

Depozice vybraných anorganických pigmentů na povrchy modifikovaných polymerů

Bc. Jana Heinzová

Diplomová práce
2007

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jana HEINZOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Depozice vybraných anorganických pigmentů na povrch modifikovaných polymerů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma.
2. Porovnejte vliv reakčního času, teploty a stupně opracování jednotlivých substrátů na strukturu deponovaných pigmentů.
3. Popište metodické postupy, chemikálie a výpočty. Doplňte teoretické základy použitých postupů.
4. Shrňte získané poznatky v závěru diplomové práce.
5. Citujte použitou literaturu.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle doporučení vedoucího diplomové práce, dostupné časopisy a knihy ÚFMI a Ústřední knihovny UTB.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Marián Lehocký, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

5. února 2007

Termín odevzdání diplomové práce:

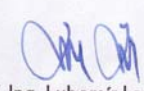
31. května 2007

Ve Zlíně dne 5. února 2007


prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.

děkan




prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.

ředitel ústavu

ABSTRAKT

Chemická lázněová depozice je nová progresivní metoda, která umožňuje depozici polovodičů z roztoku na povrch tuhých látek za relativně nízkých teplot. Takto připravené polovodiče mají široké uplatnění v elektrotechnickém průmyslu a dalších odvětvích. Vanadičnan bismutitý (BiVO_4) je jedním z nich. Tento pigment je jasné žluté barvy a přes jeho relativně vysokou cenu může nahradit toxické pigmenty kadmia nebo olova. Je to netoxický a ekologicky šetrný pigment.

Klíčová slova: Vanadičnan bismutitý, Chemická lázněová depozice, Pigment, Plazmová úprava.

ABSTRACT

Chemical bath deposition is a novel progressive method which allows deposition of semiconductors from solution onto solid surface at relatively low temperature. Semiconductors of that kind have wide range of utilization in electrotechnic industry as well as in other industrial fields. Bismuth vanadate (BiVO_4) is one of them. This pigment is of a bright yellow colour and could substitute other toxic pigments based on cadmium or lead despite of his relatively high cost. It is a non-toxic and environmental friendly pigment.

Keywords: Bismuth vanadate, Chemical bath deposition, Pigment, Plasma treatment.

Mé poděkování patří především panu Ing. Mariánu Lehockému Ph.D. za odborné vedení, rady a připomínky, které mi při řešení a psaní diplomové práce poskytoval a také za čas, který mi k tomu věnoval. Chtěla bych také poděkovat své rodině za velkou podporu při studii.

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 DEPOZICE	10
1.1 VÝZNAM KOLOIDNÍCH ČÁSTIC PŘI DEPOZICI.....	10
1.2 TEORIE ADSORPCE.....	11
1.2.1 Chemická adsorpce	11
1.2.2 Fyzikální adsorpce	12
1.3 CHEMICKÁ DEPOZICE TENKÝCH FILMŮ.....	13
1.4 TEORETICKÉ PŘEDPOKLADY CHEMICKÉ DEPOZICE	14
1.4.1 Součín rozpustnosti iontového produktu.....	14
1.4.2 Formování sraženiny v roztoku.....	15
2 BAREVNOST	17
2.1 FYZIKA BAREV	18
2.1.1 Harmonie barev	18
2.1.2 Barevný prostor.....	19
2.1.2.1 Barevný prostor C.I.E. L* a* bT*	19
2.1.2.2 Barevný prostor C.I.E. XYZ.....	20
2.2 VZTAH MEZI STRUKTUROU BAREV A ABSORPCÍ SVĚTLA	21
2.3 TRÍDĚNÍ BARVIV	22
2.3.1 Pigmenty	22
3 BiVO₄	24
3.1 VLASTNOSTI A APLIKACE BiVO ₄	24
3.2 STRUKTURA SYNTETICKÉHO BiVO ₄	25
3.3 METODY PŘÍPRAVY BiVO ₄	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
4 CÍL PRÁCE	27
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
5.1 MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	28
5.2 ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ.....	29
5.3 METODY.....	30
5.3.1 Rentgenová difrakce (XRD)	30
5.3.2 UV-VIS spektroskopie	33
5.3.3 SEM.....	36
5.3.4 Měření kontaktního úhlu smáčení a povrchové energie	40
5.3.5 Ramanova spektroskopie	45
5.4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	48
5.4.1 Plazmochemický reaktor	48
5.4.2 Chemická lázněvá depozice.....	50

5.4.2.1	Chemická láznová depozice ZnS.....	50
5.4.2.2	Chemická láznová depozice BiVO ₄	50
5.4.3	Úbytek hmotnosti	52
5.4.4	Měření mezních úhlů smáčení a výpočet povrchové energie	54
5.4.5	Rentgenová difraktometrie (XRD).....	60
5.4.6	Ramanova spektroskopie (FT – Raman).....	61
5.4.7	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM).....	62
5.4.8	UV – VIS spektroskopie (měření reflektančních křivek)	66
ZÁVĚR.....		69
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		72
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		75
SEZNAM OBRÁZKŮ		79
SEZNAM TABULEK.....		81

ÚVOD

Stále vyšší nároky na kvalitu a praktickou aplikovatelnost tenkých vrstev v oblasti přípravy polovodičů vedou v posledních letech ke vzniku nových metod depozic. Tyto metody by zpravidla měly probíhat za nízkých teplot a při co nejvíce neutrálním pH. Chemická lázněová depozice je nová progresivní metoda, která splňuje tyto požadavky. Adsorbovaný pigment BiVO_4 je z mnoha ohledů zajímavý polovodič, a to zejména pro jeho feroelasticitu a iontovou vodivost. Je schopen i přes svou poměrně vysokou cenu konkurovat podobným pigmentům na bázi kadmia či olova, které jsou ale toxické a představují ekologickou zátěž.

Většina polovodičů na bázi anorganických pigmentů byla již úspěšně deponována na povrchy skla, křemíku a jiných anorganických nosičů a slouží v celé řadě aplikací, např. v panelech fotovoltaických článků a nebo při fotokatalýze. Nevýhodou těchto systémů je malá flexibilita, protože tyto systémy udržují s časem svůj stálý tvar a jeho změna vede k destrukci. Trendy v posledních letech vedou k přípravě ohebných a lehce přenosných fotovoltaických článků. Takovéto systémy lze zřejmě připravit depozicí těchto pigmentů na povrch polymerních materiálů a přípravou fotovoltaických článků z nich. Depozice anorganických materiálů na povrch polymerů probíhá ve velmi omezené míře v důsledku malé afinity zárodků pigmentu k organickému povrchu. Proto je třeba tyto povrchy před depozicí předupravit. Jako možné postupy předúpravy připadají v úvahu opracování plamenem, UV zářením, radioaktivním zářením, bombardováním těžkými ionty a nebo úpravou v plazmě. V této práci byla použita poslední z nich pro snadnou reprodukovatelnost a na našem ústavu již popsanou kinetikou.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DEPOZICE

Depozice je v chemii proces zachycování částic z roztoku nebo suspenze na povrch pevné látky. Může postupovat různými způsoby a je založena na přitažlivých (fyzikálních a chemických) silách mezi adsorbovanými částicemi a povrchem. Aplikace depozičních dějů má tedy široký rozsah průmyslového využití, což bude detailně rozvedeno později.

1.1 Význam koloidních částic při depozici

Koloidní částice jsou definované jako pevné nebo kapalné částice, jejichž velikost je v rozsahu od 5 nm až po 5 μ m. Částice menší než 5 nm jsou považovány za částice molekulární úrovně a větší než 5 μ m nevykazují dostatečné množství translační složky Brownova pohybu [1].

Výzkum metod, používaných při depozici koloidních částic, v několika posledních desetiletích vedl k rozvoji povrchově upravených materiálů pro potřeby v každodenním životě. Výzkum byl zaměřen na co možná nejlevnější materiály se specifickými a efektivními povrchovými vlastnostmi. Tyto aplikace jsou většinou v oblastech tvrdých a super tvrdých materiálů odolných proti korozi [2,3], s vrstvou odolnou mechanickému tlaku [4], abrazivní materiály [5] atd. Aplikace v mikroelektronickém a mikromechanickém průmyslu dosáhly významného pokroku hlavně díky vrstvám s lepšími magnetickými a optickými [6], feroelektrickými, feroelastickými a iontově vodivými vlastnostmi povrchu adsorbovaných vrstev [7].

Koloidní částice mají také významnou pozici v oblasti inteligentního dávkování živin pro zemědělské plodiny [8]. Podobné spojení může být nalezeno v systému s kontrolovaným dávkováním léčiv, kde efektivní koloidní komponenty obvykle putují tělními tekutinami k vhodnému místu, kde se léčiva řízeně uvolňují. Tyto systémy mohou být snadno aplikovány například jako léky, které spontánně reagují s centrem zánětu [9]. Mezi jiné biomedicínkové aplikace patří materiály s vrstvami polysacharidů, proteinů [10] a polyelektrolytů [11].

Studium vlivu depozice na povrch pevných látek je velmi důležité v lékařství, zvláště v poznání principů vzniku a důsledcích vážných dýchacích onemocnění způsobených chronickou depozicí koloidních částic na dýchací ústrojí. Nejčastější studované částice jsou znečišťující látky městského vzduchu [12], tabákový kouř [13] a

jiné znečišťující látky přítomné ve vzduchu [14], které ve svých konečných důsledcích způsobují nadměrnou krevní srážlivost. To vysvětluje například vztah mezi chronickou expozicí znečišťujících látek a kardiovaskulárními infarkty. Studium depozice tak pomáhá najít možnosti léčení a prevence a je používána pro přípravu filtrů, respirátorů a jiných podobných zdravotních pomůcek a ochranných pracovních nástrojů.

1.2 Teorie adsorpce

Adsorpce vede k rostoucí koncentraci molekul na rozhraní ve srovnání s okolím, jako výsledek nestejných sil na povrchu vrstvy [15]. Výsledkem spontánních procesů je, že Gibbsova volná energie adsorpce ΔG_{ads} je negativní. Změna entropie adsorbované látky, ΔS_{ads} , je také negativní, protože adsorbovaný stav je více uspořádaný než plynný nebo kapalný stav, jelikož adsorbovaná entropie zůstává v podstatě konstantní. Výsledkem toho změna entalpie, ΔH , je exotermní, jak je ukázáno v rovnici (1) [16]:

$$\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + T \Delta S_{ads}, (-H_{ads}) > 0 \quad (1)$$

Adsorpce se může konat na pohybujiícím se rozhraní (kapalina/plyn nebo plyn/kapalina) nebo častěji na pevném povrchu (pevná látka/kapalina nebo pevná látka/plyn). Následující dělení adsorpce je udělané podle sil působící mezi povrchem (adsorbent - adsorpční látka) a adsorbující vrstvou (adsorbovanou látkou).

1.2.1 Chemická adsorpce

Chemické reakční síly obstarávají hlavní mezimolekulové vazby, založené na valenčních elektronových výměnách. Tato interakce je mnohem silnější než fyzikální adsorpce a existuje tedy přísnější podmínka pro kompatibilitu (slučitelnost) adsorbované látky a povrchu. Desorpce je nepravděpodobná, protože nadměrné množství energie vyžaduje zbavení adsorbovaných molekul vazebných sil. Ve stejném případě ΔS pro disociační adsorpci může být větší než nula, což znamená, že endotermní chemická sorpce, ač jindy neobvyklá, je možná [15, 16].

1.2.2 Fyzikální adsorpce

Ve fyzikální adsorpci je slabá van der Waalsova přitažlivost adsorbované látky a povrchu. Během procesu fyzikální adsorpce chemická identita adsorbovaných látek zůstává intaktní (neporušená) a tento proces většinou nastane při nižší teplotě ($< 100^{\circ}\text{C}$).

Mechanismus adsorpce z roztoku je podobný plynné nebo párové adsorpci, ale rychlost a poměr nasycení jsou rozdílné, a tedy horší, díky přítomnosti jiných komponentů (hlavně rozpouštědel), které mohou také adsorbovat. Většina adsorbentů je v roztoku nerozpustná a mohou tedy více adsorbovat.

Adsorpční isotermy (Freundlichova, Langmuirova) popisují závislost kvantity adsorbovaných částic na jejich koncentraci v roztoku, nebo na tlaku plynu nebo páry. Brunauer-Emmett-Teller (BET) isoterma popisuje složitější mnohavrstvou adsorpci [15].

1.3 Chemická depozice tenkých filmů

Tenké vrstvy umožňují množství aplikací v různých oblastech. Mezi nejzákladnější patří interferenční filtry, polarizátory, solární články, fotovodiče, IČ detektory, teplotní senzory družic, fototermální solární nátěry jako černý chromový, niklový, kobaltový. Dále pak magnetické filmy, supravodivé filmy, antikorozní filmy, mikroelektronické součástky, diamantové filmy, filmy odolné opotřebování při vysoké teplotě, tvrdé filmy atd. Tenké filmy jsou speciálně důležité pro zhotovení velké plochy fotodiodových polí, solárních selektivních nátěrů, solárních článků, fotovodičů, sensorů atd. Depozice těchto filmů vakuovým napařováním, napařováním a chemickými metodami jako chemická napařovací depozice, napařovací pyrolýza, elektrodepozice, anodizace, elektrokonverze, chemická lázněvá depozice a techniky rozhraní roztok-plyn jsou dobře známy. Chemická lázněvá depozice (CBD), která je známá jako krystalický růst v roztoku, regulované srážení, nebo jednoduše chemická depozice, se nedávno objevila jako metoda pro depozici tenkých filmů. Reakce probíhá mezi rozpuštěnými činidly v kapalném roztoku při nízké teplotě (30-80°C). Thio-močovina, thio-acetamid, thio-sulfát a sulfid sodný jsou všeobecně používané jako sulfidové činidla. Jako kovové činidla slouží kovově komplexní ionty s amoniiovými nebo nitro a nitroso ligandy. Je zajímavé, že obdobně mezi CBD a napařovací pyrolýzou používanou pro sulfidovou depozici, je užíváno stejných činidel rozpuštěných v roztoku. V případě CBD, jsou roztokové procesy voleny tak, že je možná spontánní reakce v kapalně fázi, na rozdíl od napařovací pyrolýzy, kde kvůli různým roztokovým procesům potřebují reakce mnohem vyšší teplotu procesu (300-600°C) a tudíž se konají v plynné fázi.

Metoda CBD v současnosti přitahuje značnou pozornost a nevyžaduje náročné vybavení jako vakuový systém a jiné drahé zařízení. Je třeba pouze jednoduché vybavení typu topného tělesa s magnetickým míchadlem. Výchozí chemikálie jsou obvykle dostupné a levné. Elektrická vodivost substrátů není nezbytná podmínka. Každý nerozpustný povrch, na kterém má roztok možnost volného růstu, je vhodným substrátem pro depozici. Nízká teplota depozice zabraňuje oxidaci a korozi kovových substrátů. Přípravné parametry jsou lehce kontrolovatelné a můžou být snadno optimalizovány.

Formace pevné fáze z roztoku zahrnuje dva kroky jako tvoření zárodků a růst částic. Velikost částic pevné fáze je závislá na relativních poměrech, ve kterých se tyto dva konkurenční procesy odehrávají. Pro jakékoliv srážky je zde minimální počet iontů nebo

molekul potřebných k vytvoření stabilní fáze v kontaktu s roztokem, nazývané jako zárodek. Formování zárodka je nezbytné pro vytváření deponované částice. Výsledné produkty zpravidla závisí na stupni míchání, pH, koncentraci v roztoku, atd. Použitím metod chemické lázněvé depozice bylo deponováno jako tenký film velké množství dvousložkových sloučenin jako CdS, CdSe, Bi₂S₃, Bi₂Se₃, PbS, PbSe, As₂S₃, Sb₂S₃, Ag₂S, CuS, ZnS atd. a trojných sloučenin jako CdZnS, CdSSe, CuInSe₂, PbHgS, CdPbSe atd.

1.4 Teoretické předpoklady chemické depozice

1.4.1 Součin rozpustnosti iontového produktu

Jestliže se obtížně rozpustná sůl mísí s vodou, získá se nasycený roztok obsahující A^+ a B^- ionty v kontaktu s nerozpuštěnou pevnou solí (AB) a rovnováha mezi pevnou fází a roztokem je



Rovnovážná konstanta této reakce je

$$K = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}} \quad (3)$$

kde C_{A^+} , C_{B^-} a C_{AB} jsou koncentrace A^+ , B^- a AB v roztoku samostatně. Koncentrace čisté pevné látky je konstantní číslo, tj.

$$C_{AB}(S) = \text{konstanta } K'$$

$$K = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{K'} \quad (4)$$

nebo

$$KK' = C_{A^+} C_{B^-} \quad (5)$$

jelikož K a K' jsou konstanty, produkt KK' je tedy konstanta, vyjádřena K_S , pak

$$K_S = C_{A^+} C_{B^-} \quad (6)$$

Konstanta K_S je nazývána součin rozpustnosti (SR) a $(C_{A^+} C_{B^-})$ je nazýván iontovým součinem (IS). Když je roztok nasycený, iontový součin převyšuje součin rozpustnosti, tj.

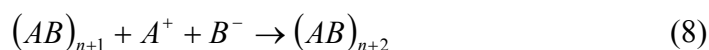
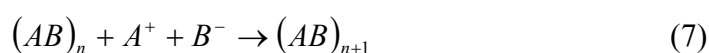
$IS/SR = S > 1$, roztok je přesycený ($S =$ stupeň přesycení), vyskytuje se srážení a ionty se spojují do zárodků. Vyskytují se tři hlavní faktory, které ovlivňují součin rozpustnosti, jako teplota, rozpouštědlo a velikost částic. Změna rozpustnosti je funkcí teploty. Užitím rozpouštědla nižší dielektrické konstanty je rozpustnost mírně nerozpustné látky ve vodě redukována přidáním alkoholu, nebo některých jiných vodou mísitelných rozpouštědel. Ačkoliv se velikost částice snižuje, rozpustnost se zdá být zvyšující.

Konstanty rozpustnosti jsou udávány použitím různých metod, které zahrnují kalorimetrii, vodivost, iontovou výměnu, polarografii, termodynamická data, reakční rychlost atd. Jsou v zásadě závislé na teplotě, prostředí a metodě měření a proto rozdíl různých velikostí v konstantách rozpustnosti materiálu je udán v literatuře.

1.4.2 Formování sraženiny v roztoku

Velikost částic sraženiny je určen experimentálními podmínkami převládající v době srážení. Teplota, stupeň míchání, koncentrace reakčních činidel a rozpustnost sraženiny jsou proměnné, které ovlivňují velikost částic. Tyto všechny proměnné mohou být spojovány s relativním přesycením systému. Stav přesycení může být dosažen zmenšující se teplotou nenasyčeného roztoku rozpuštěné látky v roztoku. Pro každou sraženinu je nějaké minimální množství iontů nebo molekul potřebné k vytvoření stabilní druhotné fáze v kontaktu s roztokem. Toto minimální množství iontů nazýváme zárodek. Poměr, ve kterém se zárodky formují v roztoku je závislý na stupni přesycení. Poměr tvoření zárodků roste exponenciálně se zvyšujícím se přesycením roztoku.

Poměr tvoření zárodků $= K_0 (Q-S)^X$ s podmínkou, že $X > 1$, kde Q je koncentrace rozpuštěné látky v roztoku a K_0 a X jsou konstanty. Další krok je růst částic právě přítomných v roztoku. Ten začíná, když jsou přítomny zárodky nebo jiné zrnité částice. V případě iontových pevných látek proces zahrnuje depozici kationtů a aniontů na příslušné místo.



kde n je počet A^+ a B^- potřebný pro stálou fázi $(AB)_n$.

Poměr růstu je přímo úměrný přesycení:

$$K'_0 a(Q - S) \quad (9)$$

kde a je plocha povrchu zkoumané pevné látky a K'_0 je konstanta, která je charakteristická částicovité sraženině. Jestliže přesycení je udržováno na nižším stupni v důsledku vyskytujících se srážkových procesů, výsledkem jsou velké počty center, na kterých se může uskutečnit růst. Žádná z částic neroste velmi objemně a koloidní suspenze sestává z jemně dělených pevných částic v kapalně fázi s průměrem 0,01 až 0,1 μm . Za stejných okolností se mohou koloidní částice shromažďovat a přilnout k jiné a výsledná pevná látka je nazývána koloidní sraženina a proces, kterým je provedená, je nazýván koagulace nebo aglomerace [17].

2 BAREVNOST

Pojem barevnost popisuje vlastnosti viditelného světla z hlediska vnímání lidského oka. Barevné vidění v oku zprostředkovávají receptory zvané čípký. Jsou trojího druhu, tj. citlivé na tři základní barvy: červenou, zelenou a modrou. Viditelná oblast pro lidské oko je 380 nm až 740 nm, přičemž se může individuálně mírně lišit.

Tab.1. Vlnové délky a rozsahy frekvencí základních barev

Barva	Rozsah vlnových délek	Rozsah frekvencí
červená	~ 625 – 800 nm	~ 480 – 375 THz
oranžová	~ 590 – 625 nm	~ 510 – 480 THz
žlutá	~ 565 – 590 nm	~ 530 – 510 THz
zelená	~ 520 – 565 nm	~ 580 – 530 THz
tyrkysová	~ 500 – 520 nm	~ 600 – 580 THz
modrá	~ 430 – 500 nm	~ 700 – 600 THz
fialová	~ 400 – 430 nm	~ 750 – 700 THz

Tabulka 1. uvádí spektrum viditelného světla rozděleného podle barev, odpovídající vlnové délky a frekvence. Za hranicemi na straně červené resp. fialové barvy již lidské oko nevnímá - zde leží infračervené a ultrafialové záření. Další možné barvy či odstíny vznikají skládáním základních barev. Tak např. bílou barvu pozorujeme v případě, že dopadající záření vnímají všechny tři druhy čípků a černou pokud záření nevnímá žádný z nich [18].

Barviva jsou sloučeniny schopné přilnout k materiálům a silně je zbarvit. Musí vytvářet směs, která absorbuje záření ve spektru viditelného světla a vytváří fyzikální nebo chemické vazby se substráty [19].

2.1 Fyzika barev

Barva objektu záleží na jeho fyzikálních vlastnostech a na vnímání pozorovatele. Z hlediska fyzikálního můžeme říci, že povrch má barvu světla, které odráží. To závisí na složení spektra dopadajícího světla a na tom, které složky spektra tohoto světla povrch odráží, a které pohlcuje a s jakou intenzitou. Stejně tak záleží na úhlu pozorování objektu [18].

Velkou část viditelného spektra lze tedy reprezentovat směsí červeného, zeleného a modrého (RGB) barevného světla v různých poměrech a intenzitách. Když se tyto barvy překrývají, vytvářejí azurovou, purpurovou, žlutou a bílou. Protože RGB barvy složením vytvářejí bílou, nazývají se také aditivní barvy. Sečtením všech barev vznikne bílá - to znamená, že všechny viditelné vlnové délky se odrážejí zpět do oka. Pokud se žádné světlo neodrazí získáme barvu černou.

První kruhový diagram barev vytvořil Isaac Newton v roce 1666. Od té doby se odborníci přou, jaká forma reprezentace barevné škály je nejvhodnější. Základem jsou vždy 3 tzv. primární barvy, jejichž mícháním vznikají další odstíny. Nejčastěji se používá aditivní míchání (primární barvy červená, zelená, modrá - RGB) a míchání subtraktivní (primární barvy azurová, purpurová, žlutá - CMY). Lze však vyjít i z jiných primárních barev, jako v našem následujícím příkladu z červené, žluté a modré.



Obr. 1. Kruhový diagram míchání barev

Smícháním primárních barev vzniknou sekundární barvy, zde zelená, oranžová a purpurová. Smícháním sekundárních barev dále vzniknou barvy terciární. Konečným výsledkem míchání barev je celé barevné spektrum.

2.1.1 Harmonie barev

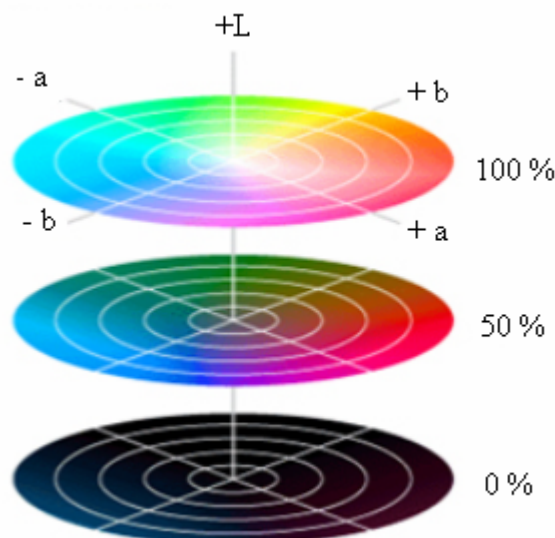
Existují tři osvědčené principy, jak harmonicky kombinovat barevné schéma:

- Monochromatické schéma se kromě černé a bílé skládá ještě z jednoho dalšího odstínu. Nemusí se nutně jednat o jedinou barvu, neboť lze použít několik variant téhož odstínu s různou sytostí, či světlostí.
- Podobné, neboli analogické barvy, jsou ty, které spolu bezprostředně sousedí. Na barevném kruhu se vybere jedna barva a doplní jejími sousedy bezprostředně vpravo a vlevo. Obvykle se jedna z barev použije jako dominantní.
- Doplnkové, neboli komplementární barvy jsou 2 barvy stojící v kruhu přímo naproti sobě. Při správném použití mohou vytvořit jak rovnováhu, tak zajímavý kontrast [20].

2.1.2 Barevný prostor

Pro vytváření barevných obrazů, které by věrně zobrazovaly zaznamenané objekty, je třeba vycházet z fyzikální a chemické podstaty zařízení použitých při zobrazování. Ke sjednocení přístupů a k charakterizaci výrazně přispěla instituce CIE (Commission Internationale de l'Éclairage). CIE definovala standardní barevné prostory C.I.E. $L^* a^* b^*$ a C.I.E. XYZ .

2.1.2.1 Barevný prostor C.I.E. $L^* a^* b^*$



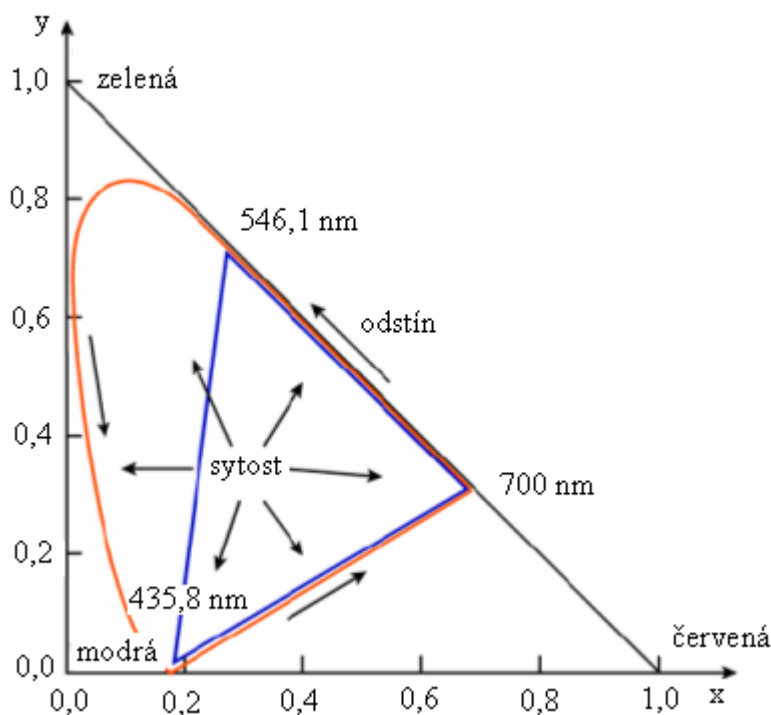
Obr. 2. Schéma barevného prostoru C.I.E. $L^* a^* b^*$

Pravoúhlé osy tohoto prostoru tvoří měrná světlost (luminence) L^* , která nabývá hodnot z intervalu 0 (černá) až 100 (bílá) a vyjadřuje, jak je barva světlá, a dvě chromatické osy a^* b^* , které definují barevný odstín. Osa a^* probíhá od zelené barvy k červené, osa b^* od modré ke žluté. Tento model barevného prostoru je analogický se způsobem jak barvy vnímáme a nezávisí na žádné ze třech základních barev a lze ho znázornit ve tří dimenzionálním prostoru.

2.1.2.2 Barevný prostor C.I.E. XYZ

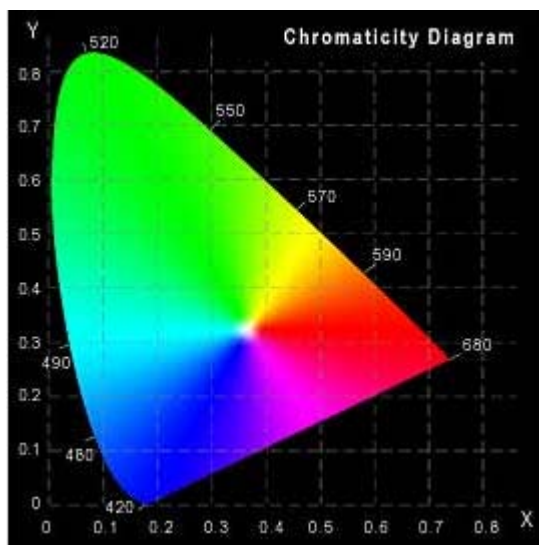
Každou barvu lze charakterizovat pomocí určitých hodnot tří měrných podnětů X, Y, Z kolorimetrické soustavy. Tyto měrné podněty se nazývají trichromatické složky a definují polohu barvy v trojrozměrném kolorimetrickém prostoru CIE XYZ. Na geometrické znázornění barev se častěji využívá rovinný řez kolorimetrickým prostorem – kolorimetrický trojúhelník, diagram chromatičnosti. Chromatičnost (pestré vlastnosti barvy) se vyjadřuje dvěma trichromatickými souřadnicemi x a y. Trichromatické souřadnice pro normálního pozorovatele x, y, z lze vypočítat z příslušných trichromatických složek [5].

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$



Obr. 3. Diagram chromatičnosti CIE 1931

Na obr. 3. je znázorněn diagram chromatičnosti CIE 1931. Na obvodu trojúhelníka se nachází syté barevné tóny. Sytost barvy se snižuje směrem do jeho středu. Barvy se stejným odstínem leží na přímce spojující bod na obvodu trojúhelníka a bod odpovídající bílé barvě.



Obr. 4. Diagram chromatičnosti

Trojúhelník představuje barvy rozlišitelné okem. Díky umístění do plochy je možné každou barvu vyjádřit dvojicí čísel x , y . Je však třeba upozornit na to, že žádné reálné zařízení není schopno všechny tyto barvy věrně zobrazit a tak se jedná vždy pouze jen o nedokonalý náhled [21].

2.2 Vztah mezi strukturou barev a absorpcí světla

Závislostí mezi chemickou strukturou materiálu a jeho barevností se zabývá mnoho teorií. Nejznámější z nich je Witteova chromoforní a auxochromní teorie barevnosti od roku 1876. V souladu s touto teorií, středy barevnosti jsou dvojně vazby, zvané chromofory ($-N=N-$, $-NO_2$, $-NO$, $-COOH$, atd.) Na druhé straně auxochromy ($-OH$, $-NH_2$, alkaminové skupiny, acetylaminové skupiny, atd.) ovlivňují intenzitu a sytost barvy.

Energie absorbovaná viditelnými spektry je zvláště používána pro rostoucí energii vibrace a rotace atomů v molekule. Většina energie je používána na excitaci valenčních elektronů. Π elektrony dvojných vazeb potřebují méně energie pro excitaci než σ elektrony, takže absorbují ve viditelném rozsahu. Auxochromy jsou skupiny s volnými elektronovými páry, které mohou ovlivňovat Π elektrony. Proto absorpce

elektromagnetického záření a související zbarvení vzorku závisí na tom, jak snadno a jak často se volné elektronové páry mohou přemístit z nižší energetické hladiny do vyšší [19].

2.3 Třídění barviv

Barviva lze klasifikovat buďto podle chemické struktury, nebo pak častěji podle technologického použití na: [22]

- přímá barviva
- barviva sirná
- kypová barviva
- chromokomplexní
- reaktivní
- disperzní
- kationaktivní
- směsná
- pro barvení kůže a kožešin
- rozpustné v tuku, vosku a organických rozpouštědlech
- pro barvení potravin
- pro barvení dřeva a papíru
- optické zjasňovače
- pigmenty

2.3.1 Pigmenty

Základní rozdíl mezi barvivy a pigmenty je jejich rozpustnost. Pigmenty jsou nerozpustné částice, které jsou dispergovány v rozpouštědle. Barviva jsou rozpustné molekulami rozpouštědla, do kterých jsou přidány, jako je například voda, alkohol, glycerin nebo olej. Mají tedy rozdílné vlastnosti a jsou používány za jinými účely. Pigmenty jsou stabilnější, a to jak na světle, tak za vyšších teplot. Zpočátku byly

používány výhradně anorganické pigmenty. V porovnání s organickými jsou méně rozpustné a mají větší tepelnou stabilitu a světlostálost. Na druhou stranu mají menší barvicí výtěžky, nejasné odstíny a jsou méně odolné proti kyselému a zásaditému prostředí. A navíc paleta anorganických pigmentů není moc velká.

Fyzikální struktura částic je velmi důležitá vlastnost pro pigmenty, neboť na těchto vlastnostech závisí jejich použití (schopnost disperze a krytí). Barevný výsledek ovlivňuje mimo jiné velikost částic. Je nezbytné, aby pigmenty nemohly sedimentovat, aglomerovat a koagulovat. Nejdůležitější požadavek je nerozpustnost v různých komponentech. Pigmenty jsou vyráběny ve formě prášku, pasty a barevných extraktů. Jejich klasifikace je založená na chemické struktuře, ale také na aplikaci [19].

BiVO_4 je jeden z pigmentů, jehož důležitost roste v posledních letech v nátěrovém průmyslu. Nahrazuje toxické kadmium nebo olovnaté žluté pigmenty a má i jiné důležité technologické vlastnosti [23].

3 BiVO₄

Vanadičnan bismutitý (BiVO₄) vykazuje zajímavé technologické vlastnosti jako feroelasticitu, iontovou vodivost a fotokatalytickou účinnost. Vlastnosti BiVO₄ silně závisí na jeho krystalinitě a morfologické struktuře. V posledních letech se BiVO₄ stal předmětem intenzivního zkoumání jako netoxický žlutý pigment v nátěrových filmech. Morfologické vlastnosti BiVO₄ nám umožňují kontrolovat chemické metody sloužící k vytváření syntetického BiVO₄ [24]. V přírodě se BiVO₄ vyskytuje jako minerál v různých krystalických uspořádáních: tetragonální, ortorombický a monoklinický. Různé struktury mají jen nepatrné účinky na jeho žlutou barvu. Protože chemické složení je stejné, změny v barvě čistých vzorků nejsou příliš odlišné. Tetragonální struktura je oranžovožlutá až hnědožlutá, zatímco monoklinická je žlutá až žlutočervená. Ortorombická struktura je tmavě červenohnědá až nahnědle žlutá. Bismut v tomto minerálu má účinek podobný olovu v jiných minerálech.

3.1 Vlastnosti a aplikace BiVO₄

BiVO₄ byl poprvé uměle připraven v roce 1963 (Roth a Waring 1963) a byla u něj objevena feroelasticita (Berlein Sleight 1975) [25].

Je to materiál, který představuje velkou změnu indexu lomu s teplotou, takže je potenciálně vhodný jako teplotní senzor a jako pyro-optický materiál [26]. BiVO₄ může být použit jako fotokatalyzátor pod vlivem viditelného světelného záření pro kompletní štěpení vody na H₂ a O₂ [27]. Další zajímavá vlastnost je iontová vodivost [28].

V současnosti je nejdůležitější aplikace BiVO₄ v průmyslu nátěrových hmot. Stává se nejlepším kandidátem při náhradě toxických olovnatých a kadmiových žlutých pigmentů, neboť vykazuje srovnatelnou optickou krytost a navíc ekologickou šetrnost. Vysoký profit je výsledkem brilantní čistoty, zelenožlutý odstín, velmi vysoká neprůhlednost, barvicí síla a vysoká trvanlivost srovnatelná s konkurenčními pigmenty [29]. Tento tetragonální polymorf může být stabilizován při nízkých teplotách několika kovovými kationty umožňující kontrolovat vlastnosti pigmentové barvy podle druhu a množství přidaného kovového iontu [30]. BiVO₄ jako žlutý pigment je také používán pro obalové plastické materiály v potravinářství [31].

3.2 Struktura syntetického BiVO₄

Vlastnosti syntetického BiVO₄ silně závisí na krystalickém uspořádání. Hlavní krystalické uspořádání BiVO₄ je monoklinické (sheelit, fergusonit), tetragonální (zirkonu podobná) a tetragonální (sheelit). Základní krystalové uspořádání BiVO₄ (monoklinická a tetragonální) jsou více specifikována podle stejné struktury podobných minerálů: fergusonit YNbO₄, sheelit CaWO₄ a zirkon ZrSiO₄. Bismut (Bi) je v krystalech na stejném místě jako Ytrium (Y), vápník (Ca) nebo zirkon (Zr) a vanad (V) substituuje niob (Nb), wolfram (W) nebo křemík (Si).

Fáze přechází z tetragonálního zirkoniového typu na monoklinickou fergusonitovou strukturu při teplotě 670-770 K. Přecházející fáze je také pozorována při pokojové teplotě rozdrceného prášku. Přecházející feroelastická fáze mezi monoklinickou fergusonitovou a tetragonální sheelite strukturou se vyskytuje při 528 K a způsobuje přechod mezi feroelastickým a paraelastickým chováním.

3.3 Metody přípravy BiVO₄

Krystalografické uspořádání tohoto materiálu silně závisí na způsobu přípravy. Monoklinický BiVO₄ je obvykle připravován reakcí kovových oxidů začínající v pevném stavu při teplotě kolem 600 °C, ale může být připravován také tekutými procesy více vrstevnatého vanadu při pokojové teplotě. Tetragonální BiVO₄ se strukturou zirkoniového typu je připravován srážecími metodami při pokojové teplotě. Kromě teploty, tetragonálních a monoklinických fází byla zjištěna závislost na Bi/V stechiometrickém poměru v roztoku. Převaha Bi vede k tetragonální zirkoniové fázi [27].

Metody užívané pro přípravu BiVO₄:

- Czochralského metoda rostoucího krystalu je založena na vytahování krystalu z taveniny na povrch.
- Organokovový rozpad (MOD) zahrnuje pyrolýzu při 400°C a je transparentní, homogenní a silně přilnavý k filmům skleněné struktury.
- Hydrotermální metoda je používána pro přípravu monoklinického BiVO₄ prášku.
- Chemická lázněová depozice poskytuje čistý monoklinický BiVO₄ sestávající z morfologicky přesně stanovených částic [32].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL PRÁCE

Cílem této práce je povrchová úprava vzorků polymerů tj. PS, PET, PVC, následovaná nanesením vrstvy ZnS a BiVO₄ pigmentu a měřením závislosti vlastností vzorků na povrchových změnách. Nanášení pigmentové vrstvy se děje tzv. metodou chemické lázněvé depozice. Krycí schopnosti ZnS a BiVO₄ pravděpodobně závisí na hydrofilitě substrátů a proto se vzorky polymerů opracovávají plazmou. Tyto povrchové úpravy mění chemické složení rozhraní povrchu materiálu a způsobují vzrůst povrchové energie beze změn vlastností objemu.

Na finálních vzorcích jsou měřeny vlastnosti pomocí:

- XRD
- SEM
- FT-RAMAN spektroskopie
- UV-VIS (odrazová) spektroskopie

A dále měření:

- úbytku hmotnosti
- kontaktních úhlů a povrchové energie

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Materiály a chemikálie

- polystyren (PS), 158 K (BASF), fólie, tloušťka 0,4 mm.
- polyvinylchlorid (PVC), Durofol SA 40, fólie, tloušťka 0,2 mm.
- polyethyltereftalát (PET), Arnite A06 101, DSM, fólie, tloušťka 0,4 mm.
- hydrogenfosforečnan sodný Na_2HPO_4 , $M = 358,14$ g/mol, Fluka.
- dihydrogenfosforečnan sodný NaH_2PO_4 , $M = 156,01$ g/mol, Fluka.
- pentahydrát dusičnanu bismutitého $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M = 485,07$ g/mol, Fluka.
- ethylendiamintetraacetát acid (EDTA) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, $M = 292,25$ g/mol, Fluka.
- vanadičnan sodný NaVO_3 , $M = 121,93$ g/mol, Fluka.
- ethylen glykol $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2$, Sigma Aldrich.
- diiodomethan CH_2I_2 , Sigma Aldrich.
- voda H_2O .

5.2 Zařízení pro měření

1. Plazmový reaktor (VAKUUM Praha) – plazmová modifikace povrchů.
2. SEE Systém (surface energy evaluation systém) (MU Brno) – přístroj pro měření mezních úhlů smáčení.
3. pH metr (Mettler Toledo MP 225) – měření pH.
4. SEM (Hitachi S 4100) – rastrovací elektronový mikroskop.
5. XRD (Philips X'Pert PRO) – rentgenový difraktometr.
6. UV – VIS (Datacolor 3890) – měření reflektančních křivek.
7. FT-Raman (Jobin-Yvon T-64000) – Ramanův Spektroskop.
8. Analytické váhy (AE 240 Mettler Toledo).

5.3 Metody

5.3.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Techniky rentgenové difraktometrie jsou nedílnou součástí skupiny nedestruktivních analytických metod, které odhalují informace o krystalografické struktuře, chemickém složení a fyzikálních vlastnostech materiálů a tenkých filmů.

Metody rentgenové difraktometrie:

- rentgenová difrakce samostatného krystalu je technika používaná k řešení kompletní struktury krystalických materiálů sahající od jednoduchých anorganických pevných látek po složité makromolekuly jako jsou proteiny.

- prášková difrakce je technika užívaná k charakterizaci krystalografické struktury, velikosti krystalů a preferované orientace v polykrystalických nebo práškových pevných vzorcích. Prášková difrakce je obvykle používána k identifikaci neznámých látek s porovnáním difrakčních dat a databází Mezinárodního centra pro difrakční data. Prášková difrakce je také běžná metoda k určení napětí v krystalických materiálech.

- difrakce tenkého filmu může být užita k charakterizaci krystalografické struktury a preferované orientace tenkých filmů.

- vysoce rozlišovací rentgenová difrakce je používána k charakterizaci vrstev, krystalografické struktury a napětí v tenkých vrstvách. K tomu využívá optiky paralelních paprsků.

Rentgenová difraktometrie je tedy efektivní metoda k identifikaci a charakterizaci neznámých krystalických materiálů. Vzorky jsou analyzovány jako prášek se zrný v nahodilé orientaci. [33].

Rentgenová difraktometrie se řídí dle Braggova vztahu pro ohyb rentgenového záření na krystalické mřížce.

$$m \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (10)$$

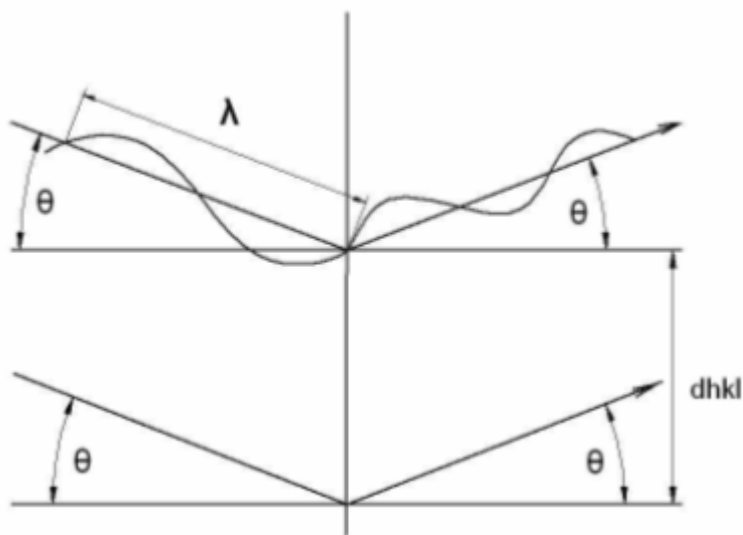
kde m , tzv. řád reflexe, může nabývat hodnot malých čísel 1, 2, 3 atd., d představuje mezivrstevní vzdálenost, která se považuje za konstantní a je sledována se změnou úhlu odlesku θ a vlnové délky λ . Týž vztah je možno použít i opačně, totiž při konstantní

vlnové délce rentgenového záření (přibližně monochromatický svazek paprsků) se měří mezivrstevná vzdálenost,

$$d = \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{m}{2} \cdot \lambda \quad (11)$$

kteřá je základní charakteristikou krystalu a krystalické látky jako takové. Rentgenové záření dopadající na krystal se koherentně rozptyluje na prvcích (atomech, iontech) krystalové mřížky a interferuje na možných myšlených rovinách krystalu. Výsledkem těchto interferencí jsou svazky paprsků, které se šíří ve směru úhlu θ odpovídající Braggově vztahu. Tyto svazky tvoří pláště kuželů, jejichž vrcholové úhly odpovídají 4θ . Zjišťujeme je jako kruhové stopy fotografickou cestou v difraktografech nebo registrujeme difrakční úhly 2θ v difraktometru uspořádaném analogicky jako spektrometry. Výsledkem měření je v obou případech difraktogram látky, jejíž krystal proměřujeme.

Při fotografické registraci je nejčastěji používanou metodou prášková metoda Debyeova-Scherrerova. Zařízení a princip funkce difraktografu jsou patrné z obrázku.



Obr. 5. Braggova rovnice

Úzký svazek paralelních paprsků monochromatického záření dopadá na válcovou kyvetu vyplněnou rovnoměrně zrnitým práškem zkoumané látky. Difraktované svazky jsou zaznamenány na filmový pásek stočený do válce obklopujícího kyvetu. V difraktometrech

používáme ploché terče z práškového materiálu, které se otáčejí kolem osy kolmé na plochu terče. Krystalky vzorku musí být o velikosti asi 5 μm . Vrcholové úhly 4θ vypočteme ze známého obvodu difrakční komory. Difraktometrii lze využít trojím způsobem:

9. K rozlišení, zda jde o látku krystalickou, mikrokrystalickou nebo amorfni.
10. K identifikaci látek, které existují nebo mohou být připraveny v krystalické formě.
11. K tzv. fázové analýze, zejména k rozlišení a určení poměru polymorfních modifikací téže látky (např. směs bílého a šedého cínu).

Každá látka vykazuje difraktogram, který ji úplně charakterizuje podobně jako infračervené, Ramanovo nebo hmotnostní spektrum. Neexistují dva nebo více difraktogramů téže látky (zákon jedinečnosti struktury krystalu). Máme-li sbírku difraktogramů jednotlivých látek, můžeme porovnáním standardního difraktogramu našeho vzorku dojít k jednoznačnému závěru. Tento způsob je prakticky použitelný jenom při malém počtu substancí. Proto se dnes neregistrují přímo difraktogramy, nýbrž charakteristické znaky difraktogramů podle vhodného systému. Těmito znaky jsou intenzity čar difraktogramu a mezirovinné vzdálenosti vypočtené z vrcholových úhlů odpovídající těmto čarám. Identifikační postup podle tří nejintenzivnějších čar a tříd mezirovinných vzdáleností od $d \geq 2,0$ nm až po $d = 0,01$ nm nazýváme Hanawaltova metoda.

Fázová analýza se opírá o zákonitý vztah mezi intenzitou čáry difraktogramu a mezi obsahem fáze ve vzorku. Tuto závislost podstatně ovlivňuje vlastní absorpce vzorku, a proto bývá současně s měřením intenzity čáry také měřen hmotnostní absorpční koeficient vzorku, aby mohl být intenzivní údaj korigován. Pro eliminaci neshod se používá metoda vnitřního standardu. Místo intenzity čáry vzorku měříme poměr intenzit čáry vzorku a čáry vnitřního standardu, nebo používáme metodu standardního přídatku – látky s jednoduchým difraktogramem a malou absorpcí (MgO). Rozdíl mezirovinných vzdáleností odpovídající čarám standardu a vzorku by měl být malý [34].

5.3.2 UV-VIS spektroskopie

Elektromagnetické záření má duální charakter: Jednak se chová jako vlnění o určité vlnové délce, frekvenci a amplitudě, a jednak jako tok částic - fotonů. Absorpce energie ze záření je možná jen po takovýchto částicích; toto energetické kvantum ΔE je násobkem frekvence záření v Planckovou konstantou h .

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (12)$$

Z kvantové chemie víme, že každý elektron v atomu nebo molekule má relativně přesně vymezenou oblast, ve které se může vyskytovat. Této oblasti, dráze, po které se může elektron pohybovat, odpovídá určitá energie, která je charakterizována tzv. hlavním kvantovým číslem. Je-li molekulární částice vystavena účinku elektromagnetického záření, pak kmitající elektrická složka tohoto záření může rozkmitat některé elektrony a také atomová jádra této částice. Protože tak dochází ke změně polohy těžiště kladného a záporného náboje, vznikne v částici přechodný dipólový moment - částice se polarizuje. Pokud je frekvence kmitů některého elektronu shodná s frekvencí záření, pak je možný přenos energetického kvanta buď ze záření do částice (absorpce) a elektron se posune ze svého orbitu do jiného orbitu z vyšší energií, nebo z částice do záření (stimulovaná emise) a elektron se vrátí zpět do orbitu s nižší energií.

Záření z ultrafialové a viditelné oblasti může způsobit přechod elektronu z nejvyšší obsazené energetické hladiny do nejnižší neobsazené hladiny. Ty jsou často označovány podle odpovídajících vlnových funkcí jako nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) a nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO).

Pokud molekula obsahuje jen σ vazby, energetický rozdíl mezi HOMO a LUMO je velký. Přechod elektronu ze σ vazebného orbitálu do σ antivazebného ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) vyžaduje velké energetické kvantum z tzv. vakuové UV oblasti. Méně energie je třeba pro přechod z π vazebného do π antivazebného ($\pi \rightarrow \pi^*$); nebo pro přechod z n nevazebného do π antivazebného ($n \rightarrow \pi^*$), orbitálu; takové molekuly s jednou násobnou vazbou nebo s nevazebným elektronovým párem vyžadují energetické kvantum z oblasti vlnových délek kolem 200 nm. Zapojení více násobných vazeb do konjugace vede ke snížení energetického rozdílu mezi HOMO a LUMO orbitály tak, že k absorpci dochází v UV nebo dokonce ve viditelné oblasti.

Systém konjugovaných vazeb (nejčastěji dvojných), který je zodpovědný za absorpci v UV nebo viditelné oblasti, se nazývá chromofor. Složitější molekula může obsahovat více než jeden chromofor. Elektronová hustota v základním konjugovaném systému chromoforu může být modifikována připojením substituentu — auxochromu. K posunu vlnové délky absorpčního signálu mohou přispívat i jiné intermolekulární vlivy jako jsou polární nebo sterické efekty, nevazebné interakce, případně vznik vodíkové vazby. Tyto příspěvky mohou být dosti významné. Kromě vnitřních efektů mají na polohu absorpčního signálu vliv též efekty intramolekulární, které mohou být způsobeny polaritou nebo pH použitého rozpouštědla, změnou teploty měření nebo také intramolekulární vodíkovou vazbou. Kromě polohy signálu je také jeho intenzita důležitá pro strukturní analýzu. Při elektronové spektroskopii se měří poměr intenzity záření vstupujícího do vzorku (I_0) k intenzitě záření vzorkem prošlého (I). Protože závislost tohoto poměru na koncentraci analyzované látky je exponenciální, zapisuje se většinou ve spektru logaritmus (z historických důvodů dekadický) tohoto poměru, který se nazývá absorbance A . Mezi absorbancí (rozumí se hodnota maxima absorpčního signálu) a koncentrací pak platí tzv. Lambertův-Beerův zákon:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (13)$$

kde c je koncentrace v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, l je délka kyvety v cm a ε je molární absorpční koeficient, jehož rozměr je $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Hodnoty ε , mohou být použity k odhadu základního chromoforu v molekule.

Z praktických důvodů se koncentrace většinou uvádí v mg na 100 ml rozpouštědla. Proto se pro výpočet ε často používá rovnice upravená z Lambertova-Beerova zákona:

$$\varepsilon = \frac{A \cdot V \cdot M}{w \cdot l} \quad (14)$$

kde A je absorbance, V je objem použitého rozpouštědla, M je relativní molekulová hmotnost, w je navážka vzorku a l je délka kyvety.

Spektra, které látka pohlcuje zjistíme nejnázve změřením absorbance (A) nebo transmitanci (T) v závislosti na vlnové délce. Tato závislost se nazývá spektrum látky, které pokud je snímáno v ultrafialové a viditelné oblasti záření, se nazývá UV-VIS

spektrum. UV-VIS spektroskopie se používá v celé řadě chemických aplikací, neboť podle barvy chemické sloučeniny lze zjistit údaje o její struktuře [35].

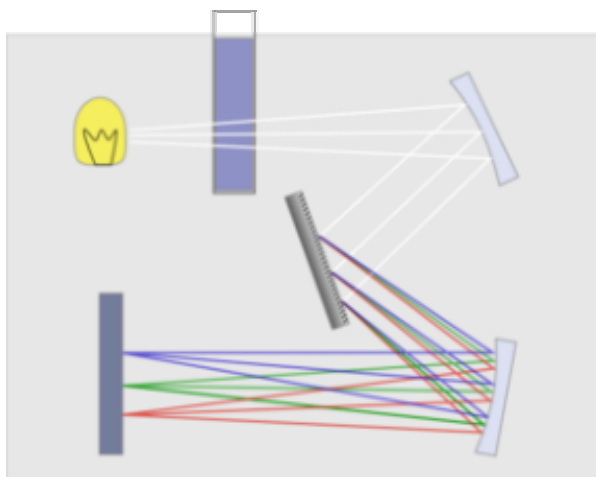
K měření UV-VIS spektra lze užít dvoupráskový skenovací spektrofotometr, který určuje spektrum a intenzitu světla procházející vzorkem (I), kterou srovnává s intenzitou světla před průchodem vzorkem (I_0). Poměr I/I_0 se nazývá transmitance a je obvykle vyjadřován v %.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (15)$$

Absorbance je pak definována vztahem

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (16)$$

Základní část spektrofotometru je zdroj světla (nejčastěji žárovka vyzařující záření viditelné vlnové délky, nebo oblouková lampa vyzařující ultrafialové záření), držák na vzorek, difrakční mřížka nebo monochromátor k oddělení různých vlnových délek světla a detektor typu polovodičové diody nebo fotonásobiče. Fotodiody jsou používány s monochromátory, které filtrují světlo tak, aby detektoru dosáhlo pouze světlo jednotné vlnové délky.



Obr. 6. Diagram jednopaprskového UV-VIS spektrofotometru

Spektrofotometr může být buď jednopaprskový nebo dvoupráskový. Vzorky pro UV-VIS spektrofotometry jsou nejčastěji kapalné, ačkoliv absorbance plynů a dokonce pevných látek může být měřena též. Vzorky jsou umístěny typicky v transparentní

(průhledné) buňce, známé jako kyveta. Kyvety jsou obdélníkového tvaru, obvykle s vnitřním průměrem 1 cm. Nejlepší kyvety jsou vyrobené z vysoce kvalitního křemene, avšak skleněné nebo plastové kyvety jsou obvyklejší (sklo a plasty absorbují v UV oblasti, která vymezuje potřebné viditelné vlnové délky).

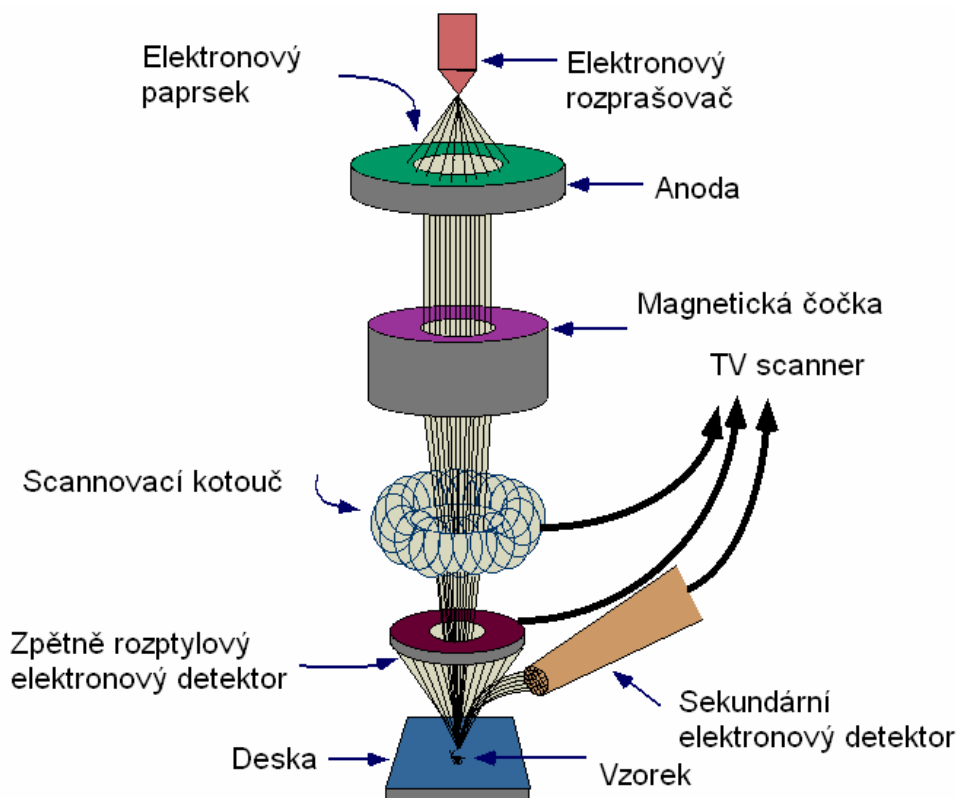
Ultrafialové-viditelné spektrum je v podstatě graf závislosti absorpce světla na vlnové délce v rozsahu ultrafialové nebo viditelné oblasti. Pro danou látku, standardní graf excitačního koeficientu versus vlnová délka může být vytvořen nebo používán, jestliže je k dispozici jedna z těchto veličin. Vlnová délka u této látky, ve které nastane maximum absorpce ve spektru, je nazývána λ_{\max} [36].

5.3.3 SEM

SEM je rastrovací elektronová mikroskopie. Jedná se o zobrazení povrchu v odražených elektronech při velkých zvětšeních (běžně až několik set tisíc). Obraz je v

různých odstínech šedi. Tato metoda je vhodná pro studium morfologie povrchu, pro studium depozice různých konzervačních materiálů nebo pro identifikaci některých biologických činitelů - plísní, bakterií. Vzorek je umístěn do komory s vysokým vakuem a jeho povrch musí být vodivý - pokryt monomolekulární vrstvou kovu nebo uhlíku. ESEM je rastrovací elektronová mikroskopie v jejímž případě není nutný vodivý povrch vzorku, ale také není možné dosáhnout nejvyšších zvětšení. Tento způsob měření má použití zejména pro biologické preparáty v transmisi a pro biologický materiál, který nelze vysušit. Hlavní výhoda SEM mikroskopie spočívá v jejím možném spřažení s RTG-fluorescenčním analyzátozem, který umožní prvkovou analýzu v mikroměřítku. Tato metoda však nikdy není nedestructivní. SEM umožňuje studium zmraženého materiálu a fázových přechodů mezi ledem, vodou a vodní párou. I v největší vyráběné komoře lze pozorovat či analyzovat objekty o průměru maximálně 10 cm. Větší objekt tam sice lze umístit, ale nelze s ním pohybovat, může být tedy analyzován či zobrazován pouze ve svém středu. Pro studium archeologických materiálů je SEM, resp. ESEM bezpochyby velmi přínosnou metodou [40]. Rastrovací elektronová mikroskopie rozšiřuje možnosti vyšetření okolí střelného poranění v soudním lékařství, je další pomocnou metodou k rozlišení místa vstřelu a výstřelu, doplňující morfologická metoda pro posouzení vzdálenosti střelby a umožňuje detekovat povýstřelové částice na ruku střelce a zajištěné vzorky dokumentovat a uchovávat [41].

Rastrovací elektronový mikroskop je mladším sourozencem transmisního elektronového mikroskopu, na trhu se objevil v roce 1965. Své jméno získal na základě skutečnosti, že elektronový svazek jako velmi jemný hrot přejíždí po povrchu vzorku - skenuje (rastruje) ho.



Obr. 7. Rastrovací elektronový mikroskop

Zdrojem elektronů je elektronová tryska, nejčastěji wolframové žhavené vlákno umístěné v tzv. Wehneltově válci. Elektrony jsou urychlovány směrem k vzorku urychlovacím napětím. Svazek elektronů je upravován, zaostřován elektromagnetickými čočkami. Při dopadu elektronů se z povrchu vzorku uvolňují signály, které je možné zaznamenat. Rozlišovací schopnost rastrovacího elektronového mikroskopu je o řád menší než u mikroskopu transmisního, přesto je velmi oblíbeným nástrojem pro pozorování mikrosvěta díky jednoduché přípravě preparátů a schopnosti poskytnout obraz s vysokou hloubkou ostrosti i z tak členitých objektů, jakými je např. hmyz [40].

Při používání SEM musí být vzorky vždy ve vakuu. Vakuové prostředí znamená, že většina molekul vzduchu byla uvnitř mikroskopu odstraněna. Avšak v tomto prostoru je stále určitý počet molekul plynu. Pro vyžadování vakua u SEM je mnoho důvodů. Jestliže je vlákno obklopené vzduchem, mohlo by rychle shořet jako žárovka. Když je útvar plný vzduchu, elektrony naráží na molekuly plynu a nikdy nedosáhnou vzorku.

Protože SEM používá k vyobrazení elektrony, nejobvyklejší požadavek SEM je ten, že vzorky musí být elektricky vodivé. Vodivé jsou všechny kovy a nevyžadují žádnou přípravu k použití SEM. Aby mohly být snímány vzorky jako je keramika nebo plast,

musíme vzorky pokrýt tenkou vrstvou vodivého materiálu. To provádíme pomocí naprašovacího stroje. Speciálně upravená SEM zvaná environmentální SEM umožňuje použití nevodivých nebo dokonce mokrých vzorků [42].

5.3.4 Měření kontaktního úhlu smáčení a povrchové energie

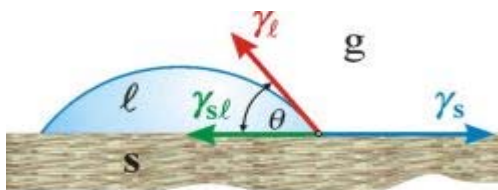
Úhel smáčení vzniká na fázovém rozhraní při interakci kapalin s pevnými látkami. Je-li systém v klidu vzniká statický kontaktní úhel, je-li v pohybu, vzniká dynamický. Systém v klidu je v rovnováze, stabilní rovnováha vzniká je-li pevná látka homogenní (planární a nedeformovaná) a vzniká tak rovnovážný kontaktní úhel. Pokud systém v rovnováze není, vznikají metastabilní stavy a metastabilní kontaktní úhel (mění se s objemem kapky, s dodanou vnější energií a podle způsobu s jakým se kapaliny mění – stoupající nebo klesající).

Reálné povrchy nejsou zcela hladké a jsou heterogenní. Na ideálním homogenním povrchu je rovnovážný kontaktní úhel roven Youngovu kontaktnímu úhlu, na reálném povrchu je rovnovážný kontaktní úhel roven Wenzelovu kontaktnímu úhlu. V tomto případě vznikají nerovné klesající a stoupající úhly-vzniká hystereze $\Phi_a - \Phi_r$.

Povrchová energie je práce potřebná k vytvoření jednotkové plochy nového povrchu. Je rovna povrchovému napětí, což je efekt, při kterém se povrch tekutin chová jako elastická folie a snaží se dosáhnout stavu s minimálním rozpětím - energií. Čím větší je povrchové napětí, tím kulatější je kapička kapaliny.

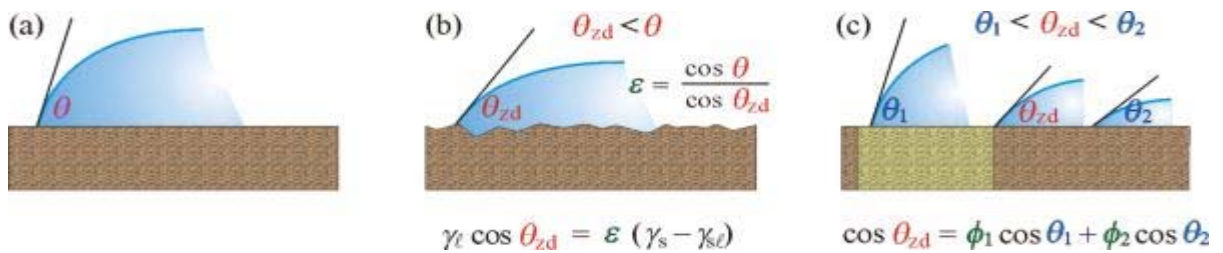
Metody měření kontaktních úhlů: tangentová metoda - kontaktní úhel je určen mezi tangentou k profilu v bodu kontaktu s pevnou látkou. Rozměrová metoda - měřením rozměrů kapky, (0,0001 ml) tg výška kapky/poloměr kapky [43].

Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka/kapalina/plyn. Může být stanoven přímým goniometrickým měřením nebo nepřímými, tenziometrickými metodami, popř. metodami založenými na geometrické analýze tvaru menisku. Je to úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním - hlavní charakteristika tvaru kapky kapaliny umístěné na povrchu nerozpustné tuhé látky.



Obr. 8 . Kapka kapaliny na tuhém povrchu

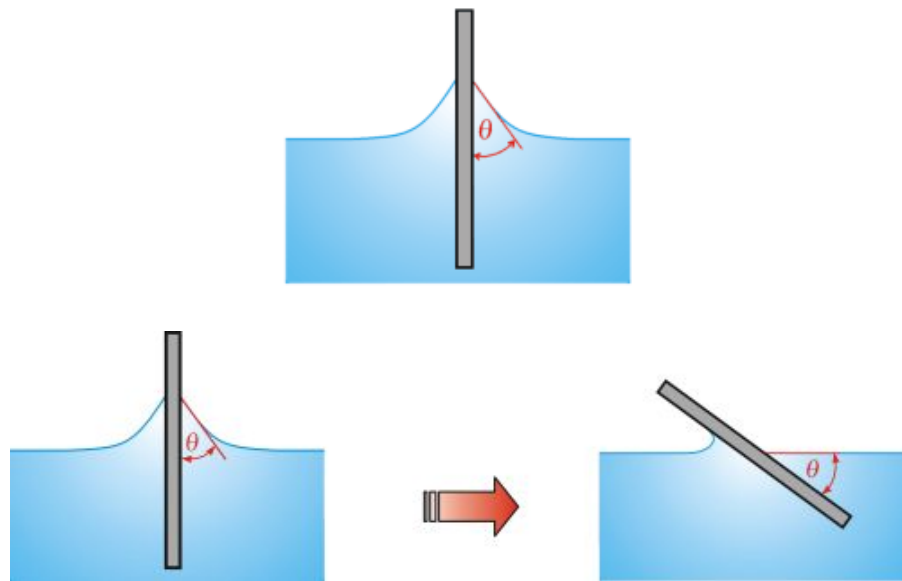
v níž kapalina stoupá, je-li úhel θ ostrý, nebo klesá, je-li úhel θ tupý. Drsný povrch je tedy obvykle lépe smáčen dobře smáčejiícími kapalinami než povrch hladký, zatímco u špatně smáčejiících kapalin je tomu naopak. Oba tyto vlivy se projevují ve velikosti úhlu smáčení. V Youngově rovnici jsou uvažovány formou experimentálně zjištěných koeficientů (koeficientu drsnosti ε a zlomků ϕ_i , které vyjadřují podíl chemicky odlišných částí povrchu).



Obr. 10. Kontaktní úhel dobře smáčejiící kapaliny (a) na čistém hladkém povrchu, (b) na drsném povrchu, (c) na chemicky heterogenním povrchu.

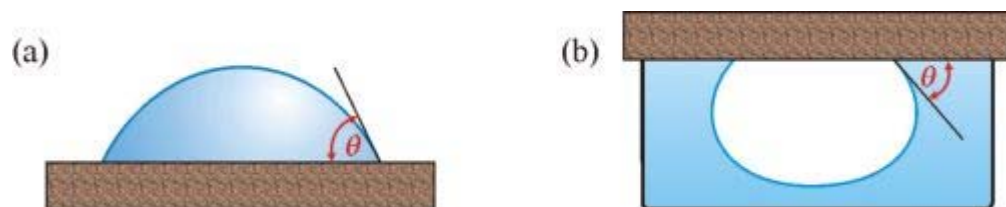
Úhel smáčení na hladkých plochách lze stanovit:

- měření na naklánějiící destičce. Tato metoda patří k historicky nejstarším a nejjednodušším. Destička ze zkoumaného materiálu je vnořena do kapaliny a poté nakláněna tak dlouho, až je povrch kapaliny na jedné straně destičky rovný až k čáře styku mezi deskou a kapalinou. V tomto okamžiku svírá hladina kapaliny s rovinou destičky právě úhel θ . Při měření je důležité zajistit, aby povrchy měřené kapaliny i destičky byly dokonale čisté. Metoda byla používána pro měření malých úhlů (menších než 10°). Nevýhodou této metody je, že naměřená hodnota úhlu smáčení leží někde mezi hodnotami úhlu postupujcího a ustupujcího (viz hystereze úhlu smáčení).



Obr. 11. Měření úhlu smáčení na nakloněné desce

- Měření na přisedlé kapce nebo přilínající bublině. Přisedlá kapka (obr.13 a) nebo bublina přiléhající k tuhé látce ponořené do kapaliny (obr. 13 b) je pozorována mikroskopem vybaveným goniometrickým okulárem, což umožňuje přímo odečíst úhel smáčení nebo je úhel vyhodnocován z fotografie kapky. V obou případech však přesnost metody není vysoká a značně závisí na zkušenostech experimentátora.



Obr. 12. a) přisedlá kapka b) přiléhající bublina

Úhel smáčení na drsných rovinách jako jsou např. biologické materiály, je měřen obtížně, nejen proto, že jejich hodnoty jsou malé, ale také proto, že povrchy jsou morfologicky i energeticky nestejnoroďé, což vede k vytvoření linie smáčení nepravidelného tvaru. Kontaktní úhly odečtené na takových kapkách nejsou spolehlivé. Tyto problémy řeší metoda analýzy profilu axisymetrické kapky na základě měření jejího průměru. Kapka, umístěná na drsný povrch, je pozorována shora mikroskopem, snímána videokamerou, obraz digitalizován a vyhodnocen střední průměr kapky, který spolu se

známým objemem kapky, povrchovým napětím kapaliny, rozdílem hustot kapaliny a okolní plynné nebo druhé kapalné fáze umožňuje vypočítat úhel smáčení. I když hodnoty úhlu smáčení naměřené na drsných površích není možno použít pro vyhodnocení povrchových energií tuhých látek, mohou poskytnout cenné informace o smáčivosti daného povrchu.

Stanovení úhlu smáčení na práškových materiálech se provádí z toho důvodu, že ne každá tuhá látka může být připravena ve formě vzorku s hladkým rovinným povrchem, vhodným pro měření úhlu smáčení obvyklými metodami.

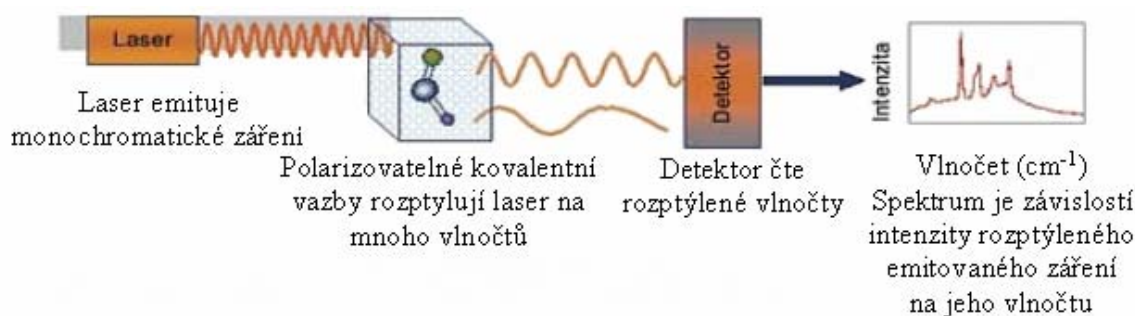
- jednoduchou, i když málo přesnou metodou, je přímé měření kontaktního úhlu na přisedlé kapce, umístěné na povrch tablety, do níž byl práškový materiál zkomprimován. Tento způsob je často používán pro charakterizaci smáčivosti farmaceutických prášků a organických pigmentů, které není možno připravit ve formě vzorku s hladkým rovinným povrchem. Naměřené hodnoty však mohou být ovlivněny drsností povrchu, možnými plastickými deformaci prášku při přípravě tablet, botnáním částic nebo porézností tablet [44].

5.3.5 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie s Fourierovou transformací je spektroskopická metoda měřící spektrum elektromagnetického záření rozptýleného díky Ramanově jevu. Ramanův jev (neelastický rozptyl) způsobuje, že rozptýlené záření má nepatrně odlišnou vlnovou délku od vstupujícího záření díky účasti vibračních přechodů v energetických stavech molekuly. Ramanova spektroskopie poskytuje informace o struktuře a prostorovém uspořádání molekuly a poskytuje v zásadě doplňkové informace k IČ spektroskopii. Jako zdroj světla je používán obvykle výkonný pulsní laser. Výhodou laseru je velká monochromaticnost záření, značný světelný tok záření ve velmi úzkém světelném paprsku a velká lineární polarizace záření. Intenzita rozptýleného světla je velmi malá a proto se k detekci používají citlivé metody. Problémem je také odfiltrování vstupního paprsku - nutnost použití vysoce selektivních monochromátorů.

Vzorek může být kapalný i tuhý. Požaduje se pouze, aby excitační záření neabsorboval. Laserový paprsek umožňuje měřit velmi malé vzorky. U kapalin je to objem menší než 1 μl a lze provádět i na malých monokrystalech. Jelikož měření probíhá ve viditelné oblasti spektra, je možno vzorek vkládat do skleněných nebo křemenných kyvet, což na rozdíl od IČ spektrometrie dovoluje použít vodu jako rozpouštědlo. Ramanův efekt je poměrně slabý, a proto se většinou pracuje s velmi koncentrovanými vzorky [34].

Ramanův spektrometr lze využít při zásazích s výskytem nebezpečných látek, zejména při velmi rychlé identifikaci neznámých chemických látek. Je schopen neznámou látku identifikovat, byť je v ampulkách či vzorkovnicích (průhledné, mléčné, barevné a tmavé sklo, plast, plastové sáčky), čímž odpadá nejnebezpečnější manipulace a nejsložitější operace - odběr vzorku pro analýzu. Ramanův spektrometr dokáže provést identifikaci neznámé látky během několika sekund až minut.



Obr. 13. Ramanův spektrometr

Není však schopen identifikovat tyto látky:

- biatomové molekuly s iontovými nebo iontově polárními vazbami (např. chlorid sodný)
- kovy a většinu nekovových prvků,
- vodu
- bílkoviny
- vysoce fluoreskující sloučeniny,
- plyny.

Ramanovy spektrometry dokáží identifikovat pevné a kapalné vzorky, gely, kaly, pastovité hmoty aj., jejichž molekuly jsou spojeny kovalentními nebo polárně kovalentními vazbami. Prakticky všechny ostatní látky, které nejsou uvedeny v předchozím odstavci, je možné identifikovat, včetně bojových chemických látek, širokého spektra organických i anorganických látek, toxických průmyslových škodlivin, výbušnin, drog atd. Podmínkou je přítomnost Ramanova spektra v knihovně spekter [45].

Průběh spektra, to je závislost intenzity Ramanova rozptylu na vlnočetu, se prakticky neliší od IČ spektra. Pro jednotlivá maxima Ramanova efektu se vžil označení Ramanova linie, i když stejně jako v IČ spektroskopii, jde o pásové útvary. Zdrojem informace jsou tři parametry spektra:

1. Poloha Ramanových linií, která informuje o typu vázaných atomů a vazebných poměrech v molekule. Jednotlivé linie odpovídají energii přechodu mezi dvěma vibračními popř. rotačními energetickými hladinami molekuly.
2. Intenzita (výška) Ramanových linií, která je závislá na změně polarizovatelnosti molekuly při vibraci. O tom, zda se daný vibrační přechod projeví ve spektru (zda bude aktivní), rozhoduje symetrie molekuly. Zvláštní postavení mají molekuly se středem symetrie, pro které zcela chybějí v IČ spektru ty přechody, které pozorujeme v Ramanově spektru a naopak. Pro Ramanova spektra je charakteristická nízká intenzita přechodů, díky čemuž jsou

Ramanova spektra podstatně jednodušší než spektra IČ. Intenzita Ramanových linií se vyjadřuje v relativních hodnotách vzhledem k nejintenzivnější linii ve spektru, jejíž intenzita se volí rovna 1, resp. 10.

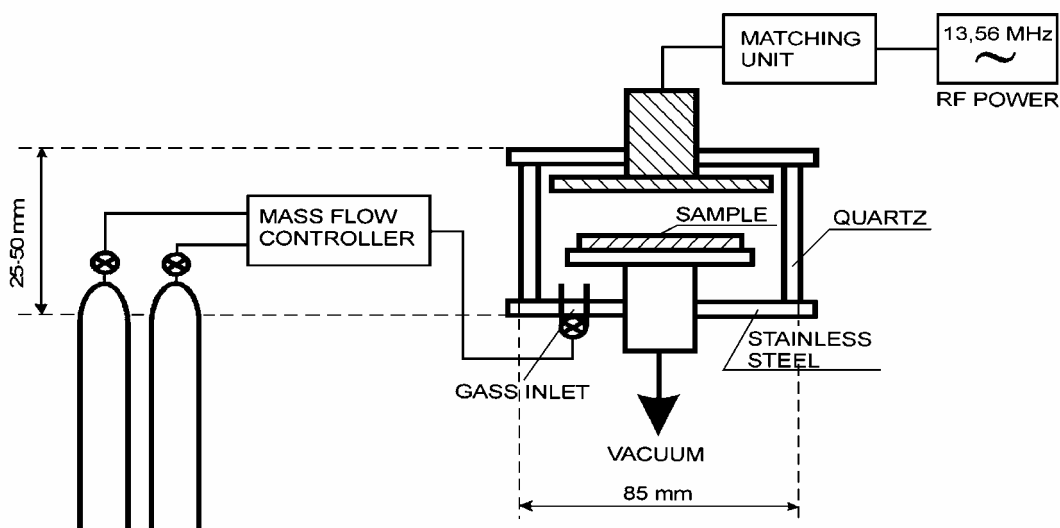
3. Depolarizační faktor Ramanovy linie Q_1 . Pro jeho určení je nutný záznam spektra pro dvě orientace polarizátoru – rovnoběžnou a kolmou ke směru elektrického vektoru polarizovaného záření laseru. Intenzita Ramanových linií a jejich stupeň polarizace mají bezprostřední vztah k symetrii molekuly a její elektronové stavbě.

Ramanovu spektroskopii lze použít k charakterizaci a identifikaci látek a ke kvalitativní a strukturní analýze stejně jako IČ spektroskopii. V důsledku odlišného vzniku spektra poskytuje Ramanova spektroskopie informace částečně odlišné od IČ spektra a kombinace obou metod je tedy nezbytná k úplnému popisu vibračního spektra molekuly. Nezastupitelná je Ramanova spektroskopie při identifikaci symetrických funkčních skupin ($-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{S}-\text{S}-$), vazeb obsahující síru ($\text{C}-\text{S}$, $-\text{S}-\text{H}$) a v dalších případech, kdy IČ spektroskopie selhává. Zvláště silný Ramanův efekt lze pozorovat u systémů s dlouhými konjugovanými řetězci dvojných vazeb (polyenů). V tomto případě dochází k tzv. rezonančnímu Ramanovu efektu, při kterém jsou Ramanovy linie extrémně zesíleny, což umožňuje detekovat polyeny ve velmi malých koncentracích. Jako příklad lze uvést degradaci PVC, kde v důsledku odštěpování chlorovodíku dochází k tvorbě polyenů [34].

5.4 Výsledky a diskuze

5.4.1 Plazmochemický reaktor

Povrch PS, PET i PVC byl modifikován v kapacitně spřaženém radiofrekvenčním výboji ve vertikálním válcovém reaktoru s paralelními elektrodami (ÚFMI FT UTB Zlín a VAKUUM, Praha). Experimenty byly realizovány při 5–10 W výkonu RF výboje při frekvenci 13,56 MHz a tlaku 5 Pa. Nádoba reaktoru byla křemíková s rozměry 8,5 cm v průměru a 5,0 cm na výšku. Prostor mezi elektrodami z nerez oceli byl nastavitelný v rozsahu 2–5 cm. Všechny vzorky byly umístěny na spodní uzemněnou elektrodu. Konstrukci plazmového reaktoru ukazuje následující obrázek.



Obr. 14. Schéma plazmochemického reaktoru.

Vzorky polymerních materiálů měly rozměr cca. 2×2 cm. Před vlastní plazmovou úpravou byly omyty v roztoku tenzoru a následně důkladně opláchnuty v destilované vodě. Poté byly sušeny na vzduchu za laboratorních podmínek. Doby plazmové úpravy byly stanoveny 1, 2, 5, 10 a 20 min. Po oplazmování byly vzorky opatrně samostatně umístěny do uzavíratelných polyethylénových sáčků. Je známo, že povrchové charakteristiky plazmově upravených polymerních materiálů se mohou s časem měnit. Proto byly následující experimenty s nimi (měření mezních úhlů smáčení, chemická lážňová

depozice) provedeny tentýž den. Jako plazmový plyn byl zvolen vzduch pro jeho dříve ověřené oxidativní vlastnosti. Průtok plazmového plynu byl u všech experimentů zvolen $45 \text{ cm}^3/\text{min}$. Vzorby byly opracovávány z praktických důvodů z obou stran, abychom zachovali stejné povrchové podmínky pro následnou chemickou lážňovou depozici. Mohlo by se teoreticky stát, že zárodky pigmentu budou mít větší afinitu k tomu či onomu povrchu.

5.4.2 Chemická lázněová depozice

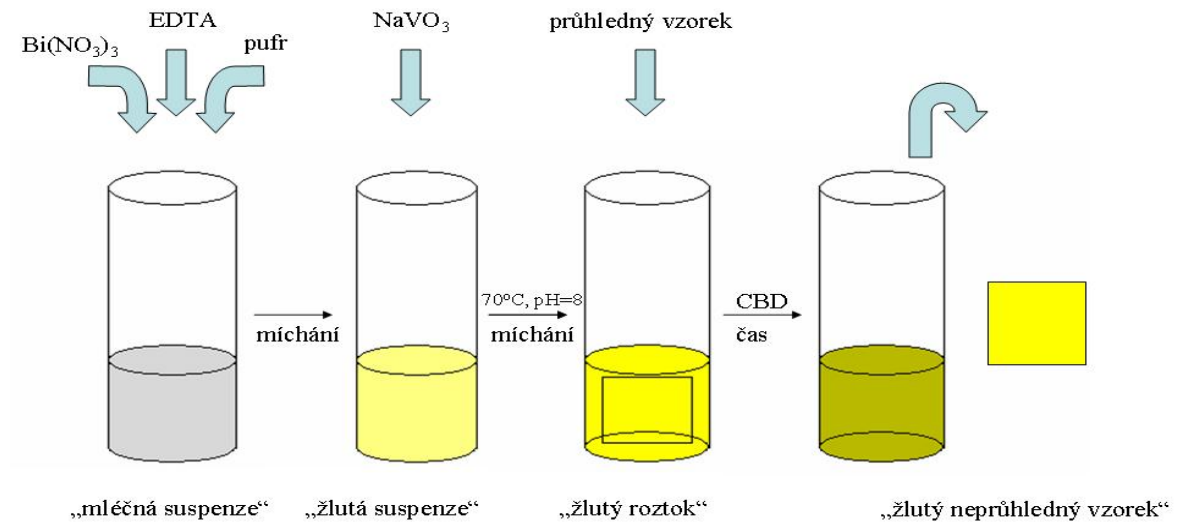
5.4.2.1 Chemická lázněová depozice ZnS

Jak již bylo uvedeno dříve, v rámci této diplomové práce byly provedeny experimenty s chemickou lázněovou depozicí ZnS. Bohužel, tyto experimenty nevedly k depozici tohoto polovodiče z roztoku na povrch polymerních materiálů. Bylo to potvrzeno pomocí reflektančních křivek a SEM, kde jsme nezaznamenali krystalickou ZnS fázi na povrchu. Mohlo to být způsobeno tím, že zárodky ZnS v roztoku nemají k povrchům polymerních materiálů narozdíl od povrchu skla a jiných anorganických látek afinitu. Ani povrchová úprava výše zmíněných polymerních povrchů nevedla k následné depozici. Proto depozici ZnS nebude v textu již dále rozebírána a bude předmětem dalšího výzkumu.

5.4.2.2 Chemická lázněová depozice BiVO₄

V prvním kroku byly provedeny série experimentů vedoucí k optimalizaci depozičních podmínek. Po změření reflektančních křivek deponovaných vrstev bylo dospěno k závěru, že optimální podmínky pro depozici jsou pH=8 a teplota lázně 70°C.

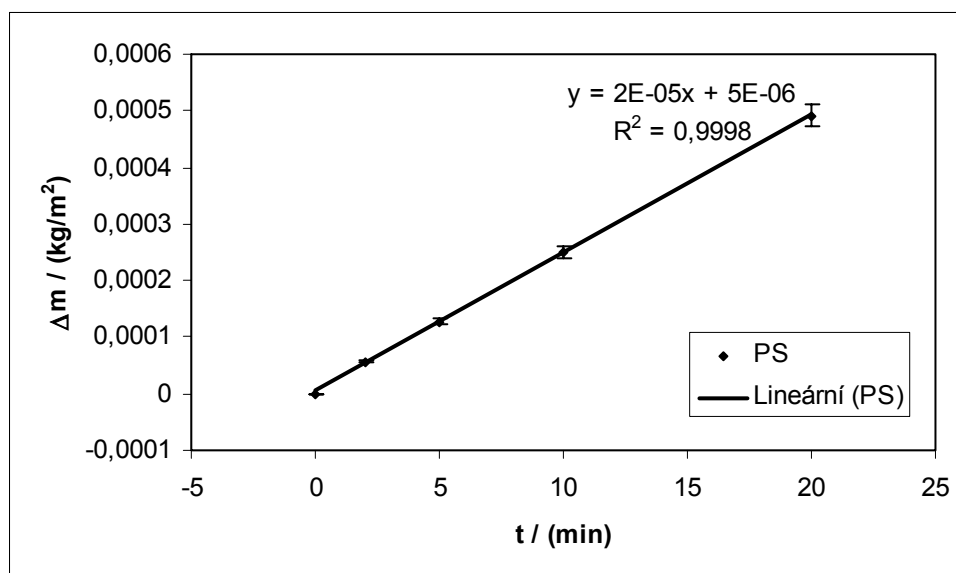
Vzorky polymerů (PS, PET, PVC) byly pro chemickou lázněovou depozici připraveny o velikosti cca 20 x 20 mm. Roztok pro depozici BiVO₄ byl připraven následovně: 10 ml fosfátového pufru bylo smícháno s 1,25 mmol Bi(NO₃)₃ · 5H₂O a 2,5 mmol EDTA. Vnikla mléčná suspenze, do které bylo přidáno 2,5 mmol NaVO₃ a pomocí několika kapek roztoku NaOH byla kyselost upravena na pH = 8. Tato sytě žlutooranžová suspenze se při teplotě 60°C za stálého silného míchání po chvíli odbarvila na světle žlutý roztok, do kterého byl vložen vzorek polymeru a ponechán při teplotě 70°C na 24 hodin v temperované sušárně. Během této doby probíhala chemická lázněová depozice. Po vytažení substrátu z lázně a pečlivém opláchnutí v destilované vodě byly vzorky usušeny volně na vzduchu po dobu 2 hodin. Dále byly dosušeny v exikátoru. Schéma celého procesu je uvedeno na následujícím obrázku.



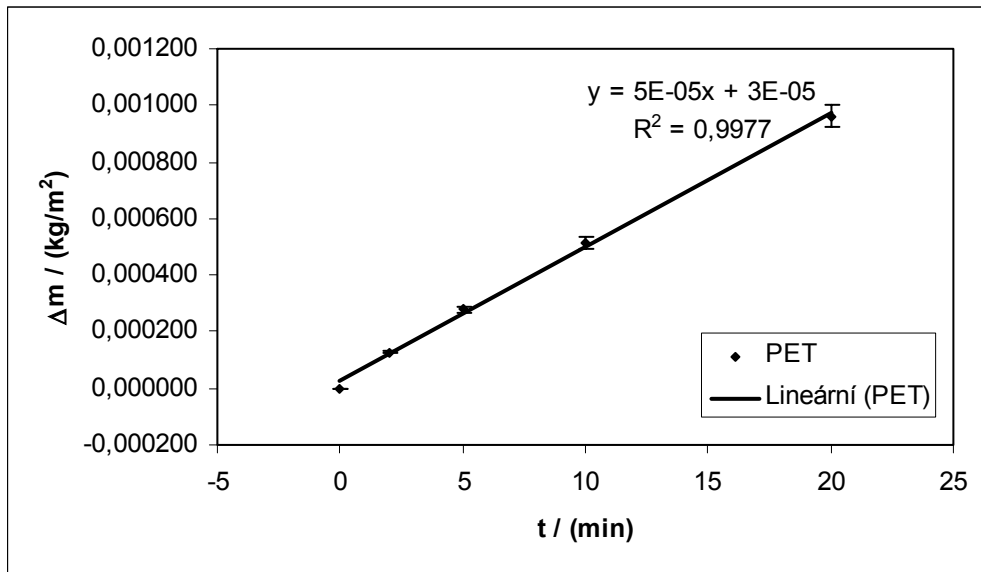
Obr. 15. Schéma chemické lázněvé depozice BiVO_4 na povrch pevných látek

5.4.3 Úbytek hmotnosti

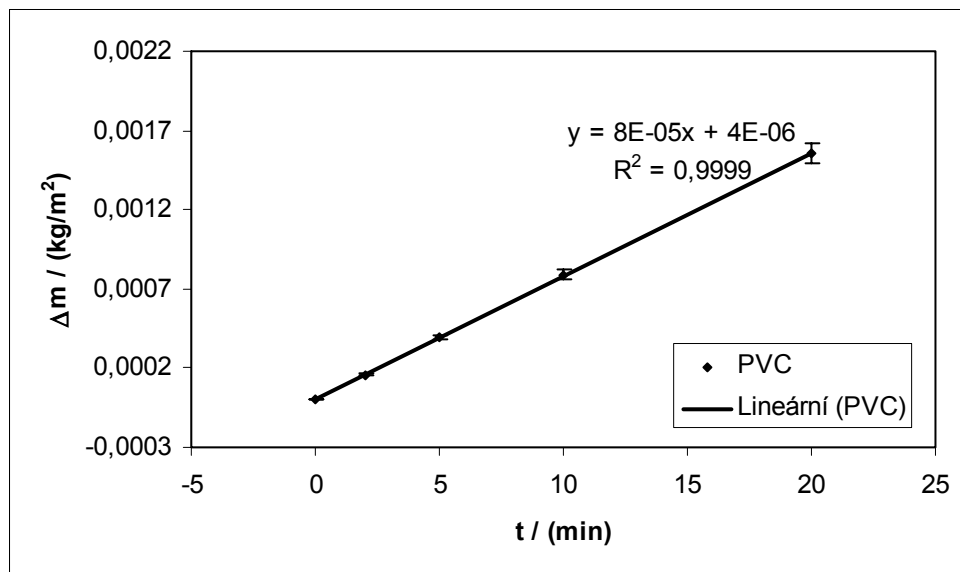
Jednou ze základních charakteristik povrchů vystaveným účinku plazmy je pozorování úbytku hmotnosti vzorku s dobou plazmové úpravy. V praxi se připraví vzorek o známé ploše a nechá se na něj působit plazma. V pravidelných intervalech je vytažen a zvážen na analytických vahách o vysoké přesnosti. V našem případě jsme použili váhy AE 240 Mettler Toledo. Poté je vzorek vrácen zpět do plazmatu a po dalším intervalu opět vyjmut a zvážen. Úbytek hmotnosti vzorků polymerních materiálů v plazmatu je spojen v našem případě s tzv. oxidativním povrchovým odleptáváním. Z naměřených výsledků je zřejmé, že v našem případě byl nejodolnější povrch PS. Naopak, nejlépe se leptala povrchová struktura PVC což bývá v praxi spojeno s dehydrochlorací popřípadě dehydrogenací povrchu a následné tvorbě dvojných vazeb vhodných pro další reakce v plazmě, jako například roubování cílených funkčních skupin na povrch. Naměřené výsledky jsou uvedeny v následujících grafech (Obr. 16.-18.). Tyto závislosti se jeví jako přímkové. V grafech jsou uvedeny průměrné hodnoty z pěti měření.



Obr. 16. Závislost změny hmotnosti PS na době plazmové úpravy.



Obr. 17. Závislost změny hmotnosti PET na době plazmové úpravy.



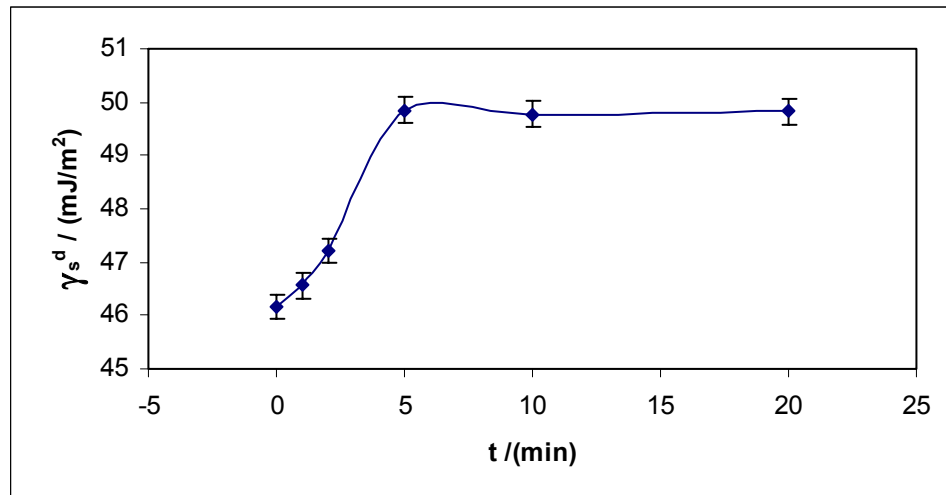
Obr. 18. Závislost změny hmotnosti PVC na době plazmové úpravy.

5.4.4 Měření mezních úhlů smáčení a výpočet povrchové energie

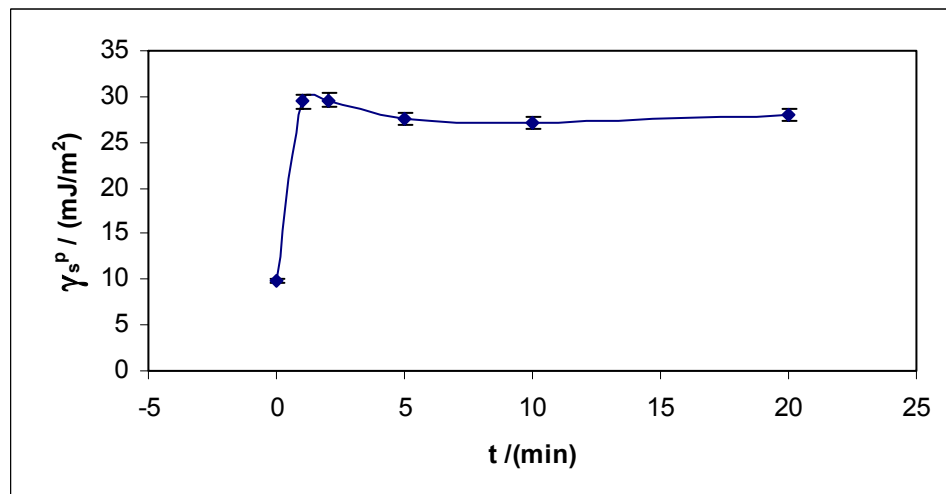
Kontaktní úhel smáčení byl měřený pomocí „See systému“ (surface energy evaluation system). Tento systém byl zhotovený na Ústavu fyzikální elektroniky Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně. Výhoda tohoto měřícího zařízení spočívá v tom, že k snímání obrazu nanesené kapky postačí pouze okolní rozptýlené světlo. Konvenční přístroje využívají vlastní zdroj světla, který může zvyšovat teplotu nanesené kapky a tím měnit kontaktní úhel smáčení, který je citlivý na teplotu použitou při měření. Jestliže je použita kapalina těkavá, může dojít k jejímu částečnému odpaření. Objem kapaliny pro vytvoření tzv. „sedící kapky“ byl 10 μm . Kontaktní úhel byl měřený staticky. Nasnímané obrázky byly manuálně vyhodnocené k zjištění kontaktních úhlů smáčení, které byly dále použité pro výpočet povrchové energie. Jako testovací kapaliny byly použité voda, etylenglykol a diiodometan. Jestliže je povrch zpravidla nehomogenní, je nutné nanést minimálně deset kapek a výsledky potom aritmeticky zprůměrovat.

Z naměřených hodnot je zřejmé, že už po minutě či dvou minutách plazmování dochází u všech polymerních substrátů (PS, PET a PVC) k výrazným změnám hydrofilních vlastností z původně hydrofóbních nemodifikovaných materiálů. Je to způsobeno tím, že opracováním v nízkotlaké plazmě vzduchu vznikají na povrchu hydrofilní polární skupiny (karbonylová, karboxylová, aminová, iminová, nitro, nitroso a jiné). Po dalším plazmování už k výrazným změnám nedochází, což odpovídá degradaci výše zmíněných polárních skupin, které periodicky vznikají a zanikají. Měření probíhalo za laboratorních podmínek (laboratorní teplota, atmosférický tlak). Čistit povrchy vzorku už nebylo potřebné, protože plazma jako taková má sama o sobě čistící a sterilizační účinky.

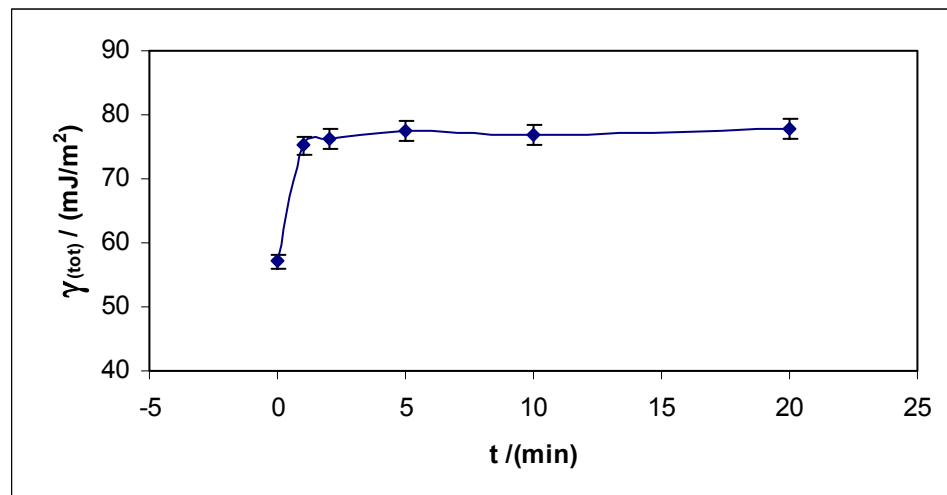
Hodnoty byly dále zpracovány a byla vypočtena celková povrchová energie a její polární a difúzní složky pomocí tzv. „teorie Wu“ (harmonický střed) [42], která je vhodná pro substráty tohoto typu. Výsledky jsou graficky znázorněny v následujících grafech (Obr. 19. až Obr. 27.)



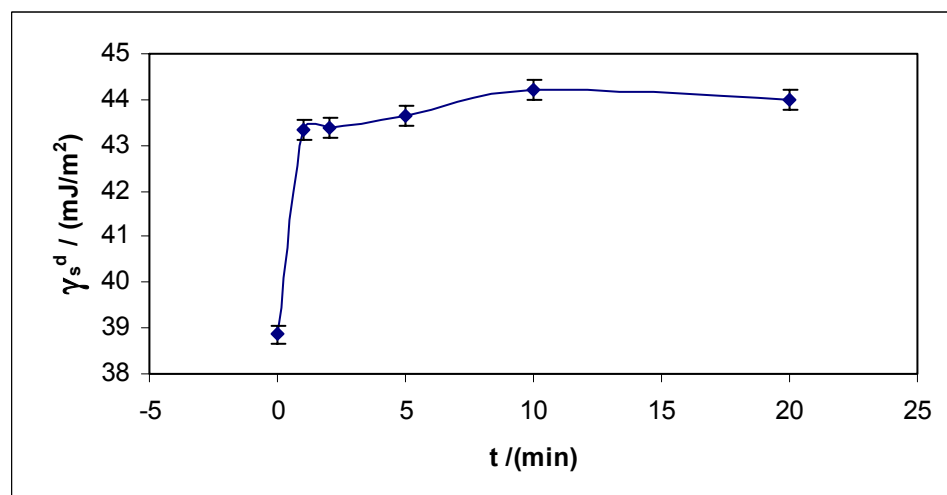
Obr. 19. Závislost difúzní složky povrchové energie PET na době plazmové úpravy



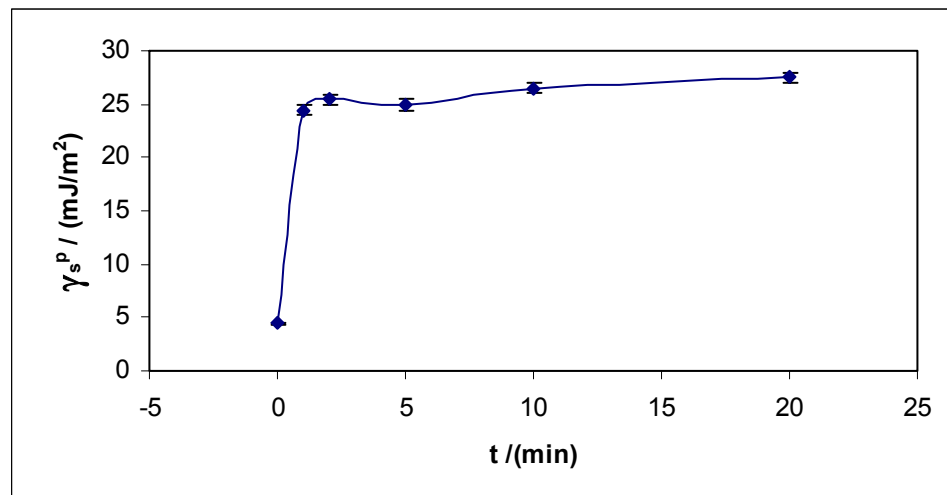
Obr. 20. Závislost polární složky povrchové energie PET na době plazmové úpravy



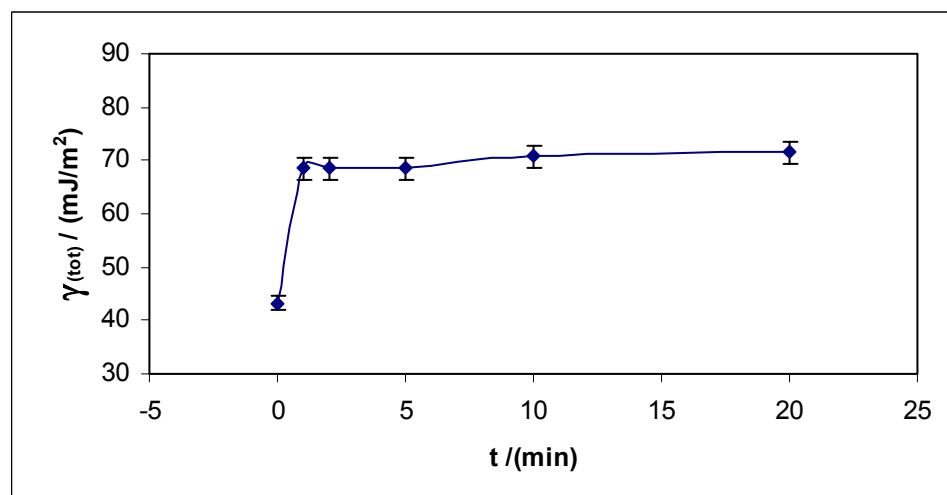
Obr. 21. Závislost celkové povrchové energie PET na době plazmové úpravy



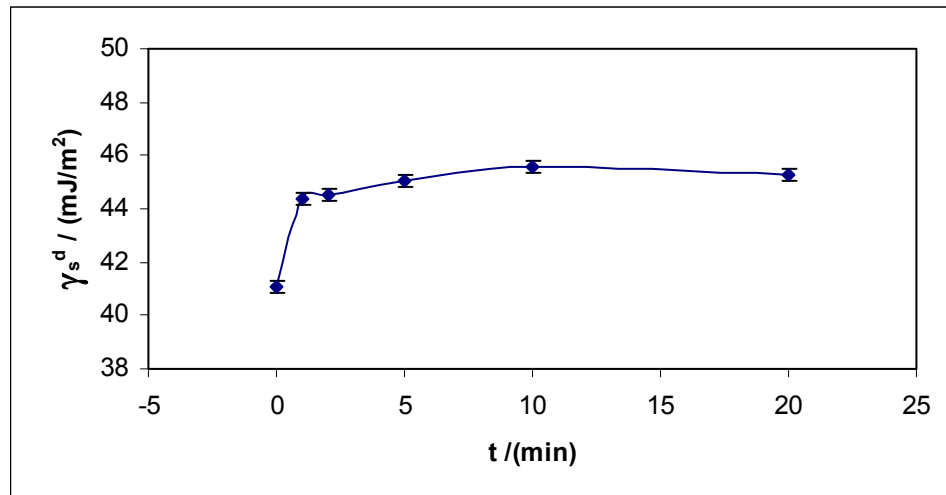
Obr. 22. Závislost difúzní složky povrchové energie PS na době plazmové úpravy



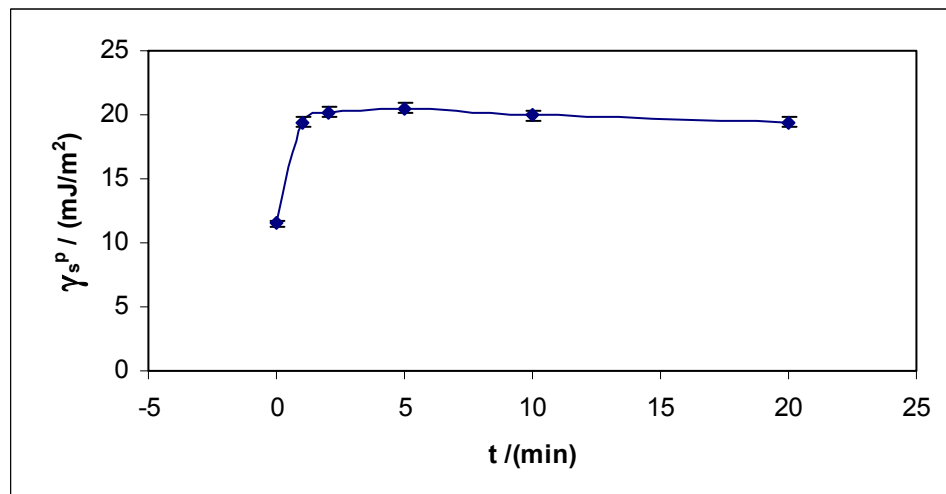
Obr. 23. Závislost polární složky povrchové energie PS na době plazmové úpravy



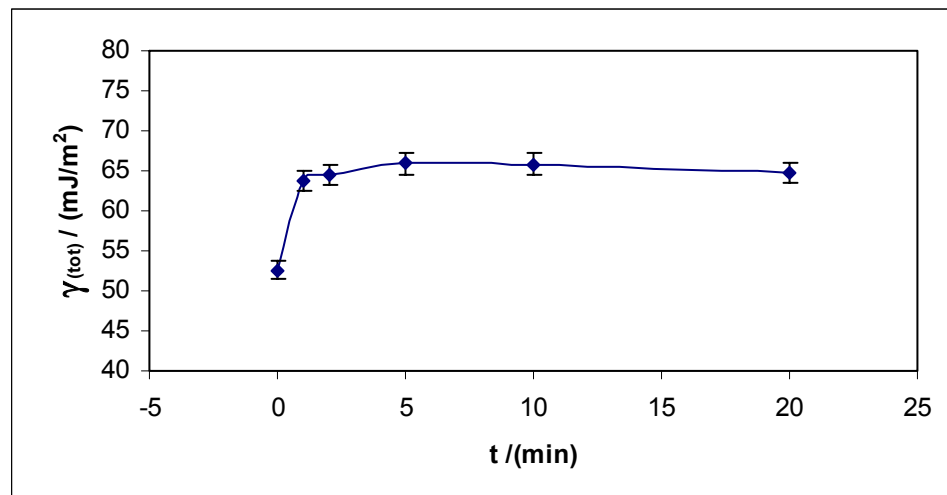
Obr. 24. Závislost celkové povrchové energie PS na době plazmové úpravy



Obr. 25. Závislost difúzní složky povrchové energie PVC na době plazmové úpravy



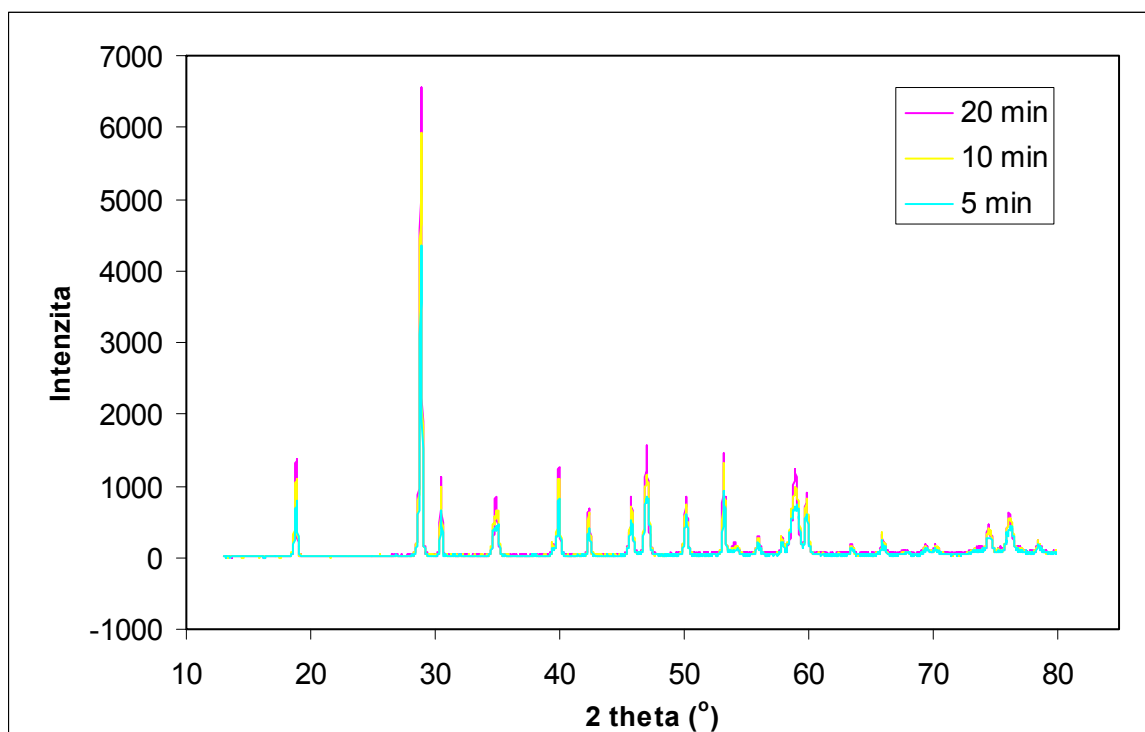
Obr. 26. Závislost polární složky povrchové energie PVC na době plazmové úpravy



Obr. 27. Závislost celkové povrchové energie PVC na době plazmové úpravy

5.4.5 Rentgenová difraktometrie (XRD)

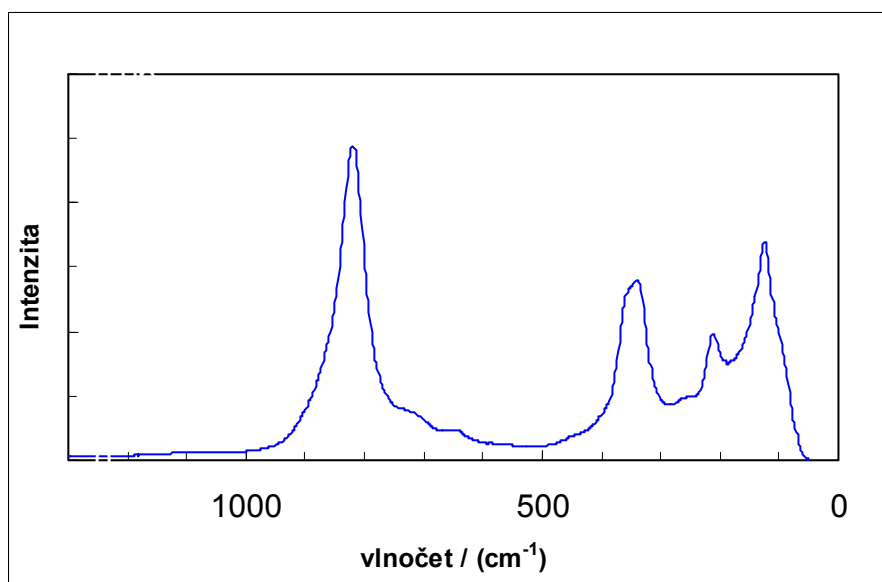
Spektra rentgenové difraktometrie byly naměřeny na přístroji Philips X'Pert PRO na našem partnerském pracovišti na Univerzitě v Aveiru (Portugalsko) v centrálních laboratořích analýzy. Bylo zvoleno měření filmu BiVO_4 na povrchu polymeru. Z výsledného signálu bylo pak jednoduše odečteno pozadí tvořené spektrem podkladového polymeru. Pro náročnost metody byly analyzovány pouze 3 různé vzorky a to filmy BiVO_4 nanášené na povrch PS po úpravě v plazmatu 5, 10 a 20 min. Spektra jsou uvedena na obrázku (Obr. 28.). Z naměřených spekter po srovnání se spektrální knihovnou je zřejmé, že jde skutečně o BiVO_4 a to konkrétně v jednodílné krystalické formě, což potvrzuje původní záměr. Dále je možno pozorovat, že s rostoucím časem předpravy v plazmatu roste i nadeponované množství pigmentu, což se projeví v intenzitě daných píků. Tento závěr bude dále potvrzen pomocí SEM obrázků (Obr. 30., 32. a 34.) a zejména jejich profilů (Obr. 31., 33. a 35.).



Obr. 28. XRD spektra filmů BiVO_4 nanášených na povrch PS

5.4.6 Ramanova spektroskopie (FT – Raman)

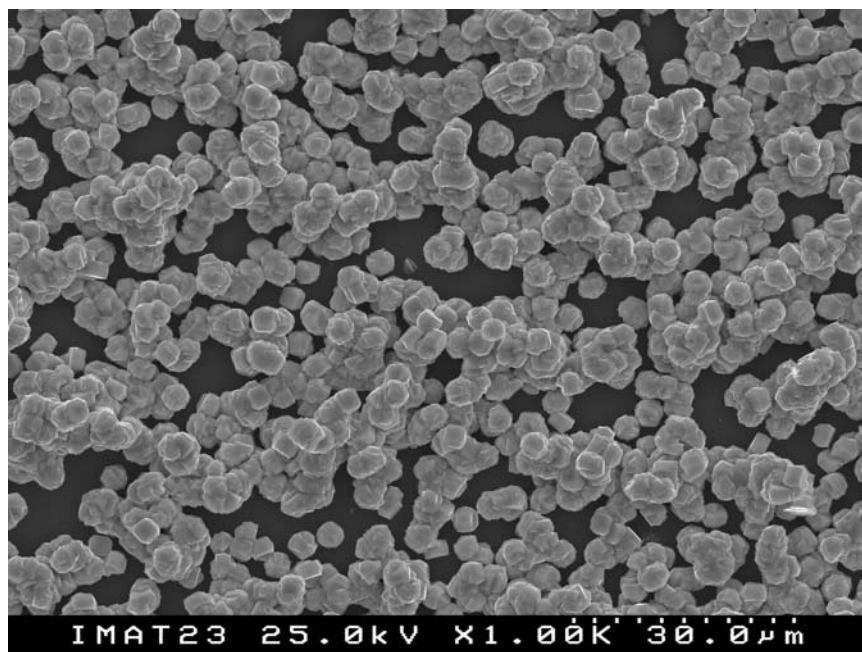
Ramanova spektroskopie byla použita jako další metoda, která by měla potvrdit či vyvrátit domněnku že jde skutečně o BiVO_4 . Měření proběhlo na partnerském pracovišti na Univerzitě v Aveiru (Portugalsko) na Chemické fakultě pomocí přístroje Jobin-Yvon T-64000. Bylo provedeno měření práškové formy vzorku. Film byl opatrně setřen ze vzorku a umístěn do speciální cely sloužící pro měření tuhých vzorků. Pro analýzu byl vybrán film nadeponovaný na PS po 5, 10 a 20 min plazmové úpravě. Výsledky se vzájemně nijak významně neliší a proto je zřejmé, že jde o jednu a tutéž látku, která po porovnání se spektrální knihovnou odpovídá BiVO_4 a to zejména s ohledem na velmi silné symetrické valenční vibrace v oblasti vlnočtu okolo 822 cm^{-1} a dále slabým symetrickým a asymetrickým deformačním vibracím v oblasti 325 a 365 cm^{-1} . Vibrace v oblasti 217 a 136 cm^{-1} jsou připisovány tzv. externímu módu. Díky této metodě došlo k potvrzení analýzy z XRD a je možné s jistotou tvrdit, že jde skutečně o jednoklonnou formu BiVO_4 . Výše zmíněné spektrum je uvedeno na obrázku (Obr. 29.).



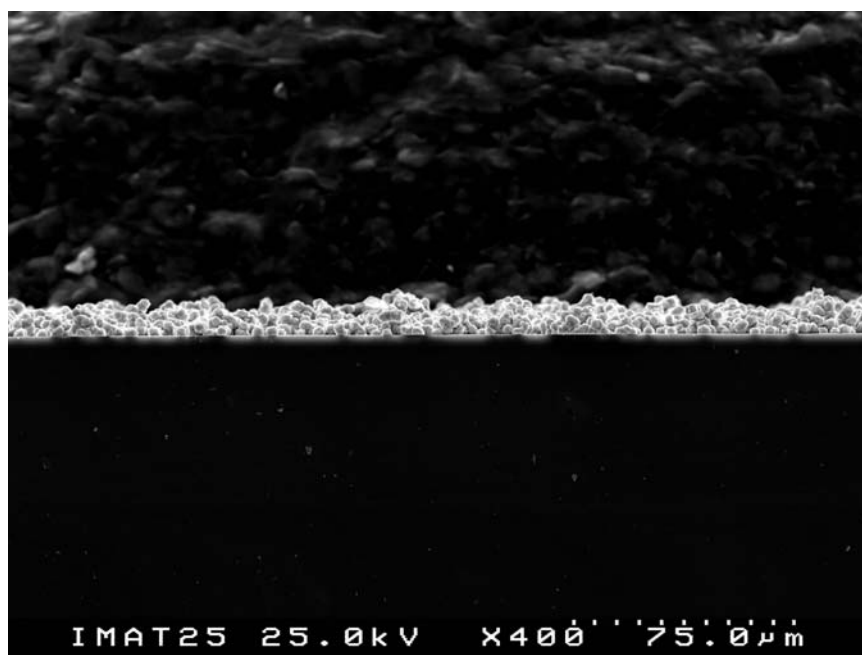
Obr. 29. Ramanovo spektrum filmu BiVO_4

5.4.7 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

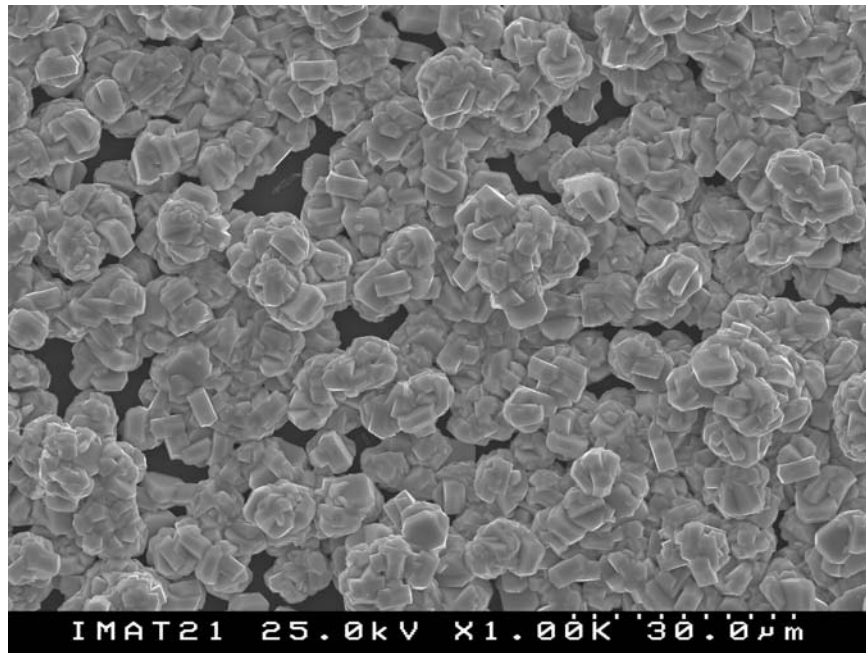
Rastrovací elektronová mikroskopie byla použita v našich experimentech za účelem objasnění morfologické struktury deponovaných filmů. Měření proběhlo na našem partnerském pracovišti na Univerzitě v Aveiru (Portugalsko) na Institutu inženýrství a technologie skla a keramických materiálů na přístroji Hitachi S 4100. Pro vlastní měření byly použity vzorky filmů deponovaných na PS a to v intervalech plazmové předpravy 5, 10 a 20 min, tedy totožné se vzorky dříve analyzovanými pomocí XRD a FT-Raman. Ze vzorků byl odstřížen malý kousek o rozměru cca. 2×2 mm a byl zachycen na hliníkový SEM držák pomocí uhlíkového vodivého lepidla. Po zaschnutí (cca. 12 hodin) bylo nutné na vzorky napařit malé množství vodivé vrstvy, v našem případě grafitu. Takto připravené vzorky byly mikroskopicky zkoumány. SEM obrázky jsou uvedeny jako (Obr. 30., 32. a 34.) a jejich profily jako (Obr. 31., 33. a 35.). Z těchto obrázků je zřejmé, že s dobou plazmové předpravy souvisí pokrytí povrchu krystaly BiVO_4 po chemické lážňové depozici. Srovnáním obrázků lze dojít k závěru, že rostoucí doba předúpravy má následek v homogennějším pokrytí vzorku, což potvrzuje výsledky rentgenové difraktometrie. Dále je zřejmé, že velikost a tvar deponovaných krystalů se s dobou trvání plazmochemického poklesu mění. S delší dobou úpravy v plazmatu se zvětšuje velikost deponovaných krystalů, avšak při zachování monoklinické krystalické struktury. Srovnáním obrázků bočních profilů lze odhadovat, že delší plazmová úprava má za následek i tvorbu silnějšího filmu BiVO_4 naneseného pomocí chemické lážňové depozice.



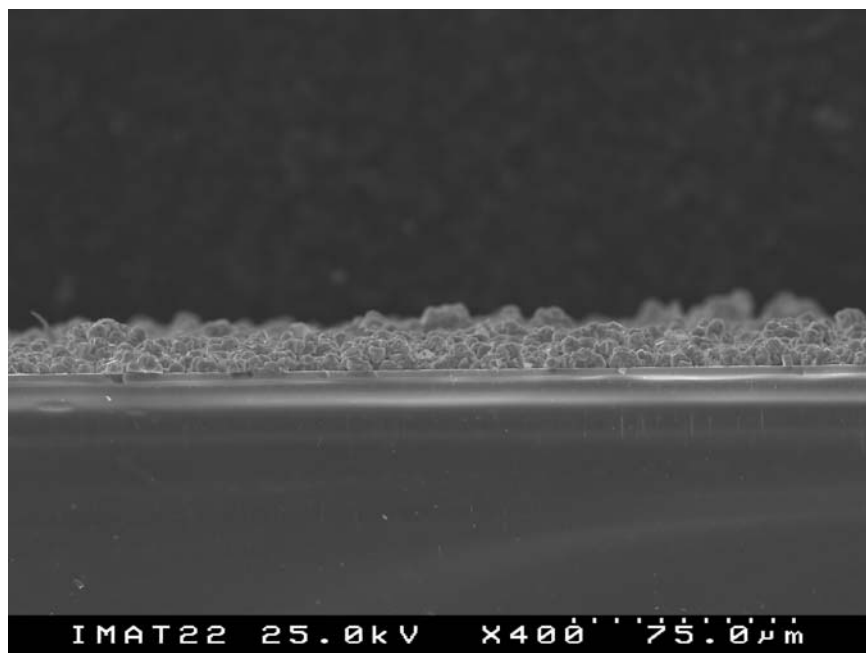
Obr. 30. SEM obrázek filmu BiVO₄ na povrchu PS plazmovaného po dobu 5 min



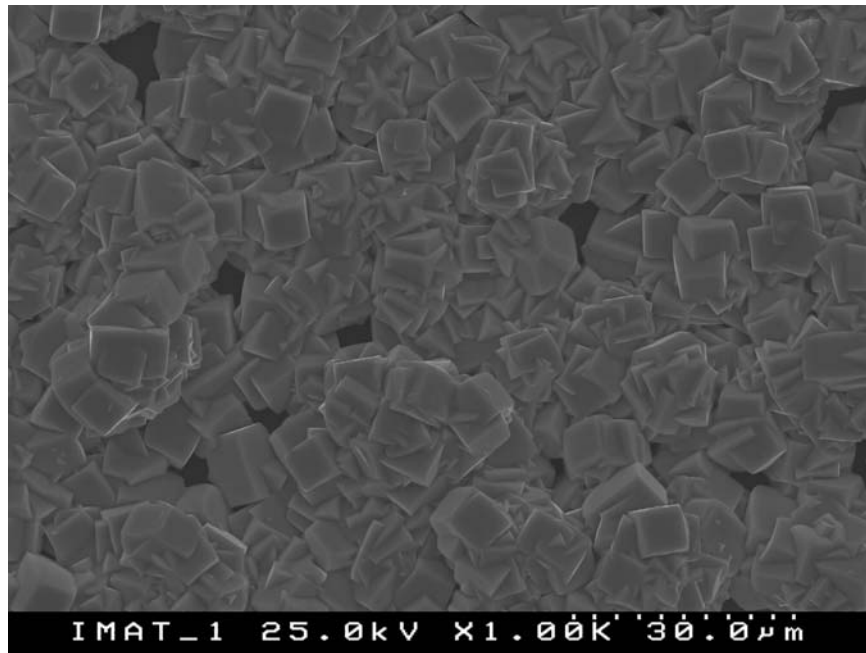
Obr. 31. Profil obrázku 30



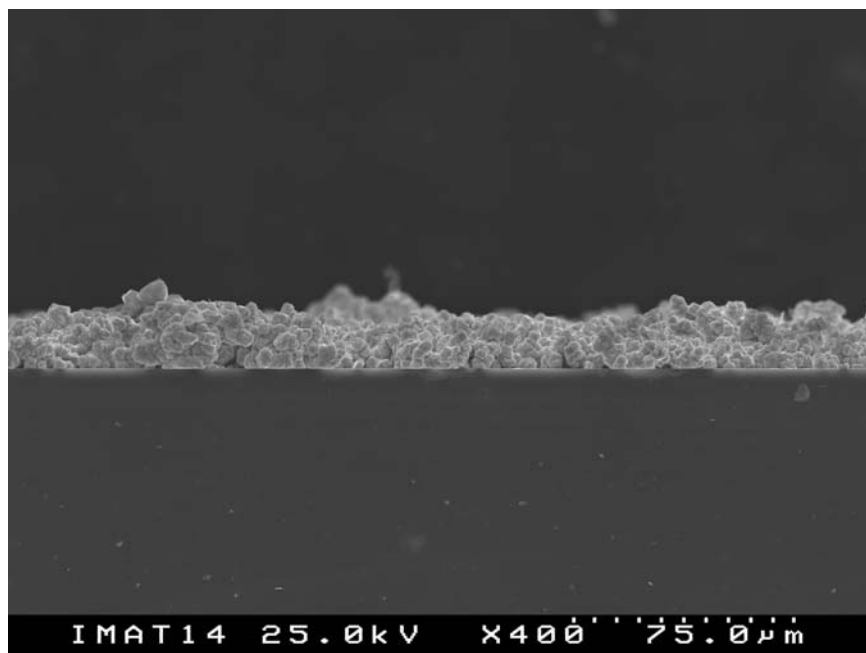
Obr. 32. SEM obrázek filmu BiVO_4 na povrchu PS plazmovaného po dobu 10 min



Obr. 33. Profil obrázku 32



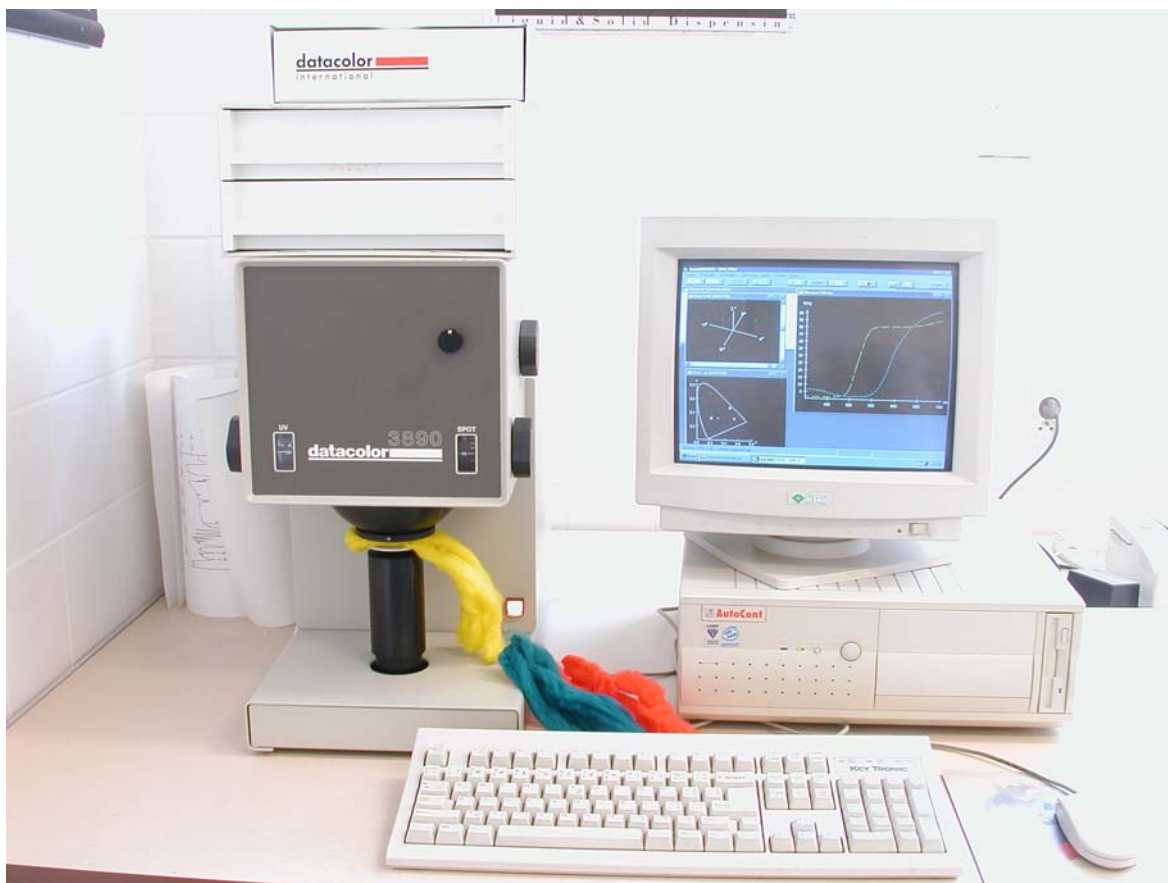
Obr. 34. SEM obrázek filmu BiVO_4 na povrchu PS plazmovaného po dobu 20 min



Obr. 35. Profil obrázku 34

5.4.8 UV – VIS spektroskopie (měření reflektančních křivek)

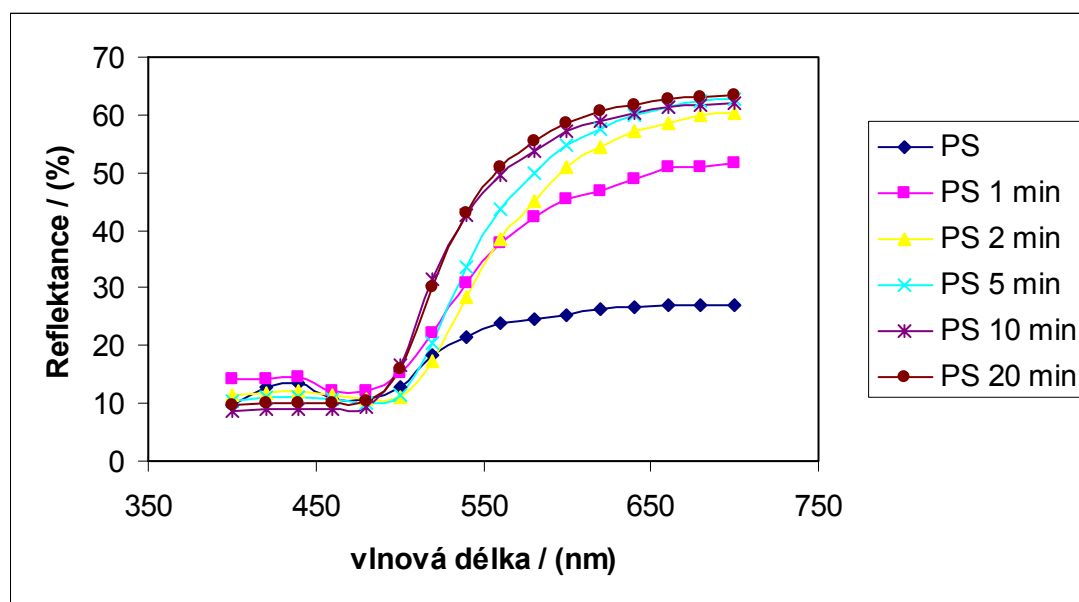
Pro charakterizaci barevnosti byla zvolena odrazová UV-VIS spektroskopie. Výsledkem této metody jsou tzv. reflektanční křivky, tedy závislost reflektance na vlnové délce dopadajícího záření. Reflektance je tedy jinými slovy odrazivost. Obecně lze říct, že čím vyšší reflektance, tím více pigmentu naadsorbovalo pomocí chemické lázněvé depozice. Měření reflektančních křivek proběhlo na našem partnerském pracovišti na Fakultě chemické VUT Brno na přístroji Datacolor 3890 a výsledky byly zpracovány softwarem Datamatch. Měřicí přístroj Datacolor 3890 je vyobrazen na obrázku (Obr. 36.)



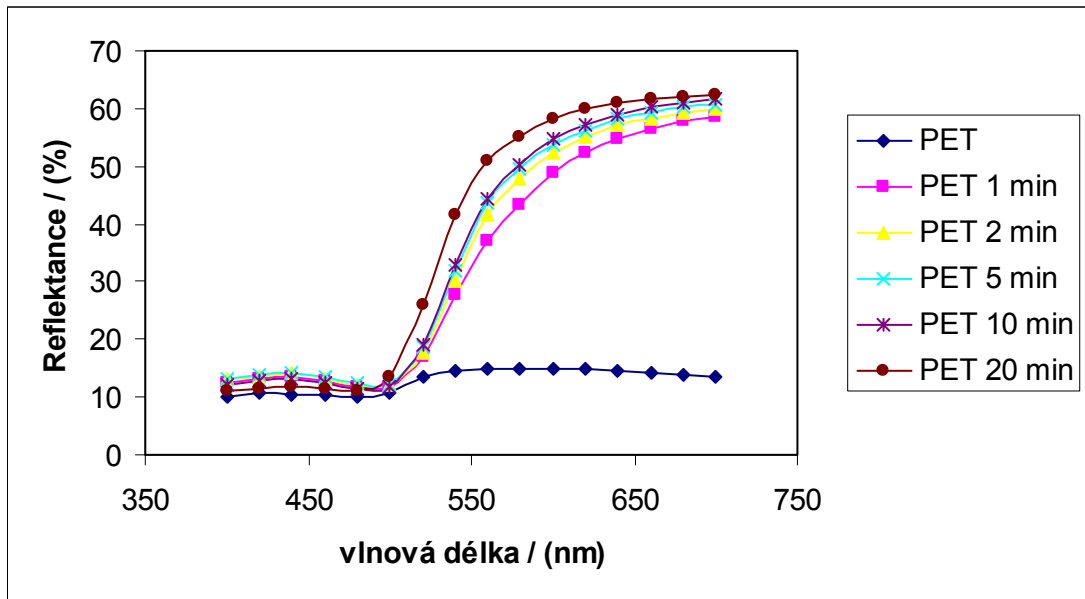
Obr. 36. Měřicí přístroj Datacolor 3890

Z naměřených výsledků je zřejmé, že pro vybrané polymerní substráty PS, PET a PVC se získané reflektanční křivky značně liší. Reflektanční křivky pro PS jsou na obrázku (Obr. 37.), reflektanční křivky pro PET jsou na obrázku (Obr. 38.) a reflektanční křivky pro PVC jsou na obrázku (Obr. 39.). Při pohledu na graf znázorňující soubor

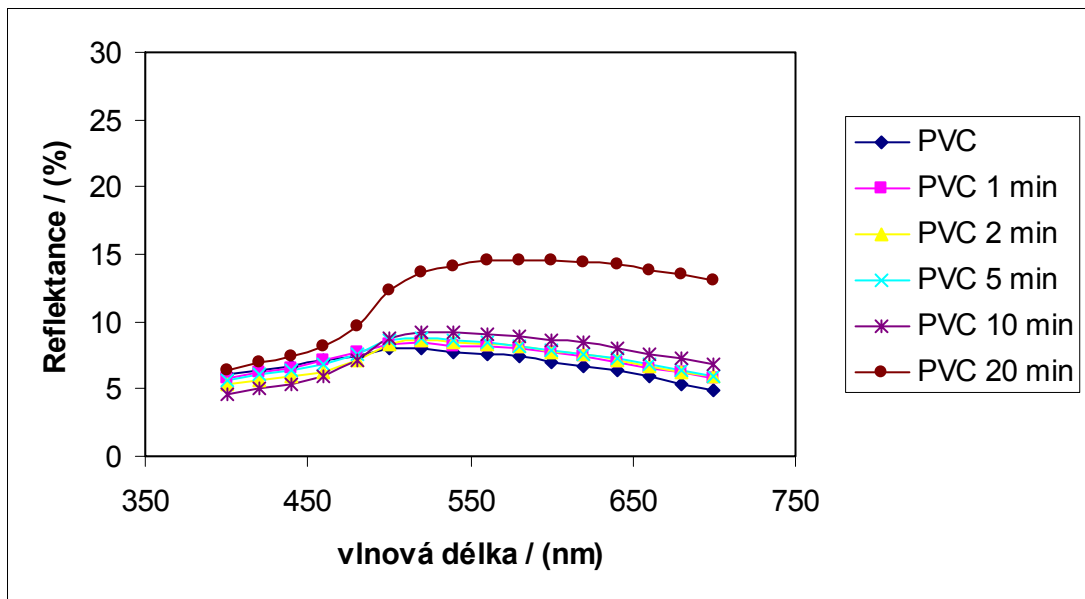
reflektančních křivek pro BiVO_4 na povrchu PS po plazmové úpravě 0, 1, 2, 5, 10 a 20 min je zřejmé, že i plazmově neupravený polymer má relativně zajímavé schopnosti adsorbovat zárodky použitého pigmentu z roztoku na povrch. U vzorků PS, kde byla provedena před depozicí plazmová předúprava je možno pozorovat poměrně markantní nárůst v hodnotách reflektance oproti neupravenému PS substrátu v části spektra odpovídající žluté barvě (tedy od 500 do 700 nm). Z grafu je možno dále vyčíst závislost hodnoty reflektance na době plazmové předúpravy. Lze říct, že se vzrůstajícím časem plazmového procesu rostou hodnoty reflektance a tudíž předúprava v naší zvolené plazmě má vliv na následnou chemickou lážňovou depozici pro zkoumaný pigment. Podobně lze popsat i graf znázorňující soubor reflektančních křivek pro filmy BiVO_4 na substrátu PET. Jedinou odlišnost nalezneme pro křivku plazmově neupraveného PET, kde depozice prakticky neproběhla. Při pohledu na reflektanční křivky BiVO_4 na povrchu PVC lze konstatovat, že depozice probíhá ve velmi omezené míře jak pro neupravený, tak i pro 1, 2, 5 a 10 min plazmově upravený vzorek. Drobnou výjimku lze nalézt u vzorku, který byl upraven v plazmě po dobu 20 min. Ani zde ovšem neproběhla depozice v relativně zajímavém množství. Lze tedy podotknout, že PVC není na rozdíl od PS a PET vhodným substrátem pro depozici BiVO_4 .



Obr. 37. Reflektanční UV-VIS křivky filmů BiVO_4 nanesených na povrch PS



Obr. 38. Reflektanční UV-VIS křivky filmů BiVO_4 nanesených na povrch PET



Obr. 39. Reflektanční UV-VIS křivky filmů BiVO_4 nanesených na povrch PVC

ZÁVĚR

Výsledky této diplomové práce lze shrnout takto:

- Cílem práce bylo připravit tenké filmy anorganických pigmentů ZnS a BiVO₄ na povrchy polymerních materiálů (PS, PET a PVC) pomocí chemické lážňové depozice. Nejprve bylo zjištěno, že ZnS nelze deponovat na povrch polymerních substrátů ani po jejich povrchové úpravě v plazmatu. Dále byly zjištěny optimální parametry depozice pro BiVO₄, které jsou pH=8 a teplota lázně 70°C.

- Měření úbytku hmotnosti:

Z naměřených výsledků je zřejmé, že v našem případě byl nejodolnější povrch PS. Naopak, nejlépe se leptala povrchová struktura PVC, což bývá v praxi spojeno s dehydrochlorací popřípadě dehydrogenací povrchu a následné tvorbě dvojných vazeb vhodných pro další reakce v plazmě jako například roubování cílených funkčních skupin na povrch.

- Měření mezních úhlů smáčení a výpočet povrchové energie:

Z naměřených hodnot je zřejmé, že už po minutě či dvou minutách plazmování dochází u všech polymerních substrátů (PS, PET a PVC) k výrazným změnám hydrofilních vlastností z původně hydrofóbních nemoifikovaných materiálů. Je to způsobeno tím, že opracováním v nízkotlaké plazmě vzduchu vznikají na povrchu hydrofilní polární skupiny (karbonylová, karboxylová, aminová, iminová, nitro, nitroso a jiné). Po dalším plazmování už k výrazným změnám nedochází, což odpovídá degradaci výše zmíněných polárních skupin, které periodicky vznikají a zanikají. Měření probíhalo za laboratorních podmínek (laboratorní teplota, atmosférický tlak). Čistit povrchy vzorku už nebylo potřebné, protože plazma jako taková má sama o sobě čistící a sterilizační účinky.

Hodnoty byly dále zpracovány a byla vypočtena celková povrchová energie a její polární a difúzní složky pomocí tzv. „teorie Wu“ (harmonický střed), která je vhodná pro substráty tohoto typu. Výsledky jsou graficky znázorněny v následujících grafech (Obr. 19. až Obr. 27.)

- Rentgenová difraktometrie:

Z naměřených spekter po srovnání se spektrální knihovnou je zřejmé, že jde skutečně o BiVO_4 a to konkrétně v jednoklonné krystalické formě, což potvrzuje původní záměr. Dále je možno pozorovat, že s rostoucím časem předpravy v plazmatu roste i nedeponované množství pigmentu, což se projeví v intenzitě daných píků. Tento závěr bude dále potvrzen pomocí SEM obrázků (Obr. 30., 32. a 34.) a zejména jejich profilů (Obr. 31., 33. a 35.).

- Ramanova spektroskopie:

Výsledky se vzájemně nijak významně neliší a proto je zřejmé, že jde o jednu a tutéž látku, která po porovnání se spektrální knihovnou odpovídá BiVO_4 a to zejména s ohledem na velmi silné symetrické valenční vibrace v oblasti vlnočtu okolo 822 cm^{-1} a dále slabým symetrickým a asymetrickým deformačním vibracím v oblasti 325 a 365 cm^{-1} . Vibrace v oblasti 217 a 136 cm^{-1} jsou připisovány tzv. externímu módu. Díky této metodě došlo k potvrzení analýzy z XRD a je možné s jistotou tvrdit, že jde skutečně o jednoklonnou formu BiVO_4 . Výše zmíněné spektrum je uvedeno na obrázku (Obr. 29.).

- Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM):

Z SEM obrázků je zřejmé, že s dobou plazmové předpravy souvisí pokrytí povrchu krystaly BiVO_4 po chemické lázněvé depozici. Srovnáním obrázků lze dojít k závěru, že rostoucí doba předúpravy má následek v homogennějším pokrytí vzorku, což potvrzuje výsledky rentgenové difraktometrie. Dále je zřejmé, že velikost a tvar deponovaných krystalů se s dobou trvání plazmochemického poklesu mění. S delší dobou úpravy v plazmatu se zvětšuje velikost deponovaných krystalů, avšak při zachování monoklinické krystalické struktury. Srovnáním obrázků bočních profilů lze odhadovat, že delší plazmová úprava má za následek i tvorbu silnějšího filmu BiVO_4 naneseného pomocí chemické lázněvé depozice.

- UV-VIS odrazová spektroskopie:

Z naměřených výsledků je zřejmé, že pro vybrané polymerní substráty PS, PET a PVC se získané reflektanční křivky značně liší. Reflektanční křivky pro PS jsou na obrázku (Obr. 37.), reflektanční křivky pro PET jsou na obrázku (Obr. 38.) a reflektanční křivky pro PVC jsou na obrázku (Obr. 39.). Při pohledu na graf znázorňující soubor reflektančních křivek pro BiVO_4 na povrchu PS po plazmové úpravě 0, 1, 2, 5, 10 a 20 min je zřejmé, že i plazmově neopracovaný polymer má

relativně zajímavé schopnosti adsorbovat zárodky použitého pigmentu z roztoku na povrch. U vzorků PS, kde byla provedena před depozicí plazmová předúprava je možno pozorovat poměrně markantní nárůst v hodnotách reflektance oproti neupravenému PS substrátu v části spektra odpovídající žluté barvě (tedy od 500 do 700 nm). Z grafu je možno dále vyčíst závislost hodnoty reflektance na době plazmové předúpravy. Lze říct, že s vzrůstajícím časem plazmového procesu rostou hodnoty reflektance a tudíž předúprava v námi zvolené plazmě má vliv na následnou chemickou lázněnou depozici pro zkoumaný pigment. Podobně lze popsat i graf znázorňující soubor reflektančních křivek pro filmy BiVO_4 na substrátu PET. Jedinou odlišnost nalezneme pro křivku plazmově neupraveného PET, kde depozice prakticky neproběhla. Při pohledu na reflektanční křivky BiVO_4 na povrchu PVC lze konstatovat, že depozice probíhá ve velmi omezené míře jak pro neupravený, tak i pro 1, 2, 5 a 10 min plazmově upravený vzorek. Drobnou výjimku lze nalézt u vzorku, který byl upraven v plazmě po dobu 20 min. Ani zde ovšem neproběhla depozice v relativně zajímavém množství. Lze tedy podotknout, že PVC není na rozdíl od PS a PET vhodným substrátem pro depozici BiVO_4 .

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VAN DE VEN T.G.M., *Colloidal Hydrodynamics*, Academic press, London, San Diego (1989).
- [2] VEPREK S., JILEK M., *Vacuum* 67 (3-4): (2002) p.443-449.
- [3] HUANG G. F., LIM A., *Diamond and Related Materials* 12 (8): (2003) p.1406-1410.
- [4] NOUVEAU C., DJOUADI M. A., DECES – PETIT C., *Surface and Coatings Technology* 174: (2003) p.455-460.
- [5] LAPČÍK L. JR., VOJTĚCHOVSKÝ K., LAPČÍK L., LAPČÍKOVÁ B., LEHOCKÝ M., *Silicon 2002, The Eight Scientific and Business Conference*, 5.-8. September 2002, Editor: K. Vojtěchovský.
- [6] SESHAN K., *Handbook of Thin Film Deposition Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications*, Intel Co., Santa Clara, California 2002.
- [7] NEVES M.C., TRINDADE T., *Thin Solid Films* 406: (2002) p.93-97.
- [8] THOMAS P. R., ALLEN D., MC GREGOR D. L., *Water Science and Technology* 34 (1-2): (1996) p.285-292.
- [9] LEHOCKÝ M., *Studium rovnováh v polyelektrolytech-kyselina hyaluronová*, Diplomová práce, Brno 2000.
- [10] DEWEZ J. L., DOREN A., SCHNEIDER Y. J., *Biomaterials* 20 (6): (1999) p.547-559.
- [11] TIEKE B., VAN ACKERN F., KRASEMANN L., *European Physical Journal. E* 5 (1): (2001) p.29-39.
- [12] PENTTINEN P., TIMONEN K.L., TIITTANEN P., MIRME A., RUUSKANEN J., PEKKANEN J., *Environ. Health Perspect.* 109: (2001) p.319-323.
- [13] ANDERSON P. J., WILSON J. D., HILLER F. C., *American Review of Respiratory Disease.* 140 (1): (1989) p.202-205.
- [14] UTELL M. J., MOST R. W., MAXIM L. D., *Inhalation Toxicology* 12 (5): (2002) p.359-399.
- [15] KELLO V., TKÁČ A., *Fyzikálna Chémia*, Alfa, Bratislava (1969).

- [16] ATKINS P. W., *Fyzikálna Chémia (3.časť)*, Slovenská polygrafia, Bratislava (1999).
- [17] MANE R. S., Lokhand C.D., *Materials Chemistry and Physics* 65: (2000) p.1-31.
- [18] Internet: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Barva>
- [19] ZAHRADNÍK M., *Barviva používaná v technické praxi*, SNTL, Praha (1986).
- [20] Internet: <http://www.cgg.cvut.cz/~apg/apg-tutorials04/ch05s07.html>
- [21] Internet: http://www.fch.vutbr.cz/lectures/imagesci/download/stud06_rozn02.pdf
- [22] ARIENT J., *Přehled barviv*, SNTL, Praha 1968.
- [23] Internet: <http://mineral.galleries.com/minerals/phosphat/pucherit/pucherit.htm>
- [24] NEVES M. C., TRINDADE T., *Thin Solid Films* 406: (2002) p.93-97.
- [25] MOON E. Y., CHOH L. H., PARK Y. H., *Journal of Physics C-Solid State Physics* 20 (12): (1987) p.1867-1873.
- [26] GALEMBECK A., ALVES O. Z., *Thin Solid Films* 365: (2000) p.90-93.
- [27] KUDO. A., KOHTANI S. KOSHIKO M., *Applied Catalysis B-Environmental* 46 (3): (2003) p.573-586.
- [28] HIROTA K., KOMATSU G., YAMASHITA M., *Materials Research Buletin.* 27 (7): (1992) p.823-830.
- [29] *Bull. Bismuth Institute* 70 (1997).
- [30] SLEIGHT A. W., CHEN H. Y., FERRETTI A., *Materials Research Bulletin* 14 (12): (1979) p.1571-1581.
- [31] BREDE C., SKJEVRAK I., FJELDAL P., *Colour Substances in Food Packaging Materials*, Lobo Media AS, Oslo (2003).
- [32] Internet: <http://www.physics.montana.edu/ical/pages/xrd.htm>
- [33] ČŮTA F., POPL M., HEJTMÁNEK M., KARLÍK M., KSANDR Z., KUČERA Z., POLEJ B., VOLKA K., *Instrumentální analýza*, SNTL, Praha, 1974, p.157-160, p.160-162.
- [34] Internet: <http://chemiinfo.chemi.muni.cz/ktfch/holik/Pomucky/Optspektro.doc>
- [35] Internet: <http://en.wikipedia.org/wiki/UV/Vis-spectroscopy>

- [36] BOUŠKA V., KAŠPAR P., *Speciální optické metody*, Academia, Praha 1983, p.176-177.
- [37] Internet: http://en.wikipedia.org/wiki/IR_spectroscopy
- [38] LEVITIN BORISOVIČ IZODOR, *Infračervená technika*, Alfa, Bratislava, 1979, p.7, 21, 45-48.
- [39] Internet: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
- [40] Internet: <http://www.clsjep.cz/ukazclanek2.asp2clanek=239048cislo=1495>
- [41] Internet: <http://mse.iastate.edu/microscopy/prep2.html>
- [42] BURŠÍKOVÁ V., ŠTAHEL P., NAVRÁTIL Z., BURŠÍK J., JANČA J., *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*, Vydavatelství MU, Brno – Kraví Hora, 2004, ISBN 80-210-3563-3
- [43] Internet: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es001/hesla/mereni_uhlu_smaceni_html
- [44] Internet: <http://www.mvcr.cz/casopisy/112/2007/unor/capoun.html>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

h	Planckova konstanta
$(AB)_n$	stálá fáze nerozpuštěné soli
$^{\circ}\text{C}$	Celsiův stupeň
a	plocha povrchu zkoumané pevné látky
A	absorbance
a^*	chromatická osa probíhající od zelené barvy k červené
A^+	kladný iont (kationt)
AB	nerozpuštěná sůl
b^*	chromatická osa probíhající od modré barvy ke žluté
B^-	záporný iont (aniont)
BET isoterma	Brunauer-Emmett-Teller isoterma
c	koncentrace
C.I.E. $L^* a^* b^*$	barevný prostor
C.I.E. XYZ	barevný prostor
C_{A^+}	koncentrace kationtů
C_{AB}	koncentrace nerozpuštěné soli
$C_{AB}(S)$	koncentrace čisté pevné látky
C_B^-	koncentrace aniontů
CBD	chemická lázněová depozice
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
CMY	cyan blue, magenta, yellow-směs azurové, purpurové a žluté barvy světla
d	mezirovinná vzdálenost
ΔE	energetické kvantum

ε	molární absorpční koeficient
ESEM	rastrovací elektronová mikroskopie s nevodivým povrchem vzorku
FT-RAMAN	Ramanova spektroskopie s Fourierovou transformací
η	povrchová energie kapaliny
γ_s	povrchová energie pevné látky
γ_{s0}	povrchová energie čisté tuhé látky
γ_{sg}	povrchová energie tuhé látky v rovnováze s parou kapaliny tvořící kapku
γ_{sl}	mezifázová energie tuhá látka - kapalina
H_{ads}	entalpie adsorpce
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital
I	intenzita záření prošlého vzorkem
IČ	infračervené záření
I_o	intenzita záření vstupujícího do vzorku
IS	iontový součin
K	Kelvin
K, K'	konstanty
K'_0	konstanta, která je charakteristická částicovité sraženině
K_0	konstanta
K_s	součin rozpustnosti
L^*	luminence
λ	vlnová délka
l	délka kyvety
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
m	řád reflexe

M	relativní molekulová hmotnost
MOD	organokovový rozpad
n	je počet A^+ a B^- iontů potřebný pro stálou fázi $(AB)_n$
n	nevazebný orbital
π	vazebný orbital
π^*	antivazebný orbital
PET	polyetylentereftalát
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
Q	koncentrace rozpuštěné látky v roztoku
θ	změna úhlu odlesku
RF	radiofrekvence
RGB	red, green, blue-směs červeného, zeleného a modrého světla
S	stupeň přesycení
σ	vazebný orbital
σ^*	antivazebný orbital
SEE Systém	surface energy evaluation systém
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SR	součin rozpustnosti
T	teplota v Kelvinech
T	transmitance
UV-VIS	ultrafialová-viditelná spektroskopie
V	objem
w	navážka vzorku
X	konstanta

X, Y, Z	trichromatické složky
x, y, z	trichromatické souřadnice
XRD	rentgenová difrakce
ΔG_{ads}	Gibbsova volná energie adsorpce
ΔH	změna entalpie
ΔH_{ads}	změna entalpie adsorpce
ΔS	změna entropie
ΔS_{ads}	změna entropie adsorbované látky
θ	úhel smáčení
λ_{max}	vlnová délka, při které nastane maximum absorpce
ν	vlnová délka
π	povrchový tlak
Φ_a	stoupající úhel
Φ_r	klesající úhel

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Kruhový diagram míchání barev.....	18
Obr. 2. Schéma barevného prostoru C.I.E. $L^* a^* b^*$	20
Obr. 3. Diagram chromatičnosti CIE 1931.....	21
Obr. 4. Diagram chromatičnosti.....	21
Obr. 5. Braggova rovnice.....	31
Obr. 6. Diagram jednopaprskového UV-VIS spektrofotometru.....	35
Obr. 7. Rastrovací elektronový mikroskop.....	38
Obr. 8 .Kapka kapaliny na tuhém povrchu.....	40
Obr. 9. Vliv adsorpce na hodnotu úhlu smáčení.....	41
Obr. 10. Kontaktní úhel dobře smáčeující kapaliny (a) na čistém hladkém povrchu, (b) na drsném povrchu, (c) na chemicky heterogenním povrchu.....	42
Obr. 11. Měření úhlu smáčení na nakloněné desce.....	43
Obr. 12. a) přisedlá kapka b) přiléhající bublina.....	43
Obr. 13. Ramanův spektrometr.....	45
Obr. 14. Schéma plazmochemického reaktoru.....	48
Obr. 15. Schéma chemické lázněvé depozice BiVO_4 na povrch pevných látek.....	51
Obr. 16. Závislost změny hmotnosti PS na době plazmové úpravy.....	52
Obr. 17. Závislost změny hmotnosti PET na době plazmové úpravy.....	53
Obr. 18. Závislost změny hmotnosti PVC na době plazmové úpravy.....	53
Obr. 19. Závislost difúzní složky povrchové energie PET na době plazmové úpravy.....	55
Obr. 20. Závislost polární složky povrchové energie PET na době plazmové úpravy.....	55
Obr. 21. Závislost celkové povrchové energie PET na době plazmové úpravy.....	56

Obr. 22. Závislost difúzní složky povrchové energie PS na době plazmové úpravy.....	56
Obr. 23. Závislost polární složky povrchové energie PS na době plazmové úpravy.....	57
Obr. 24. Závislost celkové povrchové energie PS na době plazmové úpravy.....	57
Obr. 25. Závislost difúzní složky povrchové energie PVC na době plazmové úpravy.....	58
Obr. 26. Závislost polární složky povrchové energie PVC na době plazmové úpravy.....	58
Obr. 27. Závislost celkové povrchové energie PVC na době plazmové úpravy.....	59
Obr. 28. XRD spektra filmů BiVO ₄ nanosených na povrch PS.....	60
Obr. 29. Ramanovo spektrum filmu BiVO ₄	61
Obr. 30. SEM obrázek filmu BiVO ₄ na povrchu PS plazmovaného po dobu 5 min.....	63
Obr. 31. Profil obrázku 30.....	63
Obr. 32. SEM obrázek filmu BiVO ₄ na povrchu PS plazmovaného po dobu 10 min.....	64
Obr. 33. Profil obrázku 32.....	64
Obr. 34. SEM obrázek filmu BiVO ₄ na povrchu PS plazmovaného po dobu 20 min.....	65
Obr. 35. Profil obrázku 34.....	65
Obr. 36. Měřicí přístroj Datacolor 3890.....	66
Obr. 37. Reflektanční UV-VIS křivky filmů BiVO ₄ nanosených na povrch PS.....	67
Obr. 38. Reflektanční UV-VIS křivky filmů BiVO ₄ nanosených na povrch PET.....	68
Obr. 39. Reflektanční UV-VIS křivky filmů BiVO ₄ nanosených na povrch PVC.....	68

SEZNAM TABULEK

Tab.1.Vlnové délky a rozsahy frekvencí základních barev.....	17
--	----