

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Příprava prášků oxidu zinečnatého a jejich analýza pomocí FTIR

Michal Šoka

Bakalářská práce

2017





Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 3. 7. 2017

Michal Šoka

Týmto by som chcel poďakovať svojmu vedúcemu práce Ing. Kristiánovi Petrufovi za jeho čas a praktické rady pri vypracovaní tejto bakalárskej práce. Taktiež by som chcel poďakovať svojej rodine, ktorá ma v priebehu štúdia podporovala.

## ANOTACE

Teoretická časť bakalárskej práce je zameraná na popis štruktúry oxidu zinočnatého, definície nanočastíc a ich morfológie. Ďalej sa tu popisuje príprava práškov obsahujúcich nanočastice oxidu zinočnatého z koloidov ZnO, analytická metóda FTIR, postupy pre pranie koloidov oxidu zinočnatého, príprava práškov a tabliet vhodných k analýze. Hlavným zameraním je analýza pripravených tabliet pomocou FTIR spektrometrie a následne vyhodnotenie získaných spektier. V experimentálnej časti je popísaný pracovný postup prípravy vzoriek pre meranie na FTIR a vyhodnotenie získaných spektier.

## KLÍČOVÁ SLOVA

oxid zinočnatý, nanočastice, prášok oxidu zinočnatého, infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou

## TITLE

Preparation of Zinc Oxide Powders and their Analysis with FTIR

## ANNOTATION

Theoretical part of this bachelor thesis is focused on description of zinc oxide structure, definition of nanoparticles and morphology. Furthermore, preparation of zinc oxide powders from ZnO sols, FTIR analytical method, methods of washing ZnO sols, preparation of powders and pellets suitable for analysis is described. The main focus is on analysis of the prepared pellets with FTIR spectrometer and then their evaluation. In experimental deals with step by step method of how to prepare samples for FTIR and evaluation of the obtained results.

## KEYWORDS

zinc oxide, nanoparticles, zinc oxide powder, fourier transform infrared spectroscopy

# OBSAH

ZOZNAM OBRÁZKOV .....	8
ZOZNAM TABULIEK .....	9
ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČASŤ .....	11
1.1 OXID ZINOČNATÝ .....	11
1.2 NANOČASTICE OXIDU ZINOČNATÉHO .....	11
1.3 PRÍPRAVA PRÁŠKOV OXIDU ZINOČNATÉHO.....	13
1.4 STABILITA KOLOIDOV .....	17
1.5 STABILIZÁCIA KOLOIDOV NANOČASTÍC OXIDU ZINOČNATÉHO V METANOLE A N-HEXÁNE .....	18
1.6 PRANIE A ODSTRAŇOVANIE NEHCENÝCH PRODUKTOV Z NANOČASTÍC OXIDU ZINOČNATÉHO.....	19
1.7 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA.....	19
1.8 FTIR SPEKTROMETRIA .....	22
1.9 FTIR SPEKTROMETER S ATR TECHNIKOU .....	24
1.10 PRÍPRAVA VZORIEK PRE MERANIE NA FTIR SPEKTROMETRE.....	25
1.11 PRÍPRAVA PRÁŠKOV A TABLIET VHODNÝCH K ANALÝZE .....	26
2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	28
2.1 CHEMIKÁLIE .....	28
2.2 PRÍSTROJE .....	28
2.3 PRÍPRAVA PRÁŠKOV VHODNÝCH K ANALÝZE.....	28
2.4 PRÍPRAVA TABLIET KBr SO VZORKOU.....	29
2.5 ANALÝZA PRIPRAVENÝCH VZORIEK POMOCOU FTIR.....	32
3 DISKUSIA A ZÁVER.....	42
4 ZOZNAM LITERATÚRY .....	45

## ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1: Kryštálová štruktúra Wurtzitu oxidu zinočnatého [2] .....	11
Obrázok 2: Možná morfológia nanočastíc na základe dostupných rozmerov [7] .....	12
Obrázok 3: FTIR spektrum a) ihličkovitý tvar, (b) doskovitý tvar nanočastíc, c) octan zinočnatý [11].....	15
Obrázok 4: Koloidný roztok a) po prvom dni b) po druhom dni c) po 12 dňoch d) po 24 dňoch (skúmavky naľavo sú koloidy bez prania a vpravo s jedným práním, dvoma a nakoniec s tromi prániami [3].....	18
Obrázok 5: Vizuálne pozorovanie zhlukovania vyčistených ZnO nanočastíc v roztokoch v čase: (A) metanol, (B) metanol : hexán = 7 : 1, (C) metanol : hexán = 3 : 1 [17].....	19
Obrázok 6: Elektromagnetické spektrum infračervené oblasti spektra .....	20
Obrázok 7: Infračervené spektrum kyseliny propánovej [20] .....	21
Obrázok 8: Infračervené spektrum octanu zinočnatého [21].....	22
Obrázok 9: Schematické znázornenie Michelsonovho interferometru, konfigurovaného pre FTIR [23].....	23
Obrázok 10: Princíp ATR (zoslabený úplný odraz) [25].....	24
Obrázok 11: Jednotlivé súčiastky evakuovateľnej tabletovej formy 13 mm, ktorá sa používa na prípravu tabliet vhodných pre analýzu na FTIR .....	30
Obrázok 12: Použitý ručný stroj a poskladaná evakuovateľná tabletovacia forma 13 mm, pre prípravu tabliet vhodných pre analýzu na FTIR .....	30
Obrázok 13: Vzorka po vypaľovaní pri teplote A) 150 °C, B) 250 °C, C) 350 °C, D) 450 °C, E) 500 °C, F) 550 °C.....	31
Obrázok 14: FTIR spektrum Vzorky 1 .....	32
Obrázok 15: FTIR spektrum Vzorky 2 .....	34
Obrázok 16: FTIR spektrum Vzorky 3 .....	35
Obrázok 17: FTIR spektrum Vzorky 4 .....	36
Obrázok 18: FTIR spektrum Vzorky 5 .....	38
Obrázok 19: FTIR spektrum Vzorky 6 .....	39
Obrázok 20: FTIR spektrum Vzorky 7 .....	41



## ZOZNAM TABUL'IEK

Tabuľka 1: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín [20].....	21
Tabuľka 2: Prehľad vzoriek s pevným skupenstvom analyzovanej látky .....	32
Tabuľka 3: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií, niektorých väzieb a skupín .....	32
Tabuľka 4: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (vzorky 1), ktorá sa pripravila z koloidu, za použitia odparovacej aparatury .....	33
Tabuľka 5: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií, niektorých väzieb a skupín .....	33
Tabuľka 6: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 2), ktorá sa pripravila z koloidu, ktorý bol vypratý n-heptánom a po jeho odstránení, sa kvapalná zložka odparila na rotačnej odparovacej aparature .....	34
Tabuľka 7: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 3), pripravená z koloidu, ktorý bol vypálený v peci .....	35
Tabuľka 8: Prehľad vzoriek s kvapalným skupenstvom analyzovanej látky .....	36
Tabuľka 9: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín .....	36
Tabuľka 10: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 4), pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO nanočastice dopované meďou, naneseného na tabletu KBr.....	37
Tabuľka 11: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín ....	37
Tabuľka 12 : Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 5), pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO nanočastice dopované meďou, naneseného na tabletu KBr.....	38
Tabuľka 13: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín .....	39
Tabuľka 14: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 6), pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO nanočastice dopované meďou, naneseného na tabletu KBr.....	40
Tabuľka 15: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín ....	40
Tabuľka 16: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 7), pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO nanočastice dopované meďou, naneseného na tabletu KBr.....	41

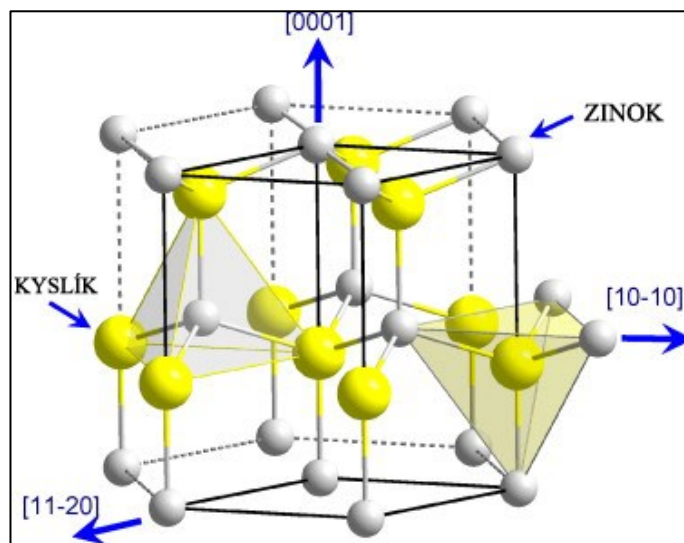
## ÚVOD

Bakalárska práca v teoretickej časti popisuje rôzne metódy prípravy oxidu zinočnatého, vrátane metódy, ktorá bola použitá v experimentálnej časti, taktiež sa tu popisujú získané tvary výsledných produktov, čo sa menilo na základe použitej metódy. Ďalej sa tu popisuje stabilita koloidov a ich čo možno najlepšia stabilizácia v metanole a n-hexáne. Stručne je tu popísaná FTIR spektrometria a aj FTIR s ATR technikou. V experimentálnej časti sa pracovalo prakticky iba s FTIR spektrometriou. V tejto časti je popísaný aj postup prípravy tabliet, určených pre meranie na FTIR resp. príprava tabliet za použitia vzorku v pevnom alebo kvapalnom skupenstve. Nechýba tu ani podrobný postup spolu s obrázkami postupnej zmeny vzorky, ktorá bola vypaľovaná v peci. Táto vzorka bola v kvapalnom stave na začiatku prípravy. Najväčšia pozornosť bakalárskej práce je venovaná analýze pripravených vzoriek, vyhodnotenie získaných spektier v prehľadných grafoch a následné vloženie do tabuliek a porovnanie s očakávanými výsledkami resp. s charakteristickými vibráciami funkčných skupín. Koniec bakalárskej práce je venovaný diskusii o získaných výsledkoch, ktorý je spojený zo záverom.

# 1 TEORETICKÁ ČASŤ

## 1.1 OXID ZINOČNATÝ

Oxid zinočnatý (ZnO) [1] nadobúda kryštalickú štruktúru wurtzitu, ktorá patrí do šesťuholníkovej sústavy. Štruktúra ktorá sa skladá z tetraedricky koordinovaných iónov  $O^{2-}$  a  $Zn^{2+}$ , kde atómy  $O^{2-}$  sú vo vrcholoch tetraédru a  $Zn^{2+}$  v jeho strede. Tým pádom kryštál oxidu zinočnatého nemá stred symetrie, čo vedie aj k jeho piezoelektrickým a pyroelektrickým vlastnostiam.



Obrázok 1: Kryštalová štruktúra Wurtzitu oxidu zinočnatého [2]

Piezoelektrické a pyroelektrické vlastnosti sa využívajú v elektrotechnike. V tejto oblasti je ZnO známy ako polovodič typu n, ktorý disponuje vysokou pohyblivosťou elektrónov a luminiscenčnými vlastnosťami aj za izbovej teploty. Tenké vrstvy nedopovaného ZnO sú priehľadné, a preto je vhodným materiálom pre výrobu svetlo emitujúcich LED diód. ZnO je kvôli svojej chemickej stabilite a čistému bielemu sfarbeniu používaný aj ako pigment do farieb, keramiky alebo plastov.

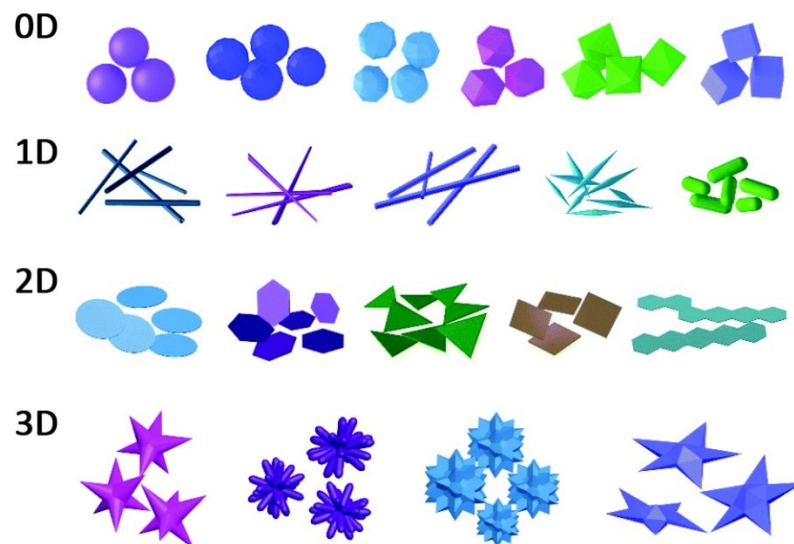
## 1.2 NANOČASTICE OXIDU ZINOČNATÉHO

Nanočastice sú častice, pri ktorých sa priemer pohybuje približne v rozmedzí 1 – 100 nanometrov. Veľkosť a tvar častíc by mal byť určený termodynamickými a kinetickými faktormi. V posledných rokoch je značný dôraz pozornosti smerovaný na nanočastice oxidu

kovov, ktoré sa rozsiahlo používajú v rôznych oblastiach na trhu. Je to z dôvodu ich fascinujúcich elektrických, optických, katalytických a magnetických vlastností. Spomedzi týchto oxidov kovov nás zaujímajú najmä, ZnO nanočastice, ktoré majú potenciálne využitie v dôležitých oblastiach vedy a techniky, ako napríklad [3]: snímače plynov, solárne články, piezoelektrické nano-generátory, LED diódy a elektro-optické zariadenia. ZnO je polovodič, kde energia potrebná k prekonaniu zakázaného pásu je 3,37 eV [4], 3,6 eV [5], 3,7 eV [6]. Za izbovej teploty je vysoká excitačná energia a dielektrická konštanta. Prítomnosť rôznych morfológií nanoštruktúr vedie k potenciálnemu využitiu ZnO nanočastíc v elektro-optických zariadeniach s nízkym napätím a krátkovlnovou dĺžkou a to z dôvodu ich silnej emisie UV žiarenia.

Rozdelenie nanočastíc podľa morfológie:

- 0D – bez rozmeru – guľky, pseudoguľky, kocky
- 1D – jeden rozmer – nanotrubičky, nanotyčky, drôtičky
- 2D – dva rozmery – doskovitý tvar
- 3D – do všetkých strán – môžu byť tvorené, napr. spojeným vyššie uvedených

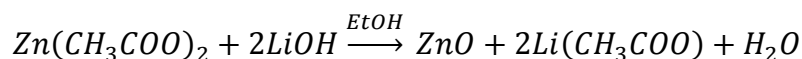


Obrázok 2: Možná morfológia nanočastíc na základe dostupných rozmerov [7]

### 1.3 PRÍPRAVA PRÁŠKOV OXIDU ZINOČNATÉHO

#### **Metóda 1: Syntéza nanočastíc ZnO za použitia čistého etanolu**

Tento spôsob je založený na pôvodnej metóde od Špaňhela z roku 1991. [8]



Koloidný roztok [9] 0,1 M  $\text{Zn}^{2+}$  sa pripraví z octanu zinočnatého v čistom etanole (EtOH) destiláciou a za miešania po dobu 3 hod. a teploty 80 °C. Kondenzát je následne oddelený. Zvyšný hygroskopický produkt je následne zmiešaný s LiOH, ktorý sa pripravil v 100 ml deionizovanej vode, kde sa zrazeniny začínajú formovať, až po odstredení na centrifúge pri 2500 otáčkach za minútu. Následne sa vzorka vysuší v mikrovlnke, v kyslíkovej atmosfére, za teploty 150 °C.

Teplota varu etanolu je približne 75 °C [10]

- 1) Destilácia za miešania po dobu 3 h, pri teplote 80 °C
- 2) Pridanie LiOH roztoku, odstredovanie na centrifúge, sušenie

#### **Metóda 2: Syntéza nanočastíc ZnO za použitia čistého etanolu**

Prekurzor sa pripraví z octanu zinočnatého a čistého etanolu za využitia destilácie. Roztok s obsahom 0,1 M  $\text{Zn}^{2+}$  je následne varený pod spätným refluxom, v rámci destilácie a magnetického miešania po dobu 3 hod. a pri teplote 80 °C. Kondenzát sa oddelí. Ostávajúci hygroskopický produkt sa zmixuje s 0,14 M LiOH pripraveného v 100 ml deionizovanej vody, kde sa zrazeniny začínajú formovať až po odstredení na centrifúge, pri 3500 otáčkach za minútu. Potom je vzorka vysušená vo vákuovej sušiarňi pri teplote 80 °C a po dobu 4 hodín.

Rozdiel medzi touto metódou a metódou č.1 je to že rast častíc je ovládaný so zvyšujúcou sa molárnou koncentráciou LiOH z 0,1 M na 0,14 M. Je to z toho dôvodu, že dochádza k vytvoreniu clastrov o pH v blízkosti hodnoty 8. Ďalší rozdiel je v rýchlosti odstredovania z 2500 na 3500 otáčok za minútu.

- 1) Destilácia za miešania po dobu 3 h, pri teplote 80 °C
- 2) 0,14 M LiOH, odstredovanie na centrifúge, vákuové sušenie

### ***Ďalšie spôsoby syntéz:***

#### **Metóda 3: Syntéza objemných kryštálov ZnO**

ZnO sa vypeká po dobu 2 hod. v peci pri teplote 900 °C. Získaný produkt je potom drvený na jemný prášok a praný destilovanou vodou, pre odstránenie zvyškových nečistôt. Nasleduje sušenie v peci pri teplote 100 °C, po dobu 1,5 hod.

- 1) Vypaľovanie po dobu 2 h, pri teplote 900 °C
- 2) Pranie, Sušenie

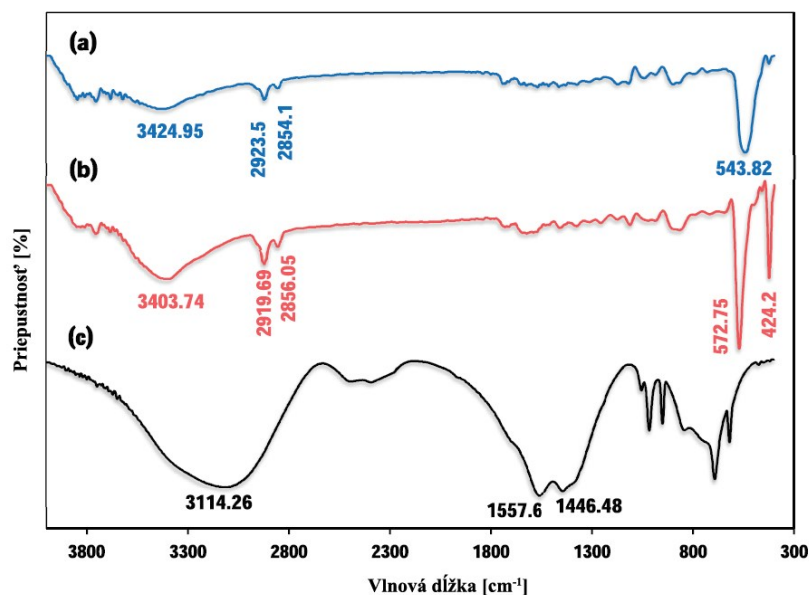
#### **Metóda 4: Hydrotermálna syntéza nanočastíc ZnO**

Pre získanie ZnO nanočastíc hydrotermálnou syntézou [11] sa použije dihydrát octanu zinočnatého, ktorý je kationovým prekursorom a hydroxid sodný alebo amoniak (NH<sub>3</sub>, 25 hm.%) je aniónovým prekursorom.

Najprv, sa každý z prekursorov samostatne rozpustí v deionizovanej vode. Potom sa aniónový roztok pridá do kationového za miešania, ktorý bol zriedený v 2,5 l deionizovanej vody. Po 5 min. intenzívneho miešania sa zmeria pH výsledného roztoku. Počiatočné pH roztoku by malo byť pri použití NaOH 13 a NH<sub>3</sub> 9 (25 hm.%). Finálny roztok sa preniesie do 5 l odparovacieho aparátu, pre hydrotermálnu syntézu, za teploty 115 °C. Za použitia NaOH po dobu 2 hod. a za použitia NH<sub>3</sub> po dobu 6 hod. Následné sa zrazenina vyberie a vloží do centrifúgy, a tam sa odstredí. Potom sa vymyje deionizovanou vodou a čistým etanolom. Následne získame prášok, ktorý sa vysuší a zanalyzuje.

#### ***Tvar získaných ZnO nanočastíc finálneho produktu:***

Za použitia NH<sub>3</sub> (25 hm.%) ako aniónového prekursoru sa získajú ZnO nanočastice, vo forme ihličkovitého tvaru so stredným priemerom okolo 240 nm. Pri použití hydroxidu sodného sa vytvorí forma ZnO nanočastíc, doskovitého tvaru so stredným priemerom menším ako 50 nm.



Obrázok 3: FTIR spektrum a) ihličkovitý tvar, (b) doskovitý tvar nanočastíc, c) octan zinočnatý [11]

### Metóda 5: Príprava povrchovo upravených nanočastíc ZnO pomocou sol-gel procesu a za využitia ultrazvuku

Dihydrát octanu zinočnatého ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ) [12] a absolútne čistý etanol sa použijú bez dodatočného čistenia. Syntéza sa vykonáva nasledujúcim spôsobom: 25 ml 0,1 M roztoku octanu zinočnatého sa varí pod spätným refluxom, v etanole po dobu 2 hod. a za atmosférického tlaku. Táto zmes sa varí pri teplote 78 °C a je miešaná magnetickým miešadlom. Na konci tejto procedúry sa 0,2 ml Aminopropyltriethoxysilan, pridá do zmesi a takto pripravená zmes sa následne mieša dodatočných 10 min. Zmes sa následne vloží do ultrazvukového kúpeľa (40 kHz) a roztok KOH sa pridáva po kvapkách, pokiaľ nedosiahneme molárny pomer 1 : 0,75 (Vzorka A). Podobným spôsobom sa pripraví (vzorka B). Rozdielom je, že KOH sa pridáva po kvapkách do roztoku, až kým nedosiahneme molárny pomer 1 : 1. Takto pripravený koloid sa následne oddelí, vyperie niekoľko krát deionizovanou vodou a n-heptánom, pre odstránenie nezreagovaných molekúl a nakoniec sa vysuší v etanole.

#### *Tvar získaných ZnO nanočastíc finálneho produktu:*

Za molárneho pomeru 1 : 0,75 octanu zinočnatého a KOH sa získajú nanočastice o priemere približne 3,68 nm a pri molárnom pomere 1 : 1 sa získajú častice o priemere približne 2,85 nm.

### **Metóda 6: Syntéza nanočastíc ZnO z organokovového prekursoru [Zn(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]**

Organokovový prekursor (Zn(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>) (1,529 g; 6,6 mol) [13] v anisole (metoxybenzén, CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (30 ml) obsahujúci stopy vody [400 ppm (počet častíc na milión); 0,7 mmol; [H<sub>2</sub>O]/[Zn]=0,1] sa vyhreje pri teplote 130 °C pri magnetickom miešaní vo Fischer-Porterovej nádobe. Kde na začiatku máme žltú zmes, ktorá po 30 min. stmavne na čiernu, postupným zrážaním častíc. Po 3 hod. sa zmes oddelí filtráciou a táto čierna zmes sa dvakrát vymyje anisolom. Pričom sa k vymývaniu používa maximálne 30 ml a proces sa opakuje po dobu vymytia celej zmesi. Nakoniec celého procesu sa zmes vysuší pod vákuom.

#### ***Tvar získaných ZnO nanočastíc finálneho produktu:***

Za použitia tejto syntézy získame ZnO nanočastice o priemere 6 nm a celkový výťažok by sa mal pohybovať približne okolo 30 %.

### **Metóda 7: Príprava nanočastíc ZnO chemickou metódou za nízkej teploty**

270 mg dihydrátu octanu zinočnatého [14] sa rozpustí v 60 ml etanolu a 210 mg hydroxidu draselného sa rozpustí v 65 ml etanolu, následne sa takto pripravené roztoky zmiešajú dohromady pri teplote 0 °C, za neustáleho miešania. Po tomto kroku nasleduje syntéza zárodkov ZnO nanočastíc, ktorá pozostáva z rozpustenia 2,67 g hydrátu dusičnanu zinočnatého a 2,67 g PVA (polyvinylalkohol) v 200 ml deionizovanej vode. Medzitým sa 1,26 g dietyléntriáminu rozpustí v 200 ml deionizovanej vode. Po 10 min miešania, každého roztoku, sa tieto dve zmesi zmiešajú dohromady. Následne sa táto zmes zahreje na teplotu 95 °C a udržiava sa pri tejto teplote, potom sa do roztoku pridá 30 ml prvej pripravenej zmesi. Nasleduje chemická reakcia, po ktorej sa produkt schladí, vyperie deionizovanou vodou a nakoniec vysuší.

#### ***Tvar získaných ZnO nanočastíc finálneho produktu:***

Za použitia tejto syntézy získame ZnO nanočastice z veľkej väčšiny tyčkového tvaru o priemere 20-30 nm a dĺžky 300 nm.

### **Metóda 8: Príprava nanočastíc ZnO priamou metódou zrážania**

4 mol/l NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O roztok [15] sa pomaly pridáva do roztoku 0,5 mol/l Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> za rýchlosti 3 ml/min do 250 ml banky za pozvoľného miešania a pri teplote 60 °C. Prídavok NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O sa zastaví, keď pH roztoku dosiahne 8. Zmes sa premiešava po dobu 30 min.. Suspenzia sa nechá



v kľude po dobu 5 hod. pri teplote 60 °C a následne sa prefiltruje. Zrazenina sa vyperie deionizovanou vodou a etanolom niekoľkokrát, aby sme sa uistili, že nečistoty sa odstránili. Následne sa produkt suší pri teplote 80 °C po dobu 5 hod. a potom nasleduje proces kalcinácie pri teplote 500 °C a to po dobu 1 hod., v peci. Získame biely prášok.

***Tvar získaných ZnO nanočastíc finálneho produktu:***

Za použitia tejto syntézy získame ZnO nanočastice guľkovitého tvaru o priemere približne 32 nm. Tieto častice guľkovitého tvaru sa nachádzajú vo veľkej väčšine v zoskupených tvaroch.

**Metóda 9: Príprava nanočastíc ZnO s priemerom 20 nm**

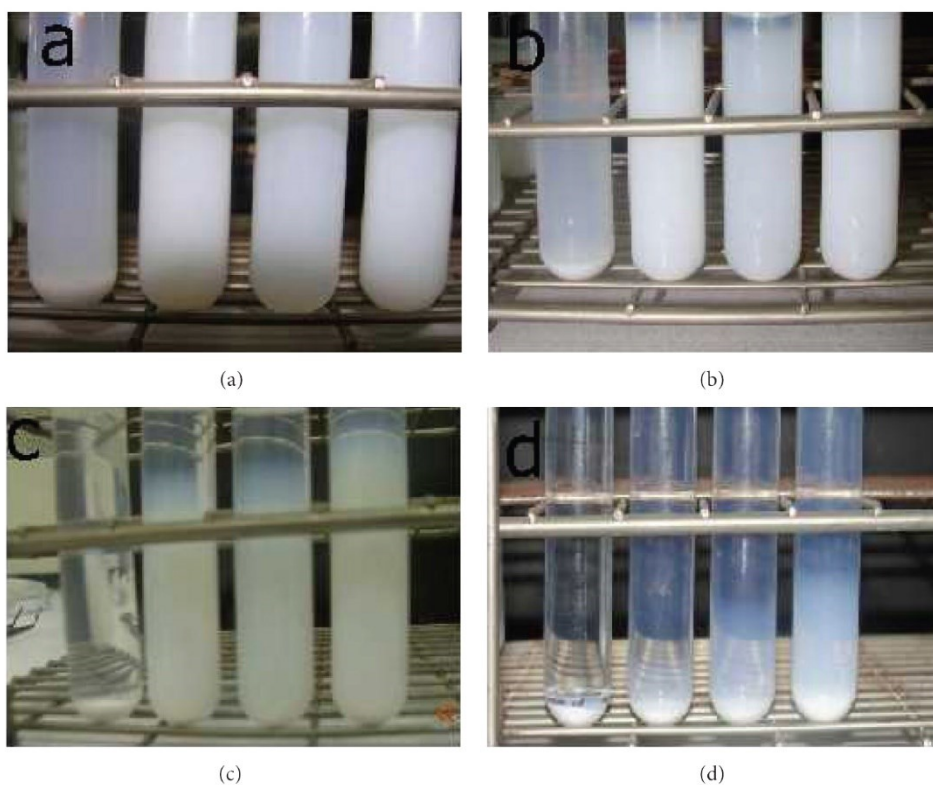
Príprava ZnO nanočastíc [16] s malým priemerom sa realizuje reakciou  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s dodekántiolom (DT) v etanole. Na začiatku sa 0,22 g  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pridá do 20 ml etanolu. Do tohto roztoku sa pridá 0,6 ml DT po kvapkách, za neustáleho miešania. Následne sa táto zmes prenesie do 25 ml nádoby s nerezovou oceľovo-teflonovou podložkou autoklávy. Potom nasleduje zahrievanie pri teplote 180 °C, po dobu 12 hod. a následné, prirodzené postupné chladenie na izbovú teplotu. Výsledný produkt sa odstredí na centrifúge, vyperie v absolútne čistom etanole, minimálne trikrát, a potom sa vysuší pri teplote 60 °C po dobu 24 hod.

***Tvar získaných ZnO nanočastíc finálneho produktu:***

Za použitia tejto syntézy získame ZnO nanočastice tyčkového tvaru o priemere približne 20 nm a dĺžke nad 100 nm. Vzdialenosť medzi jednotlivými časticami je približne 0,26 nm alebo sú v priamom kontakte.

## 1.4 STABILITA KOLOIDOV

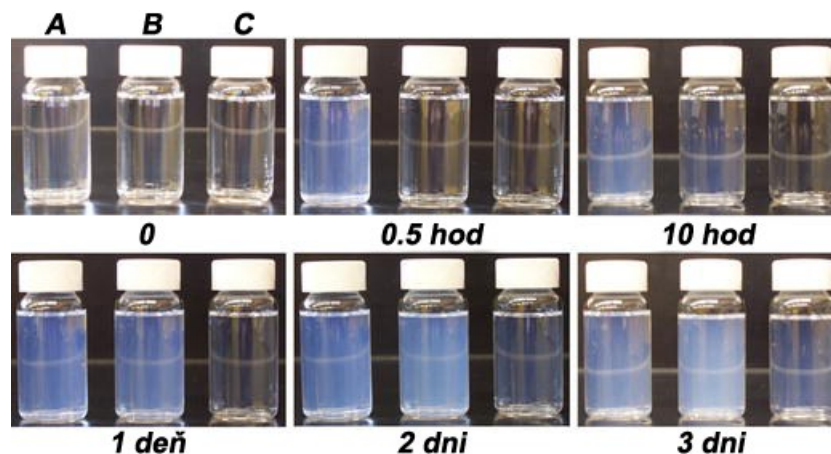
ZnO nanočastice [3] rozpustené v metanole sa po 24 hod. začínajú zrážať a usadzovať na dne skúmavky. Tento jav nám v dostatočne zreteľnej miere poukazuje na nestabilitu ZnO nanočastíc. Napriek tomu, bolo spozorované, že po praní pomocou modifikovaného Meulekampovho spôsobu, sa stabilita koloidného roztoku zvýšila. Po 3 praniach sa zvýšila stabilita koloidného roztoku do takej miery, že až po 12 dňoch sa začala tvoriť zrazenina na dne skúmavky. Na základe tohto javu môžeme dojsť k záveru, že znížením obsahu vedľajších produktov odstránených práním, dôjde k zvýšeniu stability ZnO nanočastíc v metanole.



**Obrázok 4: Koloidný roztok a) po prvom dni b) po druhom dni c) po 12 dňoch d) po 24 dňoch (skúmavky naľavo sú koloidy bez prania a vpravo s jedným praním, dvoma a nakoniec s troma praniami [3])**

## 1.5 STABILIZÁCIA KOLOIDOV NANOČASTÍC OXIDU ZINOČNATÉHO V METANOLE A N-HEXÁNE

Dosiahnutie homogénnej disperzie čistením ZnO nanočastíc bežným rozpúšťadlom je kľúčový krok pre praktické aplikácie koloidov s obsahom ZnO nanočastíc. Napríklad zmiešanie čistých koloidov s kompatibilným polymérnym roztokom [17] môže viesť do formácie homogénne rozpusteného roztoku polyméru/ZnO nanočastíc. Každopádne v praxi je to takmer nemožné, rozpustené a čistené ZnO nanočastice sú veľmi nestabilné v metanole. Za izbovej teploty, čistené ZnO nanočastice sa začínajú zhlukovať v priebehu niekoľkých minút. Zaujímavé je, že aj keď n-hexán použitý samostatne nemôže spôsobiť zrážanie ZnO nanočastíc v metanole, môže byť účinne použitý na stabilizáciu a rozptýlenie vyčistených nanočastíc.



Obrázok 5: Vizuálne pozorovanie zhlukovania vyčistených ZnO nanočastíc v roztokoch v čase: (A) metanol, (B) metanol : hexán = 7 : 1, (C) metanol : hexán = 3 : 1 [17]

## 1.6 PRANIE A ODSTRAŇOVANIE NEHCENÝCH PRODUKTOV Z NANOČASTÍC OXIDU ZINOČNATÉHO

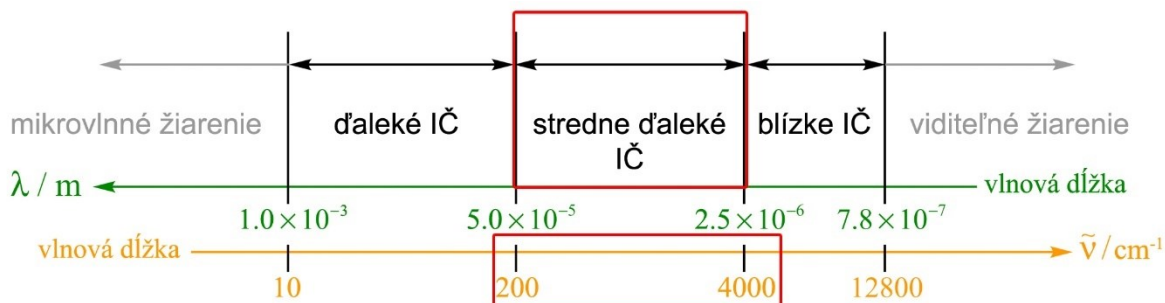
Pre vyčistenie pripravených ZnO nanočastíc, z dôvodu odstránenia vedľajších reakčných produktov sa môže použiť, napr.: Meulenkampova metóda [18], kde sa v prvom kroku na rotačnej odparovacej aparátúre za teploty 27 °C vo vákuu odparí etanol pre zvýšenie koncentrácie, napr.: z 0,05 mol l<sup>-1</sup> na 0,1 až 0,4 mol l<sup>-1</sup>. Potom sa nechcené vedľajšie produkty odstránia reverzibilnou flokuláciou.

ZnO nanočastice s prídavkom n-heptánu sú s trojnásobným prebytkom koloidu. Biele zrazeniny ZnO nanočastíc vznikajú takmer okamžite po naliatí do roztoku koloidu. Potom sa takto zrazený roztok vloží do centrifúgy pre oddelenie octanu lítneho od bielej zrazeniny ZnO, rýchlosťou 3500 otáčok za minútu, po dobu 10 min a následnej dekantácie.

## 1.7 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA

Je to analytická metóda [19] určená predovšetkým na identifikáciu a štruktúrnu charakterizáciu organických zlúčenín, ako aj na stanovenie anorganických látok. Podstatou infračervenej spektroskopie je interakcia infračerveného žiarenia s danou látkou, kde v prípade pohltienia fotónu našou látkou hovoríme o absorpčnej infračervenej spektroskopii a v prípade vyžiarenia fotónu o emisnej infračervenej spektroskopii.

Infračerveným žiarením rozumieme elektromagnetické žiarenie v rozsahu vlnočtov 10 až  $12800\text{ cm}^{-1}$  a vlnových dĺžok  $0,78 - 1000\text{ }\mu\text{m}$ . Pre identifikáciu a určovanie chemickej štruktúry má najväčší význam tzv. stredná infračervená oblasť ( $200 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ).



Obrázok 6: Elektromagnetické spektrum infračervenej oblasti spektra

Energia fotónov infračerveného žiarenia ( $1-60\text{ kJ/mol}$ ) nepostačuje pre vybudenie elektrónov v molekulových orbitáloch, ale je dostatočná k zmene vibračného stavu (dôjde k zväčšeniu amplitúdy vibrácie molekuly) alebo rotačného stavu molekuly (rýchlejšia rotácia molekuly). Pri meraní študovaných látok pomocou infračervenej spektroskopie, ide vlastne o určovanie frekvencií (vlnočtov), pri ktorých dochádza k absorpcii alebo emisii žiarenia tzv. k zmene vibračného stavu, v rámci daného elektrónového stavu, napr. z vibračnej hladiny  $\nu = 0$  na hladinu  $\nu = 1$ .

Pri absorpcii infračerveného žiarenia pri prechode vzorkom, dochádza k zmenám rotačných a vibračných energetických stavov molekuly v závislosti na zmenách dipólového momentu molekuly, čo sa zaznamenáva a na základe toho získame infračervené spektrum, čo je závislosť energie, zväčša vyjadrená v percentách priepustnosti, transmitancie ( $T$ ) alebo jednotkách absorpcie ( $A$ ) na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia.

Transmitancia (priepustnosť) je definovaná ako pomer intenzity žiarenia, ktoré prešlo vzorkou ( $I$ ) k intenzite žiarenia vychádzajúceho zo zdroja ( $I_0$ ).

Absorbancia je definovaná ako dekadický logaritmus  $I/T$ . Závislosť energie na vlnovej dĺžke je logaritmická, preto sa používa vlnočet, ktorý je definovaný ako prevrátená hodnota vlnovej dĺžky a teda uvedená závislosť energie na vlnočte bude lineárnou funkciou.

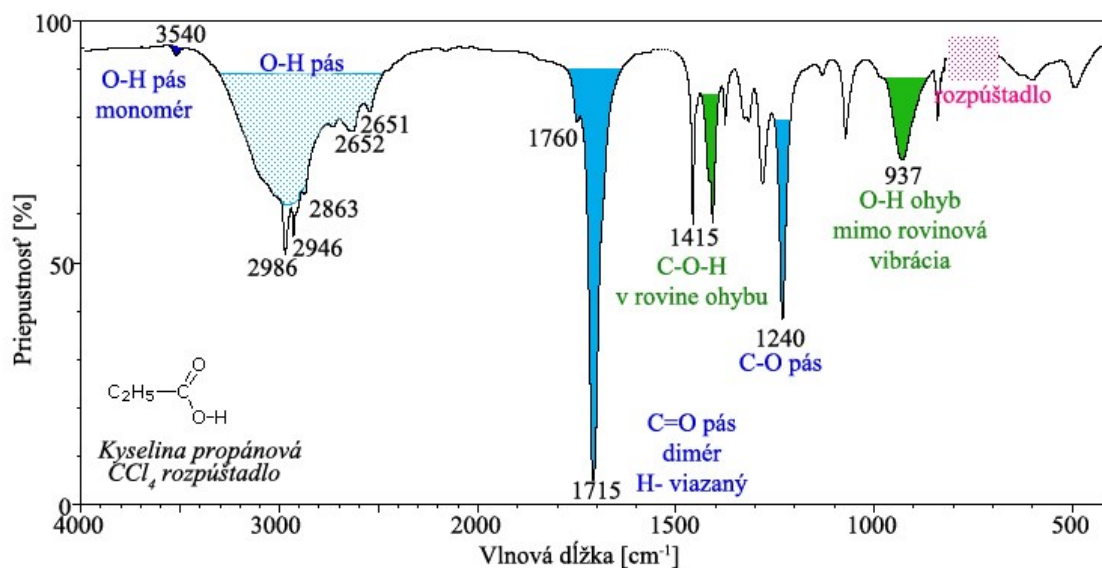
Absorpčné pásy, ktoré majú maximá v intervale  $4000 - 1500\text{ cm}^{-1}$ , sú vhodné na identifikáciu funkčných skupín (napr.  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  a pod.).

Pásky v oblasti 1500 – 400  $\text{cm}^{-1}$  sa nazývajú oblasťou „odtlačkov palca“ (fingerprint region).

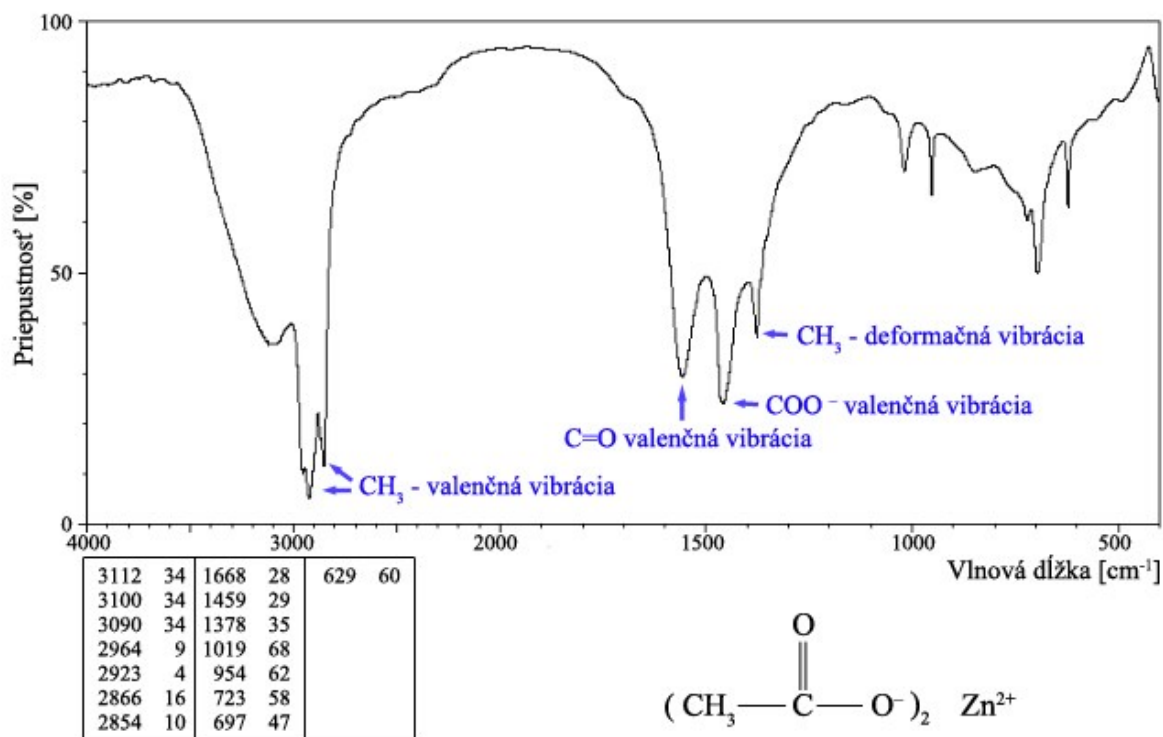
Tabuľka 1: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín [20]

Vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Priradenie	Typ vibrácie	Intenzita	Funkčná skupina
3760 - 3500	OH	Valenčná	Stredná až slabá	-OH ( $\text{H}_2\text{O}$ )
3670 - 2500	OH	Valenčná	Silná a široký pás	-OH
3180 - 3140	NH	Valenčná	Stredná	-NH-
2995 - 2840	$\text{CH}_3$	Valenčná	Silná až stredná	-(C)- $\text{CH}_3$
1870 - 1680	C=O	Valenčná	Silná, premenlivá	-CO-O-CO-, -COOH, -CO-O-
1700 - 1640	C=O	Valenčná, Deformačná	Silná	CO-NH-, CO-NH <sub>2</sub>
1440 - 1290	CH	Valenčná, Deformačná	Stredná až slabá	-CHO, -CH=
1420 - 1335	COO <sup>-</sup>	Valenčná	Stredná	-COO <sup>-</sup>

ZnO nanočastice by sa mali podľa Samaneh Ghasaban, Mohammad Atai, M. Imani [11], pohybovať približne v rozmedzí 424 – 573  $\text{cm}^{-1}$  vlnočtov, aspoň podľa ich experimentálnych výsledkov.



Obrázok 7: Infračervené spektrum kyseliny propánovej [20]



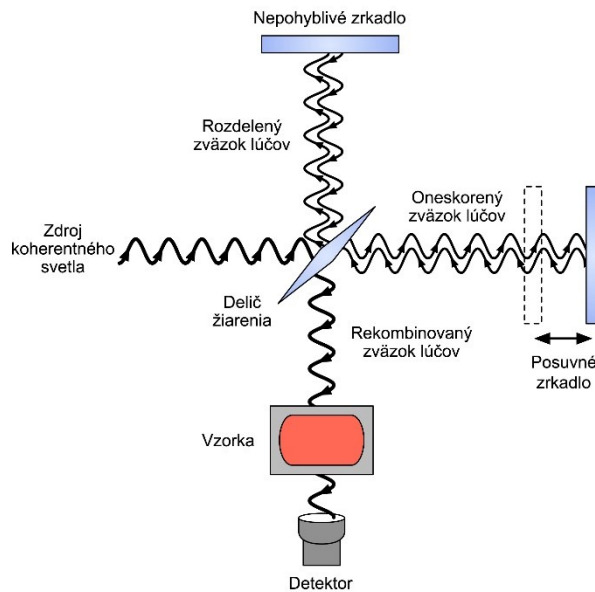
Obrázok 8: Infračervené spektrum octanu zinočnatého [21]

Pomocou [19] „vyhľadávacích programov“ a digitálnych knižníc infračervených spektier je možné rozpoznať neznámu látku. V súčasnej dobe už máme k dispozícii programy, ktoré umožňujú dostatočne presne simulovať infračervené spektrum organických molekúl.

Infračervená spektroskopia je používaná k identifikácii chemickej štruktúry látok už od 30 rokov 20. storočia, avšak táto spektrofotometria pracujúca na princípe rozkladu svetla (disperzná spektrofotometria) neumožňovala až tak dokonalú analýzu silne absorbujúcich látok. Analýza pevných vzoriek bola zväčša obmedzená na práškové materiály, ktoré boli merané vo forme zmesi s halogenidmi alkalických kovov a potom lisované do tenkých tabliet. Kvapalné aj plynné vzorky bolo možno merať prakticky bez obmedzenia.

## 1.8 FTIR SPEKTROMETRIA

Pri infračervenej spektrometrii s Fourierovou transformáciou (FTIR) [22] sa interferometricky získaný signál prevedie matematickou operáciou – Fourierová transformácia na infračervené spektrum. Základom FTIR spektrometrov je napríklad: Michelsonov interferometer.



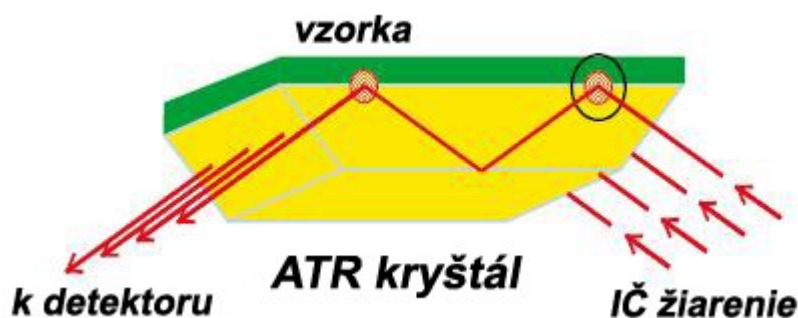
Obrázok 9: Schematické znázornenie Michelsonovho interferometru, konfigurovaného pre FTIR [23]

Princíp: Lúč svetla z laseru [24] dopadne na planoparalelnú sklenenú dosku (delič), ktorý rozdelí lúč svetla na dve časti o tej istej intenzite, jeden lúč prechádza na pohyblivé zrkadlo a druhý lúč sa odráža a smeruje na pevné zrkadlo. Lúče svetla sa na obidvoch zrkadlách odrážajú späť a dopadajú na planoparalelnú dosku. Lúče sa následne odrážajú na tienidlo. Obidva lúče majú tú istú fázu, interferujú spolu. Na tienidle sa objavia maximá a minimá vo forme svetlých a tmavých krúžkov. Posunom pohyblivého zrkadla sa mení veľkosť dráhy jedného z lúčov. Keďže lúč prejde dráhu medzi deličom a posuvným zrkadlom dvakrát (tam a späť), posunutím pohyblivého zrkadla o  $1/4$  dĺžky smerom k planoparalelnej doske sa optická dráha tohoto lúču zmenší o  $1/2$  dĺžky. Tím sa zmení aj interferenčný obraz a to tak, že krúžky maxima budú na mieste minima. Pokiaľ posunieme ešte pohyblivé zrkadlo o ďalších  $1/4$  dĺžky smerom k deliču, krúžky maxima sa opäť dostanú na polohu minima resp. sa dostanú do pôvodnej pozície. Pomalým posunom pohyblivého zrkadla o vzdialenosť  $d$  sa zmení počet krúžkov o  $N$ . Zmena počtu krúžkov sa rozumie, počet zmien minima na maximum a späť alebo opačne. Následne je potom možné vyjadriť vlnovú dĺžku  $\lambda$  pomocou vzťahu:

$$\lambda = \frac{2d}{N} \quad (1)$$

## 1.9 FTIR SPEKTROMETER S ATR TECHNIKOU

FTIR s ATR (Attenuated Total Reflection) – zoslabený úplný odraz [20] je spektrofotometrická metóda založená na princípe jednoduchého alebo viacnásobného úplného odrazu žiarenia na fázovom rozhraní, meraného vzorku a meraného kryštálu s dostatočne vysokým indexom lomu.



Obrázok 10: Princíp ATR (zoslabený úplný odraz) [25]

Kryštál je väčšinou planárny, v tvare lichobežníkového hranolu, prevažne umiestnený v horizontálnom usporiadaní, na ktorý sa nanáša vzorka. Zväzok lúčov je privedený do kryštálu sústavou zrkadiel tak, aby uhol dopadu na fázové rozhranie vyhovoval podmienke úplného (totálneho) odrazu. Meraná vzorka musí byť v dokonalom kontakte s ATR kryštálom z dôvodu dostatočného prieniku žiarenia, vo forme evanescentní vlny do vzorku.

Pokiaľ meraná vzorka absorbuje žiarenie o určitej frekvencii, potom bude táto zložka v totálnom odrazenom žiarení zoslabená. Takto získané spektrum sa do značnej miery podobá spektru zmeranému v transmisnom režime, teda v kyvete. Penetračná hĺbka žiarenia do povrchu vzorku je v radoch  $\mu\text{m}$ , takže charakterizujeme iba veľmi tenké povrchové vrstvy vzorkovaného materiálu. Vzhľadom k možnosti viacnásobného odrazu na fázovom rozhraní získame veľmi kvalitné spektrum, ekvivalentnému transmisnému spektru meraného pri hrúbke vzorku v radoch desiatok  $\mu\text{m}$ .

Malá penetračná hĺbka je výhodou pri meraní silne absorbujúcich vodným roztokov, pretože nedochádza k deformácii tvaru pásu vody, a tým pádom je ju možné ľahko odčítať.

ATR spektrum daného vzorku je ovplyvnené vlnovou dĺžkou infračerveného žiarenia, pomerom indexov lomov meraného vzorku a ATR kryštálu, uhlom dopadu žiarenia na fázové rozhranie a účinnosťou kontaktu medzi meraným vzorkom a ATR kryštálom.

ATR je účinnou a rýchlou technikou merania IČ spektier, ktorá v porovnaní s transmisným meraním v kyvete vyžaduje, minimálnu prípravu vzorku pre analýzu.



## 1.10 PRÍPRAVA VZORIEK PRE MERANIE NA FTIR SPEKTROMETRE

Pomocou FTIR spektrometrie môžeme merať tuhé alebo kvapalné vzorky.

### **Kvapalné vzorky**

- Najjednoduchšia cesta [26] je meranie vzorky v kyvete o určitej hrúbke majúcej okienka z KBr alebo NaCl.
- Ak je kvapalná vzorka nerozpustná v bežných rozpúšťadlách, ako napr:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , môže sa vo veľmi malom množstve merať transmisne, vo forme kapilárnej vrstvy medzi dvoma KBr (NaCl) okienkami.

Dnes sa často využíva technika metódy ATR.

### **Tuhé vzorky**

- Vzorky rozpustené v štandardne používaných rozpúšťadlách ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) sú merané v bežných kyvetách určených pre kvapalné vzorky.
- Možnosť pripraviť tenký film vzorky jeho rozpustením v danom rozpúšťadle, ktoré necháme odpariť a potom môžeme zmerať infračervené spektrum vzorky. Pre kvantitatívnu analýzu môžeme pri tejto technike použiť aj vnútorný štandard (napr: KSCN). Ten však musí byť homogénne rozptýlený vo vzorke a nesmie reagovať s analyzovanou látkou.
- Pevné vzorky sa zomelú v malom vibračnom mlynčeku s KBr. Tento homogénny prášok je následne zlisovaný, do tenkej tablety.
- Nujolová technika: Prášková vzorka je homogenizovaná s malým množstvom parafínového oleja a výsledná suspenzia je potom meraná medzi dvomi KBr alebo NaCl okienkami vo forme tenkej vrstvy. Vzhľadom k tomu, že parafínový olej silne absorbuje v oblasti valenčných a deformačných vibrácií C–H väzieb, je meranie v Nujolu doplnené meraním v oleji Fluorolube, ktorý je polymérom  $-(\text{CF}_2-\text{CFCl})-$ . Nevýhodou tejto techniky je problematické dosiahnutie rovnomernej hrúbky vrstvy a technika teda nie je vhodná pre kvantitatívnu analýzu.
- Ďalšou možnosťou je použitie odrazových techník. Priehľadné tenké filmy alebo povrchové laky, fólie na lesklom kovovom podklade a rovné tenké výbrusy alebo leštené vzorky je možné merať zrkadlovým odrazom známym ako zrkadlový (spekulárny) odraz (reflektancia).

Pre vzorky s nerovným a nepravidelným povrchom alebo práškové látky je výhodné použitie difúzneho odrazu (reflektancie), ktorá je známa ako DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) spektroskopia.

## 1.11 PRÍPRAVA PRÁŠKOV A TABLIET VHODNÝCH K ANALÝZE

### Vzorky v pevnom skupenstve

#### **KBr tablety:**

Koncentrácia vzorky v KBr [26] by mala byť v rozmedzí 0,2 % až 1 %. Tableta by mala byť dostatočne tenká (tenšia ako vrstva kvapaliny). Príliš vysoká koncentrácia spôsobuje problémy so získaním čistých tabliet, a taktiež infračervený lúč je absorbovaný v celku alebo rozptýlený zo vzorku, čo spôsobuje rušivé spektrum.

#### **Príprava:**

- Hoci homogénna zmes by nám priniesla najlepšie výsledky. U KBr nadmerné mletie nie je potrebné a celkom zbytočné. Extrémne jemný prášok KBr by absorboval viac vlhkosti zo vzduchu a tým pádom by to viedlo k zvýšeniu pozadia v určitých rozsahoch.
- Je potrebné pracovať rýchlo a plynule. Prášok KBr by sa mal pred použitím ešte zahriať v rúre pri teplote okolo 100 °C.
- Po vyhriatí do prášku KBr pridáme 0,2-1 % vzorku, následne prášok KBr a vzorku zmixujeme a rozdrvíme na jemný prášok, bez hrúdok.
- Pri veľmi tvrdých vzorkách, najprv pridanú vzorku rozdrvíme na jemný prášok a až potom pridáme KBr, následne ich zmiešame dohromady a znova rozdrvíme na jemný prášok.
- Je potrebné mať dostatočne jemný prášok pre redukovanie rozptyľovacích strát a skreslenia absorpčných spektier.
- Pripravíme si tabletovaciu formu, kde do ocelevej dutiny vložíme oceľový disk a na neho sa vsype do dutinky presné navážené množstvo vzorky.
- Následne sa druhý oceľový disk vloží do dutinky a pôsobí sa tlakom na horný disk [27] 59,8-69,75 kN
- [26] Počká sa niekoľko sekúnd a uvoľní si tlak.

- Tableta sa opatrne oddelí od oceľových diskov.
- Vyberieme disky a medzi nimi by nám mala ostať homogénna a transparentná tableta.
- Tableta sa vloží do držiaka určeného pre FTIR spektrometer a zmeria sa spektrum.

Možné príčiny oblakovitosti tabliet:

- KBr prášok nie je dostatočne jemný
- Vzorka nebola dostatočne suchá

### **Vzorky v kvapalnom skupenstve**

#### ***Príprava:***

- Kvapneme malú kvapku vzorky na povrch tablety KBr, následne sa vezme druhá tableta KBr a krúživým pohybom rozotrieme vzorku v kvapalnom stave, aby sme dostali rovnomerný film.
- Tabletú so vzorkou vložíme do nástavca pre FTIR spektrometer a zmeriame spektrum.

## 2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 2.1 CHEMIKÁLIE

- Etanolamín –  $\geq 99,0$  %, Sigma-Aldrich,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- Etanol – max  $0,003$  %  $\text{H}_2\text{O}$ , VWR Chemicals,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- Bromid draselný  $\geq 99,0$  %, Sigma-Aldrich, KBr
- Kyselina chlorovodíková –  $36$  %, Chemapol, HCl
- Destilovaná a deionizovaná voda

### 2.2 PRÍSTROJE

- Analytické váhy, KERN ABS
- Ultrazvuková kúpeľ, BANDELIN Sonorex Digitec
- Odparovacia aparátúra, BUCHI Rotavapor R–3
- Centrifúga, Hettich EBA 20
- UV Lampa, Herolab
- Evakuovateľná tabletovacia forma  $13$  mm
- Lis na tablety
- Sušiareň

### 2.3 PRÍPRAVA PRÁŠKOV VHODNÝCH K ANALÝZE

Prášok bol pripravený z koloidov obsahujúcich ZnO nanočastice. S koloidom za účelom získania prášku bolo manipulované nasledujúcimi spôsobmi.

#### **Prášok pripravený z koloidu, za použitia rotačnej odparovaciej aparátúry:**

- Koloid bol odparený na aparátúre, po dobu potrebnú k odpareniu etanolu a získania čistého bieleho prášku pri teplote  $40$  °C, za vákua. Banka s koloidom bola ponorená v oleji, počas odparovania (len po hladinu koloidu). Čím väčší objem koloidného roztoku bol použitý, tým dlhšie trvalo odparenie etanolu z roztoku.
- Po odparení bol prášok opatrne zoškrabaný z banky a vložený do mikroskúmavky.

**Prášok pripravený z koloidu praného n-heptánom, za použitia rotačnej odparovacej aparatúry:**

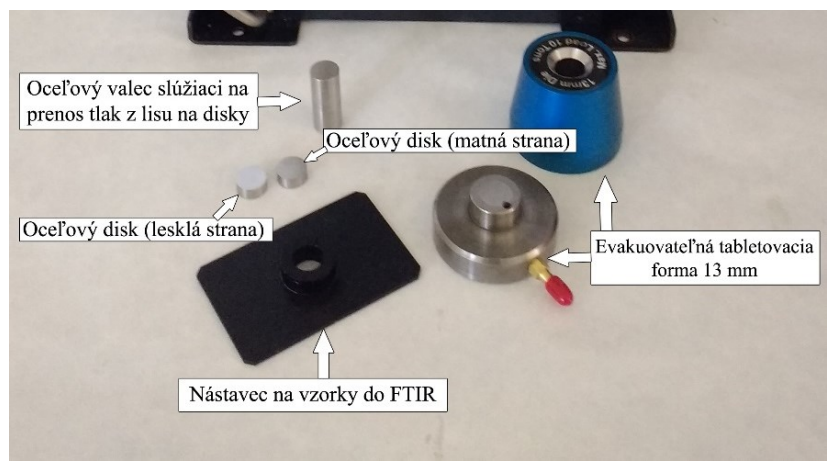
- Koloid bol vypraný n-heptánom v pomere 3 : 1 resp. na 25 ml koloidu sa použilo 75 ml n-heptánu.
- Po vypraní sa tento roztok rozložil do skúmaviek a vložil do centrifúgy, kde za rýchlosti 3500 otáčok za minútu a po dobu 10 min, došlo k odstredeniu.
- Po odstredení sa do roztoku pridalo ešte malé množstvo etanolu a potom sa uzavreté skúmavky postupne vložili do ultrazvuku, pre odlepenie prášku zo stien. Objem skúmaviek sa viacnásobne pretrepal a vložil do banky.
- Nasledovalo odparovanie na aparatúre, podľa postupu vyššie.

## 2.4 PRÍPRAVA TABLIET KBr SO VZORKOU

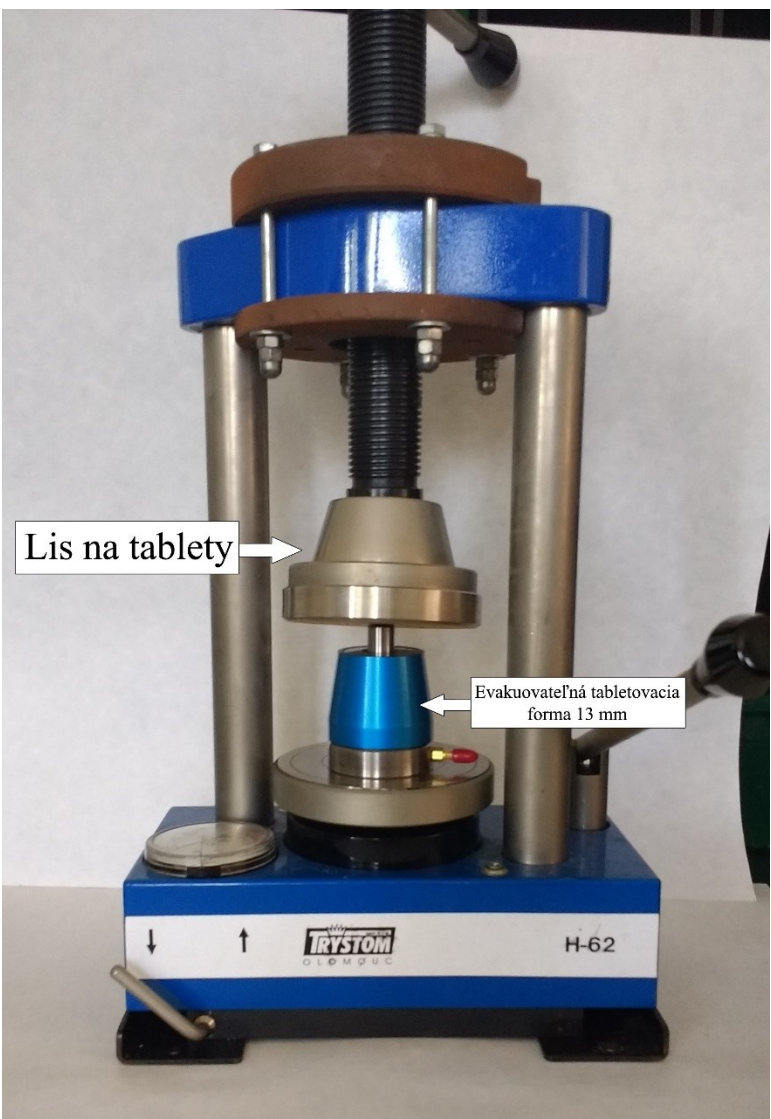
**Príprava tabliet s pevným skupenstvom vzorku:**

- Tableta vhodná pre analýzu na FTIR spektrometre bola zostavená z KBr a našej vzorky prášku, kde 99,5 % predstavuje KBr a 0,5 % analyzovanú vzorku.
- KBr prášok bol pred použitím predsušený v sušiarňi, pri teplote 110 °C.
- KBr sa navážil na váhach a vysypal do trecej misky, kde bol rozdrvený na jemný prášok.
- Prášok analyzovanej látky sa navážil na váhach a následne sa pridalo do misky, kde sa rozdrvilo a zmiešalo spolu s KBr práškom.
- Pripravili sme si tabletovaciu formu, kde do ocelevej dutiny bol vložený oceľový disk a na neho sa vsypalo (do dutinky) presné navážené množstvo vzorky.
- Následne sa druhý oceľový disk vložil do dutinky a vytvoril tlak na horný disk 70 kN.
- Počkali sme 1 minútu a následne bol uvoľnený tlak.
- Tableta sa opatrne oddelila od oceľových diskov.
- Výsledok bola tableta pripravená k analýze.

Poznámka: Dôležité je nekontaminovať tabletu!



Obrázok 11: Jednotlivé súčiastky evakuovateľnej tabletovej formy 13 mm, ktorá sa používa na prípravu tabliet vhodných pre analýzu na FTIR



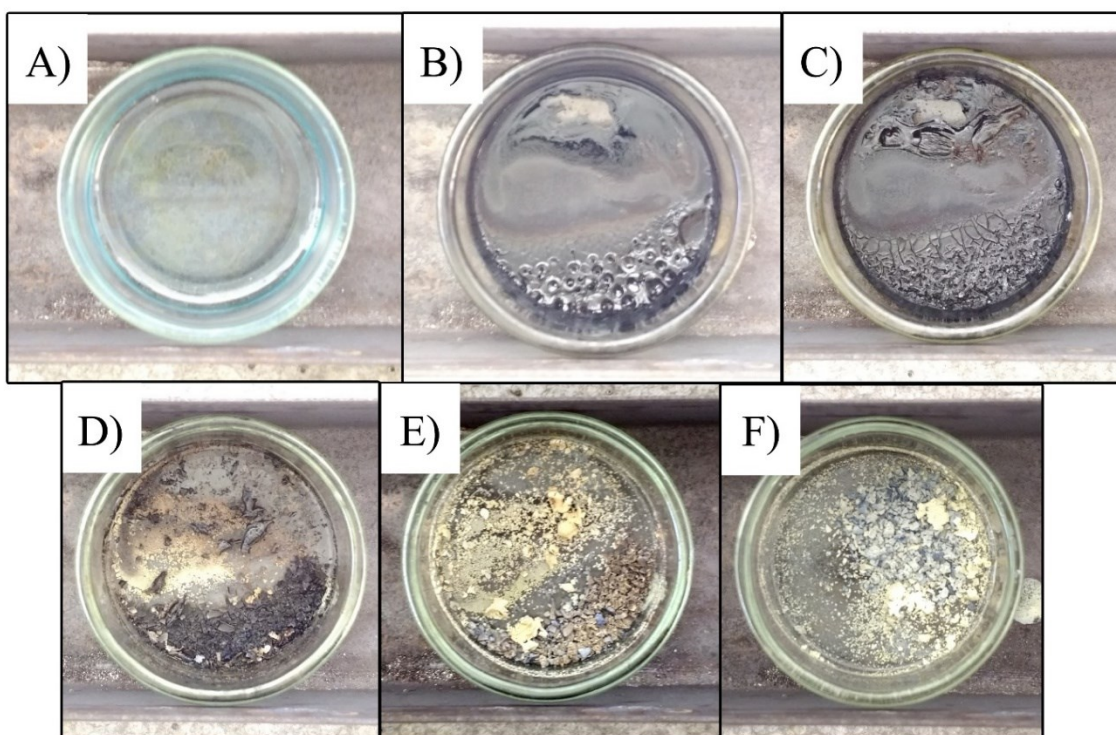
Obrázok 12: Použitý ručný stroj a poskladaná evakuovateľná tabletovacia forma 13 mm, pre prípravu tabliet vhodných pre analýzu na FTIR

### Príprava tabliet s kvapalným skupenstvom vzorku:

Na tabletu pripravenú z čistého KBr prášku bola kvapnutá kvapka vzorky a druhou tabletou, taktiež pripravenej iba z čistého KBr sa rozotrela, krúživým pohybom kvapalná vzorka. Následne sa takto pripravená tableta vložila do nástavca, určeného pre meranie na FTIR spektrometre a zmeralo sa spektrum.

### Príprava práškov vypaľovaním v peci:

- Vzorka sa pri teplote 150 °C vypaľovala v peci po dobu 10 min, ale nedošlo k jej zmene, ako je možné vidieť na obrázku 13 A)
- Teplota sa zvýšila na 250 °C a vzorka sa vypaľovala po dobu 35 min. Na to aby sa zvýšila teplota z 250 °C na 350 °C bolo potrebných 10 min.
- Pri vypaľovaní za teploty 250 °C, dochádzalo k odpareniu kvapalnej fáze.
- Teplota sa zvýšila na 350 °C. Na to aby sa zvýšila teplota z 250 °C na 350 °C bolo potrebných ďalších 10 min.
- Teplota sa zvýšila na 450 °C a to na dobu 25 minút. Odstránilo sa hodinové sklo resp. došlo k odkrytiu vzorky. Pec sa vyhrievala dodatočných 10 min., na to aby sme dosiahli teplotu 450 °C.
- Teplota sa zvýšila na 500 °C, po dobu 25 min.
- Teplota sa zvýšila na 550 °C, po dobu 25 min. + dodatočných 10 minút, ale iba vtedy ak sa nám zdalo, že je vzorka nedostatočne vypálená.



Obrázok 13: Vzorka po vypaľovaní pri teplote A) 150 °C, B) 250 °C, C) 350 °C, D) 450 °C, E) 500 °C, F) 550 °C

## 2.5 ANALÝZA PRIPRAVENÝCH VZORIEK POMOCOU FTIR

### 2.5.1. ANALÝZA TABLIET S PEVNÝM SKUPENSTVOM VZORIEK

Tabuľka 2: Prehľad vzoriek s pevným skupenstvom analyzovanej látky

Vzorka		1	2	3
Hmotnosť [mg]	KBr	242,3	241,0	246,0
	Neznáma vzorka	1,8	1,6	1,9

Vzorka 1 pripravená z koloidu, za použitia rotačnej odparovacej aparatúry

#### Očakávané výsledky:

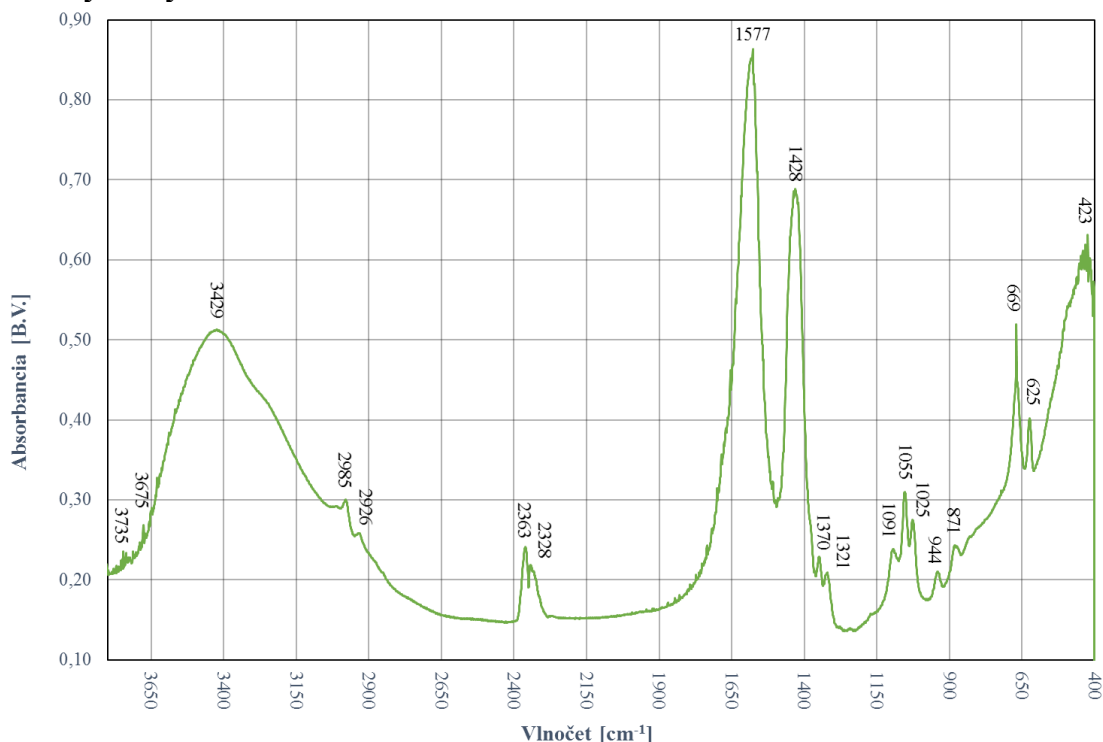
Podľa teoretického výsledku syntézy v kapitole 1.3 (metóda 1) a charakteristickými vibráciami funkčných skupín [20] boli očakávané vibrácie, ktoré sú zapísané v Tabuľke 3.:

Tabuľka 3: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií, niektorých väzieb a skupín [20]

Vlničet [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Priradenie	Typ vibrácie	Intenzita	Funkčná skupina
3760 - 3500	OH	Valenčná	Stredná až slabá	-OH ( $\text{H}_2\text{O}$ )
3670 - 2500	OH	Valenčná	Silná a široký pás	-OH
2995 - 2840	$\text{CH}_3$	Valenčná	Silná až stredná	-(C)- $\text{CH}_3$
1870 - 1680	C=O	Valenčná	Silná, premenlivá	-CO-O-CO-, -COOH, -CO-O-
1440 - 1290	CH	Valenčná, Deformačná	Stredná až slabá	-CHO, -CH=
1420 - 1335	$\text{COO}^-$	Valenčná	Stredná	-COO <sup>-</sup>

[11] 424 – 573  $\text{cm}^{-1}$  ZnO nanočastice

#### Získane výsledky:



Obrázok 14: FTIR spektrum Vzorky 1



Tabuľka 4: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (vzorky 1), ktorá sa pripravila z koloidu, za použitia odparovacej aparatúry

Maximum [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Funkčná skupina
3735, 3675	OH	Valenčná	-OH (H <sub>2</sub> O)
3429	OH	Valenčná	-OH
2985	CH <sub>3</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>3</sub>
2926	CH <sub>2</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>2</sub>
2363	OH	Valenčná	-OH (H <sub>2</sub> O)
2328	OH	Valenčná	-OH (H <sub>2</sub> O)
1577	COO <sup>-</sup>	Valenčná	-COO <sup>-</sup>
1428	COO <sup>-</sup> , C=O	Valenčná	-COO <sup>-</sup> , C=O
1370, 1321	CH	Valenčná, Deformačná	-CHO, -CH=
1091	CH	Valenčná, Deformačná	-CH=
1055	CH	Valenčná, Deformačná	-CH=, HCOOR
1025	CH	Valenčná, Deformačná	-CH=
944, 871	CH	Deformačná	-CHO
669, 625	CH	Deformačná	CH
423	ZnO	-	ZnO

Vzorka 2 pripravená z koloidu ktorý sa vypral n-heptánom a po jeho odstránení, sa kvapalná zložka odparila na rotačnej odparovacej aparatúre

#### Očakávané výsledky:

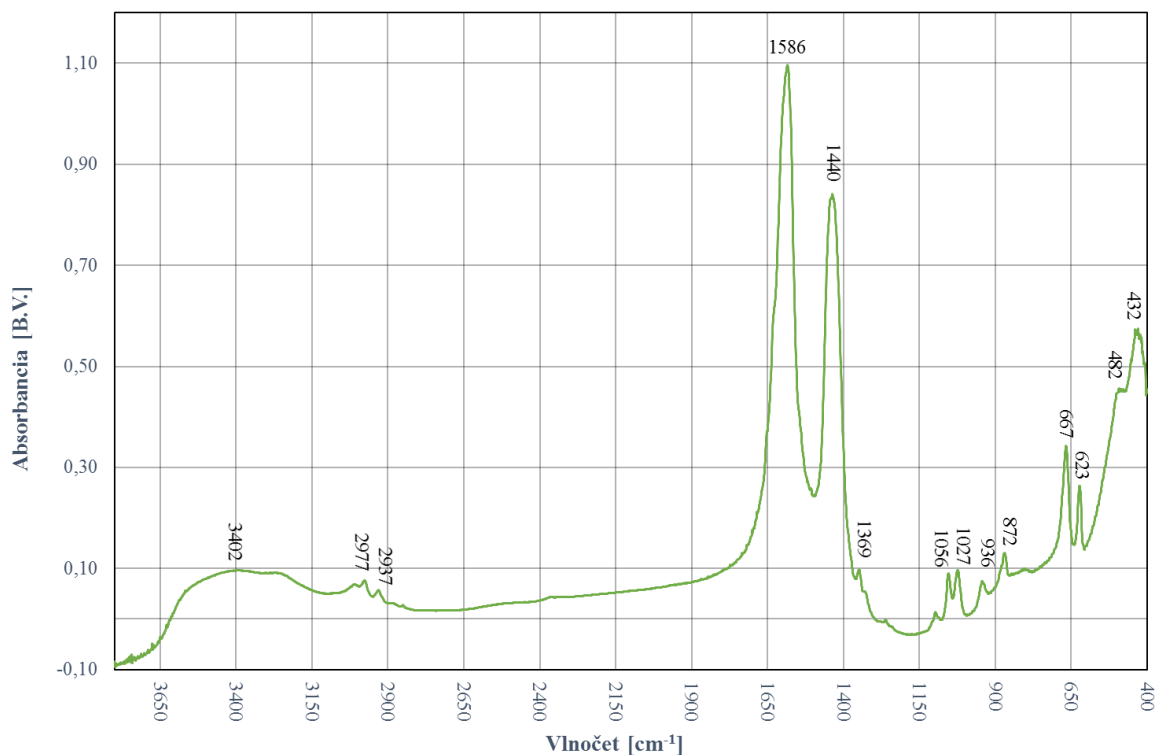
Podľa teoretického výsledku syntézy v kapitole 1.3 (metóda 1) a charakteristickými vibráciami funkčných skupín [20] boli očakávané vibrácie, ktoré sú zapísané v Tabuľke 5.:

Tabuľka 5: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií, niektorých väzieb a skupín [20]

Vlničet [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Intenzita	Funkčná skupina
3760 - 3500	OH	Valenčná	Stredná až slabá	-OH (H <sub>2</sub> O)
3670 - 2500	OH	Valenčná	Silná a široký pás	-OH
2995 - 2840	CH <sub>3</sub>	Valenčná	Silná až stredná	-(C)-CH <sub>3</sub>
1870 - 1680	C=O	Valenčná	Silná, premenlivá	-CO-O-CO-, -COOH, -CO-O-
1440 - 1290	CH	Valenčná, Deformačná	Stredná až slabá	-CHO, -CH=
1420 - 1335	COO <sup>-</sup>	Valenčná	Stredná	-COO <sup>-</sup>

[11] 424 – 573 cm<sup>-1</sup> ZnO nanočastice

**Získane výsledky:**



**Obrázok 15: FTIR spektrum Vzorky 2**

**Tabuľka 6: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 2), ktorá sa pripravila z koloidu, ktorý bol vypratý n-heptánom a po jeho odstránení, sa kvapalná zložka odparila na rotačnej odparovacej aparatúre**

Maximum [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Funkčná skupina
3402	OH	Valenčná	-OH
2977	CH <sub>3</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>3</sub>
2937	CH <sub>2</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>2</sub>
1586	COO <sup>-</sup>	Valenčná	-COO <sup>-</sup>
1440	COO <sup>-</sup> , C=O	Valenčná	-COO <sup>-</sup> , C=O
1369	CH	Valenčná, Deformačná	-CHO, -CH=
1056	CH	Valenčná, Deformačná	-CH=, HCOOR
1027	CH	Valenčná, Deformačná	-CH=
936, 872	CH	Deformačná	-CHO
667, 623	CH	Deformačná	CH
482, 432	ZnO	-	ZnO

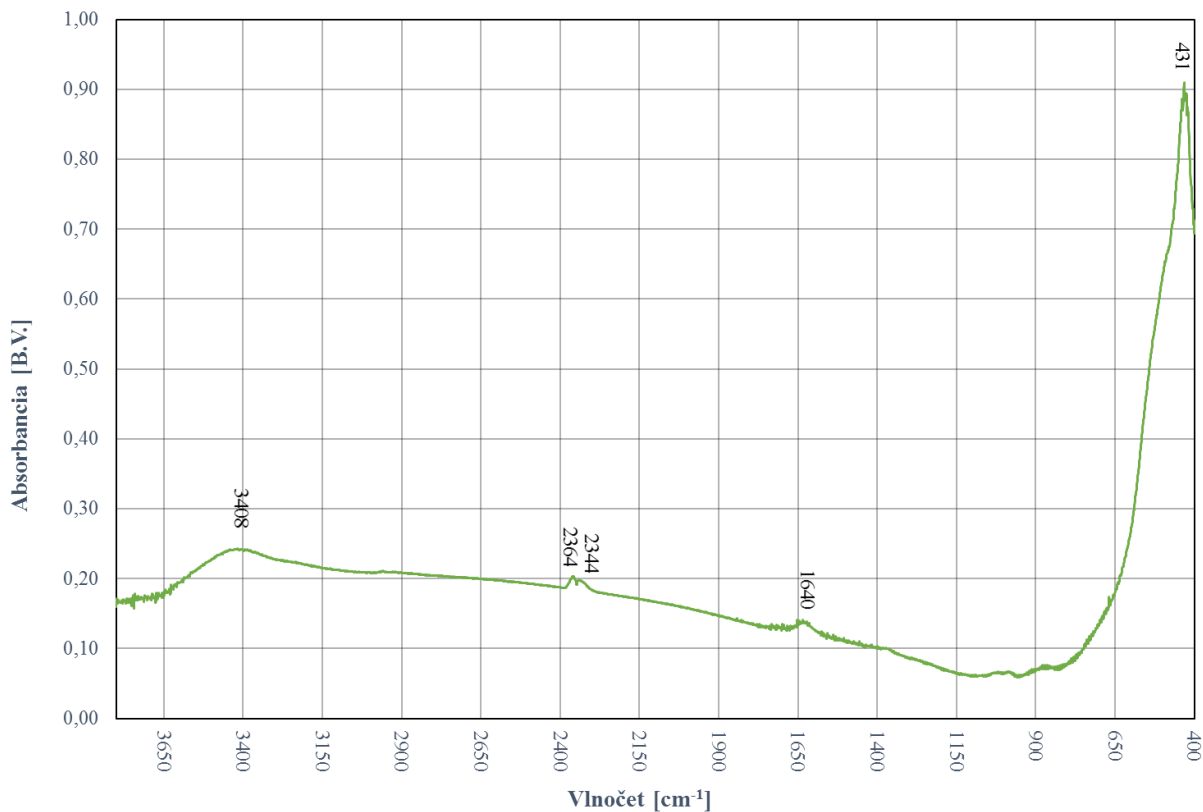
### Vzorka 3 pripravená z koloidu a následne vypálená v peci

#### Očakávané výsledky:

Podľa teoretického znalostí, teploty a postupu v kapitole 2.4, bol očakávaný iba jeden výrazný vrchol a to v oblasti pravdepodobného výskytu oxidu zinočnatého.

[11] 424 – 573  $\text{cm}^{-1}$  ZnO nanočastice

#### Získane výsledky:



Obrázok 16: FTIR spektrum Vzorky 3

Tabuľka 7: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 3), pripravená z koloidu, ktorý bol vypálený v peci

Maximum [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Priradenie	Typ vibrácie	Funkčná skupina
3408	OH	Valenčná	-OH
2364, 2344	OH	Valenčná	-OH ( $\text{H}_2\text{O}$ )
1640	C=O	Valenčná - symetrická	enol forma $\beta$ -diketónov
431	ZnO	-	ZnO

## 2.5.2. ANALÝZA TABLIET S KVAPALNÝM SKUPENSTVOM VZORIEK

Tabuľka 8: Prehľad vzoriek s kvapalným skupenstvom analyzovanej látky

Vzorka		4	5	6	7
Hmotnosť [mg]	KBr	241,0	248,0	260,0	253,0

Vzorka 4 pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO nanočastice dopované octanom meďnatým a dodatočným prídavkom etanolamínu

### Očakávané výsledky:

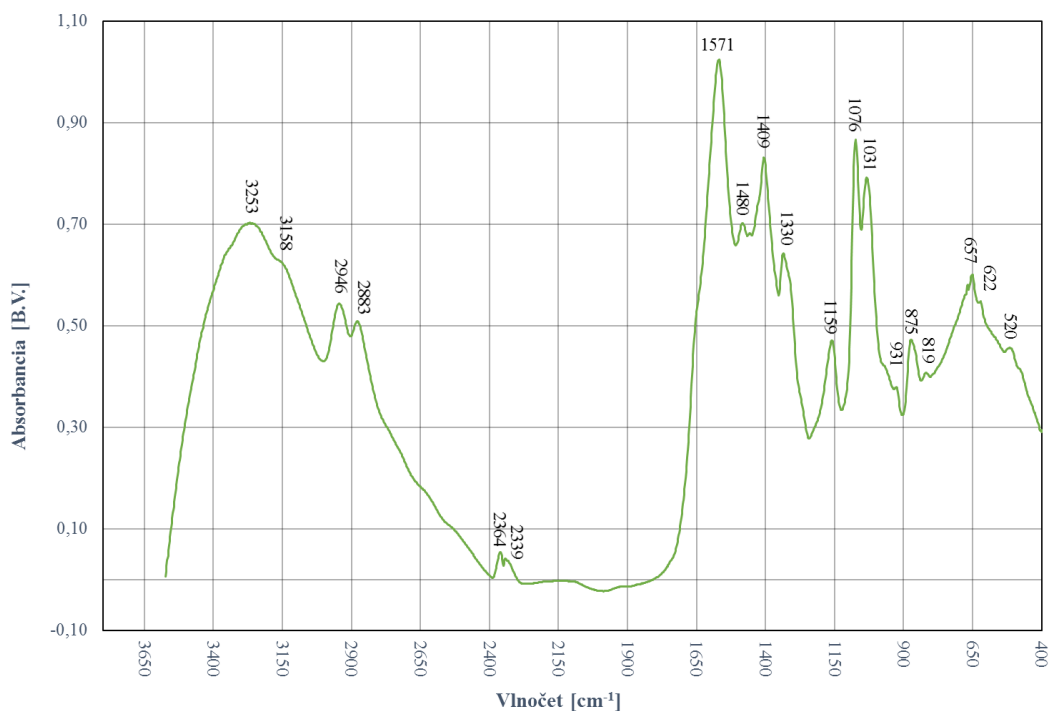
Podľa teoretického výsledku syntézy v kapitole 1.3 (metóda 1) a charakteristickými vibráciami funkčných skupín [20] boli očakávané vibrácie, ktoré sú zapísané v Tabuľke 9.:

Tabuľka 9: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín [20]

Vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Priradenie	Typ vibrácie	Intenzita	Funkčná skupina
3760 - 3500	OH	Valenčná	Stredná až slabá	-OH ( $\text{H}_2\text{O}$ )
3670 - 2500	OH	Valenčná	Silná a široký pás	-OH
3180 - 3140	NH	Valenčná	Stredná	-NH-
2995 - 2840	$\text{CH}_3$	Valenčná	Silná až stredná	-(C)- $\text{CH}_3$
1870 - 1680	C=O	Valenčná	Silná, premenlivá	-CO-O-CO-, -COOH, -CO-O-
1700 - 1640	C=O	Valenčná, Deformačná	Silná	CO-NH-, CO-NH <sub>2</sub>
1440 - 1290	CH	Valenčná, Deformačná	Stredná až slabá	-CHO, -CH=
1420 - 1335	$\text{COO}^-$	Valenčná	Stredná	-COO <sup>-</sup>

[11] 424 – 573  $\text{cm}^{-1}$  ZnO nanočastice

### Získane výsledky:



Obrázok 17: FTIR spektrum Vzorky 4

**Tabuľka 10: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 4), pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO nanočastice dopované meďou, nanoseného na tabletu KBr**

Maximum [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Funkčná skupina
3253	OH	Valenčná	-OH
3158	NH	Valenčná	-NH-
2946	CH <sub>2</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>2</sub>
2883	CH <sub>3</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>3</sub>
2364, 2339	OH	Valenčná	-OH (H <sub>2</sub> O)
1571	COO <sup>-</sup>	Valenčná	-COO <sup>-</sup>
1480	CH <sub>3</sub>	Deformačná	-(C)-CH <sub>3</sub>
1409	CH <sub>3</sub> , C=O	Valenčná, Deformačná	CH <sub>3</sub> , CH=O
1330	COH, CH	Deformačná	-CHO, terc. -OH
1159	CO	Valenčná	R <sub>3</sub> C-OH, (terc.)
1076	CO	Valenčná	R <sub>2</sub> C-OH, (sekund.)
1031	CO	Valenčná	R-OH (primar.)
931, 875, 819	CH	Deformačná	-CHO
657, 622	CH	Deformačná	CH
520	ZnO	-	ZnO

**Vzorka 5 pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO častice dopované octanom meďnatým a dodatočným prídavkom etanolamínu**

**Očakávané výsledky:**

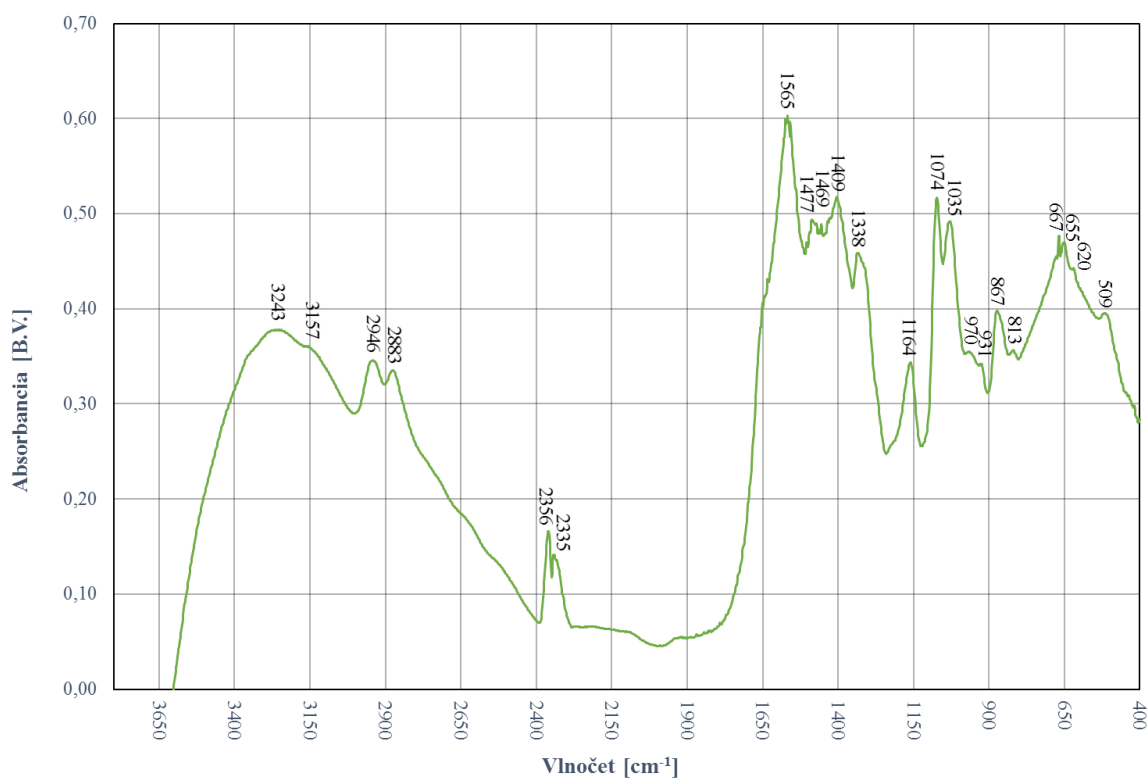
Podľa teoretického výsledku syntézy v kapitole 1.3 (metóda 1) a charakteristickými vibráciami funkčných skupín [20] boli očakávané vibrácie, ktoré sú zapísané v Tabuľke 11.:

**Tabuľka 11: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín [20]**

Vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Intenzita	Funkčná skupina
3760 - 3500	OH	Valenčná	Stredná až slabá	-OH (H <sub>2</sub> O)
3670 - 2500	OH	Valenčná	Silná a široký pás	-OH
3180 - 3140	NH	Valenčná	Stredná	-NH-
2995 - 2840	CH <sub>3</sub>	Valenčná	Silná až stredná	-(C)-CH <sub>3</sub>
1870 - 1680	C=O	Valenčná	Silná, premenlivá	-CO-O-CO-, -COOH, -CO-O-
1700 - 1640	C=O	Valenčná, Deformačná	Silná	CO-NH-, CO-NH <sub>2</sub>
1440 - 1290	CH	Valenčná, Deformačná	Stredná až slabá	-CHO, -CH=
1420 - 1335	COO <sup>-</sup>	Valenčná	Stredná	-COO <sup>-</sup>

[11] 424 – 573 cm<sup>-1</sup> ZnO nanočastice

### Získane výsledky:



Obrázok 18: FTIR spektrum Vzorky 5

Tabuľka 12 : Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 5), pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO nanočastice dopované meďou, nanoseného na tabletu KBr

Maximum [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Funkčná skupina
3243	OH	Valenčná	-OH
3157	NH	Valenčná	-NH-
2946	CH <sub>2</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>2</sub>
2883	CH <sub>3</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>3</sub>
2356, 2335	OH	Valenčná	-OH (H <sub>2</sub> O)
1565	COO <sup>-</sup>	Valenčná	-COO <sup>-</sup>
1477	CH <sub>3</sub>	Deformačná	-(C)-CH <sub>3</sub>
1469	CH <sub>2</sub>	Deformačná	-(C)-CH <sub>2</sub>
1409	CH <sub>3</sub> , C=O	Valenčná, Deformačná	CH <sub>3</sub> , CH=O
1338	COH	Deformačná	terc. -OH
1164	CO	Valenčná	R <sub>3</sub> C-OH, (terc.)
1074	CO	Valenčná	R <sub>2</sub> C-OH, (sekund.)
1035	CO	Valenčná	R-OH (primar.)
970	CH	Deformačná	-
931, 867, 813	CH	Deformačná	-CHO
667, 655, 620	CH	Deformačná	CH
509	ZnO	-	ZnO

**Vzorka 6 pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO častice dopované octanom meďnatým a dodatočným prídavkom etanolamínu**

**Očakávané výsledky:**

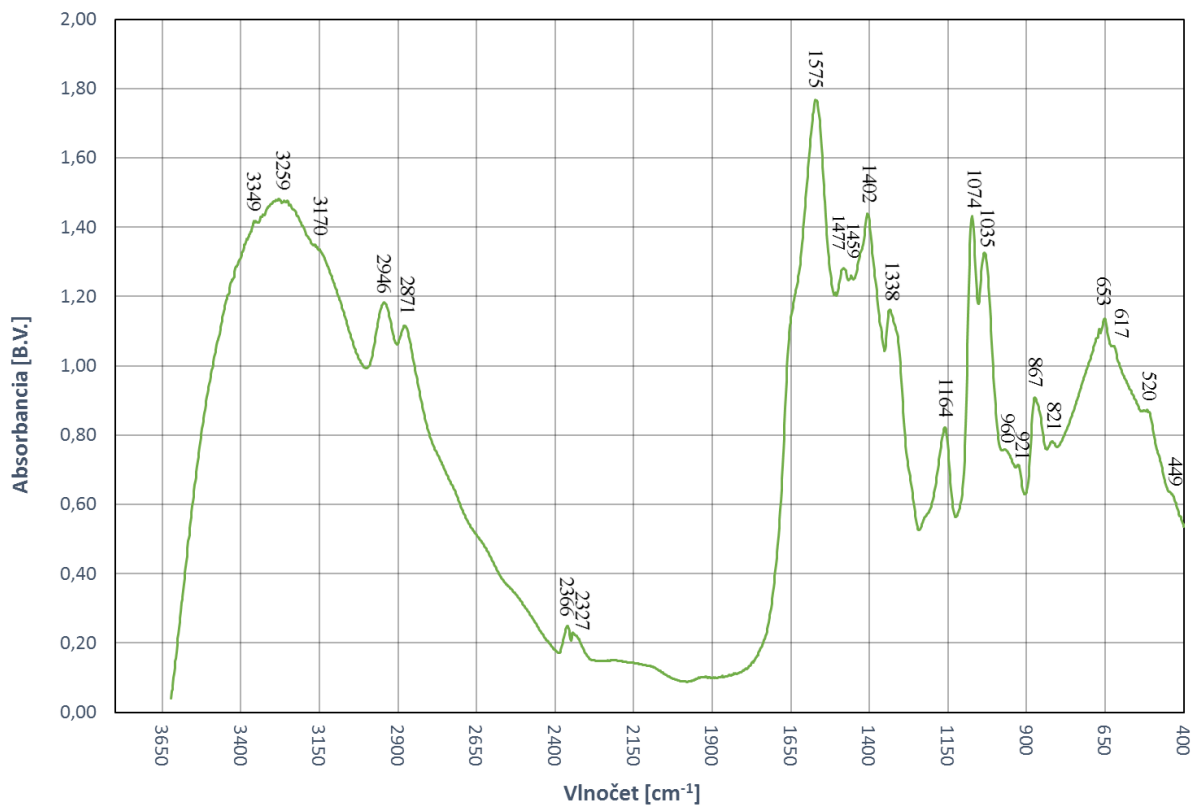
Podľa teoretického výsledku syntézy v kapitole 1.3 (metóda 1) a charakteristickými vibráciami funkčných skupín [20] boli očakávané vibrácie, ktoré sú zapísané v Tabuľke 13.:

**Tabuľka 13: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín [20]**

Vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Intenzita	Funkčná skupina
3760 - 3500	OH	Valenčná	Stredná až slabá	-OH (H <sub>2</sub> O)
3670 - 2500	OH	Valenčná	Silná a široký pás	-OH
3180 - 3140	NH	Valenčná	Stredná	-NH-
2995 - 2840	CH <sub>3</sub>	Valenčná	Silná až stredná	-(C)-CH <sub>3</sub>
1870 - 1680	C=O	Valenčná	Silná, premenlivá	-CO-O-CO-, -COOH, -CO-O-
1700 - 1640	C=O	Valenčná, Deformačná	Silná	CO-NH-, CO-NH <sub>2</sub>
1440 - 1290	CH	Valenčná, Deformačná	Stredná až slabá	-CHO, -CH=
1420 - 1335	COO <sup>-</sup>	Valenčná	Stredná	-COO <sup>-</sup>

[11] 424 – 573 cm<sup>-1</sup> ZnO nanočastice

**Získane výsledky:**



**Obrázok 19: FTIR spektrum Vzorky 6**

Tabuľka 14: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 6), pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO nanočastice dopované meďou, nanoseného na tabletu KBr

Maximum [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Funkčná skupina
3349, 3259	OH	Valenčná	-OH
3170	NH	Valenčná	-NH-
2946	CH <sub>2</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>2</sub>
2871	CH <sub>3</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>3</sub>
2366, 2327	OH	Valenčná	-OH (H <sub>2</sub> O)
1575	COO <sup>-</sup>	Valenčná	-COO <sup>-</sup>
1477	CH <sub>3</sub>	Deformačná	-(C)-CH <sub>3</sub>
1459	CH <sub>2</sub>	Deformačná	-(C)-CH <sub>2</sub>
1402	CH <sub>3</sub> , C=O	Valenčná, Deformačná	CH <sub>3</sub> , CH=O
1338	COH	Deformačná	terc. -OH
1164	CO	Valenčná	R <sub>3</sub> C-OH, (terc.)
1074	CO	Valenčná	R <sub>2</sub> C-OH, (sekund.)
1035	CO	Valenčná	R-OH (primar.)
960	CH	Deformačná	-
921, 867, 821	CH	Deformačná	-CHO
653, 617	CH	Deformačná	CH
520, 449	ZnO	-	ZnO

**Vzorka 7 pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO častice dopované octanom meďnatým a dodatočným prídavkom etanolamínu**

**Očakávané výsledky:**

Podľa teoretického výsledku syntézy v kapitole 1.3 (metóda 1) a charakteristickými vibráciami funkčných skupín [20] boli očakávané vibrácie, ktoré sú zapísané v Tabuľke 15.:

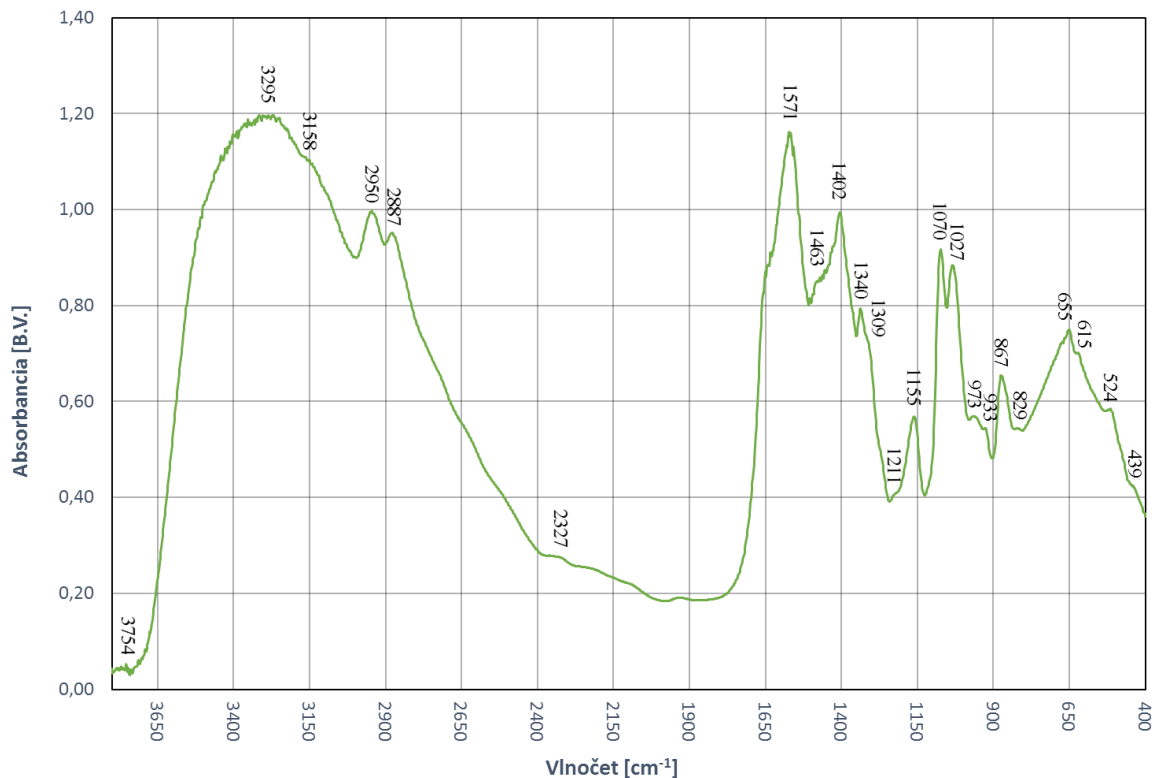
Tabuľka 15: Vybrané vlnové čísla charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín [20]

Vlničet [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Intenzita	Funkčná skupina
3760 - 3500	OH	Valenčná	Stredná až slabá	-OH (H <sub>2</sub> O)
3670 - 2500	OH	Valenčná	Silná a široký pás	-OH
3180 - 3140	NH	Valenčná	Stredná	-NH-
2995 - 2840	CH <sub>3</sub>	Valenčná	Silná až stredná	-(C)-CH <sub>3</sub>
1870 - 1680	C=O	Valenčná	Silná, premenlivá	-CO-O-CO-, -COOH, -CO-O-
1700 - 1640	C=O	Valenčná, Deformačná	Silná	CO-NH-, CO-NH <sub>2</sub>
1440 - 1290	CH	Valenčná, Deformačná	Stredná až slabá	-CHO, -CH=
1420 - 1335	COO <sup>-</sup>	Valenčná	Stredná	-COO <sup>-</sup>

[11] 424 – 573 cm<sup>-1</sup> ZnO nanočastice



### Získane výsledky:



Obrázok 20: FTIR spektrum Vzorky 7

Tabuľka 16: Experimentálne stanovené funkčné skupiny z výsledného FTIR spektra (Vzorka 7), pripravená z koloidu, obsahujúci ZnO nanočastice dopované meďou, nanoseného na tabletu KBr

Maximum [cm <sup>-1</sup> ]	Priradenie	Typ vibrácie	Funkčná skupina
3754	OH	Valenčná	-OH (H <sub>2</sub> O)
3295	OH	Valenčná	-OH
3158	NH	Valenčná	-NH-
2950	CH <sub>2</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>2</sub>
2887	CH <sub>3</sub>	Valenčná	-(C)-CH <sub>3</sub>
2327	OH	Valenčná	-OH (H <sub>2</sub> O)
1571	COO <sup>-</sup>	Valenčná	-COO <sup>-</sup>
1463	CH <sub>2</sub>	Deformačná	-(C)-CH <sub>2</sub>
1402	CH <sub>3</sub> , C=O	Valenčná, Deformačná	CH <sub>3</sub> , CH=O
1340	COH	Deformačná	terc. -OH
1309	CH <sub>3</sub>	Deformačná	CH <sub>3</sub> -
1211	CC	Valenčná	-
1155	CO	Valenčná	R <sub>3</sub> C-OH, (terc.)
1070	CO	Valenčná	R <sub>2</sub> C-OH, (sekund.)
1027	CO	Valenčná	R-OH (primar.)
973	CH	Deformačná	-
933, 867, 829	CH	Deformačná	-CHO
655, 615	CH	Deformačná	CH
524, 439	ZnO	-	ZnO

### 3 DISKUSIA A ZÁVER

Cieľom tejto bakalárskej práce bola príprava práškov oxidu zinočnatého a následne ich analýza pomocou analytickej metódy - infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou. Okrem analýzy vzoriek s pevným skupenstvom, boli analyzované aj vzorky v kvapalnom skupenstve a to vo forme tenkého filmu na tablete KBr. Na základe teoretických poznatkov, obohatených o praktické rady, boli pripravené tablety s určitým podielom nami analyzovanej látky. Pri pevných vzorkách to bolo, zo začiatku 1-2 %, ale po skreslených výsledkoch (saturované spektrum, naklonené spektrum) na FTIR sme museli znížiť podiel vzorky na 0,5 %.

Pevné tablety boli vždy pripravené podľa postupu (kapitola 2.4). Pri príprave tabliet bolo dôležité dodržiavať to, aby bol prášok (analyzovaná látka a KBr) dostatočne jemne rozdrvený, inak to spôsobovalo vznik obláčikov na tablete (kapitola 1.11). Taktiež je potrebné aby prášok vložený do ocelevej dutiny bol rovnomerne uložený, z dôvodu toho aby nedošlo k vzniku nerovností pri pôsobení tlaku. Tlak na tabletu musel byť dostatočne veľký, inak to spôsobilo záporne hodnoty absorpcie vo výsledných spektrách a následne skreslené výsledky. Pri vzorkách s kvapalným skupenstvom bolo dôležité, udržanie homogénnej vrstvy kvapalného filmu nanesej na KBr tablete. Pri príprave tablety je najdôležitejšie to, aby tableta nebola kontaminovaná, inak to spôsobilo vznik nového (neznámeho vrcholu) vo výsledných FTIR spektrách, prípadne prekrytie pásov. Taktiež je potrebné aby bol nástavec, ktorý je určený pre meranie na FTIR spektrometre, po každom meraní vyčistený. Toto platilo najmä pri kvapalných vzorkách, kde pri nedostatočnom rozotrení kvapalnej vzorky medzi dvoma tabletami, postup (kapitola 2.4), dochádzalo k stekaniu vzorky na steny krúžku, kde sa umiestňuje tableta a tým pádom to kontaminovalo ďalšiu analyzovanú tabletu. Tableta mohla byť kontaminovaná aj z filtračného papiera, na ktorom sa vyberala tableta z oceľových diskov a pri vypadnutí sa dostala do styku s papierom, na ktorom mohla byť predošlá vzorka inej látky.

KBr prášok musel byť pred každým meraním predsušený v sušiarňi pri teplote 110 °C, z dôvodu odstránenia vlhkosti. Prakticky sa vlhkosť nedala nikdy úplne odstrániť a takmer v každom grafe je možné vidieť určitú absorpciu, ktorá predstavuje -OH skupinu (H<sub>2</sub>O). Táto vlhkosť sa mohla do tablety dostať vo forme vzdušnej vlhkosti, ktorá sa do tablety absorbovala.

Pri kvapalných vzorkách nastal problém vtedy, ak film nanesený na KBr tabletu, nebol dostatočne rozotrený a to spôsobilo skreslené výsledky na FTIR spektrách, v podobe negatívnych hodnôt absorbancie. Preto bol zavedený spôsob, ktorý je popísaný v kapitole 2.4. V experimentálnej časti, pri meraní vzoriek pomocou ATR kryštálu, sme boli obmedzený dolnou hranicou merania a tým pádom sme ho nemohli použiť, pretože v našom prípade bolo dôležité meranie ZnO. Ale mohol byť použitý aspoň pre meranie organickej časti vzorky.

Vzorky s pevným skupenstvom boli rozdelené, v závislosti na hmotnosti KBr a analyzovanej vzorky, podľa tabuľky 2.

Ak sa pozrieme na výsledné spektrum vzorky 1, ktorá bola pripravená za použitia rotačnej odparovacej aparatury, tak si môžeme všimnúť, že najvyšší vrchol je v maxime  $1577\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo patriť skupine  $\text{COO}^-$ , taktiež výrazný vrchol sa nachádza v maxime  $1428\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo patriť  $\text{C}=\text{O}$  alebo  $\text{COO}^-$ , je tu dosť možné, že došlo k prekrytiu pásov. V maxime  $423\text{ cm}^{-1}$  by sa mal nachádzať náš hlavný produkt, ZnO nanočastice. Maximum  $3429\text{ cm}^{-1}$  by malo patriť  $-\text{OH}$  skupine, ktorá ma najširší rozsah.

Vo výslednom spektre vzorky 2, ktorá bola pripravená z koloidu, ktorý sa vypral n-heptánom a po odstránení sa kvapalná zložka vzorky odparila, na rotačnej odparovacej aparature, je možné vidieť najvyšší vrchol v maxime  $1586\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo odpovedať  $\text{COO}^-$  skupine. Taktiež je tu opäť vidno výrazný vrchol, v maxime  $1440\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo odpovedať  $\text{C}=\text{O}$  alebo  $\text{COO}^-$ . Je možné vidieť z výsledného spektra, že došlo k výraznému zníženiu  $-\text{OH}$  skupiny v maxime  $3402\text{ cm}^{-1}$ . V grafe nenájdeme funkčnú skupinu  $-\text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a ďalšie skupiny, ktoré v predošlom grafe boli. Z tohoto výsledku môžeme dôjsť k jednoduchému záveru, že práním n-heptánom sme sa zbavili niektorých skupín a vody, tzv. pranie n-heptánom, malo výrazný efekt na čistotu výsledného produktu.

Vo výslednom spektre vzorky 3, ktorá bola vypálená v peci pri teplote  $550\text{ }^\circ\text{C}$  by sme mali, podľa teórie, dostať iba jeden vrchol a to v oblasti výskytu ZnO nanočastíc. Pretože pri tejto teplote by sa mali všetky organické zlúčeniny vypáliť (odstrániť), ale čo sa týka nášho spektra tak je vidno že došlo k slabej absorpcii v maxime  $3408\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo patriť  $-\text{OH}$  skupine a taktiež je možné vidieť, že vzorka mala určitý podiel vlhkosti  $-\text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), podľa maxím  $2364$ ,  $2344\text{ cm}^{-1}$ . V maxime  $431\text{ cm}^{-1}$  by sa mal nachádzať náš hlavný produkt, ZnO nanočastice. Je dosť pravdepodobné, že sa na analyzovanú vzorku počas prípravy dostala vzdušná vlhkosť a prípadne častice z predošlého vzorku pomocou nástrojov, ktoré sme používali na manipuláciu s tabletami.

Vzorky s kvapalným skupenstvom boli rozdelené, v závislosti na hmotnosti KBr, podľa tabuľky 8.

V získanom spektre vzorky 4, ktorá bol pripravená z koloidu obsahujúci ZnO nanočastice, dopované octanom mednatým a dodatočným prídavkom etanolamínu, je možné vidieť široké spektrum funkčných skupín. Najvyšší vrchol je znova v maxime  $1571\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo patriť  $\text{COO}^-$  skupine. Taktiež je tu opäť vidno, výrazný vrchol v maxime  $3253\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo odpovedať  $-\text{OH}$  skupine. Maximum  $3158\text{ cm}^{-1}$  by malo odpovedať  $-\text{NH}$  skupine, ale je tu dosť pravdepodobné, že došlo k prekrytiu pásov  $-\text{OH}$  a  $-\text{NH}$  skupín. Pribudli tu aj výrazné vrcholy v maximách  $1076\text{ cm}^{-1}$  a  $1031\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo patriť  $\text{CO}$  skupine. ZnO nanočastice sa nachádzajú, v tomto grafe, vo vyššej hodnote vlnočtu ( $509\text{ cm}^{-1}$ ) v porovnaní s predošlými grafmi.

V výslednom spektre vzorky 5, ktorá bola pripravená podľa toho istého postupu ako vzorka 4 je možné vidieť, znova maximum  $1565\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo patriť  $\text{COO}^-$  skupine. V spektre je možné vidieť, v porovnaní s predchádzajúcim grafom, výraznejšiu absorpciu v maximách  $2356$ ,  $2335\text{ cm}^{-1}$ , čo by malo patriť  $-\text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Pribudli tu určité maximá, ako napríklad:  $1338\text{ cm}^{-1}$ , ktorá by mala patriť deformačnej vibrácii  $\text{COH}$  skupiny. ZnO nanočastice by sa mali nachádzať v maxime  $509\text{ cm}^{-1}$ .

Vo výsledných spektrách vzoriek 6, 7, ktoré boli pripravené podľa toho istého postupu ako vzorka 5, je možné si všimnúť výraznejšie vrcholy v maximách, ktoré by mali odpovedať  $-\text{OH}$  a  $-\text{NH}$  skupinám, resp. prekrytie ich pásov. Je dosť možné, že to bolo spôsobené tým, že sa pripravili s koloidov, ktoré boli staršie ako koloidy, ktoré sa použili na ostatných tabletách. Výsledný produkt ZnO nanočastice sa pri vzorku 6, nachádzajú v maximách  $520$ ,  $449\text{ cm}^{-1}$  a pri vzorku 7, je to v maximách  $524$ ,  $439\text{ cm}^{-1}$ .

ZnO nanočastice a celkovo nanotechnológia ma veľký potenciál v budúcnosti a už teraz sa používa v rôznych oblastiach techniky. Vzorky boli analyzované iba za použitia FTIR spektrometru a výsledky boli dostatočne kvalitné na to, aby sa dali analyzovať jednotlivé funkčné skupiny. Na analýzu ZnO nanočastíc sa ďalej používajú napríklad: XRD alebo Ramanova spektroskopia a ďalšie, ktoré by určite stáli za zváženie pri budúcej analýze týchto častíc. Spomínané metódy by mali byť schopné aj kvantitatívnej analýzy.

## 4 ZOZNAM LITERATÚRY

- [1] Kuchařová, Michaela. *Sonochemická syntéza oxidů a fosforečnanů Al, Fe a Zn* [online]. Brno, 2013 [cit. 2017-01-15]. 49 s. [https://is.muni.cz/th/379727/prif\\_b/](https://is.muni.cz/th/379727/prif_b/). Dostupné z: [https://is.muni.cz/th/379727/prif\\_b/bakprMK.pdf](https://is.muni.cz/th/379727/prif_b/bakprMK.pdf). Bakalářská práce. Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.
- [2] Fu, Y.Q., et al., *Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(2): p. 606-619. 2010 [cit. 2017-02-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400509007783>
- [3] Alvarado, J.A., et al., *Synthesis of Colloidal ZnO Nanoparticles and Deposit of Thin Films by Spin Coating Technique*. In: *Journal of Nanomaterials*, 2013: p. 9. 2013 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2013/903191/>
- [4] Pengshou, X., et al., *Electronic structure of ZnO and its defects*. In: *Science in China Series A: Mathematics*, 2001. 44(9): p. 1174-1181. 2001 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02877436?LI=true>
- [5] Meyer, B.K., *Band Structure*, in *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. 2010, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 77-94. ISBN 978-3-642-10576-0.
- [6] Girard, R.T., et al., *Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy*. In: *Surface Science*, 1997. 373(2): p. 409-417. 2010 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602896011818>
- [7] Wu, Z., S. Yang, and W. Wu, *Shape control of inorganic nanoparticles from solution*. In: *Nanoscale*, 2016. 8(3): p. 1237-1259. 2016 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/nr/c5nr07681a#!divAbstract>
- [8] O'Brien, P. and P.J. Thomas. *Nanoscience: Nanostructures through Chemistry*. 2013: Royal Society of Chemistry. ISBN 978-1-849-73582-7.
- [9] Gupta, A., et al., *Nano and bulk crystals of ZnO: synthesis and characterization*. In: *Digest Int J Nanomat Biostruct*, 2006. 1: p. 1-9. 2006 [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: <http://chalcogen.ro/Agupta.pdf>

- [10] Hsieh, W.-D., et al., *Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol–gasoline blended fuels*. In: Atmospheric Environment, 2002. 36(3): p. 403-410. 2002 [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231001005088>
- [11] Samaneh Ghasaban and Mohammad Atai and Mohammad, I., *Simple mass production of zinc oxide nanostructures via low-temperature hydrothermal synthesis*. In: Materials Research Express, 2017. 4(3): p. 035010. 2017 [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aa5dcc/meta>
- [12] Moghaddam, E., et al., *Preparation of surface-modified ZnO quantum dots through an ultrasound assisted sol–gel process*. In: Applied Surface Science, 2015. 346: p. 111-114. 2015 [cit. 2017-05-03]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215008235>
- [13] Rataboul, F., et al., *Synthesis and characterization of monodisperse zinc and zinc oxide nanoparticles from the organometallic precursor [Zn(C6H11)2]*. In: Journal of Organometallic Chemistry, 2002. 643–644: p. 307-312. 2002 [cit. 2017-05-03]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X0101378X>
- [14] Zhang, H., et al., *A novel low-temperature chemical solution route for straight and dendrite-like ZnO nanostructures*. In: Materials Science and Engineering: B, 2007. 141 (1–2): p. 76-81. 2007 [cit. 2017-05-03]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510707002619>
- [15] Wang, H., et al., *Preparation of nano-sized flower-like ZnO bunches by a direct precipitation method*. In: Advanced Powder Technology, 2013. 24(3): p. 599-604. 2013 [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883112001513>
- [16] Zhou, X., L. Liao, and C. Tian, *A novel route to ZnO nanorods with small diameters of 20 nm*. In: Materials Research Bulletin, 2013. 48(11): p. 4769-4774. 2013 [cit. 2017-05-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540813007022>
- [17] Sun, D., et al., *Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol*. In: Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007. 43(2): p. 237-243. 2007 [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-007-1569-z>
- [18] Marczak, R., et al., *Optimum between purification and colloidal stability of ZnO nanoparticles*. In: Advanced Powder Technology, 2010. 21(1): p. 41-49.

- 2010 [cit. 2017-05-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883109001666>
- [19] STU. *Laboratórium spektrálnych metód* [online]. [2012] [cit. 2017-05-30]. Dostupné z: [http://www.fchpt.stuba.sk/sk/ustavy-a-oddelenia/ustav-anorganickej-chemie-technologie-a-materialov/oddelenie-anorganickej-chemie/laboratoria/laboratorium-spektrálnych-metod.html?page\\_id=2865](http://www.fchpt.stuba.sk/sk/ustavy-a-oddelenia/ustav-anorganickej-chemie-technologie-a-materialov/oddelenie-anorganickej-chemie/laboratoria/laboratorium-spektrálnych-metod.html?page_id=2865)
- [20] Kania, P., *Infračervená spektrometrie*. VŠCHT: Ústav analytické chemie [online]. [2007] [cit. 2017-05-30]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infračervená+spektrometrie.pdf?redirected>
- [21] Book, C. *Chemical Book*. [online]. [2007] [cit. 2017-05-30]. Dostupné z: [http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_557-34-6\\_IR2.htm](http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_557-34-6_IR2.htm).
- [22] Davis, S.P. et al. *Fourier transform spectrometry*. 2001:U.S.A Academic Press. ISBN 978-0-12-042510-5
- [23] Citace. In: Wikipedia contributors: the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida): Wikipedia Foundation, 11. 12. 2006, *File:FTIR Interferometer.png*. last modified 2015 [cit. 2017-05-30]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:FTIR\\_Interferometer.png&oldid=154993691](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:FTIR_Interferometer.png&oldid=154993691).
- [24] Jihočeská Univerzita. *Michelsenův interferometr - Určení vlnové délky laseru, měření indexu lomu* [online]. [2017] [cit. 2017-06-12]. Dostupné z: [http://home.pf.jcu.cz/~kriz/index.php?option=com\\_content&view=article&id=155:mereni7&catid=58:fpr4&Itemid=2](http://home.pf.jcu.cz/~kriz/index.php?option=com_content&view=article&id=155:mereni7&catid=58:fpr4&Itemid=2).
- [25] Optics, B. *Attenuated Total Reflection (ATR) Mode: Advantages for FT-IR Spectroscopy* [online]. [2017] [cit. 2017-06-12]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5958>.
- [26] Biochemistry, T.D.o.C.a. *FT-IR Sample Preparation* [online]. [2007] [cit. 2017-07-3]. Dostupné z: <http://www.niu.edu/ANALYTICALLAB/ftir/samplepreparation.shtml>.
- [27] Specac. *How do I prepare high quality KBr pellets?* [online]. [2017] [cit. 2017-07-3]. Dostupné z: <http://www.specac.com/Documents/instructional/How-do-I-prepare-high-quality-KBr-pellets>.