CYAN MAGENTA YELLOW BLACK

BAŽANTOVA KONFERENCE DOKTORANDŮ

2011

2011

BAŽANTOVA KONFERENCE DOKTORANDŮ

2011

Editor © Magdalena Bendová a Zdeněk Wagner, 2011

OBSAH

Separace CO_2 a methanu kapalnými membránami
Ing. Magda Kárászová 7
Membránové dělení racemických směsí & vliv vody na separaci přírodních látek pervaporací
Ing. Marie Kačírková 8
Separace těkavých organických látek (VOC) ze vzduchu pomocí membrán
Ing. Veronika Jarmarová 10
Viskozimetrie kaolinových disperzí – zdánlivý skluz na stěně
Ing. Věra Pěnkavová 11
Příprava a reakce chlorovaných 2-fenoxybenzoových kyselin
Mgr. Jan Čermák 13
Totální oxidace ethanolu na oxidických katalyzátorech Co-Mn-Al nanesených na oxidu titaničitém
Ing. Jana Ludvíková 14
Tenké multifunkční vrstvy připravené surfatronem
Ing. Pavel Dytrych 16
Tenkovrstvé elektrody TiO_2 připravené technikou tisku
Ing. Magdalena Morozová 18
Fotochemické a fotokatalytické oxidační procesy v kapalné fázi
Ing. Pavel Krystyník 19
Katalytický vliv materiálu fluidního lože na kvalitu a výtěžek generátorového plynu při zplyňování biomasy
Ing. Michal Jeremiáš 21
Hydrodynamika pístu kapaliny v Taylorově toku v mikrokanálech
Ing. Petr Záloha 22
Tvarové oscilace bublin a kapek ve vodě v roztocích surfaktantu
Ing. Lucie Vobecká 24
Využití mikroreaktoru při elektrochemické degradaci polybromovaných difenyl étherů
Ing. Zuzana Vajglová 25
Vliv smáčivosti skla na stabilitu pěny
Ing. Pavel Novák 27
Sledování rozpadu pivní pěny pomocí obrazové analýzy
Ing. Martin Baszczyński 28
Počítačové simulace rozhraní pevných látek a kapalin
Mgr. Stanislav Pařez 29

Charakteristika aerosolových částic ve vnitřním prostředí výstavních sálů
RNDr. Ludmila Mašková 30
Roční monitoring uhlíkatých aerosolů v Praze-Suchdole
Ing. Petr Vodička 32
Vliv meteorologických parametrů na atmosférický aerosol
Mgr. Naděžda Zíková 34
Experimentální studium homogenní nukleace vody
Mgr. Lenka Škrabalová 35
Spektrální studium laserově indukované karbotermální redukce oxidů titanu
Ing. Věra Jandová 37
Příprava nanostrukturovaných materiálů pomocí CVD
Ing. Lubomír Krabáč 38
Extrakce a možnosti zakoncentrování látek z routy vonné
Ing. Markéta Kurčová 40

Separace CO_2 a methanu kapalnými membránami

Doktorand: Ing. Magda Kárászová
Školitel: Ing. Pavel Izák, PhD.

Separace CO_2 a methanu je velmi diskutována především v souvislosti s odstraňováním oxidu uhličitého z bioplynu a ze zemního plynu ovšem také z plynných spalin. Membránové separace jsou jednou z možností dělení plynných směsí [1]. Nabízejí energeticky výhodné podmínky a vysokou efektivitu separace. V příspěvku je pro separaci použita kapalná membrána. Kapalné membrány tvořeny iontovou kapalinou požadovaných vlastností zachycenou pomocí kapilárních sil v porézním podkladu. Iontové kapaliny jsou pro tvorbu kapalných membrán používány, především pro jejich nízkou těkavost, díky níž nedochází během separace ke ztrátám kapaliny z membrány. Zároveň je rozpustnost CO_2 v iontových kapalinách vyšší, než rozpustnost methanu, což zaručuje selektivitu takto vzniklých membrán [2].

Příspěvek zkoumá základní charakteristiky zakotvené iontové membrány tvořené iontovou kapalinou [Emim][Tf_2N] a porézním podkladem z polyvinylidenflouridu. S membránou byla prováděna permeace do nosného plynu při čemž byly zjištěny permeability čistých plynů i směsí o různých složení. Získaná data byla porovnána s literaturou [3].

Literatura

1. Baker, R. W. Future directions of membrane gas separation. *Ind. Eng. Chem. Res* **2002**, *41* (6), 1393–1411.
2. Fiontello, A.; Bara, J. E.; Camper, D.; Noble, R. D. Room-temperature ionic liquids: Temperature dependence of gas solubility and selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (10), 3454–3459.
3. Scovazzo, P.; Havard, D.; McShea, M.; Mixon, M.; Morgan, D. Long-term continous mixed-gas dry fed CO2/CH4 and CO2/N2 separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes. *J. Membr. Sci.* **2009**, *327* (1–2), 41–48.

Membránové dělení racemických směsí & vliv vody na separaci přírodních látek pervaporací

Doktorand: Ing. Marie Kačírková
Školitel: Ing. Pavel Izák, PhD.

Chirální látky jsou zodpovědné za veškeré biochemické pochody v živých organismech. [1,2] Důležitost separace enantiomerů v posledních letech rapidně narůstá v souvislosti s rozvojem nových a účinnějších léků, zájmem o bio potraviny, kosmetiku i např. agrochemikálie. Vzhledem k často antagonistickým účinkům enantiomerů v posledních letech nadnárodní organisace jako např. FDA (US Food and Drug Administration) požadují při žádosti o patentování nového léčiva kompletní dokumentaci farmakologických i farmakokinetických účinků jednotlivých enantiomerů i jejich kombinace pro registraci nového léku. Jiným zásadním trendem je i tzv. racemic switch, což obnáší separovat účinný enantiomer z léčiva původně registrovaného ve formě racemátu.[3)]

Jako modelová látka byla vybrána racemická směs α-pinenu, obsahující enantiomery (R), (S)-α-pinene kvůli vhodné velikosti a struktuře molekuly a v neposlední řadě díky příznivé ceně obou čistých enantiomerů. α-Pinen se používá jako slabé diuretikum, pro tišení revmatických bolstí, snižování tonusu plic při respiračních onemocněních a v aromaterapii.

Membránové techniky nejsou v současné době komerčně používány k separaci enantiomerů díky ne zcela uspokojivým výsledkům ve srovnání ostatními metodami separace (hlavně HPLC) a také kvůli dosud nedostatečně objasněnému mechanismu dělení.

Na základě provedených experimentů byly vybrány 3 typy membrán se zakotveným chirálním selektorem: (AN-VImEt+L-Lactate40, SNCB6KIL5% and AN-VBCI-TPh(+)+L-Lactate(-)33), jejichž výsledky jsou srovnatelné s dostupnou literaturou.[4)]

Vzhledem k pravděpodobnému mechanismu separace dojde v další části práce ke změně modelového systému a experimentálního uspořádání. V návaznosti na předchozí práci se systémem limonen/karvon[5)] byly testovány membrány s dvěmi různými iontovými kapalinami [EMIM][TFSI] a [HdMIM][TFSI] a byl studován vliv vody na separaci jednotlivých složek směsi. Obecně lze říci, že přítomnost vody v dělené směsi má nepříznivý vliv na separační účinnost díky pravdě-

podobné tvorbě neselektivních kanálků.[6)] V našem případě mohou být příznivější výsledky za přítomnosti vody vysvětleny preferenčním dělením esenciálních olejů mezi alkoholovou a membránovou fázi, čímž se zvyšuje chemický potenciál a tím i hnací síla pervaporace. Efekt byl pozorován pro obě složky směsi.

Literatura

1. Biochemistry, 2nd edition, 2002, Academia
2. Membranes and membrane processes for chiral resolution, R. Xie, Chemical Society Reviews, 2008
3. N. M. Maier et al. Separation of enantiomers: needs, challenges, perspectives / review Journal of Chromatography A 906 (2001) 3–33
4. J. Paris, Enantioenrichment by pervaporation, Journal of Membrane Science 237 (2004) 9–14
5. De Carvalho, C C. C. R.; Da Fonseca, M M. R.: Carvone: Why and how should one bother to produce this terpene. Food Chemistry 2006, 95, 413–422.
6. R. Fortunato, C. A. M. Afonso, M. A. M. Reis, J. G. Crespo, Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms, J. Membr. Sci. 2004, 242, 197.

Poděkování

This research was supported by the Czech Republic Foundation for grant No. 104/08/0600.

Separace těkavých organických látek (VOC) ze vzduchu pomocí membrán

Doktorand: Ing. Veronika Jarmarová
Školitel: Ing. Pavel Izák, PhD.

Odstraňování těkavých organických látek (VOC) ze vzduchu je kvůli vlastnostem některých z nich, jako je toxicita, karcinogenita, vliv na vznik alergií a jejich příspěvku ke vzniku přízemního ozónu a smogu nezbytné. Membránové separace mají v porovnání s konvenčními metodami používanými k eliminaci emisí některé výhody. Mezi ně patří především možnost látky z proudu plynu odseparovat a znovu využít.

Pro membránové separace par a plynů byly testovány materiály na bázi polymeru poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylenu) (p(VDF-HFP)) a iontové kapaliny 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([EMIM][TFSI]). Bylo prokázáno, že z těchto materiálů lze připravit stabilní polymerní gely se zajímavými transportními vlastnostmi pro plyny a páry [1]. Transportní vlastnosti uhlovodíků (butan, pentan, hexan, heptan), alkoholů (methanol, ethanol, propanol, butanol a plynů (H_2, He, N_2, O_2, CH_4, CO_2) byly zkoumány v závislosti na obsahu iontové kapaliny v polymeru. Iontová kapalina zásadně ovlivňuje vlastnosti polymerní membrány. Membrána připravená ze samotného p(VDF-HFP) má pro plyny a páry bariérové vlastnosti. Materiál s přídavkem až 80 hm % [EMIM][TFSI] je pro testované látky již dobře propustný.

Literatura

1. J. C. Jansen, G. Clarizia, K. Friess, J. Schauer, P. Izák, *Macromolecules*, 2011, 44, 39–45.

Viskozimetrie kaolinových disperzí – zdánlivý skluz na stěně

Doktorand: Ing. Věra Pěnkavová
Školitel: Prof. Ing. Ondřej Wein, DrSc.

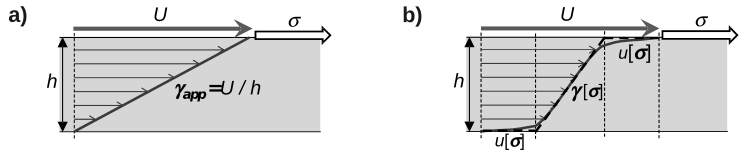
S koncentrovanými vodnými disperzemi kaolinu se pracuje v mnoha důležitých výrobních procesech, zejména v keramickém průmyslu a při výrobě papíru. Z procesních důvodů se často ztekucují alkalickými aditivy [1], která mohou fluiditu (převrácenou hodnotu viskozity) zvýšit o několik řádů. Z reologického hlediska jsou tyto disperze nenewtonskými kapalinami, s případným *zdánlivým skluzem při stěně* (AWS) [2], při kterém dochází k lokálnímu extrémnímu zvýšení fluidity v blízkosti stěny z důvodů snížení koncentrace dispergovaných částic u fázového rozhraní. Tento jev aproximujeme pomocí zdánlivé skluzové rychlosti. V této práci je reologické chování vodných kaolinových disperzí studováno použitím AWS viskozimetrie.

Podstatu metody lze ukázat na příkladu prostého smykového toku (viz Obr.1). Fluidita φ je definována podílem dvou primárních veličin, $\varphi = \gamma/\sigma$, kde σ – tečné napětí a $\gamma = U/h$ – rychlostní gradient v proudícím mediu (bez zdánlivého skluzu). V případě nenewtonských kapalin je fluidita materiálovou funkcí, $\varphi = \varphi[\sigma]$. AWS viskozimetrie umožňuje stanovit zároveň fluiditu i skluzový koeficient, $\chi[\sigma] = u/\sigma$, kde u – zdánlivá rychlost skluzu (viz Obr.1). K tomu používá serii měření při různých h a zpracování primárních dat o zdánlivé fluiditě, $\varphi_{app} = \gamma_{app}/\sigma$, kde $\gamma_{app} = U/h$, podle vztahu

$$\varphi_{app}(\sigma, h) = \varphi[\sigma] + 2\chi[\sigma]/h \qquad (1)$$

Reálné senzory pro rotační AWS viskometrii, např. KK senzory naší výroby použité v této práci, mají podstatně složitější teorii [3] nežli naznačuje rovnice (1), a pro statistické zpracování dat bylo nutné vyvíjet speciální software. Nicméně, základní princip AWS viskozimetrie, spočívající v použití senzorů o proměnné tloušťce štěrbiny h, zůstává zachován.

Skluzové chování bylo zjištěno u všech testovaných disperzí (obsah sušiny 30–40 %). U disperzí bez ztekucovadla relativní příspěvek AWS k φ_{app} dosahoval 5 %–90 %. U ztekucených disperzí byl relativní příspěvek AWS menší, 10 %–50 %, vzhledem k jejich vysoké fluiditě.



Obr. 1: Zdánlivý skluz při prostém smykovém toku
Křivka – skutečný rychlostní profil, u – zdánlivá skluzová rychlost; U – rychlost horní desky, h – vzdálenost mezi deskami, σ – tečné napětí.
a) bez skluzu: rychlostní gradient i fluiditu lze stanovit přímo z primárních dat, $\gamma = \gamma_{app}$;
b) se skluzem: ke stanovení AWS je nutno provést měření při různých h.

Přestože hodnoty skluzových koeficientů se zvyšujícím se tečným napětím rostly nebo zůstávaly konstantní, relativní příspěvek AWS se (se zvyšujícím se tečným napětím) postupně snižoval.

Tato práce byla podporována projekty Grantové agentury České Republiky 104/09/0972 a 104/07/1110.

Literatura

1. Andreola F. et al. (2004), *J. European Ceramic Soc.*, **24**, 2113–2124.
2. Barnes H.A. (1995), *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **56**, 221–251.
3. Wein O. et al. (2006), *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **139**, 135–152.

Příprava a reakce chlorovaných 2-fenoxybenzoových kyselin

Doktorand: Mgr. Jan Čermák
Školitel: Dr. Ing. Vladimír Církva

Vznik perzistentních organických polutantů (POP) při spalovacích procesech je detailně studován pro svůj dopad na životní prostředí. Značný význam pro vznik polychlorovaných dibenzo-*p*-dioxinů (PCDD) a polychlorovaných dibenzofuranů (PCDF) mají kondenzační reakce chlorovaných aromatických prekurzorů katalyzované přechodnými kovy. Klíčovou roli pro vznik biarylů ze zmíněných prekurzorů hrají Ullmann I a Ullmann II reakce.

Právě Ullmann II reakce byla využita k přípravě některých chlorovaných 2-fenoxybenzoových kyselin. Reakce byla prováděna v přítomnosti rozpouštědla a katalyzátorů v mikrovlnné troubě. Kysele katalyzovanou cyklizací chlorderivátů fenoxybenzoové kyseliny byl připraven 4-chlorxanten-9-on a 4,5-dichlorxanten-9-on. Xanthony jsou látky podobné dioxinům, které by se mohly spolupodílet na celkové toxicitě POP. Chlorované deriváty 2-fenoxybenzoové kyseliny podléhají reakcím, které mohou vést k tvorbě PCDF. To bylo prokázáno při pokusech na matrici SiO_2. Při teplotě 300 °C dochází primárně k dekarboxylaci kyseliny za vzniku difenyletheru, zároveň však byl potvrzen vznik chlorovaných dibenzofuranů a chlorovaných xanthonů.

Reakcí fenylboronové kyseliny s fenolem a monochlorderiváty fenolu v přítomnosti dvojmocné mědi ($Cu(OAc)_2$) byl připraven difenylether a řada monochlordifenyletherů. Reakce probíhaly při pokojové teplotě v dichlormethanu za přítomnosti báze s vysokým výtěžkem. Takto připravené látky byly použity ke studiu jejich fotocyklizace v přítomnosti UV záření. Ve fotoreaktoru byl stanoven vliv rozpouštědla na průběh fotocyklizační reakce difenyletheru. Chování monochloroderivátů difenyletheru a kyseliny 2-fenoxybenzoové bylo studováno v mikrovlnném poli, kde byly využity křemenné rtuťové bezelektrodové výbojky. Ty po vložení do mikrovlnného pole emitují záření v UV-Vis oblasti. Bylo dokázáno, že UV záření podporuje vznik dibenzofuranu z daných prekurzorů, zároveň se potvrdil předpoklad přednostně probíhající dechlorace těchto prekurzorů.

Totální oxidace ethanolu na oxidických katalyzátorech Co-Mn-Al nanesených na oxidu titaničitém

Doktorand: Ing. Jana Ludvíková
Školitel: Ing. Květa Jirátová, CSc.

V tabletovaných katalyzátorech směsných oxidů připravených kalcinací spolusrážených prekurzorů je v případě velmi rychlé katalytické reakce značná část tablet nevyužita z důvodu vlivu vnitřní difuze. Proto je výhodné nanesení tenké aktivní vrstvy na nosičový materiál. V této práci byl při reakci úplné oxidace ethanolu zkoumán účinek nosiče (zrna a extrudáty TiO_2) na vlastnosti a katalytickou aktivitu oxidických katalyzátorů připravených v obou geometrických formách.

Komerční oxid titaničitý (Eurosupport Litvínov, ČR) vyrobený ve formě extrudátů (průměr 3 mm) byl rozdrcen na zrna (0,16–0,315 mm) a obě formy nosiče byly impregnovány vodným roztokem dusičnanů kobaltu, manganu a hliníku (molární poměr kovových iontů Co:Mn:Al = 4:1:1) za účelem získání katalyzátorů s přibližným množstvím kovových oxidů 5–25 hm. při 130 °C a kalcinovány při 500 °C na vzduchu po dobu 4 h. U připravených katalyzátorů byly sledovány změny v porézní struktuře, redukovatelnost a aktivita při oxidaci ethanolu (1,4 g/m^3 ve vzduchu, prostorová rychlost 20 l/g/h).

Bylo zjištěno, že měrný povrch nosiče TiO_2 z počáteční hodnoty 200 m^2/g klesl až na 70 m^2/g při nejvyšší koncentraci nanesených aktivních složek (25 % hm.). Současně klesl na poloviční hodnotu objem mesopórů, a stejně tak střední průměry pórů v důsledku zaplnění pórů aktivními komponentami. Teplotně programovaná redukce odhalila dva hlavní redukční píky, první okolo 425 °C (redukce Co_3O_4 na CoO a MnO_2 na Mn_3O_4) a druhý v rozmezí 520–580 °C (redukce CoO, Mn_2O_3 a CoAl spinelu). Množství snadno redukovatelných částic se zvyšovalo s rostoucím koncentrací aktivních složek v katalyzátorech. Oxidační aktivita zrněných katalyzátorů byla úměrná množství snadno redukovatelných složek přítomných v katalyzátorech. Nejaktivnější zrněný katalyzátor, který obsahoval 12,8 hm.% aktivních složek, zoxidoval 50 teplotě 130 °C . U katalyzátorů ve formě extrudátů, u kterých byla stejná koncentrace aktivních složek jako v zrnech, klesla aktivita, tj. zvýšila se teplota potřebná k dosažení 50% konverze o 40 °C , zřejmě z důvodu uplatnění vnější difuze a zpětného promíchávání reaktantů ve vrstvě katalyzátoru.

Literatura

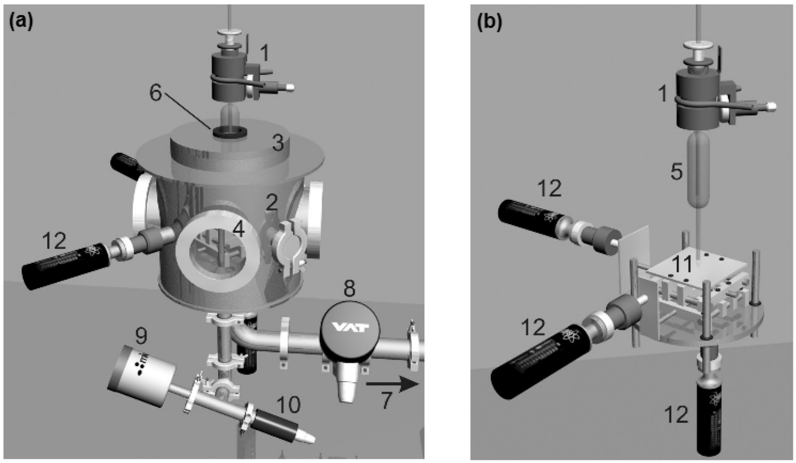
1. Kovanda, F.; Rojka, T.; Dobešová, J.; Machovič, V.; Bezdička, P.; Obalová, L.; Jirátová, K.; Grygar, T., J. Solid State Chem. 2006, 179, 812-823.
2. Jirátová, K.; Mikulová, J.; Klempa, J.; Grygar, T.; Bastl, Z.; Kovanda, F. Appl. Catal. A, 2009, 361, 106-116.
3. Todorova, S.; Kolev, H.; Holgado, J.P.; Kadinov, G.; Bonev, Ch.; Pereníguez, R.; Caballero, A. Appl. Catal. B 2010, 94, 46-54.

Tenké multifunkční vrstvy připravené surfatronem

Doktorand: Ing. Pavel Dytrych
Školitel: doc. Dr. Ing. Petr Klusoň, Ph. D.

V dnešní době je oxid zinečnatý v podobě tenkých vrstev používán hlavně jako účinná fotosenzitivní vrstva a jako materiál pro přípravu nanostrukturních membrán, vláken, fotokatalyzátorů ap. V tomto příspěvku se zabýváme hlavně přípravou uniformních a neuniformních tenkých vrstev na bázi ZnO. Oxid zinečnatý je vysoce fotoaktivní, navíc také ochotně reaguje bez iniciace světlem. ZnO nanočástice byly po dlouhá léta intenzivně studovány jako důležitý materiál pro výrobu polovodičů (3.37 eV).

Schéma zapojení surfatronu je zobrazeno na Obr. 1. Připravené vrstvy byly analyzovány sérií analytických a charakterizačních metod. Tloušťky vrstev byly stanoveny pomocí SEMu, elipsometrií a profilometrií. Speciální pozornost byla věnována stanovení relativní hrubosti povrchu za pomoci AFM. Pravděpodobně nejdůležitější charakteristikou bylo stanovení absorpčních hran připravených vrstev a stanovení příslušných šířek zakázaného pásu. V této práci byla spektra proměřena dvěma způsoby. V prvním případě se jednalo o stanovení transmisních spekter a následně difúzně-reflektančních. Tímto způsobem bylo možné eliminovat pomocí superpozice rozdíly způsobené různými tloušťkami jednotlivých vrstev. V následujícím kroku byla získaná spektra přepočtena na absorpční. Krystalografické fáze vrstev byly určeny pomocí Ramanovy spektroskopie a pomocí XRD. Ramanova spektra byla měřena při 514 nm Ar^+ linii s výkonem menším než 1 mW na plochu o průměru 2–3 mm. Při fotoelektrochemických experimentech byly vrstvy ozářeny polychromatickým světlem vystupujícím z vysokotlaké rtuťové výbojky. Závislost proudové hustoty na aplikovaném potenciálu a intenzitě světla byla proměřena po dobu 5 a 30 s pro všechny vzorky. Byly též naměřeny polarizační křivky, lineární voltagramy a amperogramy pro různé doby osvitu a pro různé intenzity vstupního světla. Měření byla provedena v rozsahu potenciálů −400 až 1000 mV.



Obr. 1: Experimentální uspořádání surfatronu, pracujícího na frekvenci 2,45 GHz. (a) Zdroj surfatronového plazmatu (b) vnitřek vakuové komory

Práce byla financována z projektů GAČR (203/08/H032) a AVČR (KAN400720701).

Tenkovrstvé elektrody TiO_2 připravené technikou tisku

Doktorand: Ing. Magdalena Morozová
Školitel: Ing. Olga Šolcová, CSc.

Tenké vrstvy polovodičových oxidů, které jsou součástí senzorů, optických elektrod či solárních cel, se staly v poslední době velmi žádanými díky široké škále možností jejich uplatnění. Vzhledem k tomu se v poslední době výrazně zvýšil zájem, nejen vědecké veřejnosti, zaměřující se na jejich přípravu i možnosti následné produkce, na optimalizaci jejich vlastností a v neposlední řadě i na studium depozice na různý podkladový materiál, např. pružné fólie. Oxid titaničitý patří mezi nejslibnější polovodičové oxidy. Je využíván v celé řadě fotokatalytických procesů a jeho schopnost generovat fotoproud po absorpci světelného kvanta o určité energii může být dobře uplatněna v oblasti senzoriky.

Tato práce je především zaměřena na optimalizaci sol-gel metody pro přípravu tenkých homogenních vrstev pomocí techniky tisku, tzv. inkjet printing. Samotný sol-gel proces je založený na hydrolýze a následné polykondenzaci alkoxidu titanu v jádru reverzní micely, přičemž reverzní micely slouží jako molekulární templáty, které umožňují vznik uniformních nanočástic s nastavitelnou velikostí. Obecně jsou mikro-emulze micel vytvořeny pomocí nepolárního rozpouštědla, surfaktantu a polárního rozpouštědla, nejčastěji vody.

Tekutý sol pak může být na nosič nanesen různými depozičními technikami. Použití techniky tisku umožňuje elegantní, čisté a precizní nanesení připraveného solu. Takto vytvořené tenké filmy mají homogenní povrch s nízkým výskytem defektů. Jednou z nejvýznamnějších výhod této techniky je však možnost tisku předem plánovaných 2D či 3D vzorů, což jinými metodami nelze dosáhnout. Základním předpokladem pro úspěšnou aplikaci této metody byla optimalizace solu o nižší hustotě i viskozitě oproti klasickým metodám. Strukturní vlastnosti připravených tištěných vrstev byly charakterizovány řadou analýz (SEM, AFM, Ramanova a UV-Vis spektroskopie, XRD). Dále byly testovány také jejich foto-excitační vlastnosti a schopnost generovat fotoproud.

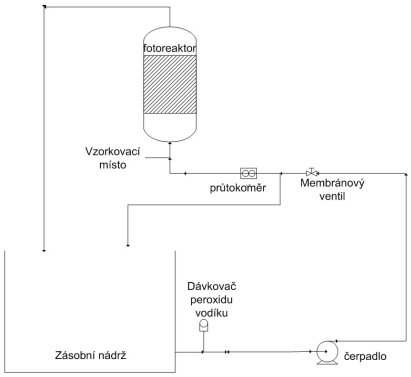
Práce byla podpořena projekty GAČR číslo GD 203/08/H032 a GA 104/09/0694 a projektem AV ČR, program nanotechnologie pro společnost číslo KAN400720701.

Fotochemické a fotokatalytické oxidační procesy v kapalné fázi

Doktorand: Ing. Pavel Krystyník
Školitel: doc. Dr. Ing. Petr Klusoň, Ph. D.

V současné době je stále větší množství podzemních vod znečišťováno v důsledku průmyslové činnosti a toto znečištění tvoří přímé ohrožení zdrojů pitné vody. Projekt „Reaktivní chemické bariéry pro dekontaminaci silně znečištěných podzemních vod" (RECHEBA) se zabývá touto problematikou a tato práce je jeho významnou součástí. Jejím cílem je odstranit škodlivé organické látky z podzemních vod. Kontaminanty vyskytující se v podzemních vodách lze v laboratoři nahradit modelovými látkami. K tomuto účelu byl zvolen 4-chlorfenol, který je pro fotochemické a fotokatalytické účely mezinárodně zavedenou modelovou sloučeninou.

Principem fotochemické oxidace organických sloučenin je fotoindukovaná degradace peroxidu vodíku iniciovaná UV-C zářením za vzniku ·OH radikálů. Fotochemické oxidace jsou prováděny v průtočném reaktoru, který je tvořen trubicí z křemenného skla obklopené nízkotlakými germicidními 8W zářivkami s maximem vyzařování při 254 nm. Reakční uspořádání je zobrazeno na Obr. 1. Protože křemenná trubice je velice citlivá na ionty železa přirozeně obsažené ve vodách, byla aplikována elektrokoagulace jako metoda k odstranění těchto iontů. Účinek generovaného UV-C záření byl testován na rozkladu peroxidu vodíku ve vodném prostředí. Následovala fotoindukovaná degradace 4-chlorfenolu. Bylo testováno několik procesních parametrů, mezi které patří celkový průtok, počáteční koncentrace 4-chlorfenolu, způsob dávkování peroxidu vodíku a objem reakční směsi. V případě elektrokoagulace byla zbytková koncentrace iontů železa zjišťována pomocí AAS. Výsledky fotooxidačních experimentů byly sledovány pomocí TOC, UV spektrofotometrie. V současné době se vyvíjí HPLC metoda pro rozdělení a identifikaci oxidačních meziproduktů. Navrhovaná technologie může být snadno standardizována a uplatněna v reálných podmínkách.



Obr. 1: Experimentální uspořádání fotooxidačního reaktoru

Práce byla realizována z projektu MPO (FR-TI1/065).

Katalytický vliv materiálu fluidního lože na kvalitu a výtěžek generátorového plynu při zplyňování biomasy

Doktorand: Ing. Michal Jeremiáš
Školitel: Ing. Miroslav Punčochář, DSc.

Termochemické zplynění biomasy je perspektivní technologií, jak využít biomasu, která je obtížně rozložitelná mikrobiologickými procesy. Při fluidním zplyňování je za teploty cca 850 °C vyroben výhřevný generátorový plyn, který je možné využít např. pro spalování v tepelných motorech, v palivových článcích, pro výrobu vodíku anebo pro syntetické procesy (výroba SNG a ostatních paliv).

Bohužel nelze plyn ze zplyňování využít přímo, ale musí mít vhodnou teplotu a musí být zbaven prachu, dehtů, sloučenin síry, chloru apod. na úroveň, která je požadována pro konečnou technologii. Obecně existují dva základní přístupy k jeho čištění: tzv. sekundární **opatření**, tj. čištění plynu po výstupu z reaktoru za pomoci různých filtrů, adsorbentů, katalyzátorů, vypírek apod. a **primární opatření**, tj. zajištění optimálních provozních podmínek přímo v reaktoru (teplota, čas zdržení, správný mix zplyňovacího média) a použití katalyzátorů (reformingových, krakovacích) ve fluidním loži pro dosažení co nejčistšího plynu.

Právě primárními opatřeními se bude zabývat má přednáška. Bude v ní popsána série experimentů, při kterých byl testován katalytický vliv dolomitického vápence ve fluidním loži reaktoru na proces zplyňování biomasy.

Na základě vyhodnocených dat lze konstatovat, že směs dolomitického vápence a písku způsobuje překvapivě vyšší míru pyrolyzního rozkladu biomasy ve fluidním loži oproti čistému dolomitickému vápenci a zároveň míra katalytického rozkladu vyšších organických látek zůstává prakticky zachována.

Hydrodynamika pístu kapaliny v Taylorově toku v mikrokanálech

Doktorand: Ing. Petr Záloha
Školitel: Ing. Vladimír Jiřičný, CSc.

Mikrostrukturovaná zařízení představují nový přístup k návrhu chemických procesů. Taková zařízení mají vnitřní charakteristické rozměry menší než 1 mm, a tím velmi velký poměr povrchu k objemu. Výsledkem je intenzivní přenos tepla a hmoty, který dovoluje navrhovat různé typy mikrostrukturovaných zařízení pro efektivní výrobu především speciálních chemikálií. Mikrostrukturovaná zařízení tak mohou pomoci řešit neustále se zvyšující nároky na chemické technologie v ekonomické a ekologické oblasti. Všechny tyto výhody vedou k intenzivnímu výzkumu mikrostrukturovaných zařízení mnoha chemicko-inženýrskými laboratořemi po celém světě.

Naše práce se zaměřila na studium dvoufázového toku kapalina plyn ve třech různých geometriích mikrokanálu: rovný mikrokanál, mikrokanál s kruhovými ohyby a mikrokanál s pravoúhlými ohyby. Všechny mikrokanály měly obdélníkový průřez s rozměry 1 mm × 0.4 mm a jejich délka se pohybovala v řádu decimetrů. Použitou kapalnou fází byl etanol v rozsahu průtoků 0,25–1 ml/min, plynnou fází byl vzduch, přičemž rozsah průtoků byl totožný.

Ve sledovaném rozsahu experimentálních podmínek dochází k vytvoření Taylorova toku, kdy se pravidelně střídá píst kapaliny a bublina plynu, okolo které ulpívá na stěnách mikrokanálu film kapaliny. Dvourozměrná rychlostní pole kapaliny byla experimentálně získána pomocí techniky mikro particle image velocimetry. Rychlost bublin byla měřena vizualizací pomocí rychlokamery s vyhodnocením pomocí metod zpracování obrazu.

Experimentální data, tedy absolutní rychlostní pole kapaliny a rychlost bublin, umožňují výpočet relativního rychlostního pole kapaliny k rychlosti bublin. Relativní rychlostní pole kapaliny umožňuje identifikovat recirkulaci uvnitř pístu kapaliny. Zatímco u rovného mikrokanálu vznikají dva víry souměrné podle osy mikrokanálu, v případě meandrujícího mikrokanálu je toto uspořádání porušeno. V kruhovém ohybu vnější vír začne být dominantní a zasahovat přes osu mikrokanálu na úkor víru druhého. V pravoúhlém ohybu je situace velmi komplikovaná, neboť vzniká několik různých vírů měnících se

s průchodem bubliny kolem ohybu. Další analýzou získaných výsledků jsme získali kvantitativní údaje o recirkulaci v pístu kapaliny, jako je recirkulační rychlost a recirkulační čas, a tak charakterizovali kvalitu promíchávání a obnovování reakční směsi na rozhraní mezi kapalinou a plynem.

Tvarové oscilace bublin a kapek ve vodě a v roztocích surfaktantu

Doktorand: Ing. Lucie Vobecká
Školitel: Ing. Jaroslav Tihon, CSc.

Příspěvek se zabývá experimentálním studiem oscilací bublin a kapek přichycených na kapiláře. Tvarové oscilace bublin mohou být silně ovlivněny přítomností surfaktatnů (povrchově aktivních látek) v roztoku. Je sledován útlum tvarových oscilací bublin v roztoku neionického surfaktantu (α-terpineol). Proces je snímán rychloběžnou kamerou a oscilace bublin jsou vyvolány dvěma druhy experimentů.

V prvním případě je bublina deformována jedním pohybem kapiláry, na které bublina roste. Jsou sledovány závislosti frekvence oscilací f a doby útlumu τ na koncentraci surfaktantu c a velikosti bubliny D. Dynamika tvarových oscilací bublin je silně ovlivněna přítomností surfaktantů. Ta vede k rychlému útlumu tvarových oscilací, které je pravděpodobně způsobeno zvýšenou disipací energie Marangoniho napětím.

Ve druhém případě je bublina či kapka deformována periodickým pohybem kapiláry. Tento druh experimentu je prováděn v deionizované vodě a opakován pro různé frekvence. Je studována závislost oscilací na budící frekvenci, což umožňuje identifikaci vlastních frekvencí a vlastních módů oscilací bubliny přichycené na jehle. Frekvence a doby útlumu vlastních módů oscilací bublin i kapek jsou srovnávány s teorií Bostwicka a Steena (Phys. Fluids **21**, 032108, (2009)). Experimentální data jsou v dobré shodě s teorií Bostwicka a Steena.

Využití mikroreaktoru při elektrochemické degradaci polybromovaných difenyl étherů

Doktorand: Ing. Zuzana Vajglová
Školitel: Ing. Vladimír Jiřičný, CSc.

V současné době dosahuje lidská společnost s prudkým rozvojem průmyslu vysokého stupně technické vyspělosti. S tím neodvratně souvisí i nárůst mnoha rizik. Rozšíření nových technologických procesů a zařízení značně zvyšuje zejména bezpečnostní riziko vzniku požáru a šíření ohně. Zpomalovače neboli retardátory hoření (FR z angl. *flame retardant*) patří mezi látky, které tato bezpečnostní rizika hoření výrazně snižují. Polybromované difenyl étery (PBDE) tvoří jednu z nejvýznamnějších skupin zpomalovačů hoření, které se nepřetržitě a se vzrůstající tendencí používají již od roku 1960. Využití nacházejí především v plastech. Za tuto skutečnost může zejména jejich tepelná stabilita, která hraje důležitou roli při výběru vhodného zpomalovače hoření a také jejich nízká cena. Na druhou stranu se ale jedná o látky vysoce toxické a aditivní, které se z výrobků snadno uvolňují a kontaminují tak životní prostředí [1–3]. I přes zákaz výroby dvou ze tří komerčně používaných směsí, jejich koncentrace v životním prostředí v posledních letech prudce stoupá. Pro živé organizmy a člověka, v jejichž tkáních se akumulují, představují značné riziko s potenciálně závažnými zdravotními důsledky. Za účelem snížení zátěže životního prostředí a minimalizace šíření těchto látek potravinovým řetězcem jsou zkoumány různé metody jejich odbourávání.

Jednou z poměrně nově vyvíjených metod pro odbourávání polybromovaných difenyl éterů je metoda elektrochemické degradace. Elektrochemicky vyprodukované atomy vodíku jsou mnohem reaktivnější, a to i za mnohem mírnějších podmínek, než konvenční redukční metody debromace [4, 5]. V rámci této metody byl poprvé použit elektrochemický mikroreaktor, jehož aplikace v tomto procesu nebyla v literatuře dosud popsána. Získané originální experimentální výsledky potvrzují významně vyšší účinnost a rychlost odbourávání PBDE ve srovnání s klasickým elektrochemickým reaktorem i chemickými metodami odbourávání.

Literatura

1. Konstantinov, A., et al., *Electrolytic debromination of PBDEs in DE-83 (TM) technical decabromodiphenyl ether.* Chemosphere, 2008. **72**(8): p. 1159–1162.
2. Carvalho-Knighton, K., L. Talalaj, and R. DeVor, *PBDE Degradation with Zero-valent Bimetallic Systems*, in *Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles*, 2009, American Chemical Society: Washington DC. p. 75–87.
3. Birnbaum, L. S. and W. S. Stokes, *Safety Testing: Moving Toward Alternative Methods.* Environ Health Perspect, 2010. **118**(1).
4. Miller, L. L. and L. Christensen, *Electrocatalytic hydrogenation of aromatic compounds.* The Journal of Organic Chemistry, 1978. **43**(10): p. 2059–2061.
5. Bonin, P. M. L., et al., *Catalytic and electrocatalytic hydrogenolysis of brominated diphenyl ethers.* Chemosphere, 2005. **58**(7): p. 961–967.

Vliv smáčivosti skla na stabilitu pěny

Doktorand: Ing. Pavel Novák
Školitel: Doc. Ing. Tomáš Brányik, PhD.
Školitel specialista: Doc. Ing. Marek Růžička, CSc.

Pivo ve sklenici tvoří třífázový systém (plyn-kapalina-tuhá látka), kde vlastnosti každé fáze ovlivňují stabilitu pěny. V této práci jsem se zaměřil na vliv tuhé fáze (stěn sklenice, ve které je pivo natočeno) na stabilitu pěny. Povrch sklenice jsem charakterizoval pomocí úhlu smáčení (smáčivostí) pro ultra čistou vodu měřeného na KSV CAM 2000 metodou přisedlé kapky. V experimentu jsem použil čtyři druhy skel s úhlem smáčení od 30 ° do 100 ° (tato skla tvořila stěny kolony). Pěnu jsem tvořil z modelového a z reálného piva definovaným způsobem. Rozpad pěny jsem sledoval pomocí kamery s vysokým rozlišením, data jsem vyhodnocoval v programu Matlab. Míra vlivu materiálu stěny kolony na stabilitu (rozpad) pěny byla vyjádřena pomocí poločasu rozpadu pěny (čas, za který se rozpadne polovina vytvořené pěny). Výsledky ukazují na vliv úhlu smáčení sklenice na stabilitu pěny. S rostoucí hydrofobicitou povrchů klesá stabilita pěny (z reálného a modelového piva).

Sledování rozpadu pivní pěny pomocí obrazové analýzy

Doktorand: Ing. Martin Baszczyński
Školitel: Doc. Ing. Tomáš Brányik, PhD.
Školitel specialista: Doc. Ing. Marek Růžička, CSc.

Většina metod pro měření kvality pivní pěny se soustředí jen na její množství a stabilitu. Nicméně kvalitativní vlastnosti pivní pěny jsou také její, barva a smetanovost (struktura) a ulpívání na skle (kroužkování). Tato práce se zabývá vlivem obsahu bílkovin, izomerovaných a upravených chmelových extraktů na strukturu, odvodnění a také rozpad pivní pěny. Bylo testováno několik modelových roztoků, sestávajících se ze základních komponent piva (voda, ethanol, bílkoviny, sacharidy).

K tomuto byla použita obrazová analýza s vysokým rozlišením. Tato metoda spočívá použití vizualizace pěny a její vyhodnocení pomocí speciálního software. Použitá experimentální metoda dovoluje získání údajů o změně v rozdělení velikostí bublin (struktura), odvodnění a kinetiky rozpadu pěny současně.

Počítačové simulace rozhraní pevných látek a kapalin

Doktorand: Mgr. Stanislav Pařez
Školitel: RNDr. Milan Předota, Ph. D.

Chování tekutin v blízkosti rozhraní s pevnou látkou umožňuje vznik zajímavých jevů, které probíhají odlišně, než jak bychom očekávali na základě jejich průběhu v homogenní fázi. Tyto jevy ovlivňují zásadním způsobem řadu fyzikálně-chemických procesů významných z technologického i vědeckého hlediska. Příkladem uveďme korozi, heterogenní katalýzu a fotokatalýzu, čištění vod, či funkci chemických senzorů. Chování tekutin v nanorozměrech je však jen velmi obtížně a omezeně dostupné experimentálně, nebo zcela nedostupné. Simulace v těchto situacích přinášejí fundamentální výsledky pro pochopení studovaných prostředí a jevů.

Studovali jsme proto simulační metody pro určování viskozity tekutin pomocí molekulární dynamiky. Podařilo se nám rozšířit stávající nerovnovážnou metodu pro směsi a úspěšně ji otestovat na roztoku voda + metanol vykazující silně neideální koncentrační závislost. Metoda navíc umožňuje určit prostorovou závislost viskozity analýzou Poiseuilleova toku vytvořeného mezi dvěma rovinnými zdmi. Výsledky tak popisují i změny chování viskozity v blízkosti stěn, což je významné pro predikci dynamiky kapalin v nanorozměrech.

Charakteristika aerosolových částic ve vnitřním prostředí výstavních sálů

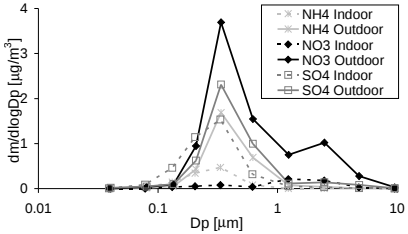
Doktorand: RNDr. Ludmila Mašková
Školitel: Ing. Jiří Smolík, CSc.

Znečištění vnitřního ovzduší výstavních sálů představuje závažné riziko pro zde uložené umělecké předměty. Částice primárně znečišťují povrchy předmětů, ale hrubší částice bývají abrasivní a při manipulaci mohou napomáhat mechanickým poškozením. Jemné částice pak mohou být acidické nebo alkalické povahy a bývají též hygroskopické. Vzhledem ke své velikosti mohou pronikat mezi stránky knih, kde jsou dále deponovány a vedle chemické degradace mohou způsobovat také navlhání při změnách relativní vlhkosti (Hatchfield, 2005).

V Barokním sále Národní knihovny v Praze proběhly 4 intenzivní měřící kampaně (jaro 2008, jaro, léto a zima 2009), ve kterých byly sledovány vnitřní a vnější koncentrace a velikostní distribuce částic v rozsahu velikostí 14 nm–20 μm a odebrány velikostně rozlišené vzorky částic v rozsahu velikostí 25 nm–10 μm pro následnou analýzu. Odebrané vzorky byly poté analyzovány gravimetricky, iontovou chromatografií (vodorozpustné ionty) a metodou PIXE (prvky). Dále byly měřeny teplota, relativní vlhkost a koncentrace oxidu uhličitého.

Z časového průběhu koncentrací jemných částic je zřejmé, že zdrojem těchto částic bylo venkovní prostředí. V průběhu turistických sezón vnitřní koncentrace hrubých částic vykazovaly periodický růst začínající na počátku návštěvních hodin, s maximem na konci návštěvní doby a následným poklesem k počátečním hodnotám. Z toho je zřejmé, že zdrojem těchto částic byli návštěvníci. Hlavními vodorozpustnými anorganickými složkami submikronových částic byly síran a dusičnan amonný (obr. 1).

Jak je z obrázku 1 patrné, vnitřní koncentrace dusičnanu amonného se v submikronové frakci blížily nulovým hodnotám. To bylo zřejmě způsobeno rozkladem dusičnanu amonného na plynný čpavek a kyselinu dusičnou, která se následně rychle deponovala na vnitřních površích (Lunden a kol., 2003). Tato zjištění podporuje také skutečnost, že v průběhu celého sledovaného období byly koncentrace plynné kyseliny dusičné ve vnitřním prostředí velmi nízké. Vypařování dusičnanu amonného bylo také pravděpodobně jednou z příčin zvýšených koncentrací čpavku ve vnitřních prostředí.



Obr. 1: Typický příklad hmotnostní velikostní distribuce síranu, dusičnanu a amonného iontu ve vnitřním a vnějším prostředí.

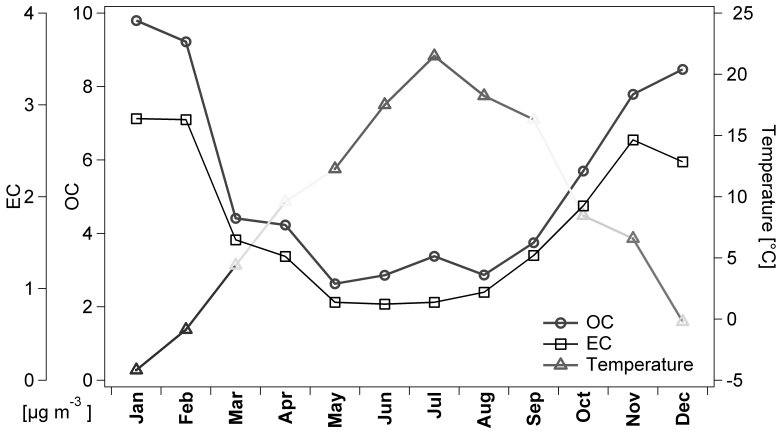
Literatura

1. Hatchfield, P. B.: Pollutants in the Museum Environment, Archetype Publications Ltd., London (2005).
2. Lunden, M. M., Revzan, K. L., Fischer, M. L., Thatcher, T. L., Littlejohn, D., Hering, S. V. a Brown, N. J.: The Transformation of Outdoor Ammonium Nitrate Aerosols in the Indoor Environment, *Atmos. Environ. 37*, 5633–5644 (2003).

Roční monitoring uhlíkatých aerosolů v Praze-Suchdole

Doktorand: Ing. Petr Vodička
Školitel: Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.

Práce se zabývá analýzou ročních dat z měření elementárního a organického uhlíku v atmosferických aerosolech s cílem zjistit jejich chování během ročních období, měsíců, dní a denních úseků. Protože aerosoly obsahují složité směsi organických sloučenin, zjednodušuje se jejich analýza na skupiny látek. Pro měření v této studii byl použit semi-online přístroj od firmy Sunset Laboratory založené na termooptické analýze. Během analýzy byly rozlišovány dvě hlavní složky aerosolů, a to elementární uhlík (EC) a organický uhlík (OC), přičemž součet jejich hmoty tvoří tzv. celkový uhlík (TC). Naměřené roční koncentrace EC, OC a TC byly využity k charakterizaci chování těchto polutantů v příměstské oblasti Praze-Suchdol. Pro vyhodnocení byla vybrána roční měření velikostní frakce $PM_{2.5}$ uskutečněna od 1. září 2009 do 31. srpna 2010 a více než 3400 měření pokrylo 79 % ročního období. Na stanovišti byla zároveň prováděna základní meteorologická měření (směr a rychlost větru, teplota, vlhkost, radiace) a koncentrací



Obr. 1: Průměrné měsíční koncentrace EC a OC v porovnání s průměrnými teplotami.

plynů v atmosféře (SO_2, NO, NO_2, NO_x, O_3). Bude prezentováno chování EC a OC koncentrací v závislosti na různých meteorologických parametrech (jako např. na Obr. 1) a dále srovnání s podobným měřením které bylo provedeno v Helsinkách (Aurela a kol., 2001).

Literatura

Aurela M., Saarikoski S., Timonen H., Aalto P., Keronen P., Saarnio K., Teinilä K., Kulmala M., Hillamo R., Carbonaceous aerosol at a forested and an urban background sites in Southern Finland, *Atmospheric Environment*, 45, 1394–1401, 2011.

Vliv meteorologických parametrů na atmosférický aerosol

Doktorand: Mgr. Naděžda Zíková
Školitel: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.

Tato práce popisuje výsledky měření početních rozdělení velikosti aerosolových částic získaných spektrometrem SMPS (model Ift-SMPS, Lipsko) za první rok měření, tj. od 1.5.2008 do 30.4.2009, na observatoři Košetice, ležící v Českomoravské vrchovině mimo hlavní zdroje znečištění (49°35'S, 15°05'V, 534 m n. m.). Jde o stanici zapojenou v síti ČHMÚ, která se specializuje na monitorování kvality ovzduší a sbírání jak základních meteorologických dat, tak údajů o radiaci a chemii atmosféry a srážek. Stanice se nedávno stala součástí sítě EUSAAR a byla vybavena skenovacím třídičem pohyblivosti částic (SMPS) provozovaným Oddělením aerosolových a laserových studií AV ČR. Spektrometr analyzuje vzorky v pětiminutovém časovém rozlišení, částice v rozsahu velikostí od 9 do 900 nanometrů postupně třídí do 70 velikostních tříd, a zároveň určuje početní koncentraci částic v každé velikostní třídě. Z těchto dat byly vypočteny jednoduché statistické popisné charakteristiky, které byly následně porovnávány s naměřenými koncentracemi hlavních plynných polutantů (SO_2, NO_2, O_3, CO) a celkovými hmotnostními koncentracemi aerosolových částic frakce PM_{10}, které jsou na stanici kontinuálně měřeny v hodinovém kroku, a meteorologickými veličinami zaznamenanými ve stejném časovém kroku.

Experimentální studium homogenní nukleace vody

Doktorand: Mgr. Lenka Škrabalová
Školitel: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.

Spolehlivý kvantitativní popis homogenní nukleace vody tvoří základ pro zkoumání složitějších nukleačních procesů a nachází uplatnění při modelování změn klimatu, ve zlepšených parametrizacích kondenzačního procesu používaných v meteorologických předpovědních modelech i při modelování vzniku nových částic v atmosféře. Další oblastí pro uplatnění poznatků o nukleaci jsou energetika nebo příprava nanočástic. V současné době se pro měření rychlosti nukleace nejčastěji využívají tyto metody – expanzní komory [1], rázové trubice [2], nadzvukové trysky [3], statické difúzní komory [4] a průtočné difúzní komory [5]. Experimentální rychlosti nukleace získané různými měřícími metodami ovšem vykazují nesrovnalosti a mohou se lišit až o několik řádů [6]. Důvody těchto rozporů jsou předmětem výzkumu. Experimentálně zjištěné hodnoty se navíc odlišují často až o několik řádů i od hodnot předpověděných teoreticky [7]. Tyto rozpory vedou k domněnce, že rychlost homogenní nukleace by mohla být ovlivňována parametrem, který v teoretických modelech nukleačního procesu není zahrnut [8]. Jedním z uvažovaných parametrů, který by mohl mít na rychlost nukleace vliv, je tlak nosného plynu a druh tohoto plynu. Součástí převažujících teoretických modelů homogenní nukleace je totiž předpoklad, že přítomnost nekondenzující složky nijak neovlivňuje proces nukleace, tedy vznik stabilních zárodků nové fáze. Jedinou předpokládanou úlohou nosného plynu je odvod tepla od vznikajících kritických klastrů, takže celý proces je možné považovat za izotermní. V poslední době se však objevily experimentální práce, které naznačují, že kinetika homogenní nukleace by mohla být ovlivněna tlakem nosného plynu a jeho druhem [7, 9]. Náplní tohoto projektu je experimentální studium homogenní nukleace vody. Konkrétně bude změřena rychlost homogenní nukleace přesycené vodní páry ve dvou experimentálních zařízeních – ve statické difúzní komoře a v průtočné difúzní komoře – v maximálním dostupném rozsahu experimentálních podmínek. Výzkum se také zaměří na vliv tlaku nosného plynu a jeho typu na nukleaci. Výsledky z obou difuzních komor budou porovnány mezi sebou, s výsledky jiných experimentálních

technik dostupnými z literatury a budou také porovnány s hodnotami předpověděnými z teorie. Očekávaným výsledkem projektu bude lepší porozumění, které experimentální parametry přispívají k nesrovnalostem ve výsledcích z různých experimentálních metod a prohloubení teoretických poznatků o homogenní nukleaci.

Literatura

1. R. C. Miller, R. J. Anderson and J. L. Kassner, Jr., Colloid and Interface Science (Academic, New York), Vol. II, 1–21 (1976).
2. F. Peters, J. Chem. Phys., 77, 4788 (1982).
3. Y. J. Kim, B. E. Wyslouzil, G. Wilemski, J. Wölk and R. Strey, J. Phys. Chem. A., 108, 4362 (2004).
4. J. L. Katz and B. J. Ostermier, J. Chem. Phys., 47, 478 (1976).
5. M. P. Anisimov and A. Cherevko, J. Aerosol Sci, 16, 97 (1985).
6. D. Brus, A. Hyvarinen, V. Ždímal and H. Lihavainen, J. Phys. Chem., 122, 214506 (2005)
7. D. Brus, V. Ždímal and F. Stratmann, J. Phys. Chem., 124, 164306 (2006)
8. M. Anisimov et al., J. Aerosol Sci., 40 (9), 733–746 (2009)
9. D. Brus, A. P. Hyvärinen, J, Wedekind, Y. Viisanen, M. Kulmala, V. Ždímal, J. Smolík and H. Lihavainen, J. Phys. Chem., 128, 134312 (2008)

Spektrální studium laserově indukované karbotermální redukce oxidů titanu

Doktorand: Ing. Věra Jandová
Školitel: RNDr. Josef Pola, DrSc.

Karbotermální redukce oxidů titanu pro syntézu oxykarbidů reprezentuje aktuální oblast zájmu v materiálovém výzkumu keramiky a tvrdých materiálů. Doposud byly provedeny experimenty zaměřené na studium syntézy a vlastností karbidů titanu jako finálního produktu karbotermální redukce. Výroba karbidu titanu je omezena termodynamickými rovnovážnými podmínkami a použitím elementárního uhlíku jako redukčního činidla.

Tato látka byla modifikována prostřednictvím laserové ablace původního materiálu v pevné fázi prováděna IČ TEA CO_2 pulsním laserem a UV excimerovým laserem. Karbotermální redukce oxidů titanu, kde meziproduktem jsou oxykarbidy, se rozkládají v přítomnosti plynného uhlovodíku (či CO, CO_2) v dielektrickém průrazu na povrchu TiO a TiO_2. Tyto oxykarbidy jsou perspektivním materiálem, který doposud nebyl připraven ani popsán pomocí laserové ablace.

Pulzy obou laserů způsobují rozklad uhlovodíku (či CO, CO_2) na reaktivní C/H látky, které reagují s povrchy oxidů titanu. Vzniklé metastabilní nanostruktury oxykarbidů jsou stabilizovány rychlým poklesem teploty.

Výtěžek depozitu závisí na podmínkách ozařování. U vzniklého depozitu se očekává velikost částic nanometrických rozměrů nebo nanostrukturovaných filmů mající dobré adhezní vlastnosti, které by se daly použít na povrstvování skleněných, polymerních či kovových substrátů.

Námi vyrobený nanostrukturovaný depozit je vyroben laserovou ablací materiálu TiO a TiO_2 ve vakuu a v přítomnosti par benzenu, hexanu, CO či CO_2. Tento vzniklý materiál je charakterizován spektroskopickými a mikroskopickými technikami SEM, TEM, elektronová difrakce, EDAX, FTIR, Ramanova spektroskopie, XPS, UV-Vis. Naší hlavní snahou je připravit formy suboxidů Ti_xO_{2-x}, Ti_xO_{1-x} a oxykarbidů TiC_xO_y.

GC-MS spektroskopie se používá pro identifikaci nestálých produktů vytvořených v dielektrickém průrazu benzenu, hexanu, CO či CO_2. Vzniklé sloučeniny jsou zajímavé pro organickou, anorganickou chemii a astrofyziku.

Příprava nanostrukturovaných materiálů pomocí CVD

Doktorand: Ing. Lubomír Krabáč
Školitel: RNDr. Vladislav Dřínek, CSc.

Chemical vapor deposition (CVD) neboli chemická depozice z plynné fáze je proces, při kterém jsou páry jednoho nebo více těkavých prekurzorů vedeny do vyhřívaného reaktoru, v němž jsou pyrolyticky dekomponovány a dochází ke vzniku tenkého filmu na povrchu substrátu. V závislosti na aplikovaných reakčních podmínkách existuje poměrně velké množství modifikací této metody, např. APCVD (atmospheric pressure CVD), LPCVD (low pressure CVD), MOCVD (metal-organic CVD), PECVD (plasma-enhanced CVD) aj. [1].

Nanomateriály jsou v současnosti objektem intenzívního výzkumu, neboť disponují chemickými a fyzikálními vlastnostmi, které jsou odlišné od vlastností ekvivalentních fází ve velkém objemu. Jejich využití lze nalézt zejm. v mikroelektronice, optice či optoelektronice. V této práci je věnována pozornost nanostrukturám na bázi Ge a Si/C. Očekává se, že Ge by mohlo nahradit v některých aplikacích Si, zejména díky jeho vyšší elektronové pohyblivosti (3900 vs. 1500 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) [1, 2, 3]. Ge nanodráty lze připravit mj. vapor-liquid-solid nebo vapor-solid-solid technikami vyžadujícími katalyzátor nezbytný pro jejich růst, dále laserovou ablací, metodou šikmé depozice (GLAD – glancing angle deposition), epitaxí na modifikovaném povrchu, termálním odpařováním nebo elektrochemickým leptáním [4].

Cílem práce je připravit Si/C/N nanotrubičky pyrolýzou Ge a Si/N prekurzorů za použití techniky LPCVD. Ze vzniklých nanoútvarů je při teplotě 750–900 °C odpařeno Ge z jejich jádra. Doposud byly tímto způsobem připraveny Si/C/N nanotrubičky na měděném a ocelovém (AISI 310) substrátu pyrolýzou hexamethyldigermanu $Ge_2(CH_3)_6$ a 1,1,3,3-tetramethyl disilazanu $H(CH_3)_2SiNHSiH(CH_3)$. Vzorky byly deponovány na zmíněné substráty při teplotách 500–700 °C po dobu 90 minut. Pyrolytická aparatura pracovala v průtočném režimu při celkovém tlaku 100–180 Pa, z čehož bylo 65–115 Pa $Ge_2(CH_3)_6$ a 35–65 Pa $H(CH_3)_2SiNHSiH(CH_3)$. Takto připravené vzorky jsou analyzovány elektronovou mikroskopií (SEM, TEM, HRTEM) a spektroskopickými metodami (Raman, FTIR, EDX).

Na základě analýz vzorků z doposud provedených experimentů bylo zjištěno, že nanočástice připravené výše uvedeným způsobem velmi dobře rostou při teplotě 650 °C a tlaku cca 180 Pa. Při teplotě 900 °C lze zase pozorovat odpaření podstatné části Ge ze struktury jednotlivých nanoútvarů. Vzniklé nanotrubičky jsou typicky desítky nm dlouhé.

Díky vlastnostem Si/C/N materiálů (např. vysoká tvrdost, nízký frikční koeficient, dobrá adheze k substrátu, nízká elektrická a vysoká tepelná vodivost, odolnost vůči oxidaci i za vysokých teplot a vůči působení chemických látek obecně aj.) lze očekávat využití těchto nanotrubiček v mnoha průmyslových aplikacích [5].

Literatura

1. Jones A. C., Hitchman M. L.: *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2009. 582 s. ISBN: 978-085404-465-8.
2. Klementova M., Drinek V., Palatinus L., Rieder M.: SiGe produkty připravené metodou CVD z různých prekurzorů. (Czech). SiGe Products Prepared by the CVD Method from Various Precursors. *Mat. Struct. Chem., Biology, Phys. Technol*. 17(2a), k93–k94 (2010).
3. Bosi M., Attolini G. *Progress in Crystal Growth and Char. of Mat*. **56** (2010), 146–174.
4. Drinek V., Subrt J., Klementova M. and Fajgar R., *J. Anal. Appl. Pyrol.* (2010), doi:10.1016/j.jaap.2010.09.001.
5. Blaszczyk-Lezak I. et al., *Thin Solid Films* **497** (2006), p. 24–34.

Extrakce a možnosti zakoncentrování látek z routy vonné

Doktorand: Ing. Markéta Kurčová
Školitel: Ing. Helena Sovová, CSc.
Školitel konzultant: Ing. Marie Sajfrtová, Ph. D.

Moje práce se zabývá superkritickou extrakcí biologicky aktivních látek z routy vonné. Cílem práce je látky s léčivými účinky zakoncentrovat a extrakci matematicky namodelovat. Pozornost je věnována především skupině furanokumarinů – xanthotoxin, bergapten, psoralen a rutamarin a ketonické látce 2-undecanonu. U xanthotoxinu jsou známé zejména protinádorové účinky, bergapten působí proti záněttům a proti bolesti. U rutamarinu byla zjištěna antidiabetická aktivita a 2-undecanon se používá v repelentech proti hmyzu. Superkritickým rozpouštědlem je CO_2. Výhody této metody spočívají v nastavení mírných podmínek teploty, což je u extrakce biologicky aktivních látek velmi důležité. Oxid uhličitý je rovněž netoxické rozpouštědlo. Byly testovány různé podmínky extrakce, pohybující se v rozmezí tlaku 12–30 MPa a teploty 40–80 °C . Použita byla metoda přídavného separátoru, která umožňuje odstranit vosky, tvořící v extraktu asi poloviční podíl a zároveň zachytit i další méně rozpustné látky. Extrakty jsou analyzovány plynovou chromatografií. Z této sady dat vyhodnotíme vliv podmínek v prvním separátoru na frakcionaci extraktu. Zpracování dat probíhá, je ukončeno vyhodnocení chromatogramů. Na základě starších dat z extrakce routy vonné bez přídavného separátoru vyvíjíme matematický model extrakce směsi. Nejprve jsem se zaměřila na vyhodnocení kinetiky dvou fází extrakce a na řazení látek do skupin podle stejného/obdobného chování při extrakci.