vzduchové pistole. Následně byla sklíčka uchovávána ve speciální nádobě.

3.3.2 Příprava tenkých filmů pomocí ponořovací metody

Povlaky byly připravovány pomocí metody dip-coating. Pro tento proces byl zvolen koloid připraven podle rychlé syntézy, která je popsána v kapitole 3.2.1, z důvodu časové náročnosti povlakování a následného spékání. Celý proces byl prováděn pomocí speciálního zařízení, které je představováno na obrázku 9.



Obrázek 9: Dip-coater ACE-Dip 2.0 SolgelWay.

Skličko bylo ponořeno do předem připraveného solu a následně konstantní rychlostí vytahováno. Použité rychlosti a koncentrace solu jsou uvedeny v tabulce 3. Následně bylo skličko odejmuto a ponecháno odstát na čas, za který se odpařila zbývající část rozpouštědla. Poslední fází byl proces spékání, který probíhal ve předehřáté peci 15 minut za přítomnosti syntetického vzduchu při teplotě 550°C.

Teplota peci [°C]	550										
Rychlosti [mm/s]	30	25	20	15	10	5	1	0,5	0,1	0,05	0,01
Koncentrace [mol/l]	0,25; 0,5; 1; 2,17										
Okolní vlhkost [%]	30–40										
Okolní teplota [°C]	23–28										

Tabulka 3: Podmínky metody vytahování.

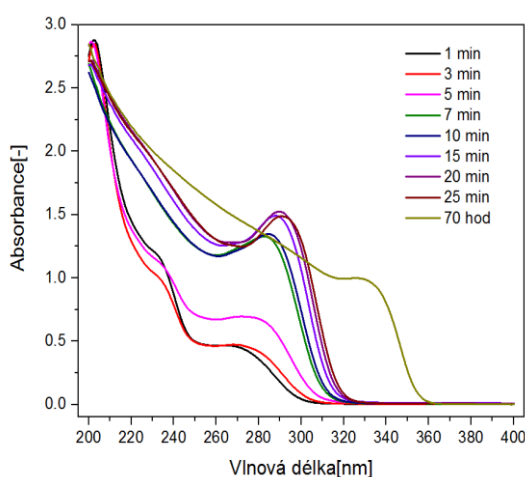
4 Výsledky a diskuze

Připravené materiály byly charakterizovány pomocí UV-VIS spektroskopie, SEM, TEM, DLS, AFM.

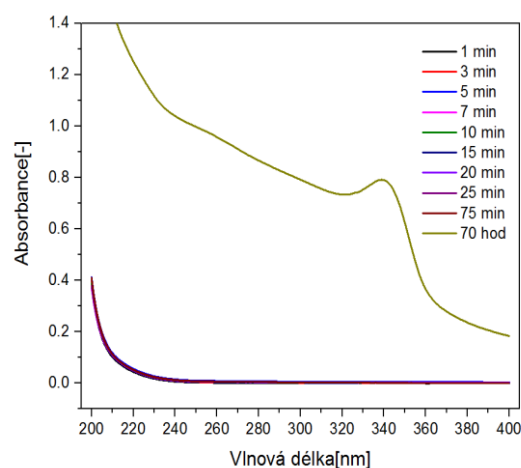
4.1 Charakterizace roztoků

Prvním cílem bylo zjistit, který hydroxid je nejvhodnější pro přípravu a sledování růstu nanočástic oxidu zinečnatého. Byly zkoušeny dva hydroxidy: TMAOH pentahydrát a LiOH. Hlavní kritéria, která byla pozorovaná během charakterizace, byla velikost vzniklých nanočástic, stabilita roztoku a výtěžek reakce.

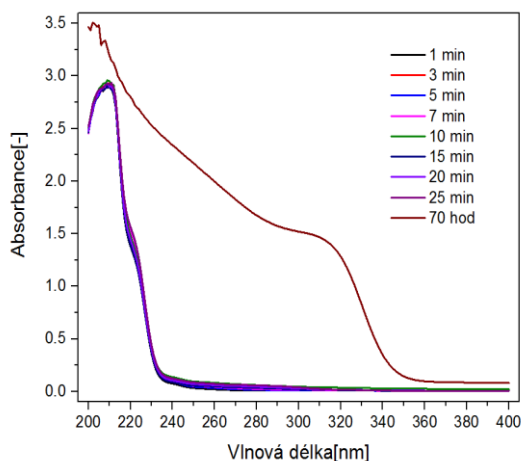
Prvním krokem bylo sledovat, jak se mění velikost nanočástic v čase. Hlavní metodou, použitou pro určení této vlastnosti byla UV-VIS spektroskopie. Nanočástice oxidu zinečnatého jsou charakterizované absorpčním píkem při vlnové délce kolem 300 nm v závislosti na jejich velikosti. Roztoky, které byly připraveny podle 3.2.3, byly následně odebrány mikropipetou, přeneseny do kyvety s optickou dráhou 2 mm a vloženy do spektrometru. Dále probíhal proces charakterizace v závislosti na čase pro všechny hydroxidy. Výsledky charakterizace byly prezentované v grafech 4 až 7. Další grafy jsou uvedeny v příloze A. Vznik nanočástic potvrzuje pík, který je charakteristický pro tyto nanočástice.



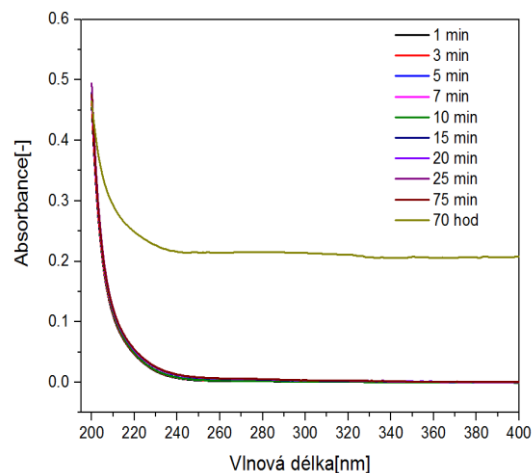
Graf 4: Růst nanočástic v čase. Poměr prekurzoru k hydroxidu (LiOH) je 1:1. Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l.



Graf 5: Růst nanočástic v čase. Poměr prekurzoru k hydroxidu (TMAOH) je 1:1. Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l.



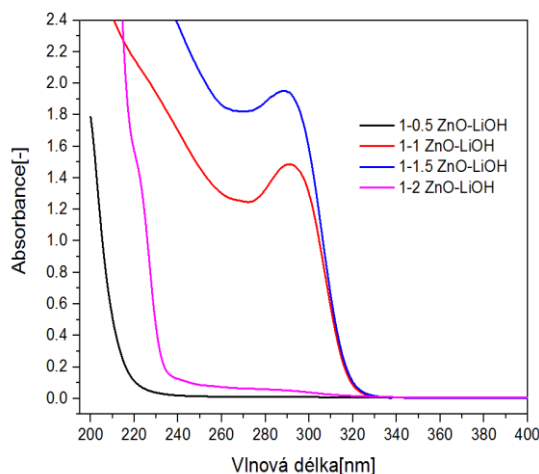
Graf 6: Růst nanočástic v čase. Poměr prekursoru k hydroxidu (LiOH) je 1:2. Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l.



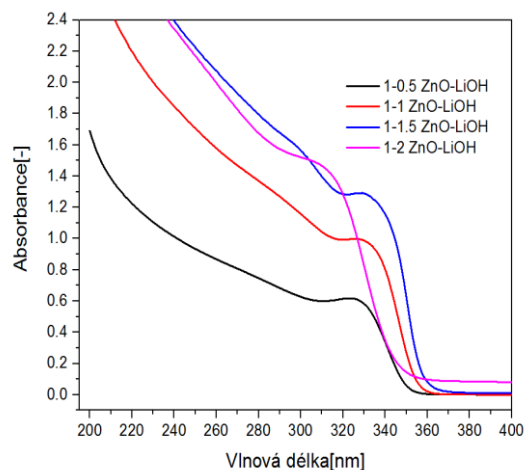
Graf 7: Růst nanočástic v čase. Poměr prekursoru k hydroxidu (TMAOH) je 1:1,5. Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l.

Ze získaných výsledků je pozorován podstatný rozdíl mezi použitými hydroxidy. Pro LiOH docházelo ke vzniku nanočástic už po několika minutách, zatímco v případě TMAOH vznikaly nanočástice jenom po 70 hodinách. Dále z grafů je vidět, že jenom při konkrétních poměrech můžou vzniknout nanočástice oxidu zinečnatého. Co se týče TMAOH jediným vhodným poměrem byl 1:1. Protože při 1:1,5 nebyl dokonce po 70 hodinách pozorován žádný pík, který by odpovídal tomu, že v roztoku vznikly nanočástice. Pro LiOH je nejvhodnějším poměrem 1:1. V porovnání s TMAOH je tento hydroxid mnohem stabilnější, což se dalo předpokládat podle toho, že LiOH je monohydrát. Jak je známo množství vody má obrovský vliv na stabilitu. Z těchto grafů je patrné, že s časem velikost nanočástic roste (absorpční koeficient je vyšší), ale postupně se snižuje výtěžek reakce současně s růstem nanočástic.

Dalším krokem bylo porovnat výtěžek reakce v závislosti na molárním poměru prekursoru k hydroxidu. Z grafů 8, 9 je pozorovatelná změna výtěžku reakce v čase pro roztok připraveny pomocí LiOH: se zvýšením poměru hydroxidu k prekursoru roste výtěžek reakce. Dvojnásobný přebytek hydroxidu způsobuje porušení stability koloidu, který je zakalený. Další srovnávací grafy jsou uvedeny v příloze B.



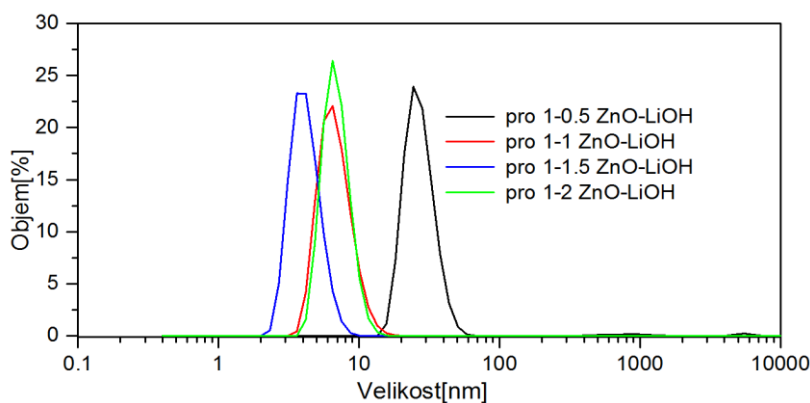
Graf 8: Porovnání velikosti nanočástic a výtěžku reakce pro různé poměry prekursoru a hydroxidu (LiOH) po 25 minutách.



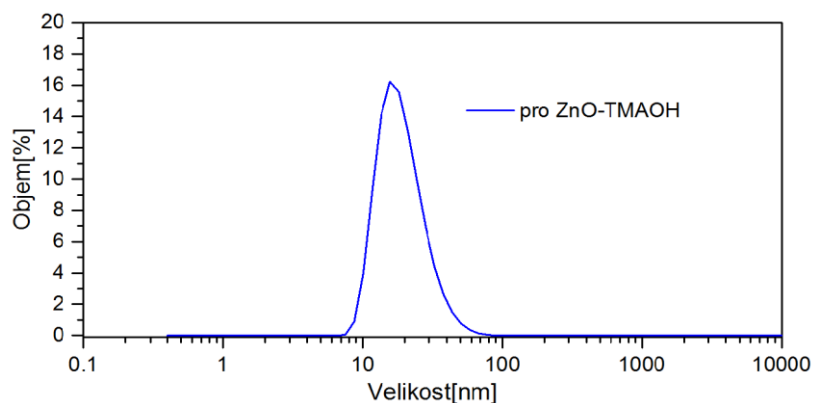
Graf 9: Porovnání velikosti nanočástic a výtěžku reakce pro různé poměry prekursoru a hydroxidu (LiOH) po 70 hodinách.

Co se týče dalšího hydroxidu, tak reakce probíhala natolik pomalu, že jednoznačně určit tuto závislost nebylo možné, kromě toho charakteristický pík pro ZnO nanočástice byl pozorován jenom pro stechiometrický poměr. Výsledky jsou uvedeny v příloze B.

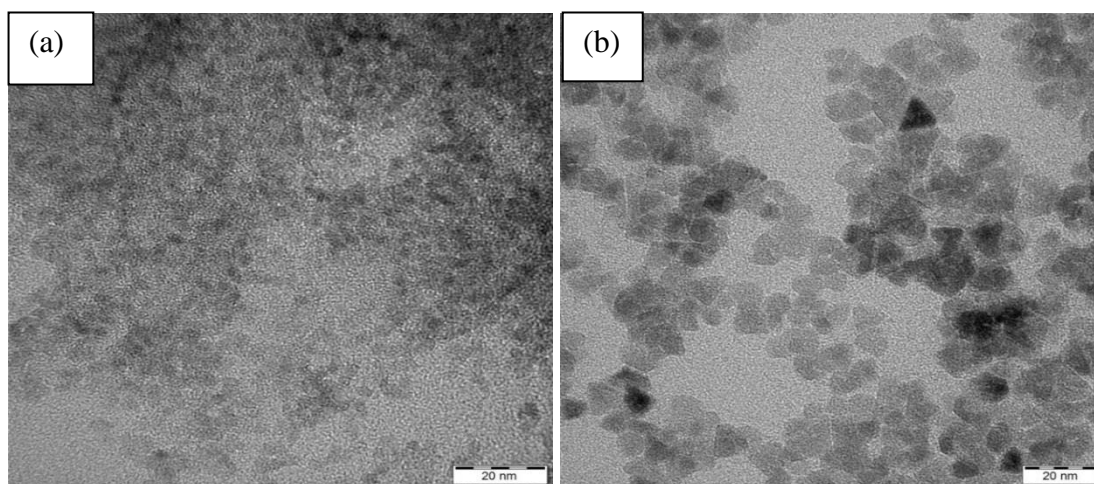
DLS metodou byla určena velikost kondenzovaných nanočástic v roztoku pro různé poměry hydroxidu. Z výsledků které jsou prezentované na grafu 10 je vidět, že pro každý poměr hydroxidu lithného byla obdržena jiná velikost nanočástic. Vzniklé rozdíly jsou spojené s povrchovým nábojem nanočástic, které se shlukují a přístroj zaznamenává velikost aglomerátů. Na grafu 11 je uvedeny výsledek měření pro ZnO koloid připraveny pomocí rychle metody (viz kapitola 3.2.1) u kterého byla stanovena velikost nanočástic na 25 nm. Pro zjištění primární velikosti a tvaru nanočástic byla využita TEM mikroskopie.



Graf 10: Velikost nanočástic.



Graf 11: Velikost nanočástic pro 0,5 mol/l.

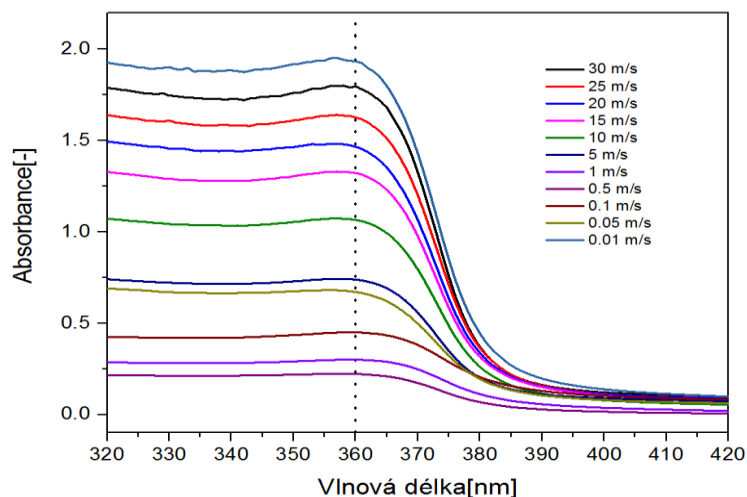


Obrázek 10: TEM snímek nanočástic: (a) klasická metoda, (b) rychlá metoda.

Na obrázku 10 jsou prezentovány výsledky pro rychlou, a klasickou syntézu. Ze získaných výsledků je vidět, že primární velikost nanočástic se liší v závislosti na použitém hydroxidu. Zkoumání potvrdilo tvorbu nanočástic monodisperzního charakteru, které mají velikost kolem 4 nm pro klasickou metodu a kolem 10 nm pro rychlou syntézu.

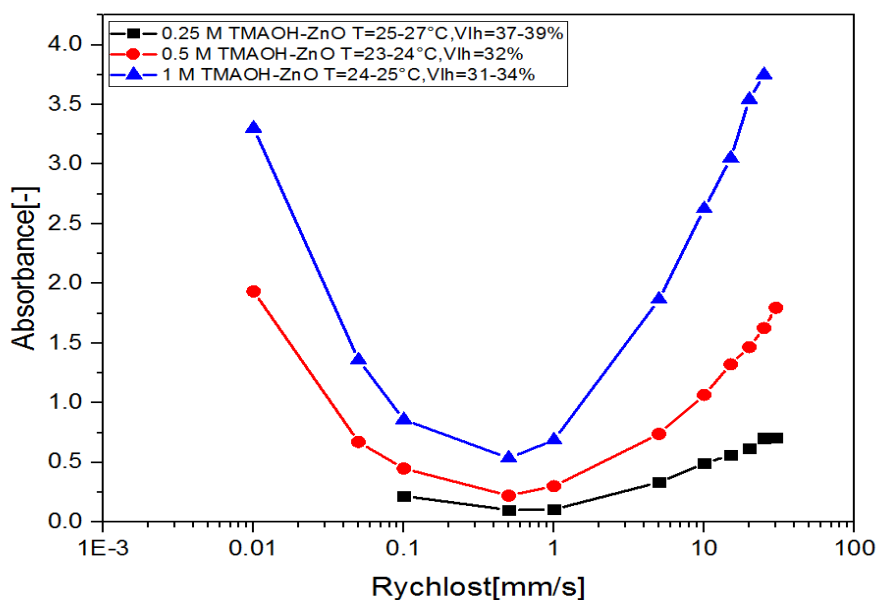
4.2 Charakterizace povlaků

Pro charakterizaci připravených povlaků, jako v případě roztoků, byl použit UV-VIS spektrometr. Prvním cílem bylo zjistit, jak se mění tloušťka vzniklého povlaku v závislosti na rychlosti vytahování sklíčka. Druhým cílem bylo zjistit, jaký vliv bude mít koncentrace solu na tloušťku povlaku a jeho homogenitu. Byly prozkoumány povlaky připravené ze solu o koncentracích 0,25 mol/l; 0,5 mol/l; 1 mol/l a také hraniční hodnota 2,17 mol/l.



Graf 12: Závislost absorpance povlaků na rychlosti vytažení sklička pro koncentrace 0,5 mol/l.

Na grafu 12 je prezentovaná závislost absorpance povlaků na rychlosti vytahování sklička. Hodnota absorpance přímo koreluje se změnou tloušťky zkoumaných povlaku. Byla stanovena vlnová délka na 360 nm, u které byla odečtena absorpance a tak se nepřímě stanovily rozdíly v tloušťkách povlaku. Výsledky pro různé koncentrace a rychlosti jsou zobrazeny na grafu 13.

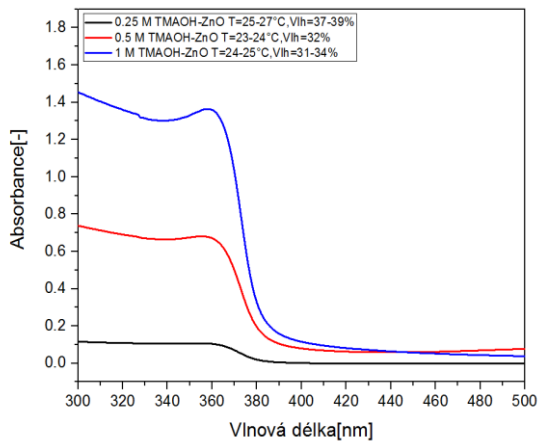


Graf 13: Závislost absorpance na rychlosti vytahování sklička při 360 nm pro různé koncentrace.

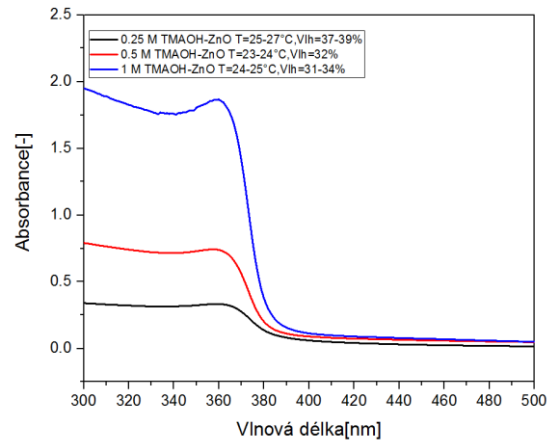
Tato závislost připomíná parabolu, což znamená, že nejtenčí povlak nevzniká při nejnižší rychlosti vytahování, což by na první pohled vypadalo logický, ale při nějaké střední rychlosti. Kritická hodnota rychlosti pro koloid ZnO, při které

vznikl nejtenčí povlak, byla stanovena na 0,5 mm/s. Podle grafu dokonce povlak připravený při nejnižší zvolené rychlosti vytvořil nejtlustší vrstvu. Grafy pro další koncentrace jsou uvedeny v příloze C.

Následně byly porovnány různé koncentrace při stejné rychlosti. Jak se dalo předpokládat, při vyšší použité koncentraci vznikl tlustší povlak, což je pozorováno v grafech 14 a 15. Grafy pro další rychlosti jsou uvedeny v příloze D.

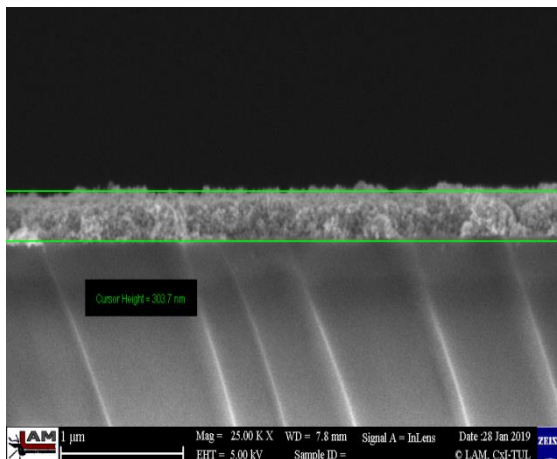


Graf 14: Porovnání tloušťky povlaků pro různé koncentrace při 0,05 mm/s.

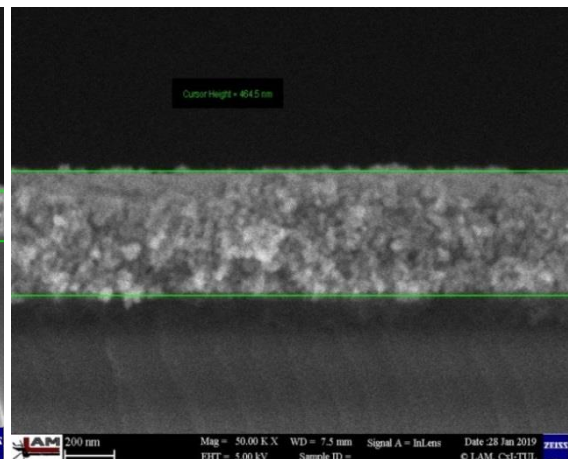


Graf 15: Porovnání tloušťky povlaků pro různé koncentrace při 5 mm/s.

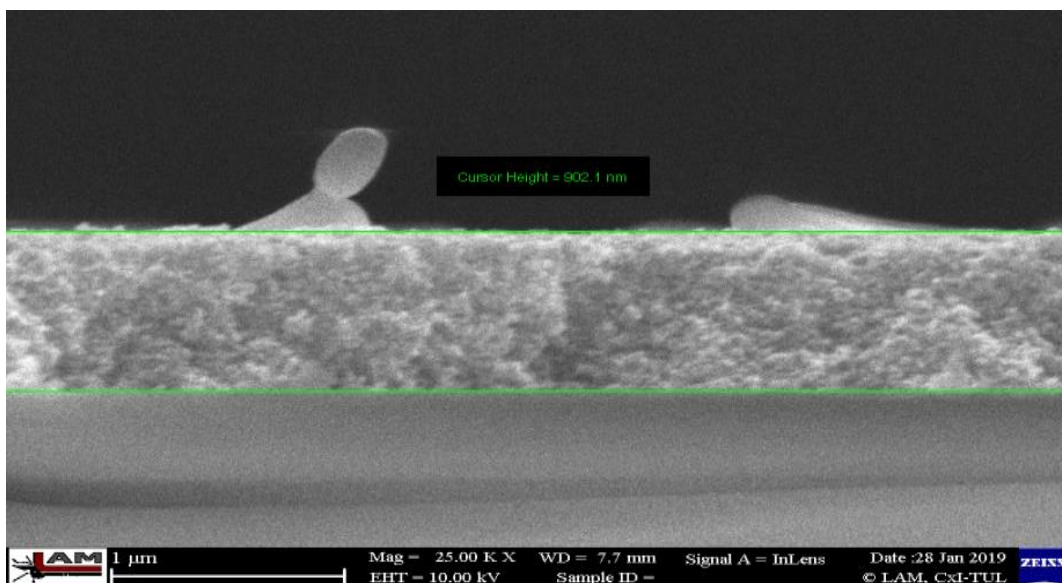
Pro potvrzení závislosti rychlosti vytahování na tloušťce vzniklých povlaků byla provedena analýza pomocí SEM. Byly změřeny 4 různé koncentrace pro vybrané rychlosti. Výsledky těchto měření jsou prezentovány na obrázcích 11 až 16.



Obrázek 11: SEM snímek vzorku ($v = 0,5 \text{ mm/s}$, $c = 2,17 \text{ mol/l}$).



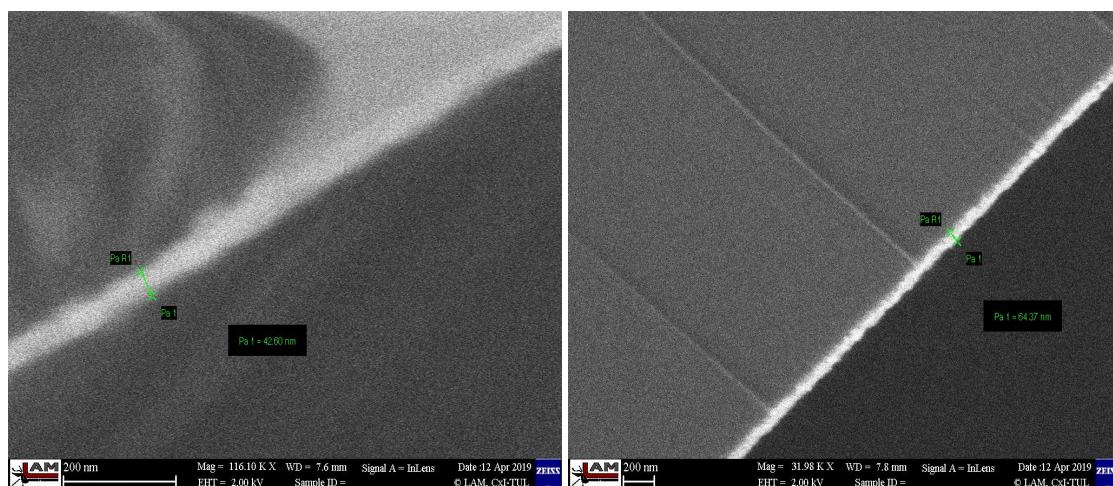
Obrázek 12: SEM snímek vzorku ($v = 1 \text{ mm/s}$, $c = 2,17 \text{ mol/l}$).



Obrázek 13: SEM snímek vzorku ($v = 3,5 \text{ mm/s}$, $c = 2,17 \text{ mol/l}$).

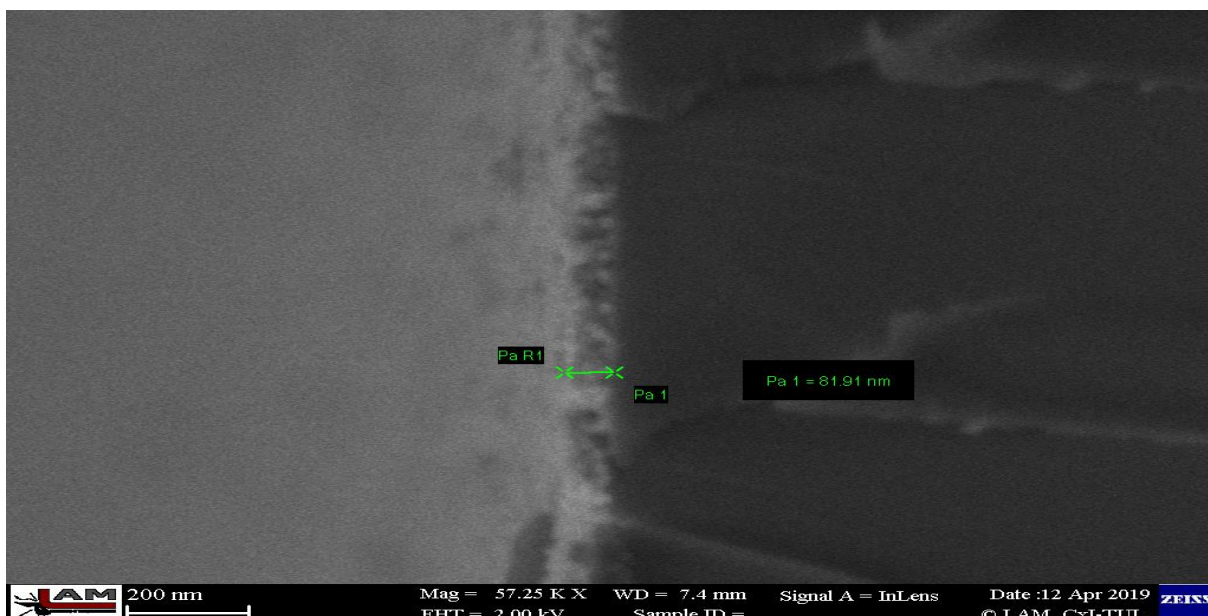
Obrázky 11, 12, 13 ukazují tloušťky povlaků pro rychlosti 0,5; 1; 3,5 mm/s. Podle předchozích výsledků z UV/VIS spektrometru bylo očekáváno, že tloušťky prozkoumaných povlaků by měly korespondovat s grafem 11, což ve skutečnosti odpovídá: pro rychlost 0,5 mm/s je tloušťka povlaků kolem 300 nm, pro 1 mm/s – 460 nm, pro 3,5 mm/s – 900 nm.

Dalším cílem bylo potvrdit ten fakt, že při použití větších koncentrací tloušťka povlaku by měla růst, což je ověřeno na obrázcích 14 až 16.



Obrázek 14: SEM snímek vzorku ($v = 0,5 \text{ mm/s}$, $c = 0,25 \text{ mol/l}$).

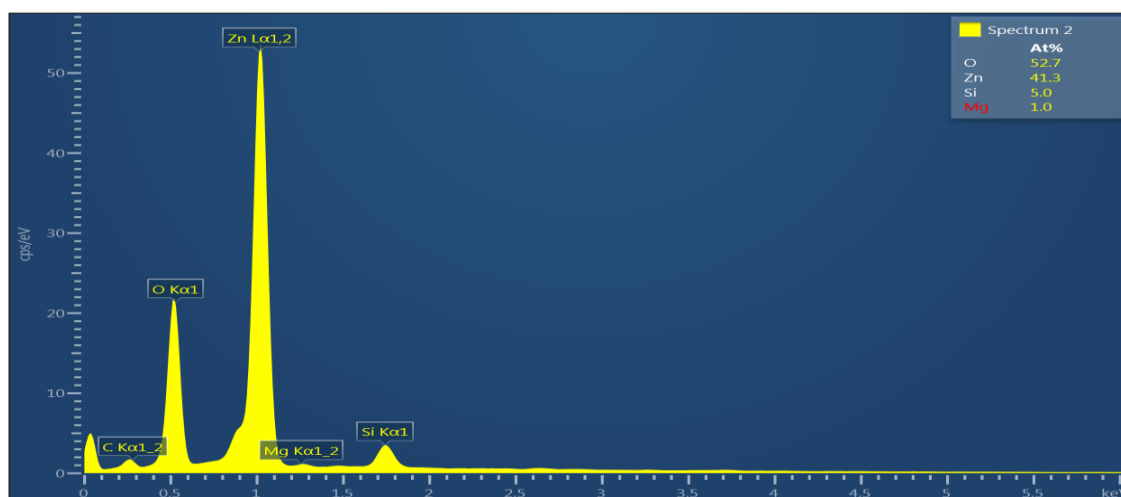
Obrázek 15: SEM snímek vzorku ($v = 0,5 \text{ mm/s}$, $c = 0,5 \text{ mol/l}$).



Obrázek 16: SEM snímek vzorku ($v = 0,5 \text{ mm/s}$, $c = 1 \text{ mol/l}$).

Pro ověření byl vybrán povlak s nejnižší předpokládanou tloušťkou – $0,5 \text{ mm/s}$. Z obrázků bylo zřejmé, že tloušťka povlaků se liší: pro koncentraci $0,25 \text{ mol/l}$ – 40 nm , pro $0,5 \text{ mol/l}$ – 60 nm , pro 1 mol/l – 80 nm . Výsledky pro další rychlosti lze nalézt v příloze E.

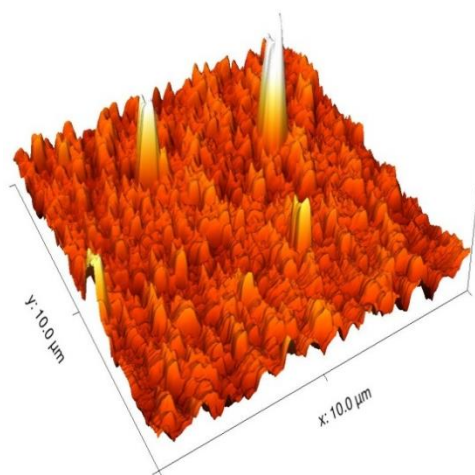
Pro potvrzení chemického složení byla využita EDX analýza. Výsledky této analýzy jsou uvedeny na obrázku 17.



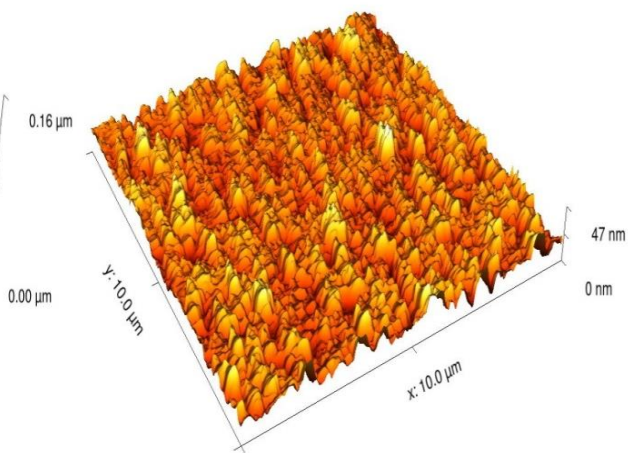
Obrázek 17: EDS spektrum povlaku.

Podle toho obrázku je vidět, že stechiometrický poměr prvků odpovídá předpokládanému. Hořčík, který se objevil ve vzorku, může být částí sklíčka.

Z výsledků SEM a UV/VIS bylo zjištěno, že lze připravit povlak se stejnou tloušťkou při různých rychlostech. Z čehož vyplývá logická otázka, proč používat nižší rychlost přípravy povlaku, jestli se dá vyrobit povlak se stejnou tloušťkou mnohem rychleji. Na tuto otázku odpověď byla nalezena pomocí AFM techniky.



Obrázek 18: 3D obraz povrchu vzorku (5 mm/s).



Obrázek 19: 3D obraz povrchu vzorku (0,05 mm/s).

Pro tuto analýzu byly vybrány 2 vzorky o rychlostech 0,05 a 5 mm/s pro koncentraci 0,5 mol/l. Měření se provádělo v kontaktním režimu, skenovací plocha 10x10 μm. Z těchto dvou obrázků je vidět, že povlak připravený s nižší rychlostí vytahování měl mnohem vyšší kvalitu a měl víc homogenní povrch oproti tomu, který byl připraven pomocí vyšší rychlosti. Což je potvrzeno pomocí parametrů drsnosti: pro 5 mm/s rovnala se 6,26 nm, v případě 0,05 mm/s – 4,069 nm.

5 Závěr

V průběhu této práce byl prozkoumán vliv parametrů syntézy nanočástic oxidu zinečnatého a byly určeny vhodné podmínky pro tvorbu povlaků s jejich následnou charakterizací.

Syntéza nanočástic byla provedena pomocí klasické a rychlé metody podle procedury Špaňhela [24]. Klasickou metodou byl připraven prekurzor a v průběhu reakce s dvěma vybranými hydroxidy byla sledovaná tvorba a růst nanočástic v čase, poměr prekurzoru k hydroxidu a současná charakterizace připravených solů. Pro tento cíl zvoleno dva hydroxidy LiOH monohydrát a TMAOH pentahydrát. V koloidech připravených z použitím LiOH byl potvrzen vznik nanočástic při každém zvoleném poměru. V případě TMAOH·5H₂O bylo zjištěno, že jediný koloid při kterém došlo ke vzniku nanočástic byl při stechiometrickém poměru až po 70 hodinách. Bylo zjištěno, že nanočástice zvětšují svojí velikost s dobou reakci. Pro určení primární velikosti nanočástic připravených koloidu byla zvolena TEM mikroskopie. Její výsledky ukázaly rozdíl ve velikosti v závislosti na použitém hydroxidu. Klasickou metodou byly získané nanočástice o velikosti 4 nm a rychlou 8 nm. Další použitou metodou pro stanovení velikosti přímo v roztoku byla DLS technika, pomocí které bylo možné určit jejich velikost v aglomeračním stavu.

Příprava povlaků byla provedena pomocí metody dip-coating s využitím ZnO koloidu získaného rychlou metodou, tato metoda umožnila přípravu koncentrovaného roztoku za velmi krátkou dobu. Byl vytvořen graf závislosti tloušťky povlaků na rychlosti vytahování pomocí naměřené absorbance. Pomocí SEM byly změřeny tloušťky připravených povlaků, které potvrdily tuto závislost. Také bylo zkoumáno, jak se mění tloušťka povlaků v závislosti na koncentracích. Výsledkem tohoto zkoumání bylo zjištěno, že čím vyšší koncentrace byla použita, tím tlustší povlak vznikl. Následně byly porovnány dva povlaky, které tvořily stejnou tloušťku při různých rychlostech. Pomocí AFM techniky bylo zjištěno, že povlak, který byl připraven pomocí nižší rychlosti, měl vyšší kvalitu povrchu a byl víc homogenní.

Seznam použité literatury

- [1] BHOWMICK, Tridib, A.K. SURESH, Shantaram KANE, Ajit C. JOSHI a Jayesh R. BELLARE, 2009. Physicochemical characterization of an Indian traditional medicine, Jasada Bhasma: Detection of nanoparticles containing non-stoichiometric zinc oxide. *Journal of Nanoparticle Research* **11**, 655–664. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-008-9414-z
- [2] DONG Z., ZHURAVLEV K. K., MORIN S. A., LI L., JIN S., SONG Y, 2011. *Pressure-Induced Structural Transformations of ZnO Nanowires Probed by X-ray Diffraction – The Journal of Physical Chemistry C (ACS Publications)*. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp205467h?src=recsys&journalCode=jpcceck>
- [3] WANG L., LIU H., QIAN J., YANG W., ZHAO Y., 2011. *Structural Stability and Compressibility Study for ZnO Nanobelts under High Pressure - The Journal of Physical Chemistry C (ACS Publications)*. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp205092e>
- [4] ZHANG P., Xu F., NAVROTSKY A., LEE J. S., KIM S., LIU J., 2007. *Surface Enthalpies of Nanophase ZnO with Different Morphologies - Chemistry of Materials (ACS Publications)*. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm0711919>
- [5] LEITNER, J. a D. SEDMIDUBSKÝ, 2016. Příprava, vlastnosti a využití nanostrukturovaného ZnO. *Chemické listy*. **110**(6), 406–417. ISSN 1213-7103.
- [6] GREENWOOD, N. N, 1993. *Chemie prvků*. ISSN 80-85427-38-9.
- [7] ÖZGÜR, Ü., Ya. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOĞAN, V. AVRUTIN, S.-J. CHO a H. MORKOÇ, 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. 98(4), 041301. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.1992666
- [8] MAENSIRI, Santi, Paveena LAOKUL a Vinich PROMARAK, 2006. Synthesis and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO Powders by a Simple Method Using Zinc Acetate Dihydrate and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Journal of Crystal Growth*. **289**, 102–106. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.10.145
- [9] ZHANG, Hezhi, Rensheng SHEN, Hongwei LIANG, Yuanda LIU, Yang LIU, Xiaochuan XIA a Guotong DU, 2013. N-ZnO/p-GaN heterojunction light-emitting diodes with a polarization-induced graded-p-Al_xGa_{1-x}N electron-blocking layer. *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*. **46**. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/46/6/065101
- [10] PRZEZDZIECKA, E, Krzysztof GOŚCIŃSKI, M STACHOWICZ, D DOBOSZ, Eunika ZIELONY, Jacek SAJKOWSKI, M.A. PIETRZYK, Ewa PLACZEK-POPKO a A KOZANECKI, 2013. Spectrum selective UV detectors from an p-ZnO:As/n-GaN diodes grown by Molecular Beam Epitaxy. *Sensors and Actuators A: Physical*. **195**, 27–31. Dostupné

z: doi:10.1016/j.sna.2013.02.021

- [11] HSU, Cheng-Liang, Kuan-Chao CHEN, Tsai TSUNG-YING a Ting-Jen HSUEH, 2013. Fabrication of gas sensor based on p-type ZnO nanoparticles and n-type ZnO nanowires. *Sensors and Actuators B Chemical*. **182**, 190–196. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2013.03.002
- [12] ROY, S. a S. BASU, 2002. Improved zinc oxide film for gas sensor applications. *Bulletin of Materials Science*. **25**(6), 513–515. ISSN 0973-7669. Dostupné z: doi:10.1007/BF02710540
- [13] BAXTER, J. B., A. M. WALKER, K. van OMMERING a E. S. AYDIL, 2006. Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*. **17**(11), S304–S312. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/17/11/S13
- [14] HSU, Cheng-Liang a Kuan-Chao CHEN, 2012. Improving Piezoelectric Nanogenerator Comprises ZnO Nanowires by Bending the Flexible PET Substrate at Low Vibration Frequency. *The Journal of Physical Chemistry C*. **116**, 9351–9355. Dostupné z: doi:10.1021/jp301527y
- [15] LIN, Suanzhi, Hailong HU, Weifeng ZHENG, Yan QU a Fachun LAI, 2013. Growth and optical properties of ZnO nanorod arrays on Al-doped ZnO transparent conductive film. *Nanoscale research letters*. **8**, 158. Dostupné z: doi:10.1186/1556-276X-8-158
- [16] FOJTIK, A., KÁLAL, M., PRNKA, T., ŠPERLINK, K., MAŠLÁŇ, M., ZBOŘIL, R., BENCKO, V., ŠIŇOR, M., 2014. NANO fascinující fenomén současnosti. ISBN 978-80-260-7135-8.
- [17] ANON., nedatováno. Nanotechnologia - nanomateriały, nanocząstki i wielofunkcyjne nanostruktury typu rdzeń/powłoka - multimedia: galerie zdjęć oraz pliki. *wnp.pl*. Dostupné z: https://www.wnp.pl/pliki/13397_238249.html
- [18] KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, Agnieszka a Teofil JESIONOWSKI, 2014. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials*. **7**(4), 2833–2881. Dostupné z: doi:10.3390/ma7042833
- [19] LAMPROU, Dimitrios A., Nikolaos SCOUTARIS, Steven A. ROSS a Dionysios DOUROUMIS, 2019. Polymeric Coatings and Their Fabrication for Medical Devices. In: Roger NARAYAN, ed. *Encyclopedia of Biomedical Engineering*. Oxford: Elsevier, s. 177–187. ISBN 978-0-12-805144-3. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-801238-3.99869-6
- [20] B DJURISIC, A, Xinyi CHEN a Yu LEUNG, 2012. *Recent Progress in Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials*. Dostupné z: doi:10.2174/187221012800270180
- [21] CHEN, Shu-Jian, Li-Hong LI, Xue-Tai CHEN, Ziling XUE, Jian-Ming HONG a Xiao-Zeng YOU, 2003. Preparation and characterization of nanocrystalline zinc

- oxide by a novel solvothermal oxidation route. *Journal of Crystal Growth*. **252**(1), 184–189. ISSN 0022-0248. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-0248(02)02495-8
- [22] ZHANG, Jianda, Jianxin WANG, Shaobing ZHOU, Ke DUAN, Bo FENG, Jie WENG, Hongmei TANG a Peizuo WU, 2010. Ionic liquid-controlled synthesis of ZnO microspheres. *Journal of Materials Chemistry*. **20**(43), 9798–9804. ISSN 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/C0JM01970D
- [23] ZNAIDI, Lamia, 2010. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*. **174**(1), Advances in Semiconducting Materials, 18–30. ISSN 0921-5107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2010.07.001
- [24] SPANHEL, Lubomir, 2006. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **39**(1), 7–24. ISSN 1573-4846. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-006-7302-5
- [25] HILGENDORF, M., 1998. *Sci-Hub | From ZnO Colloids to Nanocrystalline Highly Conductive Films*. *Journal of The Electrochemical Society*, **145**(10), 3632–3637. doi:10.1149/1.183885. Dostupné z: <https://sci-hub.tw/10.1149/1.1838855>
- [26] HILGENDORF, M., SPANHEL, Lubomir, ROTHENHAUSLER, Ch., MULLER, G., 1998, vol. 145 (10), 3632-3637, From ZnO Colloids to Nanocrystalline HighlyConductive Films. *J. Electrochem. Soc.*, doi:10.1149/1.1838855
- [27] ZHAO, Xinyu, Baicun ZHENG, Chunzhong LI a Hongchen GU, 1998. Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis. *Powder Technology*. **100**(1), 20–23. ISSN 0032-5910. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-5910(98)00047-3
- [28] PANACEK, A., L. KVITEK a M. KLECKOVA, 2004. Colloid Chemistry in Practical Problems. *Chemické listy*. **98**(1) ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2171>
- [29] CHANG, Qing, 2016. Chapter 1 - Brief History of Colloid and Interface Chemistry and Basic Concepts. In: Qing CHANG, ed. *Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control*. Academic Press, s. 1–12. ISBN 978-0-12-809315-3. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809315-3.00001-3
- [30] BIRDI, K. S., 2015. Handbook of Surface and colloid chemistry. ISBN 9781466596672.
- [31] KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁ, nedatováno. ZÁKLADY KOLOIDNÍ CHEMIE. 52.
- [32] HIEMENZ, Paul C. a Raj RAJAGOPALAN, 1997. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded*. B.m.: CRC Press. ISBN 978-0-8247-9397-5.

- [33] BAJPAI, Pratima, 2018. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Volume 2: Paper and Board Making*. B.m.: Elsevier. ISBN 978-0-12-814239-4.
- [34] KNOLL, Wolfgang, ed., 2011. *Functional polymer films*. Weinheim: Wiley-VCH-Verl. ISBN 978-3-527-32190-2.
- [35] HU, Xiaoming, 2016. Production technology and application of thin film materials in micro fabrication. In: *2016 6th International Conference on Machinery, Materials, Environment, Biotechnology and Computer: Proceedings of the 2016 6th International Conference on Machinery, Materials, Environment, Biotechnology and Computer*. Tianjin, China: Atlantis Press. ISBN 978-94-6252-210-7. Dostupné z: doi:10.2991/mmebc16.2016.243
- [36] HENINI, M, 2000. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. *Microelectronics Journal*. **31**(3), 219. ISSN 00262692. Dostupné z: doi:10.1016/S0026-2692(99)00122-6
- [37] BRINKER, C. Jeffrey, 2013. Dip Coating. In: Theodor SCHNELLER, Rainer WASER, Marija KOSEC a David PAYNE, ed. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Vienna: Springer Vienna, s. 233–261. ISBN 978-3-211-99310-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-211-99311-8_10
- [38] BRUNDLE, C Richard a Charles A EVANS, nedatováno. Encyclopedia of Materials Characterization. 782.
- [39] KARLÍK, Mirek, nedatováno. Transmisní elektronová mikroskopie. 9.
- [40] ANON., nedatováno. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis – Ludwig Reimer – Knihy Google*. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=CUfsCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=Transmission+electron+microscopy&ots=DCIFpNMMel&sig=Y_D6mlZT0kej5fcQzskPCYdfg_Y&redir_esc=y#v=onepage&q=Transmission%20electron%20microscopy&f=false
- [41] DRELICH, J. a Kash L. MITTAL, 2005. *Atomic Force Microscopy in Adhesion Studies*. B.m.: CRC Press. ISBN 978-90-474-1646-3.
- [42] Paul. J.WORSFOLD, Elias. A.G.ZAGATTO, 2019. *Spectrophotometry Overview - ScienceDirect*. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095472142659>
- [43] Bert M WECKHUYSEN, 2004. (PDF) *Ultraviolet-Visible Spectroscopy*. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/46671265_Ultraviolet-Visible_Spectroscopy
- [44] ANON., nedatováno. *UV-VIS Spectrophotometry: A Brief Background to Spectrophotometry*. Dostupné z: https://biochromspectros.com/media/wysiwyg/support_page/UV-Visible_Spectrophotometry.pdf

- [45] ANON., nedatováno. *Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV)*. Dostupné z: http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf
- [46] ANON., 2017. *UV/VIS Spectroscopy*. Dostupné z: https://www.chem.uzh.ch/dam/jcr:ff066c7e-67a0-45aa-a18d-40e3f2aa4b88/UVVis_HS17.pdf
- [47] ANON., nedatováno. 2.3. *UV-Vis Spectrophotometry - Thermodynamic Study of a Thermo-chromic Compound*. Dostupné z: <https://sites.google.com/site/spiropirano/2-introducao/2-3-uv-vis-spectrophotometry>
- [48] LIU, Lili, Xiaoshu CAI, Jie ZHANG a Chengze XU, 2015. Particle-size Measurements in a Micro-channel with Image Dynamic Light Scattering Method. *Procedia Engineering*. **102**, New Paradigm of Particle Science and Technology Proceedings of The 7th World Congress on Particle Technology, 904–910. ISSN 1877-7058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2015.01.211
- [49] BABICK, Frank, Sandra GROPP, Uwe KÄTZEL a Manuel VORBAU, 2012. Dynamic light scattering of dispersed fumed silica aggregates. *Powder Technology*. **217**, 39–45. ISSN 0032 5910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2011.10.064
- [50] SEGETS, Doris, 2016. *Sci-Hub | Analysis of Particle Size Distributions of Quantum Dots: From Theory to Application*. *KONA Powder and Particle Journal*, 33(0), 48–62 | 10.14356/kona.2016012. Dostupné z: <https://sci-hub.tw/10.14356/kona.2016012>
- [51] SAKHO, El Hadji Mamour, Elaheh ALLAHYARI, Oluwatobi S. OLUWAFEMI, Sabu THOMAS a Nandakumar KALARIKKAL, 2017. Chapter 2 - Dynamic Light Scattering (DLS). In: Sabu THOMAS, Raju THOMAS, Ajesh K. ZACHARIAH a Raghvendra Kumar MISHRA, ed. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*. Elsevier, Micro and Nano Technologies, s. 37–49. ISBN 978-0-323-46139-9. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-46139-9.00002-5

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Klasifikace koloidních soustav</i>	<i>17</i>
<i>Tabulka 2: Koncentrační výpočty</i>	<i>36</i>
<i>Tabulka 3: Podmínky metody vytahování</i>	<i>38</i>

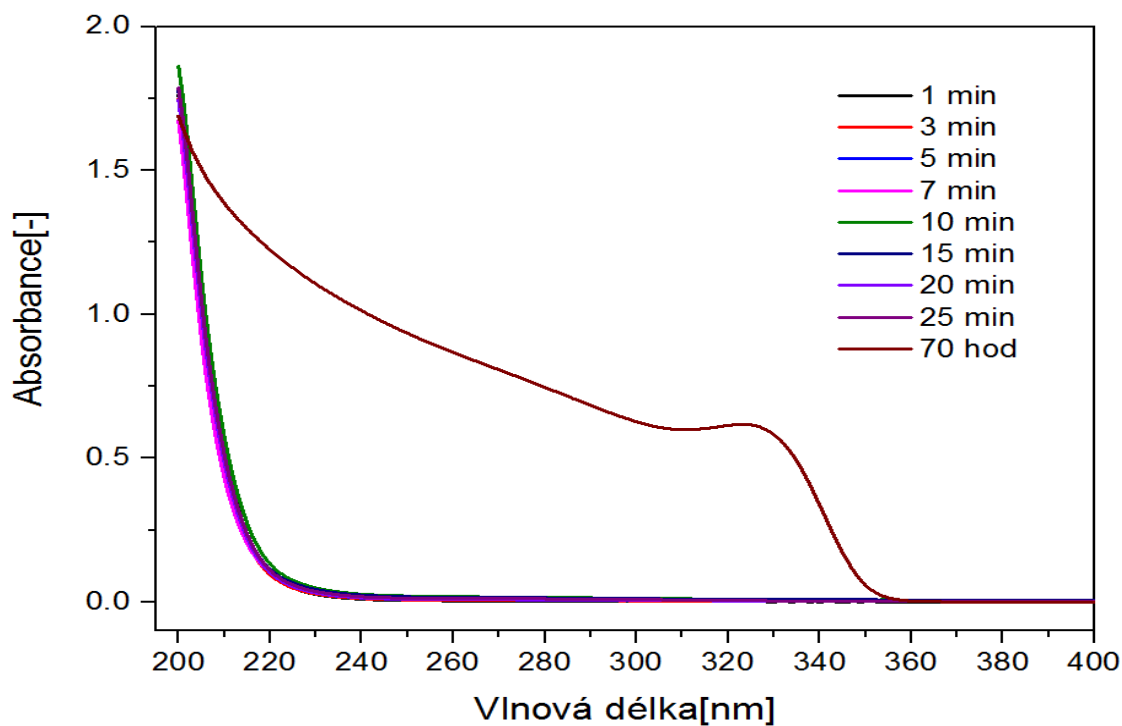
Seznam grafů

<i>Graf 1: Typická distribuční křivka koloidní soustavy</i>	17
<i>Graf 2: Křivka interakční energie (3) v závislosti na rostoucí vzdálenosti částic H, (1) – křivka odpudivých sil, (2) – křivka přitažlivých sil</i>	19
<i>Graf 3: Síla v závislosti na vzdálenosti, která odráží typ interakce mezi snímacím hrotem a vzorkem během měření AFM za použití specifických zobrazovacích režimů</i> .	28
<i>Graf 4: Růst nanočástic v čase. Poměr prekursoru k hydroxidu (LiOH) je 1:1. Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l</i>	39
<i>Graf 5: Růst nanočástic v čase. Poměr prekursoru k hydroxidu (TMAOH) je 1:1. Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l</i>	39
<i>Graf 6: Růst nanočástic v čase. Poměr prekursoru k hydroxidu (LiOH) je 1:2. Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l</i>	40
<i>Graf 7: Růst nanočástic v čase. Poměr prekursoru k hydroxidu (TMAOH) je 1:1,5. Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l</i>	40
<i>Graf 8: Porovnání velikosti nanočástic a výtěžku reakce pro různé poměry prekursoru a hydroxidu (LiOH) po 25 minutách</i>	41
<i>Graf 9: Porovnání velikosti nanočástic a výtěžku reakce pro různé poměry prekursoru a hydroxidu (LiOH) po 70 hodinách</i>	41
<i>Graf 10: Velikost nanočástic</i>	41
<i>Graf 11: Velikost nanočástic pro 0,5 mol/l</i>	42
<i>Graf 12: Závislost absorpance povlaků na rychlosti vytažení sklíčka pro koncentrace 0,5 mol/l</i>	43
<i>Graf 13: Závislost absorpance na rychlosti vytahování sklíčka při 360 nm pro různé koncentrace</i>	43
<i>Graf 14: Porovnání tloušťky povlaků pro různé koncentrace při 0,05 mm/s</i>	44
<i>Graf 15: Porovnání tloušťky povlaků pro různé koncentrace při 5 mm/s</i>	44

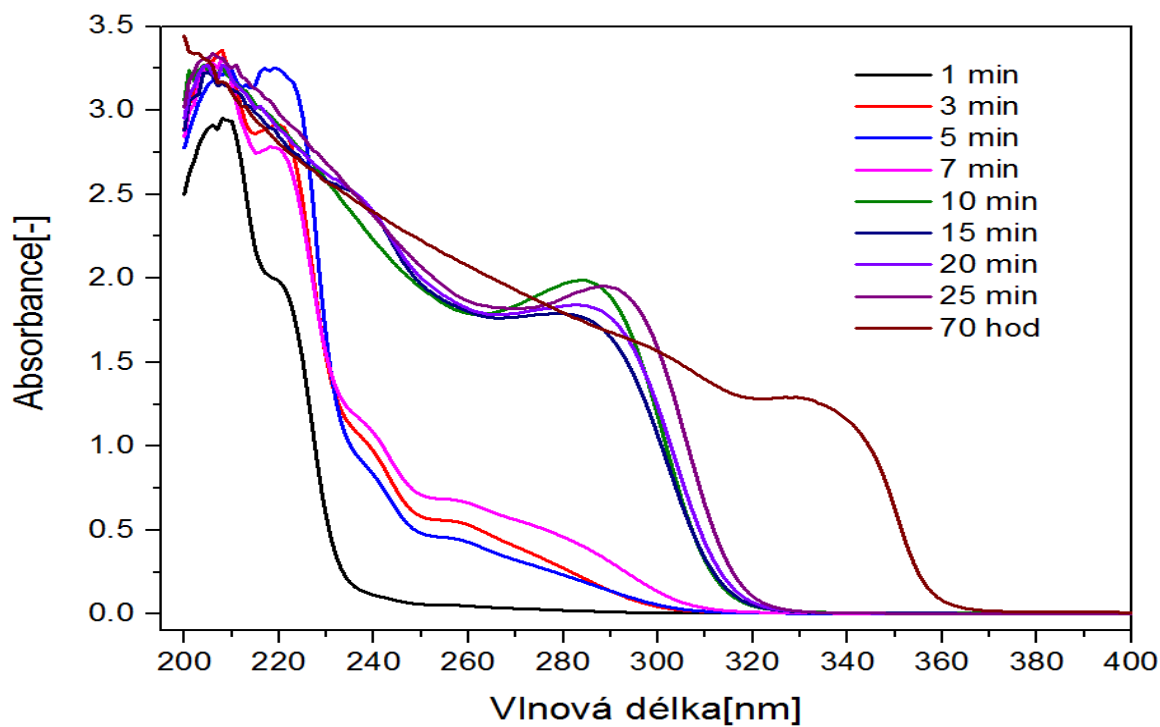
Seznam obrázků

<i>Obrázek 1: Zobrazení krystalových struktur ZnO: (a) krychlový rocksalt, (b) krychlový zinc blende a (c) hexagonální wurtzite. Šedé a černé koule označují atomy Zn a O příslušně.....</i>	12
<i>Obrázek 2: Ilustrace metody Top-down a Bottom-up.....</i>	14
<i>Obrázek 3: Přehled zobrazující dva příklady syntézy metodou sol-gel: a) filmy z koloidního solu, b) prášek z koloidního solu přeměněný na gel.....</i>	16
<i>Obrázek 4: Signály vznikající v transmisním elektronovém mikroskopu.....</i>	26
<i>Obrázek 5: Přejchod elektronu ze základního stavu do excitovaného.....</i>	29
<i>Obrázek 6: Schéma UV-VIS spektrofotometrie.....</i>	30
<i>Obrázek 7: Vzniklý koloid pod UV lampou.....</i>	34
<i>Obrázek 8: Použité zařízení (a), změna barvy fotoluminiscence v závislosti na čase reakci (b).....</i>	35
<i>Obrázek 9: Dip-coater ACE-Dip 2.0 SolgelWay.....</i>	37
<i>Obrázek 10: TEM snímek nanočástic: (a) klasická metoda, (b) rychlá metoda.....</i>	42
<i>Obrázek 11: SEM snímek vzorku ($v = 0,5$ mm/s, $c = 2,17$ mol/l).....</i>	44
<i>Obrázek 12: SEM snímek vzorku ($v = 1$ mm/s, $c = 2,17$ mol/l).....</i>	44
<i>Obrázek 13: SEM snímek vzorku ($v = 3,5$ mm/s, $c = 2,17$ mol/l).....</i>	45
<i>Obrázek 14: SEM snímek vzorku ($v = 0,5$ mm/s, $c = 0,25$ mol/l).....</i>	45
<i>Obrázek 15: SEM snímek vzorku ($v = 0,5$ mm/s, $c = 0,5$ mol/l).....</i>	45
<i>Obrázek 16: SEM snímek vzorku ($v = 0,5$ mm/s, $c = 1$ mol/l).....</i>	46
<i>Obrázek 17: EDS spektrum povlaku.....</i>	46
<i>Obrázek 18: 3D obraz povrchu vzorku (5 mm/s).....</i>	47
<i>Obrázek 19: 3D obraz povrchu vzorku (0,05 mm/s).....</i>	47

Příloha A

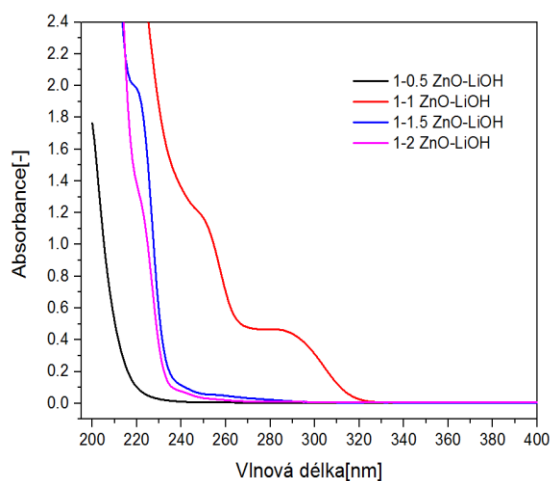


Graf 1A: Růst nanočástic v čase. Poměr prekurzoru k hydroxidů (LiOH) je 1:0,5.
Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l.

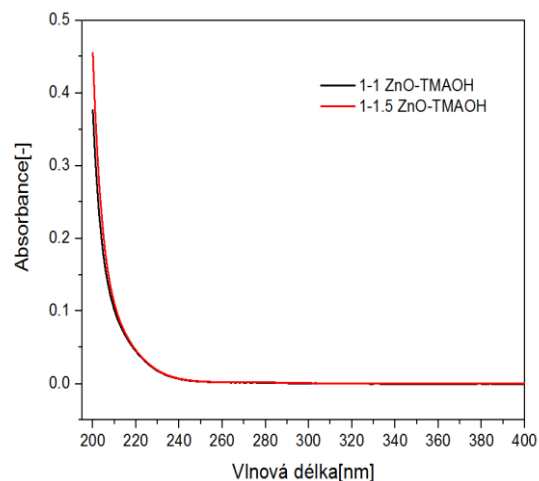


Graf 2A: Růst nanočástic v čase. Poměr prekurzoru k hydroxidů (LiOH) je 1:1,5.
Použitá 2mm kyveta při koncentraci 0,01 mol/l.

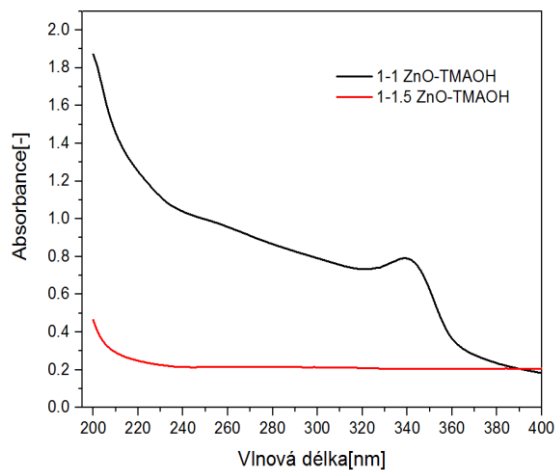
Příloha B



Graf 1B: Porovnání velikosti nanočástic a výtěžku reakce pro různé poměry prekursoru a hydroxidu (LiOH) po 1 minutě.

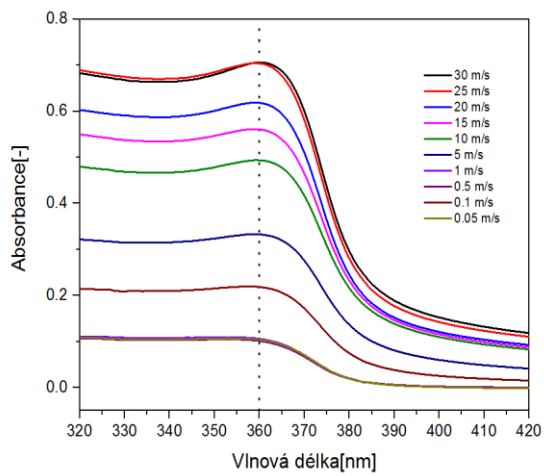


Graf 2B: Porovnání velikosti nanočástic a výtěžku reakce pro různé poměry prekursoru a hydroxidu (TMAOH) po 1 minutě.

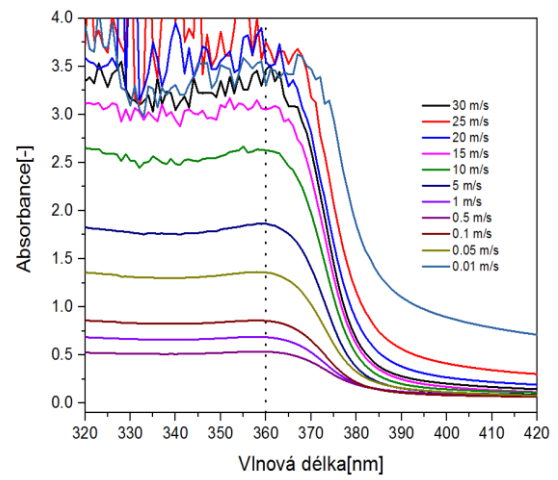


Graf 3B: Porovnání velikosti nanočástic a výtěžku reakce pro různé poměry prekursoru a hydroxidu (TMAOH) po 70 hodinách.

Příloha C

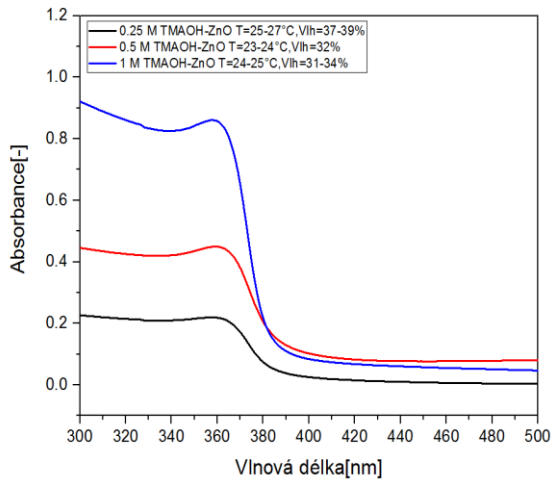


Graf 1C: Závislost tloušťky povlaků na rychlosti vytažení sklička. Koncentrace roztoku, z kterého byly připravené povlaky rovná se 0,25 mol/l.

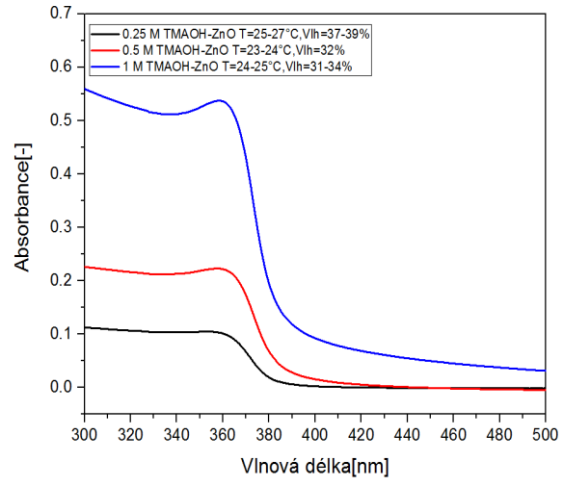


Graf 2C: Závislost tloušťky povlaků na rychlosti vytažení sklička. Koncentrace roztoku, z kterého byly připravené povlaky rovná se 1 mol/l.

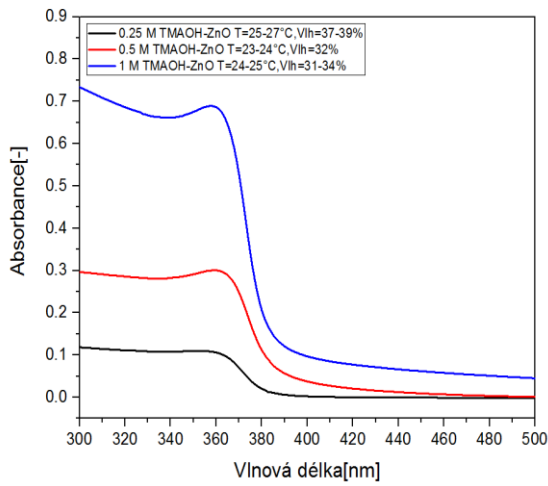
Příloha D



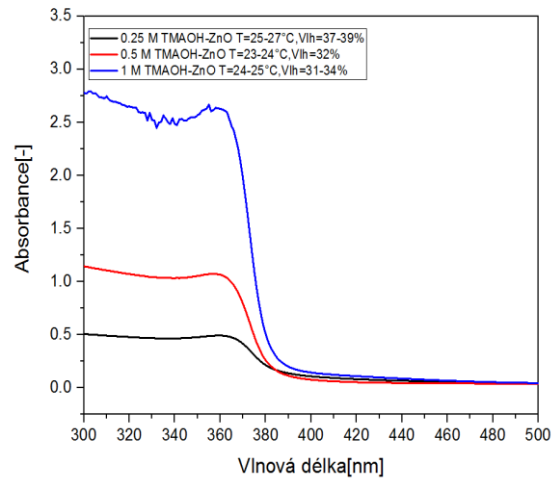
Graf 1D: Porovnání tloušťky povlaků pro různé koncentrace při 0,1 mm/s.



Graf 2D: Porovnání tloušťky povlaků pro různé koncentrace při 0,5 mm/s.

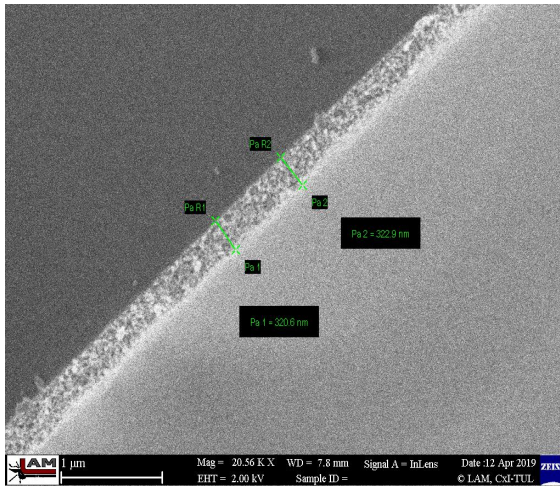


Graf 3D: Porovnání tloušťky povlaků pro různé koncentrace při 1 mm/s.

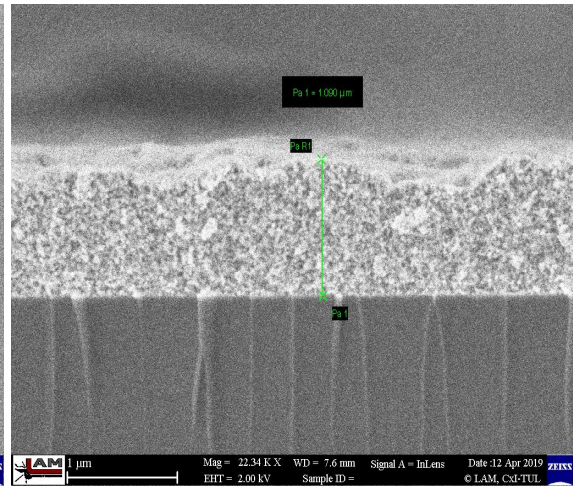


Graf 4D: Porovnání tloušťky povlaků pro různé koncentrace při 10 mm/s.

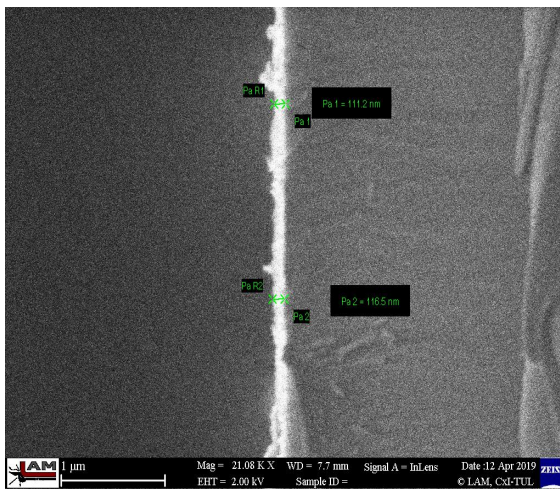
Příloha E



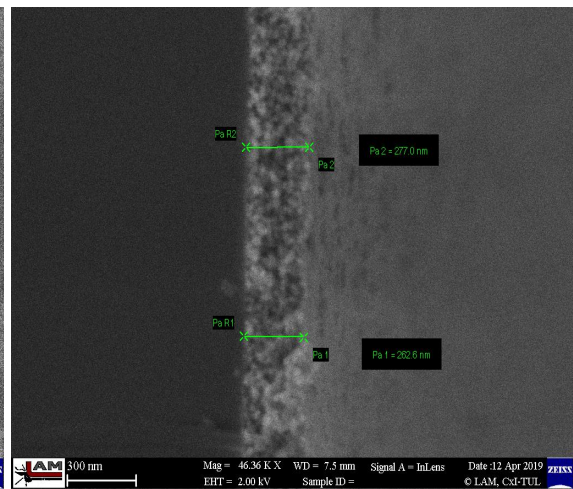
Obrázek 1E: SEM snímek vzorku
($v = 0,01$ mm/s, $c = 0,5$ mol/l).



Obrázek 2E: SEM snímek vzorku
($v = 0,01$ mm/s, $c = 1$ mol/l).



Obrázek 3E: SEM snímek vzorku
($v = 10$ mm/s, $c = 0,25$ mol/l).



Obrázek 4E: SEM snímek vzorku
($v = 10$ mm/s, $c = 1$ mol/l).