

Příprava tenkých anorganických vrstev na bázi BiVO_4

Renata Pučalíková

Bakalářská práce
2018

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství
akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Renata Pučalíková**
Osobní číslo: **T15219**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava tenkých anorganických vrstev na bázi BiVO₄**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Seznamte se s obsluhou skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a dalších přístrojů nezbytných pro syntézu anorganických částic.
3. Proveďte syntézu mikro/nano částic BiVO₄. Studujte vliv chelačních činidel, teploty a pH. Vzniklé částice charakterizujte pomocí SEM.
4. Získané výsledky přehledně diskutujte a srovnajte v závěrečných kapitolách bakalářské práce.

Rozsah bakalářské práce:
Rozsah příloh:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

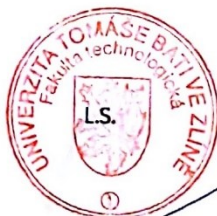
Seznam odborné literatury:

1. Cruz, SG, Girginova, PI, Neves, MC, Smolka, P, Kusak, R, Caldeira, M, Teixeira-Dias, J, Pedrosa, J and Trindade, T, "Controlled synthesis of morphological well-defined BiVO₄ pigment particles supported on glass substrates." *Advanced Materials Forum* lii, Pts 1 and 2, 514-516 1211-1215 (2006).
2. Neves, MC and Trindade, T, "Chemical bath deposition of BiVO₄." *Thin Solid Films*, 406 (1-2) 93-97 (2002).
3. Neves, MC, Lehocky, M, Soares, R, Lapcik, L and Trindade, T, "Chemical bath deposition of cerium doped BiVO₄." *Dyes and Pigments*, 59 (2) 181-184 (2003).
4. Barata, MAB, Neves, MC, Neto, CP and Trindade, T, "Growth of BiVO₄ particles in cellulosic fibres by in situ reaction." *Dyes and Pigments*, 65 (2) 125-127 (2005).
5. Zong, LB, Cui, PZ, Qin, FY, Zhao, K, Wang, ZM and Yu, RB, "Heterostructured bismuth vanadate multi-shell hollow spheres with high visible-light-driven photocatalytic activity." *Materials Research Bulletin*, 86 44-50 (2017).
6. Booshehri, AY, Polo-Lopez, MI, Castro-Alferez, M, He, PF, Xu, R, Rong, W, Malato, S and Fernandez-Ibanez, P, "Assessment of solar photocatalysis using Ag/BiVO₄ at pilot solar Compound Parabolic Collector for inactivation of pathogens in well water and secondary effluents." *Catalysis Today*, 281 124-134 (2017).

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Smolka, Ph.D.**
Ústav fyziky a mater. inženýrství
Datum zadání bakalářské práce: **2. února 2018**
Termín odevzdání bakalářské práce: **18. května 2018**

Ve Zlíně dne 12. února 2018


doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: RENATA PUČALI'KOVÁ¹

Obor: MI

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 30.4.2016


.....

²⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nerádělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíží k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá nanočásticemi na bázi vanadičnanu bismutitého (BiVO_4). Sloučenina BiVO_4 má díky fotokatalytické aktivitě a ferroelastickým vlastnostem širokou oblast využití. Práce se zaměřuje na jednu konkrétní oblast, a to na přípravu tenkého žlutého filmu obsahující částice BiVO_4 , které lze potenciálně využít pro přípravu žlutých pigmentů. Pigmenty na bázi BiVO_4 zaujímají z ekologických důvodů v průmyslu důležité postavení, slouží totiž jako náhrada za dříve využívané toxické pigmenty obsahující těžké kovy jako jsou olovo a kadmium. Vanadičnan bismutitý patří mezi anorganické pigmenty. Je všeobecně známo, že vlastností anorganických pigmentů silně závisí na morfologii částic. Cílem této práce je prozkoumat vliv podmínek syntézy na morfologii částic BiVO_4 .

Klíčová slova: vanadičnan bismutitý BiVO_4 , tenká vrstva, chemical bath deposition, fotokatalýza.

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with nanoparticles bismuth vanadate BiVO_4 . The compound BiVO_4 has a wide range of uses thanks to photocatalytic activity and ferro-elastic properties. The work focuses on preparation of a thin yellow film containing the BiVO_4 particles that can potentially be used to prepare yellow pigment. Pigment based on BiVO_4 occupy an important position in the industry for environmental reasons. Because it serve as a substitute for previously used toxic pigments containing heavy metals such as lead and cadmium. The bismuth vanadate is a part of inorganic pigments. It is well known that the properties of inorganic pigments strongly depend on particle morphology. The aim of the work is to investigate the influence of synthesis conditions on morphology of BiVO_4 particles.

Keywords: bismuth vanadate BiVO_4 , thin films, chemical bath deposition, photocatalysis.

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Smolkovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 NÁTĚROVÉ HMOTY	11
1.1 SLOŽENÍ NH	11
1.2 VLASTNOSTI BAREV	12
2 PIGMENTY	14
2.1 VLASTNOSTI PIGMENTŮ	14
2.2 ANORGANICKÉ PIGMENTY.....	15
3 VANADIČNAN BISMUTITÝ	17
3.1 STRUKTURA SYNTETICKY PŘIPRAVENÉHO BiVO_4	17
3.2 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ BiVO_4	18
3.2.1 Pigment BiVO_4	18
3.2.2 Fotokatalytické vlastnosti BiVO_4	19
3.3 METODY PŘÍPRAVY BiVO_4	19
II PRAKTICKÁ ČÁST	21
4 CÍL PRÁCE	22
5 PŘÍPRAVA VZORKŮ	23
5.1 METODA PŘÍPRAVY CBD.....	23
5.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	23
5.3 POSTUP PŘÍPRAVY.....	24
5.4 SEZNAM PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ	24
6 VYHODNOCENÍ STRUKTURY	25
6.1 POUŽITÝ PŘÍSTROJ.....	25
6.2 ROZDĚLENÍ VZORKŮ	25
6.2.1 Dle použitého komplexotvorného činidla.....	25
6.2.1.1 EDTA	26
6.2.1.2 EDTA společně s β -CD	26
6.2.1.3 EDTA společně s DTPA.....	27
6.2.1.4 EDTA společně s DTPA, β -CD.....	29
6.2.2 Dle pH reakční směsi	30
6.2.2.1 1. skupina	31
6.2.2.2 2. skupina	32
6.2.2.3 3. skupina	33
6.2.3 Dle doby expozice v průběhu krystalizace	34
6.2.4 Dle teploty zahřívání v průběhu krystalizace	35

6.2.5	Dle použitého substrátu	36
6.2.6	Dle výrobce chemikálií	37
7	DISKUZE VÝSLEDKŮ	38
7.1	DLE POUŽITÉHO KOMPLEXOTVORNÉHO ČINIDLA	38
7.2	DLE PH REAKČNÍ SMĚSI	39
7.3	DLE DOBY EXPOZICE V PRŮBĚHU KRYSTALIZACE	40
7.4	DLE TEPLoty ZAHŘÍVÁNÍ V PRŮBĚHU KRYSTALIZACE	40
7.5	DLE POUŽITÉHO SUBSTRÁTU.....	40
7.6	DLE VÝROBCE CHEMIKÁLIÍ	41
ZÁVĚR.....		42
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		43
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		47
SEZNAM OBRÁZKŮ.....		49
SEZNAM TABULEK.....		50
SEZNAM PŘÍLOH		51

ÚVOD

Vanadičnan bismutitý BiVO_4 je anorganická sloučenina, která je kvůli svým vlastnostem často využívána jako žlutý pigment nebo úzkopásmový polovodič. Díky fotokatalytickým vlastnostem může najít využití v oblasti solární energie. Žluté pigmenty na bázi BiVO_4 se vyznačují schopností tónování do žlutých a zelenožlutých odstínů. Jako žlutý pigment se začal používat již před rokem 1980 z jednoho prostého důvodu, řadí se mezi pigmenty, které nejsou toxické pro životní prostředí. S rozvojem environmentální uvědomělosti začalo docházet k nahrazování toxických pigmentů obsahujících těžké kovy, jako jsou olovo a kadmium, za jiné netoxické pigmenty. Mezi další přednosti BiVO_4 , díky kterým je často využíván patří tepelná stabilita, vysoká krycí schopnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům a chemikáliím.^{1; 2; 3; 4}

Sloučenina BiVO_4 se vyskytuje v přírodě jako minerální látka nejčastěji na území Německa. Pro průmysl nemají tyto minerální látky větší význam. Z tohoto důvodu se BiVO_4 připravuje jako syntetická sloučenina, kdy je při syntéze možno ovlivnit výslednou podobu materiálu, konkrétně např. morfologii částic, velikost a distribuci velikostí. Při přípravě syntetických částic BiVO_4 se zaměříme na jednu konkrétní metodu, kterou je chemical bath deposition (CBD). Metoda CBD umožňuje přípravu částic BiVO_4 s dobře definovanou morfologií za atmosférického tlaku a relativně nízkých teplot, což je velkou výhodou oproti ostatním metodám, jako je např. termální dekompozici. Cílem této práce je prozkoumat vliv podmínek syntézy na morfologii částic BiVO_4 .^{1; 4}

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 NÁTĚROVÉ HMOTY

Nátěrové hmoty (NH) jsou látky, které mají schopnost přilnout k povrchu jiných materiálů a vytvořit tak povlak (nový povrch) s jinými vlastnostmi než původní povrch materiálu. Povlak tvoří chemickou a fyzikální vazbu společně s povrchem materiálu, na kterém byla nanesena NH. Nátěrové hmoty se nanášejí v tenké vrstvě, jejich účel je dekorativní, ochranný, antivibrační nebo mohou také sloužit k vyplňování nerovností na aplikovaném povrchu.^{5; 6; 7}

Důležitou vlastností NH je rozpustnost v rozpouštědle – vodě, organických a přírodních rozpouštědlech a změkčovadlech. V současné době jsou z environmentálních důvodů upřednostňovány NH na vodní bázi (ředitelné vodou). Výsledné vlastnosti NH jsou definovány chemickou strukturou jednotlivých složek (barvivo, pojivo, ředidlo, pomocné látky).⁶

1.1 Složení NH

NH jsou tvořeny následujícími složkami: pigmenty, pojivla, rozpouštědla nebo ředidla. Pigment je složka, která zajišťuje výslednou barvu. Pojivo je látka, která vytváří takzvanou spojitou vrstvu a zároveň určuje výsledné mechanické vlastnosti NH. Jako pojivo se používají složky organického původu, syntetické polymery a méně často jsou využívány látky anorganického původu. Rozpouštědla musí mít takovou vlastnost, aby v nich bylo rozpustné pojivo. Jejich účelem je převedení pojiva a pigmentu v stejnou vrstvu na aplikovaný povrch. Po nanesení se začnou rozpouštědla odpařovat. Tím je jejich úloha splněna – z výsledného nátěru by se mělo veškeré ředidlo odpařit, jinak dochází ke zhoršení odolnosti nátěru vůči chemikáliím a mechanickému namáhání. Mezi nejznámější rozpouštědla patří alifatické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky (toulén, xylen), alkoholy a estery.^{6; 8}

Do barev se mohou přidávat plnidla, jejich funkce spočívá ve vyrovnání mechanických vlastností nátěrových barev. V případě drahých pigmentů slouží jako takzvaná nástavba objemu. Nejčastěji se používají práškové minerální látky, jako jsou kaolín, mastek, křída a vápenec.^{6; 8}

1.2 Vlastnosti barev

Výsledná barva povrchu je především určena fyzikálními vlastnostmi světla (elektromagnetického záření), mezi tyto vlastnosti se řadí vlnová délka, frekvence, rychlost a energie. Elektromagnetické záření je tvořeno směsí záření o různých vlnových délkách a intenzitě. Již dříve byl dokázán vlnově částicový dualismus světla. Pod pojmem dualismus světla si můžeme představit, že světlo se chová jako vlna a částice, nesoucí určité kvantum energie. Denní světlo obsahuje tři druhy elektromagnetického záření ultrafialové, viditelné a infračervené. Lidské oko je schopno detekovat pouze viditelné záření v přibližném rozsahu 380 až 740 nm, kterým odpovídají jednotlivé barvy monochromatického světla vznikající rozkladem polychromatického bílého světla (Tab. č. 1).^{1; 9; 10}

Tab. č. 1: Vlnové délky a frekvence základních barev pro viditelné záření.⁵

Barva	Vlnová délka (nm)	Frekvence (THz)
Červená	625-740	480-405
Oranžová	590-625	510-480
Žlutá	565-590	530-510
Zelená	520-565	580-530
Azurová	500-520	600-580
Modrá	430-500	700-600
Fialová	380-430	790-700

Výsledná barva, kterou detekuje lidské oko je tvořena odraženým světlem od daného materiálu (Tab. č. 2). Jinými slovy na materiál dopadá světlo o určité vlnové délce a energii fotonů. Toto světlo se z části absorbuje a odrazí. Aby došlo k absorpci musí energie fotonů odpovídat rozdílu energetických hladin pro excitovaný stav elektronů.^{1; 11}

Tab. č. 2. Zobrazující absorbovanou vlnovou délku o určité barvě a k ní komplementární barvu.¹¹

Absorbovaná vlnová délka (nm)	Barva absorbovaného světla	Barva látky
400-435	Fialová	Žlutozelená
435-480	Modrá	Žlutá
480-490	Zelenomodrá	Oranžová
490-500	Modrozelená	Červená
500-560	Zelená	Purpurová
560-580	Žlutozelená	Fialová
580-595	Žlutá	Modrá
595-650	Oranžová	Zelenomodrá
650-670	Červená	Modrozelená

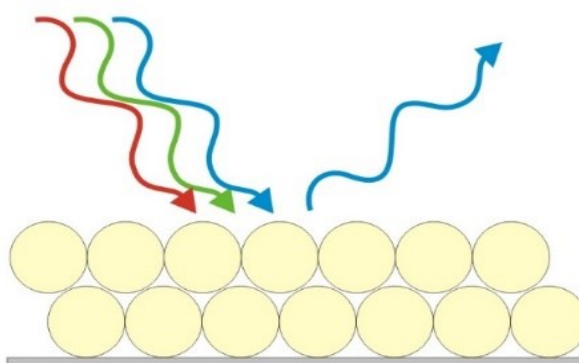
2 PIGMENTY

Vlastnosti pigmentů jsou závislé na chemické struktuře a morfologii. Oproti barvivům jsou pigmenty nerozpustné v použitém médiu.⁷

2.1 Vlastnosti pigmentů

Barviva jsou dobře rozpustné v použitém médiu (rozpuštědla), ale mají problém s tečením. Pigmenty jsou nerozpustné v použitém médiu. Jejich vzájemná nerozpustnost mezi médiem a pigmentem je způsobena velmi slabou afinitou (schopností sloučení s jinou chemickou látkou) v místě kontaktu. V případě některých aplikací (inkousty, termoplastické materiály), kde je důležité zabudovat pigment do média to způsobuje problém. Řešením je fyzikální tuhnutí nebo polymerace, kde se jednotlivé částice pigmentu zafixují v polymerní matici.^{1; 5; 12; 13}

Jednou z dalších významných vlastností pigmentů jsou jejich optické vlastnosti. Jinými slovy je to schopnost tvorby barevného vjemu, výsledná barva je dána vlnovou délkou odraženého světla (Obr. č. 1). Optické vlastnosti pigmentu vznikají pomocí kombinace dvou základních jevů viditelného světla, absorpce a rozptylu světla. Vzniklý barevný vjem (barva látky) je závislý na molekulární konstituci neboli vnitřnímu uspořádání molekul. Struktura částic (modifikace, velikost, krystalografie) výrazně ovlivňuje optické vlastnosti a výtěžnost barev.^{1; 12; 13}



Obr. č. 1: Vznik barevného vjemu při dopadu světla na pigment, kde se část absorbuje a odrazí.¹⁴

Na pigmenty jsou kladeny i jiné požadavky, kromě výborných optických vlastností, musí být schopny odolávat účinkům prostředí v průběhu zpracování a jejich následnému použití. Nejdůležitější vlastnosti pro výběr vhodného pigmentu jsou světelná stabilita, dobrá odolnost vůči povětrnostním vlivům, chemikáliím a teplotě.^{1; 12; 13}

Pigmenty mohou být jak anorganického, tak i organického původu. Anorganické a organické pigmenty mají velký význam pro průmysl, ale svými vlastnostmi se vzájemně odlišují.^{1; 12}

2.2 Anorganické pigmenty

Anorganické pigmenty jsou látky s vysokou teplotní a povětrnostní odolností, dobrými krycími vlastnostmi a odolností vůči rozpouštědlům a chemikáliím. Z tohoto důvodu jsou anorganické pigmenty v technickém průmyslu využívány častěji než organické. Další aspekt častějšího využití je jejich příznivá cena. Organické pigmenty se vyznačují vysokou intenzitou barev a jasů, v tomto ohledu anorganické pigmenty zaostávají.^{1; 12; 13}

Anorganické pigmenty nachází uplatnění ve výrobě papíru, skla, keramiky, syntetických vláken, plastových výrobků a nátěrových hmot. V minulosti byly využívány pro tvorbu nástěnných maleb.¹²

Dle zdroje jejich původu je můžeme rozdělit na přírodní, kovové a syntetické. Přírodní pigmenty se získávají z rostlinných, živočišných a minerálních látek. Mezi přírodní pigmenty patří grafit a kaolin, které se používali už od počátku historie lidstva. Kovové pigmenty jsou zastoupeny převážně oxidy, nejčastěji se používá práškový hliník, olovo, bronz a zinek. Syntetické pigmenty vznikají využitím chemických postupů, jejich hlavním zdrojem je ropný průmysl.^{1; 7; 12; 14}

Dle výsledné barvy látek můžeme rozdělit pigmenty do následujících skupin:

- a) Bílá – titanová běloba TiO_2 , zinková běloba ZnO , barytová běloba BaSO_4 , křída, vápenec, mramor CaCO_3 .
- b) Žlutá – chromová žluť PbCrO_4 , kadmiová žluť CdS , barytová žluť BaCrO_4 , vanadičnan bismutitý BiVO_4 .
- c) Červená – červené okry Fe_2O_3 a FeO(OH) , minium Pb_3O_4 , chromová oranž $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$, chromová červeň $2 \text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{PbCrO}_4$.

- d) Modrá – kobaltová modř $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, manganová modř $\text{BaMnO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$, ultramarín, azurit $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$.
- e) Zelená – chromové zeleně Cr_2O_3 a $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, jílové minerály glaukonit a seladonit.
- f) Černá – grafit, saze, manganová čern MnO_2 .¹⁴

Bakalářská práce se zaměřuje na žluté pigmenty, které se vyznačují odrážením žluté barvy světla odpovídající vlnovým délkám 570 až 610 nm. Žluté anorganické pigmenty se nejčastěji používají v dopravním a silničním průmyslu, kvůli vysoké odolnosti vůči povětrnostním vlivům a dobré viditelnosti. Další oblast využití spočívá v takzvaných chladných povlacích, které jsou tvořeny pigmenty s vysokou odrazivostí infračerveného záření. Tyto chladné povlaky slouží jako exteriérové nátěry, které odráží většinu dopadajícího záření a snižují tak spotřebu energie na ochlazování prostorů. Žluté pigmenty s větší odrazivostí infračerveného záření jsou převážně tvořeny kombinací prvků molybdenu, vápníku, bismutu, vanadu, atd.^{15; 16}

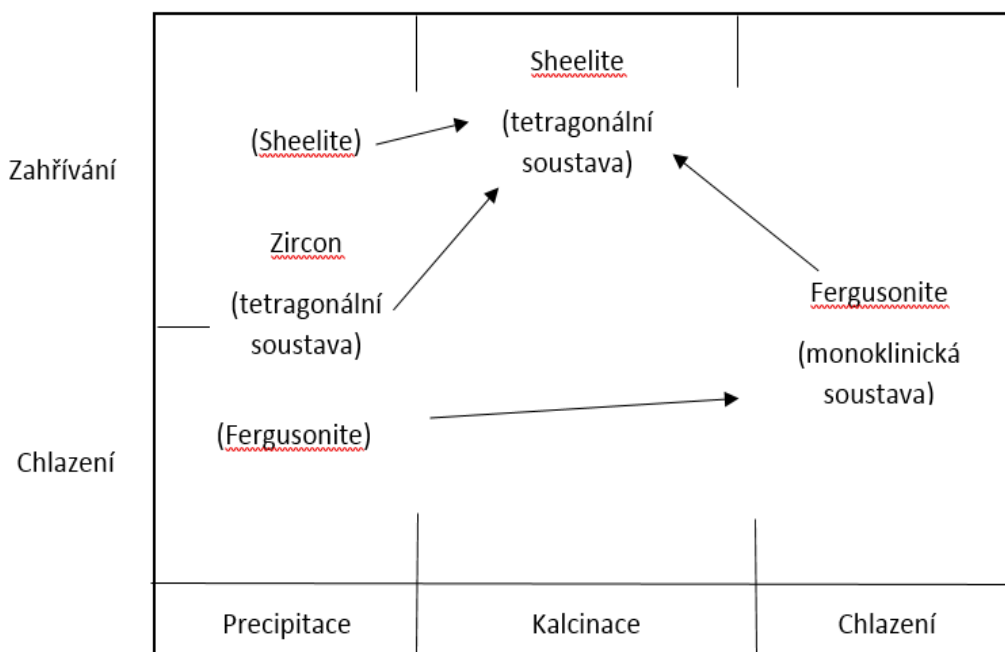
Nevýhodou většiny žlutých anorganických pigmentů je jejich toxicita. Tyto sloučeniny obsahují těžké kovy jako jsou olovo, kadmium, selunium a chrom. Toxicita těchto prvků má nežádoucí vliv na životní prostředí a na lidské zdraví. Možnou alternativou toxických žlutých pigmentů je vanadičnan bismutitý BiVO_4 , který bude popsán v následující kapitole.¹⁷

3 VANADIČNAN BISMUTITÝ

Vanadičnan bismutitý, BiVO_4 , je sloučenina, která se vyskytuje v přírodě jako minerální látka. Tyto minerály jsou tvořeny různými krystalickými strukturami. Patří sem dreyerit (tetragonální soustava), pucherit (orthorombická soustava) a clinobisvanit (monoklinická soustava). Rozdílná krystalická soustava jednotlivých minerálů má za následek různé barevné vlastnosti. Dreyerit má barvu oranžově-žlutou až hnědo-žlutou, pucherit je zbarven žluto-hnědě, červeně až do hněda. Clinobisvanit obsahuje žluté až oranžové odstíny. V oblasti použití BiVO_4 jako žlutého pigmentu nemají samotné minerály pro průmysl žádný význam.^{1; 18; 19; 20}

3.1 Struktura synteticky připraveného BiVO_4

Výsledné vlastnosti synteticky připraveného BiVO_4 jsou silně závislé na krystalické struktuře. Zajímavostí této sloučeniny je polymorfismus. Jsou známy tři strukturální modifikace: monoklinická soustava (fergusonite), tetragonální soustava (zircon a sheelite). Vzájemný přechod mezi těmito strukturami je uveden na obrázku číslo 2.^{1; 21}



Obr. č. 2: Schéma znázorňující přechody mezi strukturami (zircon, sheelite, fergusonite) BiVO_4 .²¹

3.2 Vlastnosti a využití BiVO₄

V roce 1924 se vyskytuje první zmínka o krystalech BiVO₄ v lékařském patentu. O pár desítek let později se podařila první syntéza monoklinické struktury BiVO₄ (Roth and Warning, 1964). Tato synteticky připravená sloučenina vykazuje výborné technologické vlastnosti, jako jsou ferroelastická, iontová vodivost a fotokatalytická aktivita. Vanadičnan bismutitý je známý materiál díky příznivé ceně, vysoké ploše povrchu, významných chemickým a fyzikálním vlastnostem, stabilitě a ekologickému charakteru, které se využívají pro aplikace plynových senzorů, lithium-iontových baterií, fotokatalyzátoru, pigmentů. Jak již bylo dříve zmíněno jeho vlastnosti jsou silně závislé na morfologii, velikosti a rozměru částic.^{2; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27}

3.2.1 Pigment BiVO₄

Další oblast využití jsou žluté netoxické pigmenty. Většina žlutých pigmentu obsahuje těžké kovy, které jsou nežádoucí pro lidský organismus a životní prostředí. Z tohoto důvodu je BiVO₄ výborná náhrada.^{1; 21; 24; 25}

Jako pigment se používá díky následujícím vlastnostem: vysoká tepelná stabilita, odolnost a stálost vůči povětrnostním vlivům a chemikáliím. Jeho další přednosti jsou stálost vůči světlu, vysoká krycí schopnost a lesk, tónování v odstínech žluté až zelenožluté. Díky snadnému rovnoměrnému rozptýlení pevných částic v kapalném prostředí (dispergaci) se může používat v systémech na bázi rozpouštědel, vody a vodných disperzí. Z tohoto důvodu se může používat na barvy a povlaky s lepšími fyzikálními, mechanickými a chemickými vlastnostmi. Dále se využívá v plastikářském a automobilovém průmyslu.^{1; 21; 24; 25; 28}

V případě aplikace automobilových povlaků, či jiných povlaků, na povrch materiálu jsou kladeny velmi vysoké požadavky vůči oděru, působení vody a chemikáliím, omezení korozi materiálu, zajištění dekorativního a estetického účelu. Nejdůležitější požadavek na výběr vhodného povlaku je udržení si svých vlastností v určitém časovém průběhu bez známky degradace. To vše nabízí pigment BiVO₄.^{25; 27}

3.2.2 Fotokatalytické vlastnosti BiVO_4

Fotokatalytické vlastnosti polovodičů jsou nejvíce využívány v oblasti solární energie, degradaci organických kontaminantů, štěpení vody a umělé fotosyntéze. Polovodiče mohou být s širokopásmovou mezerou, které vykazují aktivitu pouze po ozáření ultrafialovým zářením, nebo polovodiče s úzkým pásem zakázaných energií, které jsou aktivní při použití viditelného záření.^{3; 29; 30}

Vanadičnan bismutitý je úzkopásmový polovodič, při ozáření viditelným světlem vykazuje pás 2,4 – 2,8 eV. Fotokatalytická aktivita je silně závislá na morfologických vlastnostech sloučeniny. Sloučenina s dobře definovanou morfologií (velikostí a tvarem částic) má vyšší fotokatalytickou aktivitu. Monoklinická struktura vykazuje lepší fotokatalytickou aktivitu oproti ostatním, z důvodu nižšího band gapu (šířka zakázaného pásu energií) pohybujícím se v oblasti 2,4 eV.^{3; 29; 30}

Jeho hlavní nevýhodou jsou špatné přenosové vlastnosti náboje a rychlost rekombinace dvojice elektron-díra. Tyto nevýhody se dají odstranit pomocí spojování s jinými polovodiči, tvorbou kompozitu případně dopingu jinými sloučeninami. Jedny z možných typů kompozitu: CdS/BiVO_4 , $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiVO}_4$, $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$.³⁰

3.3 Metody přípravy BiVO_4

Dle použité metody přípravy BiVO_4 můžeme ovlivnit krystalizační strukturu. Tetragonální struktura se připravuje pomocí metody srážení (precipitace) za pokojové teploty a kalcinace za zvýšené teploty. Monoklinická struktura se může připravit s využitím metody srážení, kalcinace nebo chlazení (Obr. č. 2). Jak již bylo zmíněno monoklinická struktura vykazuje lepší vlastnosti. Z tohoto důvodu je její příprava víc žádoucí než tetragonálních struktur BiVO_4 . Monoklinická struktura se obvykle připravuje pomocí následujících procesů:

- Vodná metoda (aqueous process) – vysrážené částice BiVO_4 se získají filtrací z vodného roztoku připravené za vyšší teploty.³¹
- Hydrotermální metoda (hydrothermal method) - pomocí této metody se připravuje BiVO_4 za nižší teploty s dobře kontrolovanou morfologií.^{1; 22}

- Sonochemická metoda (sonochemical method) – díky této metodě je možnost vytvářet materiály s relativně menší velikostí krystalů a větší plochou povrchu.²²
- Metoda USP (ultrasonic spray pyrolysis) – metoda založená na odpařování rozpouštědla a vytvoření prášku BiVO_4 .²²
- Metoda SCS (solution combustion synthesis) – slouží pro přípravu jemných krystalických prášků, s aplikací na keramický průmysl, přípravu katalyzátorů a slitin.³²
- Metoda MOD (metalorganic decomposition) – je technika, která umožňuje výrobu BiVO_4 ve formě prášku a tenkých vrstev na substrátu. Výsledný film má rovnoměrné složení.^{1; 33}
- Metoda CBD (chemical bath deposition) – při této metodě se používá komplexotvorné činidlo, které zajistí tvorbu částic BiVO_4 s dobře definovanou morfologií.^{1; 4}
- Metoda SSR (solid-state reaction) – pomocí této metody probíhá reakce v pevné fázi při vysoké teplotě. V porovnání se sol-gel technikou patří mezi jednodušší metody.³⁴
- Sol-gel metoda (sol-gel method) – zajišťuje získání vysoce čistého materiálu ve formě žlutého gelu s kontrolou velikostí a tvaru částic. Syntéza probíhá při nižší teplotě a krátké následné době žíhání.^{22; 35}

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL PRÁCE

Hlavní cíl práce je prozkoumat vliv podmínek syntézy na morfologii, velikost a distribuci velikosti částic BiVO_4 . Jak již bylo zmíněno, BiVO_4 je anorganický pigment, jehož vlastnosti jsou silně závislé na morfologii (tvar částic, velikost). Změnu morfologie mohou způsobit následující vlivy: hodnota pH reakční směsi, vliv použitého komplexotvorného činidla, doba expozice vzorku v olejové lázni a teplota olejové lázně.

Mezi další cíle experimentu patří prozkoumat vliv použitého substrátu pro tvorbu filmu BiVO_4 . Byly použity dva typy substrátů, konkrétně sklo a křemík. Jako skleněné substráty byla použita mikroskopická krycí sklíčka, v případě křemíku šlo o wafery orientace 100, dodané firmou ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o.

Další aspekt, který může mít vliv na zkoumané částice BiVO_4 je výrobce chemikálií a jejich čistota. Chemikálie pro syntézu byly dodány firmami Sigma-Aldrich® a Fluka®.

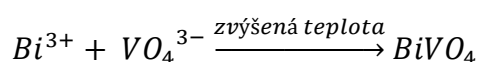
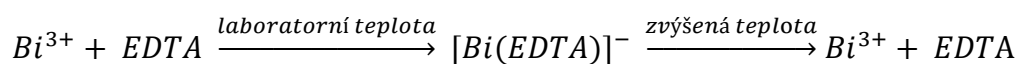
5 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro přípravu vzorků BiVO_4 byla využita metoda Chemical bath deposition (CBD).⁴

5.1 Metoda přípravy CBD

Metoda Chemical bath deposition (CBD) umožňuje přípravu částic BiVO_4 s dobře definovanou morfologií, jako je velikost a tvar částic. Jak již bylo zmíněno, u anorganických pigmentů hraje morfologie částic významnou roli a ovlivňuje tak výsledné vlastnosti pigmentů. Morfologie částic může být ovlivněna reakčními podmínkami v průběhu krystalizace.⁴

Princip této metody spočívá v zavedení ligandu (komplexotvorného činidla) do vodného roztoku obsahujícího ionty Bi^{3+} a VO_4^{3-} . Komplexotvorné činidlo zabrání spontánnímu sloučení iontů Bi^{3+} a VO_4^{3-} . V případě že by došlo k spontánnímu sloučení, vznikla by sloučenina BiVO_4 bez dobře definované morfologie. Komplexotvorné činidlo, nejčastěji EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová), se naváže na kov Bi^{3+} , při laboratorní teplotě, za vzniku vysoce stabilního komplexu $[\text{Bi}(\text{EDTA})]^-$. Zvýšením teploty dojde k rozpadu tohoto komplexu a postupnému uvolnění bismutitých iontů Bi^{3+} , které se sloučí s vanadičnanem VO_4^{3-} , dle následujících rovnic:^{4; 36}



Výsledkem je sloučenina BiVO_4 s dobře definovanou morfologií.⁴

5.2 Použité chemikálie

Pro přípravu vzorků BiVO_4 byly použity chemikálie od firmy Sigma-Aldrich® (EDTA – kyselina ethylendiamintetraoctová, DTPA – kyselina diethylentriaminpentaoctová, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – pentahydrát dusičnanu bismutitého, NaVO_3 – vanadičnan sodný, β -CD – beta cyklodextrin) a Fluka® (EDTA – kyselina ethylendiamintetraoctová, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – pentahydrát dusičnanu bismutitého, NaVO_3 – vanadičnan sodný).

5.3 Postup přípravy

Ve vodném roztoku se rozpustí příslušné množství komplexotvorného činidla, případně se může přidat β -CD. Míchání vzorku probíhá při laboratorní teplotě. Po úplném nebo částečném rozpuštění komplexotvorného činidla se přidá $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Vzniká běle zakalený roztok, který se míchá po dobu 15 minut. Následuje přidavek NaVO_3 , který způsobí obarvení roztoku do oranžové barvy. Reakční směs obsahující komplexotvorné činidlo, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, NaVO_3 ve vodném prostředí má pH pod 1,00. Z tohoto důvodu se pH upravuje pomocí hydroxidu sodného (1 M NaOH) na příslušnou hodnotu v intervalu 8,40 až 8,99. Při úpravě pH na vyšší hodnotu získá roztok žlutou barvu místo původní oranžové.

Reakční směs se vloží do olejové lázně, umístěné na magnetickém míchadle s ohřevem. V průběhu míchání se reakční směs zahřívá a plně rozpouští, tak dlouho dokud se roztok nestane žlutě průhledným. Po dosažení této barvy se do reakční směsi vloží substrát (mikroskopické sklíčko, křemíková destička), který byl očištěn (destilovaná voda, ethanol) a nechá se zahřívát v olejové lázni, bez míchání, po určitou dobu při dané teplotě. Během zahřívání dochází na substrátu k tvorbě žlutého filmu (krystalizaci) částic BiVO_4 . Po vytažení byl substrát s filmem BiVO_4 očištěn destilovanou vodou a ethanolem.

5.4 Seznam připravených vzorků

V příloze číslo 1 je uveden kompletní seznam připravených vzorků. Kde každý vzorek má přidělené číslo vzorku. První písmeno poskytuje informace o použitém substrátu. Využívané substráty: skleněné (G) a křemíkové (W). Dále nám poskytne informace o použitých chemikáliích, procesu v průběhu krystalizace a nastavené hodnotě pH reakční směsi.

6 VYHODNOCENÍ STRUKTURY

6.1 Použitý přístroj

Struktura vzorků byla vyhodnocena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) Phenom Pro-X (Obr. č. 3).



Obr. č. 3: Skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro-X.³⁷

6.2 Rozdělení vzorků

Připravené vzorky můžeme rozdělit do skupin dle vlivu prostředí v průběhu krystalizace. Hlavní vlivy prostředí, které mohou zapříčinit změnu velikosti a tvaru částic jsou: teplota a doba expozice v průběhu krystalizace, pH reakční směsi, použité komplexotvorné činidlo, substrát pro růst částic a výrobce chemikálií.

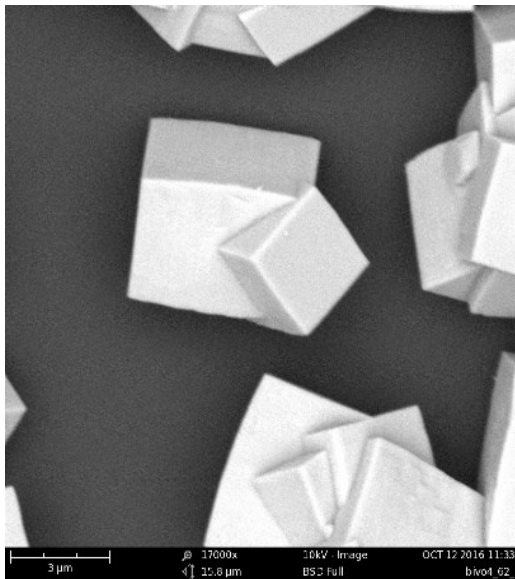
6.2.1 Dle použitého komplexotvorného činidla

Vyhodnocení struktury částic BiVO_4 dle použitého komplexotvorného činidla – EDTA a DTPA, s přidávkou $\beta\text{-CD}$. Podle použitého komplexotvorného činidla případně vzájemné kombinace můžeme rozdělit vzorky do následujících skupin.

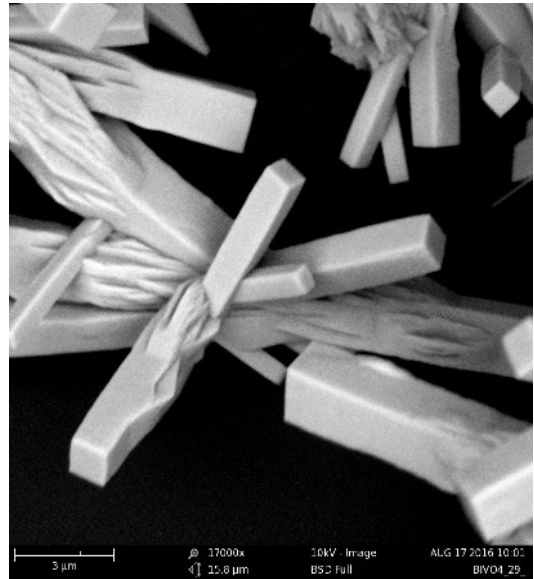
6.2.1.1 EDTA

Jako komplexotvorné činidlo bylo využito samotné EDTA v látkovém množství 2,55 mmol.

a) G-62, zvětšení 17000x



b) G-29, zvětšení 17000x



Obr. č. 4: Film BiVO₄ pořízený na SEM.

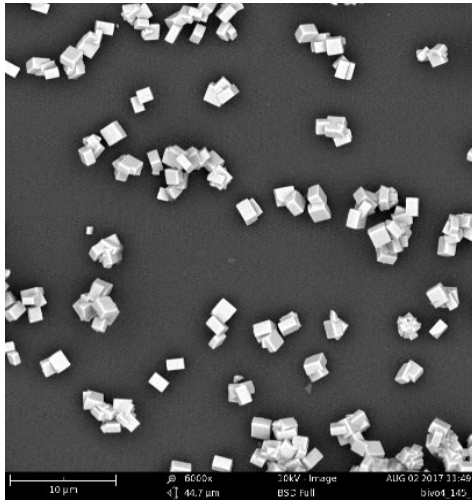
a) G-62 / pH= 8,50 / 5 hod. / 100 °C;

b) G-29 / pH= 8,89 / 3 hod. / 100 °C.

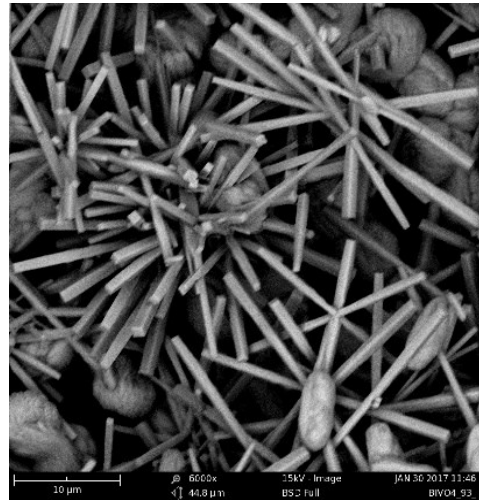
6.2.1.2 EDTA společně s β-CD

Komplexotvorné činidlo EDTA použité v látkovém množství 2,55 mmol společně s 0,075 mmol β-CD.

a) G-145, zvětšení 6000x



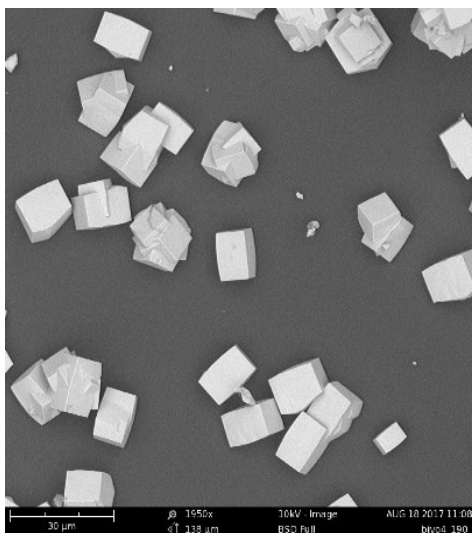
b) G-93, zvětšení 6000x

Obr. č. 5: Film BiVO_4 pořízený na SEM.a) G-145 / pH= 8,50 / přídavek β -CD / 3,5 hod. / 100 °C;b) G-93 / pH= 8,88 / přídavek β -CD / 2,5 hod. / 100 °C.

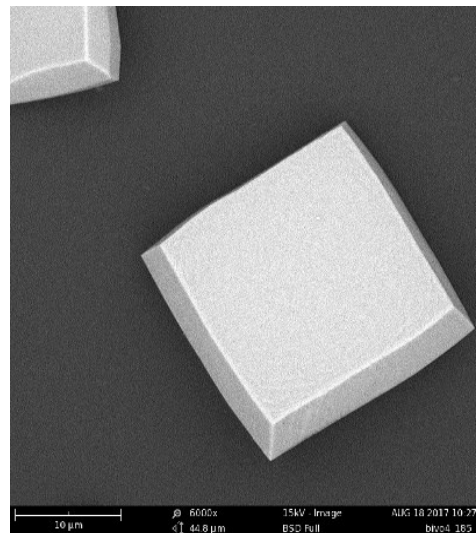
6.2.1.3 EDTA společně s DTPA

Jako komplexotvorné činidlo bylo využito 2,42 mmol EDTA v kombinaci s 0,127 mmol DTPA.

a) G-190, zvětšení 2000x



b) G-185, zvětšení 6000x

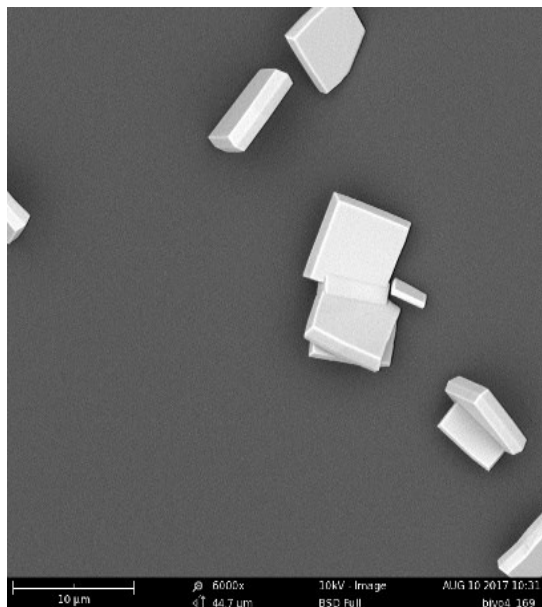
Obr. č. 6: Film BiVO_4 pořízený na SEM.

a) G-190 / pH= 8,85 / 24 hod. / 100 °C;

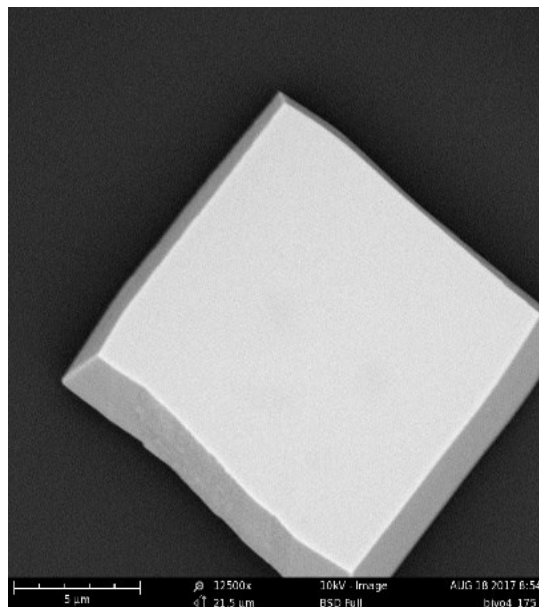
b) G-185 / pH= 8,53 / 48 hod. / 100 °C.

Další varianta je použité EDTA v látkovém množství 2,29 mmol v kombinaci s 0,254 mmol DTPA.

a) G-169, zvětšení 6000x



b) G-175, zvětšení 12500x



Obr. č. 7: Film BiVO₄ pořízený na SEM.

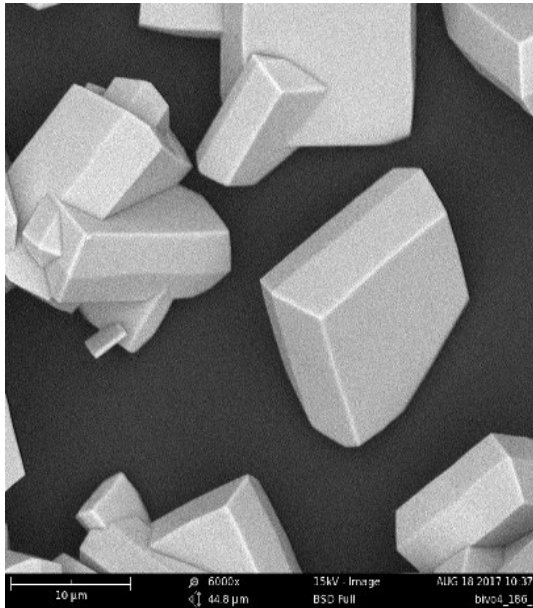
a) G-169 / pH= 8,54 / 23 hod. / 100 °C;

b) G-175 / pH= 8,53 / 48 hod. / 100 °C.

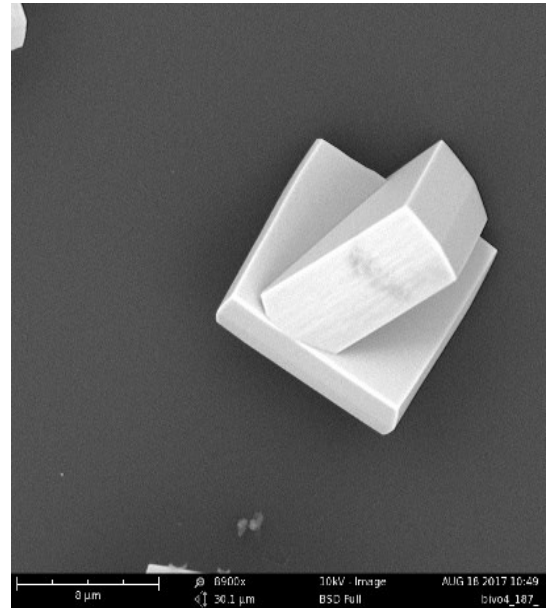
6.2.1.4 EDTA společně s DTPA, β -CD

Kombinace komplexotvorných činidel v látkovém množství 2,42 mmol EDTA a 0,127 mmol DTPA společně s 0,075 mmol β -CD.

a) G-186, zvětšení 6000x



b) G-187, zvětšení 8900x

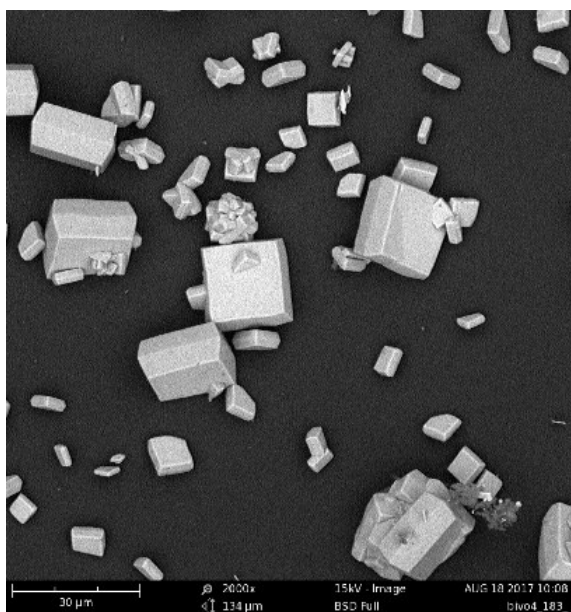
Obr. č. 8 : Film BiVO_4 pořízený na SEM.

a) G-186 / pH= 8,53 / přídavek β -CD / 48 hod. / 100 °C;

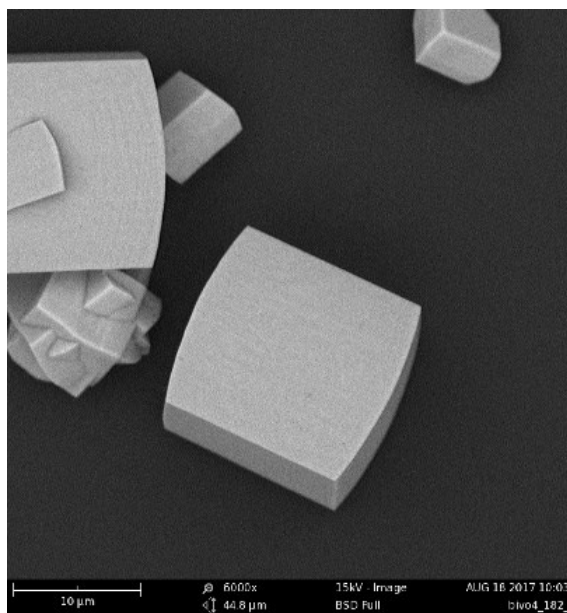
b) G-187 / pH= 8,57 / přídavek β -CD / 48 hod. / 100 °C.

Další kombinace komplexotvorných činidel v látkovém množství 2,29 mmol EDTA a 0,254 mmol DTPA společně s 0,075 mmol β -CD.

a) G-183, zvětšení 2000x



b) G-182, zvětšení 6000x

Obr. č. 9: Film BiVO_4 pořízený na SEM.

a) G-183 / pH= 8,53 / přidavek β -CD / 48 hod. / 100 °C;

b) G-182 / pH= 8,85 / přidavek β -CD / 48 hod. / 100 °C.

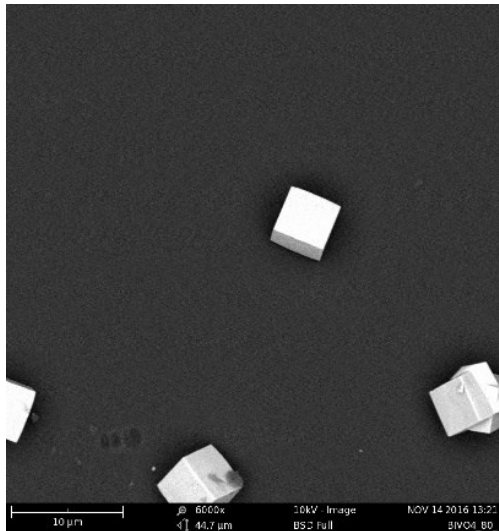
6.2.2 Dle pH reakční směsi

Vyhodnocení struktur částic BiVO_4 dle hodnoty pH, pro vzorky připravené pomocí komplexotvorného činidla EDTA, nebo s přidavkem β -CD. Nastavené hodnoty pH reakční směsi můžeme rozdělit do třech následujících skupin.

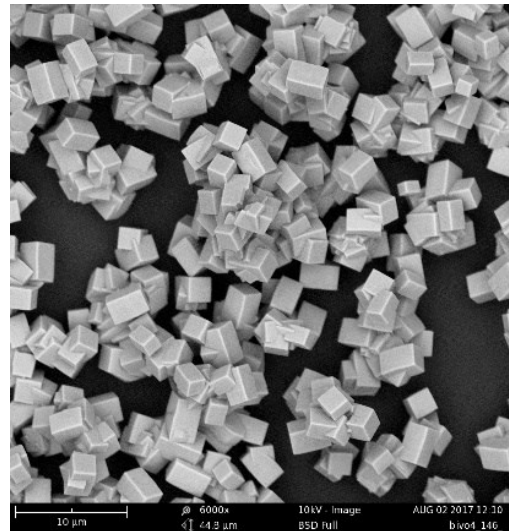
6.2.2.1 1. skupina

Do první skupiny jsou zařazeny vzorky s hodnotami pH reakční směsi od 8,40 do 8,59.

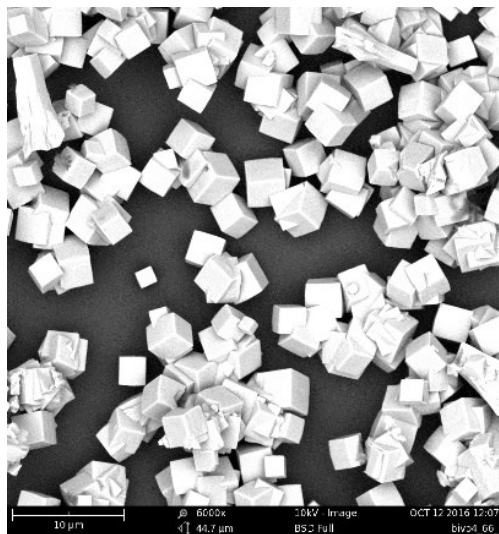
a) G-80, zvětšení 6000x



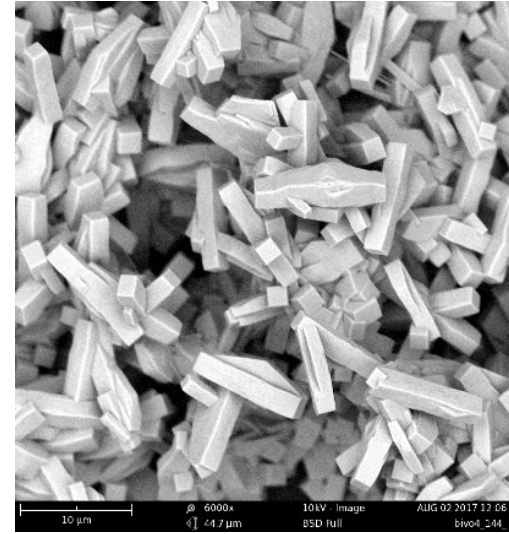
b) G-146, zvětšení 6000x



c) G-66, zvětšení 6000x



d) G-144, zvětšení 6000x



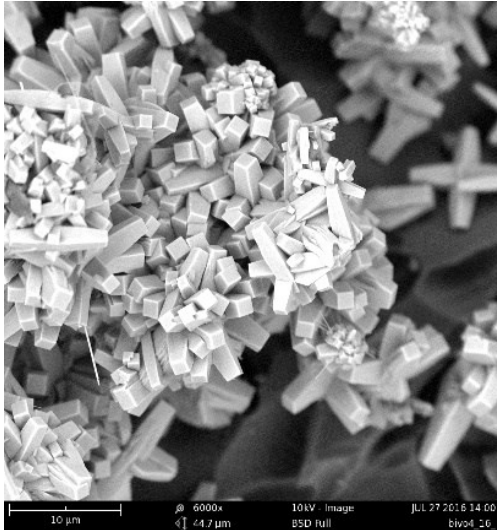
Obr. č. 10: Film BiVO_4 pořízený na SEM.

- a) G-80 / pH= 8,49 / přídavek β -CD / 4 hod. / 100 °C;
- b) G-146 / pH= 8,51 / přídavek β -CD / 3 hod. / 100 °C;
- c) G-66 / pH= 8,52 / 4 hod. / 100 °C;
- d) G-144 / pH= 8,56 / přídavek β -CD / 4 hod. / 100 °C.

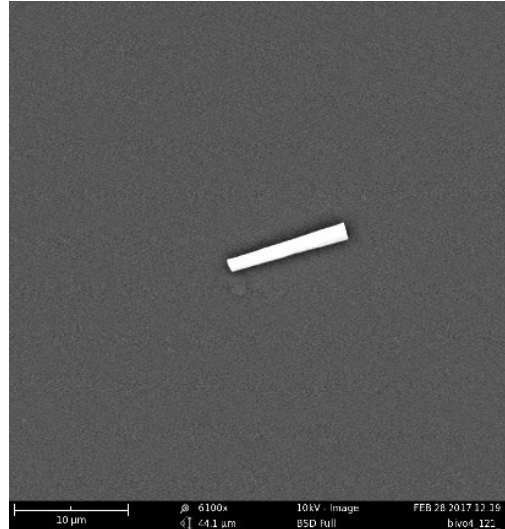
6.2.2.2 2. skupina

V druhé skupině jsou zařazeny vzorky s hodnotami pH reakční směsi od 8,60 do 8,79.

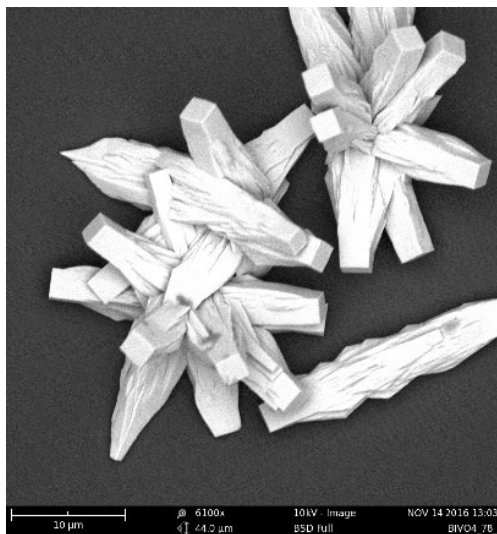
a) G-16, zvětšení 6000x



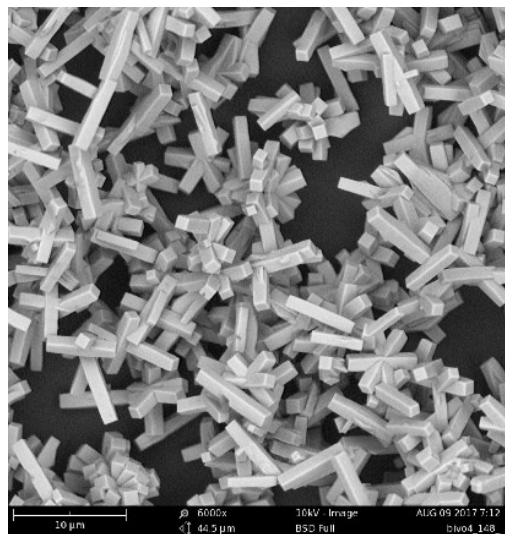
b) G-121, zvětšení 6100x



c) G-78, zvětšení 6100x



d) G-148, zvětšení 6000x



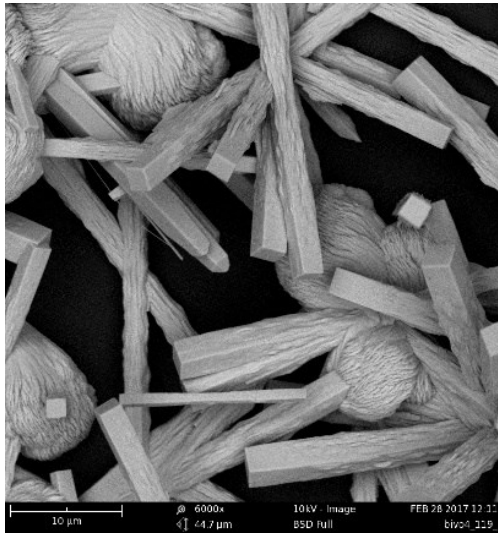
Obr. č. 11: Film BiVO_4 pořízený na SEM.

- a) G-16 / pH= 8,62 / 4 hod. / 100 °C;
- b) G-121 / pH= 8,66 / přidavek β -CD / 24 hod. / 40 °C;
- c) G-78 / pH= 8,72 / přidavek β -CD / 4,5 hod. / 100 °C;
- d) G-148 / pH= 8,79 / přidavek β -CD / 2,5 hod. / 100 °C.

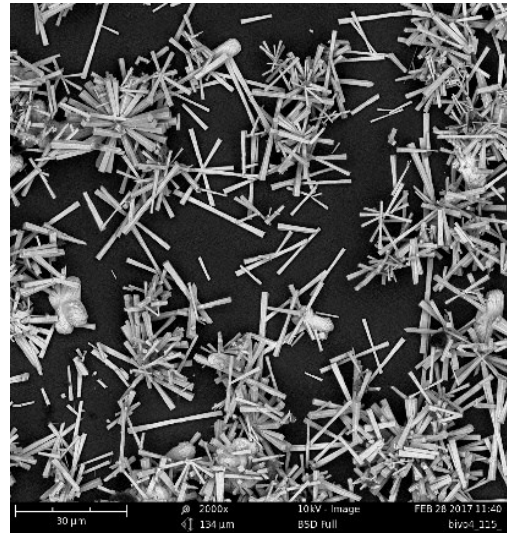
6.2.2.3 3. skupina

Třetí skupina obsahuje vzorky s hodnotami pH reakční směsi od 8,80 do 8,99.

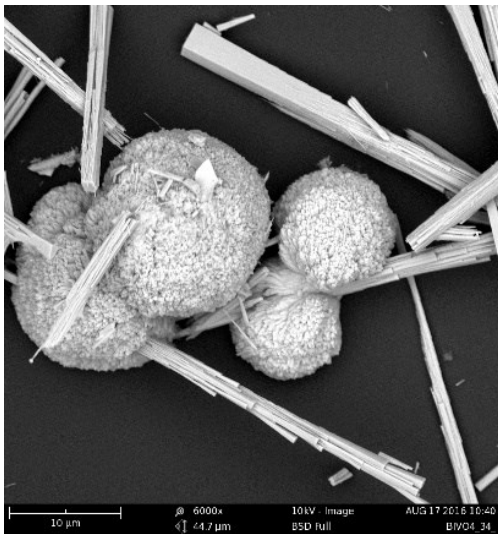
a) G-119, zvětšení 6000x



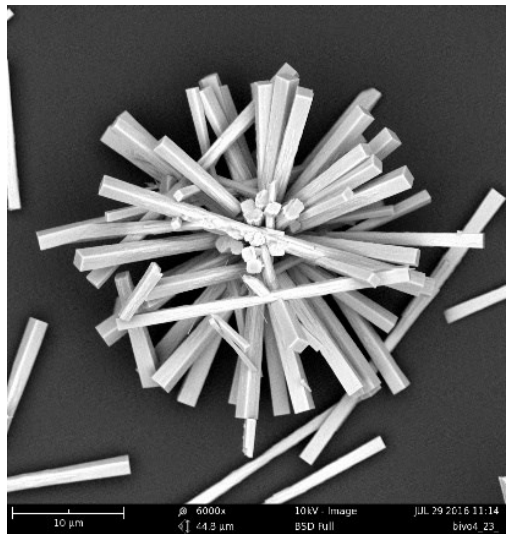
b) G-115, zvětšení 2000x



c) G-34, zvětšení 6000x



d) G-23, zvětšení 6000x



Obr. č. 12: Film BiVO_4 pořízený na SEM.

a) G-119 / pH= 8,85 / 5 hod. / 90 °C;

b) G-115 / pH= 8,86 / 4 hod. / 90 °C;

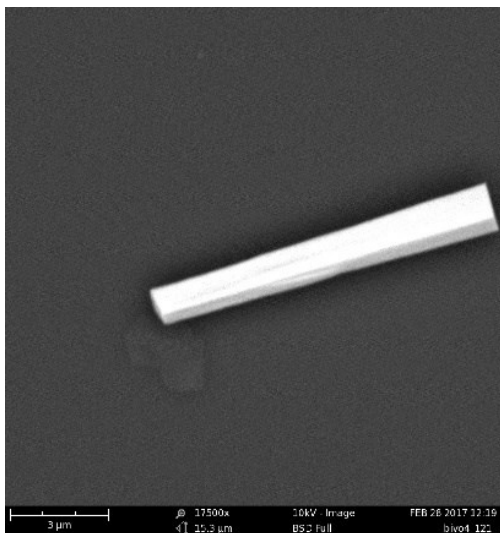
c) G-34 / pH= 8,88 / 3 hod. / 100 °C;

d) G-23 / pH= 8,97 / 3 hod. / 100 °C.

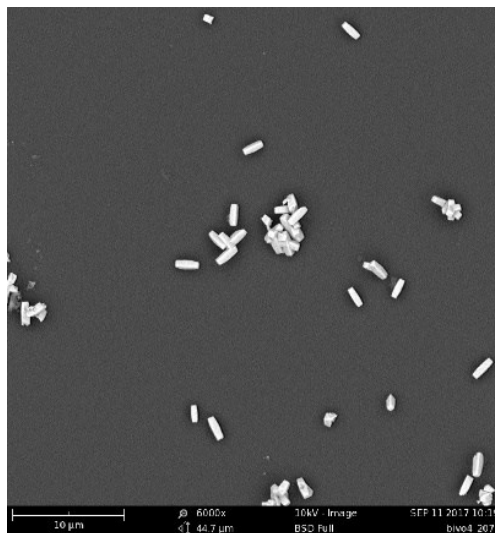
6.2.3 Dle doby expozice v průběhu krystalizace

Vyhodnocení struktur částic BiVO_4 dle doby expozice v průběhu krystalizace. Pro vzorky připravené pomocí komplexotvorného činidla EDTA, nebo s přidavkem β -CD.

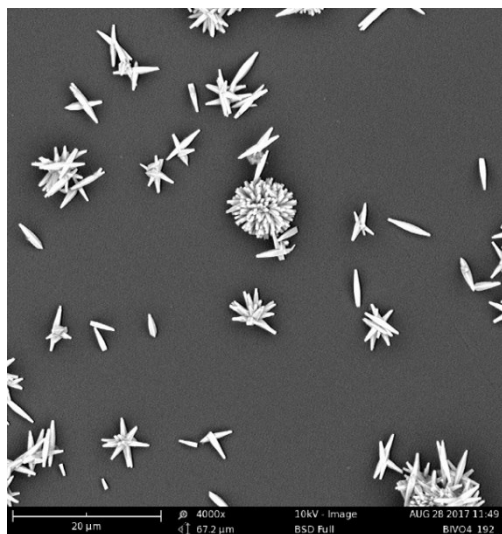
a) G-121, zvětšení 17500x



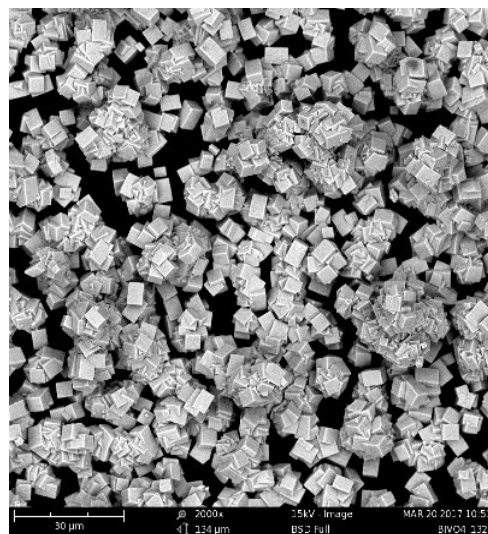
b) G-207, zvětšení 6000x



c) G-192, zvětšení 4000x



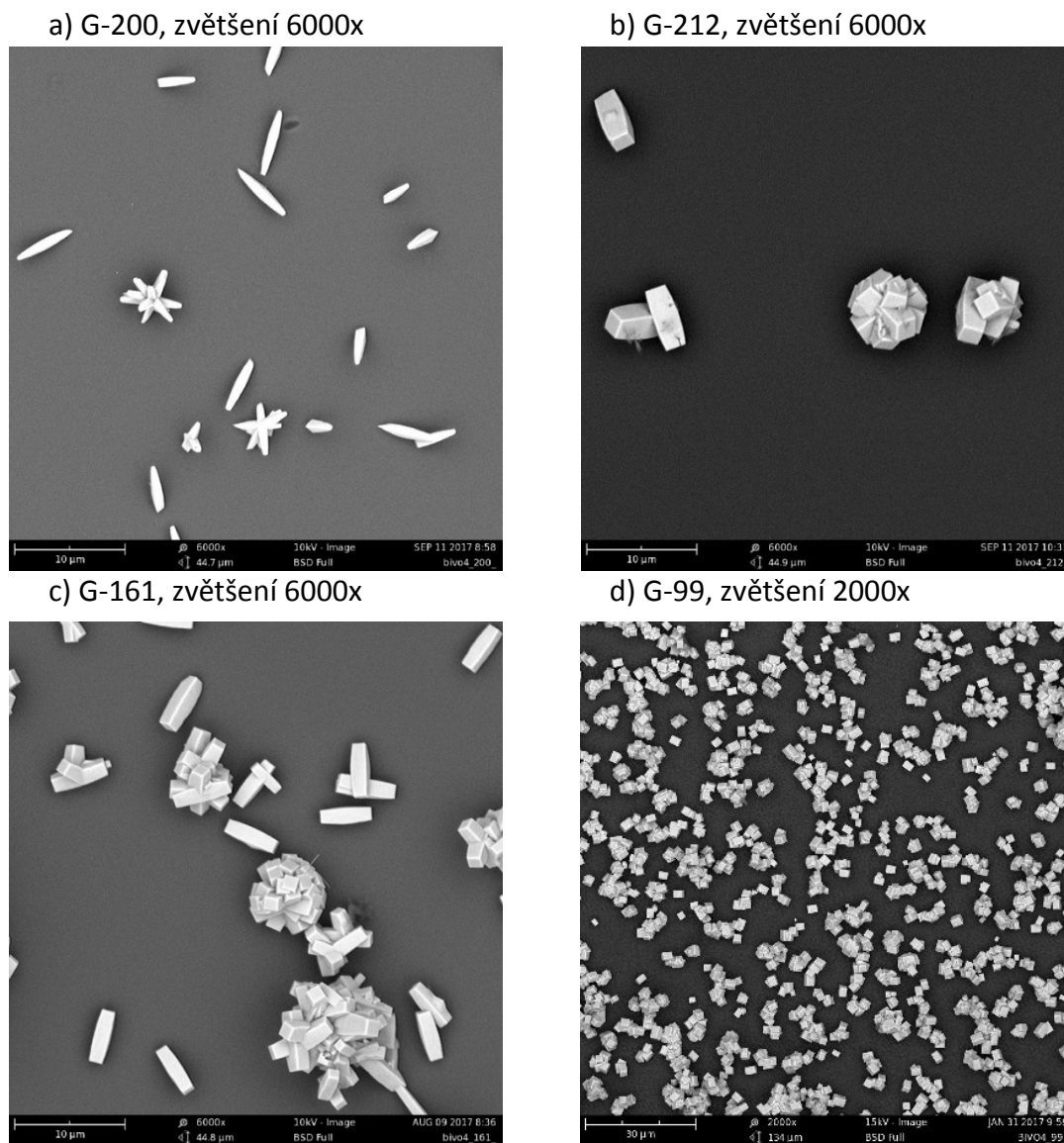
d) G-132, zvětšení 2000x

Obr. č. 13: Film BiVO_4 pořízený na SEM.

- a) G-121 / pH= 8,66 / přidavek β -CD / 24 hod. / 40 °C;
- b) G-207 / pH= 8,83 / přidavek β -CD / 144 hod. / 40 °C;
- c) G-192 / pH= 8,85 / 168 hod. / 40 °C;
- d) G-132 / pH= 8,51 / přidavek β -CD / 4 hod. / 100 °C.

6.2.4 Dle teploty zahřívání v průběhu krystalizace

Vyhodnocení struktur částic BiVO_4 dle teploty zahřívání reakční směsi v průběhu krystalizace. Pro vzorky připravené pomocí komplexotvorného činidla EDTA, nebo s přidavkem β -CD.

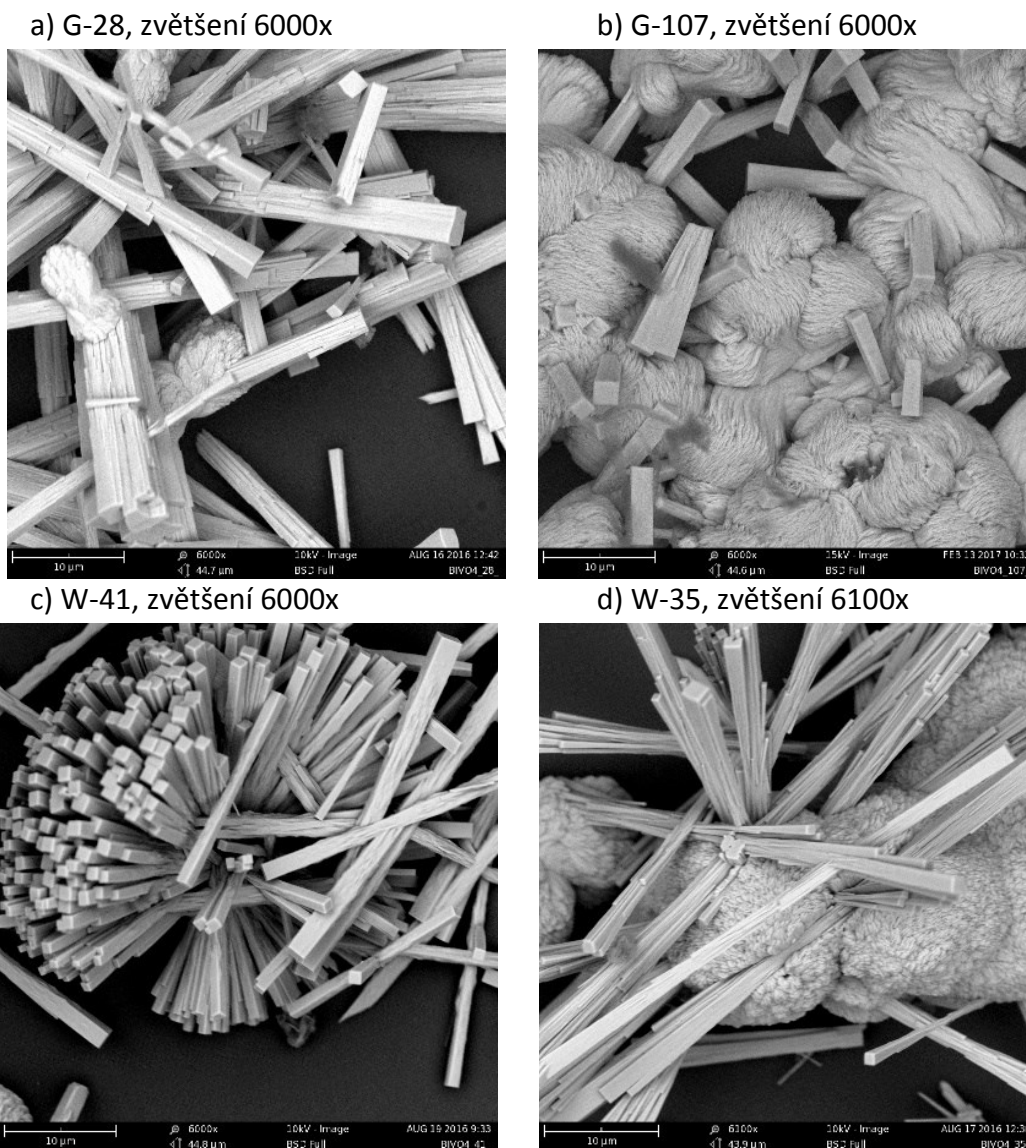


Obr. č. 14: Film BiVO_4 pořízený na SEM.

- a) G-200 / pH= 8,92 / 168 hod. / 40 °C;
- b) G-212 / pH= 8,85 / přidavek β -CD / 144 hod. / 50 °C;
- c) G-161 / pH= 8,50 / přidavek β -CD / 24 hod. / 70 °C;
- d) G-99 / pH= 8,46 / přidavek β -CD / 3 hod. / 100 °C.

6.2.5 Dle použitého substrátu

Vyhodnocení struktur částic BiVO_4 dle použitého substrátu pro vzorky připravené pomocí komplexotvorného činidla EDTA. Nastavené hodnoty pH reakční směsi od 8,80 do 8,99. Použité substráty skleněné mikroskopická sklíčka (G) a křemíkové destičky (W).



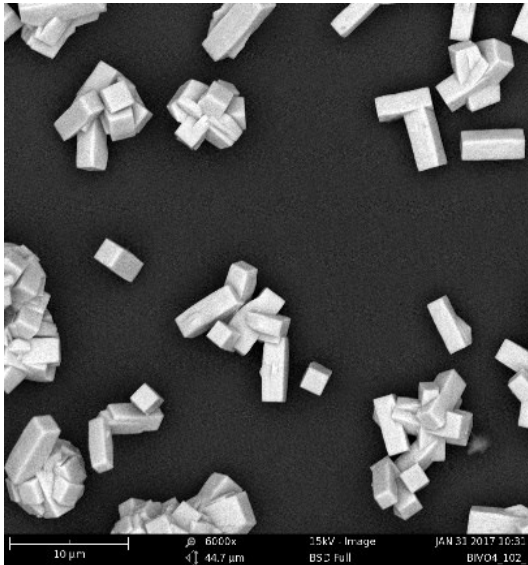
Obr. č. 15: Film BiVO_4 pořízený na SEM.

- a) G-28 / pH= 8,95 / 3 hod. / 100 °C;
- b) G-107 / pH= 8,92 / 3 hod. / 100 °C;
- c) W-41 / pH= 8,91 / 4 hod. / 100 °C;
- d) W-35 / pH= 8,88 / 4 hod. / 100 °C

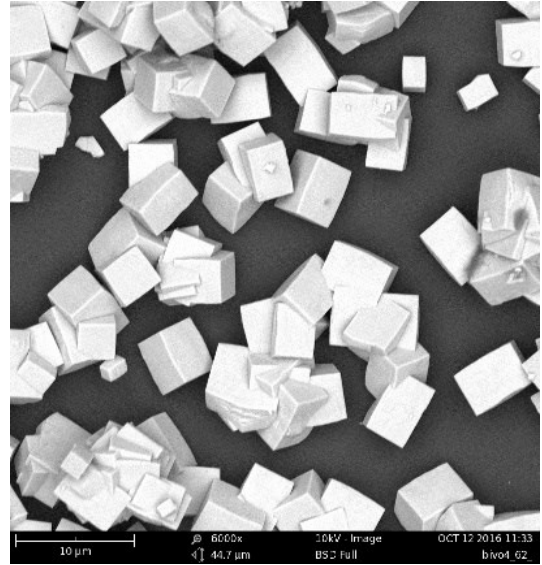
6.2.6 Dle výrobce chemikálií

Vyhodnocení struktur částic BiVO_4 dle výrobce chemikálií, kterými jsou Sigma-Aldrich® a Fluka®. Pro vzorky připravené pomocí komplexotvorného činidla EDTA.

a) G-102, zvětšení 6000x



b) G-62, zvětšení 6000x

Obr. č. 16: Film BiVO_4 pořízený na SEM.

a) G-102 / pH= 8,48 / 3 hod. / 100 °C / Fluka®;

b) G-62 / pH= 8,50 / 5 hod. / 100 °C / Sigma-Aldrich®.

7 DISKUZE VÝSLEDKŮ

V praktické části byly připraveny vzorky tenkého filmu částic BiVO_4 , jejichž struktura byla vyhodnocena a charakterizována pomocí SEM. Nastavením reakčních podmínek a změnou dalších parametrů, jako jsou různé druhy substrátu nebo použitím různých komplexotvorných činidel, můžeme dosáhnout změny morfologie částic BiVO_4 . Mezi hlavní sledované parametry patří tvar částic, jejich velikost a např. hustota filmu (počet částic na jednotce plochy).

7.1 Dle použitého komplexotvorného činidla

Vzorky byly připraveny s využitím různých komplexotvorných činidel (EDTA, DTPA) v různém látkovém množství, s přidavkem β -CD a vzájemné kombinaci. Porovnáním vzorků připravených s využitím samotného EDTA nebo s přidavkem β -CD, nebyly zaznamenány výrazné změny morfologie. Funkce β -CD spočívá ve zvyšování stability systému komplexu $[\text{Bi}(\text{EDTA})]^-$, nepovedlo se však ověřit hypotézu, že by hydrofobní kavita molekuly cyklodextrinu mohla působit podobně jako např. EDTA, tj. přispívat k tvorbě komplexů, které by pak bylo možno zvýšenou teplotou destabilizovat.

Kombinací EDTA s DTPA v různých látkových množstvích bylo zpozorováno, že nastavená hodnota pH reakční směsi neovlivňuje velikost a tvar částic jako je u vzorků připravených bez přidavku DTPA. Tvar částic BiVO_4 připravených kombinací DTPA a EDTA svým tvarem připomíná destičky s různým zkosením bez ohledu na použitím látkovém množství daných komplexotvorných činidel. Srovnáním kombinace EDTA a DTPA společně s použitím samotného EDTA (EDTA s přidavkem β -CD) došlo ke změně tvaru částic, zároveň se výrazně prodloužila doba expozice na desítky hodin.

Další kombinací EDTA, DTPA a β -CD dostaneme podobné tvary jako u vzorků připravených bez přidavku β -CD. Bylo zpozorováno, že po přidavku β -CD bylo nutné prodloužit dobu expozice. Vzhledem k nízkému počtu připravených vzorků v této kombinaci nemusí být toto pozorování dostatečně průkazné. Nutné prodloužení doby expozice mohlo být zapříčiněno dalšími faktory, které budou diskutovány později.

7.2 Dle pH reakční směsi

Nastavením hodnoty pH reakční směsi v sledovaném intervalu od 8,40 do 8,99 pro vzorky připravené pomocí komplexotvorného činidla EDTA s možným přídavkem β -CD bylo dosaženo významného vlivu na tvar částic. V případě vyššího pH nad hodnotu 8,99 nedošlo k zahájení procesu krystalizace. Pravděpodobný důvod nezahájení procesu krystalizace je rozpad komplexu $[\text{Bi}(\text{EDTA})]^-$, což můžeme potvrdit odbarvením žlutého roztoku reakční směsi v průběhu zahřívání. Nižší hodnoty pH pod 8,40 zatím nebyly předmětem výzkumu.

Pro přehlednost budou výsledky diskutovány ve třech skupinách nastavených hodnot pH. První skupina obsahovala interval pH od 8,40 do 8,59. V této oblasti pH byly pozorovány částice připomínající tvarem krychle. Pravidelnost tvaru krychle se nejčastěji vyskytovala v oblasti blízké hodnotě pH 8,50. V horní hranici v oblasti pH docházelo k prodlužování částic BiVO_4 , které svým tvarem připomínají kvádr. Druhá skupina v intervalu pH od 8,60 do 8,79 má charakteristický tvar, který matematicky můžeme popsat jako kvádr, ale s rostoucí hodnotou pH dochází k dalšímu prodlužování těchto částic, můžeme je nazvat tyčinkami. Třetí skupina v sledovaném intervalu pH od 8,80 do 8,99 je podobná druhé skupině. Zároveň se zde vyskytuje nový tvar částic BiVO_4 , který je charakteristický kouli. Dle pozorování pro skupiny platí, že při narůstající početnosti částic BiVO_4 dochází k tvorbě shluků. Tyto shluky jsou tvořeny skládáním částic do kulovitých útvarů.

Mezi další pozorování, jejichž výsledky nejsou na první pohled tolik výrazné, jako je změna tvaru, patří snižující se doba expozice při vyšších hodnotách pH. Jinými slovy pro oblast pH s hodnotami 8,80 až 8,99 dochází k snadnější a rychlejší krystalizaci než pro vzorky připravené s nižší hodnotou pH. Je však obtížné přesně určit zkrácení expozice, jelikož se zde uplatňují další vlivy.

7.3 Dle doby expozice v průběhu krystalizace

Doba expozice při procesu krystalizace zásadně ovlivňuje početnost částic, zároveň je silně závislá na použité teplotě zahřívání v průběhu krystalizace (myšleno pro dosažení určitého stupně pokrytí povrchu). Při delších expozicích dochází k růstu počtu částic. U reakčních směsí s nastavenou vyšší hodnotou pH se s delší dobou expozice zvětšuje velikost částic.

7.4 Dle teploty zahřívání v průběhu krystalizace

Vliv teploty reakční směsi na tvorbu a počet částic BiVO_4 je zásadní. Při použití nižších teplot dochází k prodlužování doby krystalizace, protože teplota není dostatečná pro výraznější destabilizace komplexů a případně tak nemusí být při nízkých teplotách proces krystalizace vůbec zahájen. V našem případě byly připraveny vzorky za teplot reakční směsi 40, 50, 70, 80, 90 a 100 °C.

U nízkých teplot 40 a 50 °C došlo k prodloužení časového intervalu doby expozice na dny. Počet částic i po takto dlouhé době expozice byl nízký. Naopak při teplotě 100 °C byla krystalizace částic velmi rychlá a trvala řádově hodiny, výsledný počet částic byl vyšší než při použití nižších hodnot teploty.

Četnost částic BiVO_4 mohla být ovlivněna i faktem, že používané magnetické míchadlo s ohřevem, na kterém se nacházela olejové lázeň neměla ve všech místech stejnou teplotu. Umístěním vzorku do oblasti s vyšší teplotou docházelo k rychlejší krystalizaci částic a narůstání jejich početnosti. Další pozorovaný vliv je kolísání teploty v průběhu zahřívání, který může zkreslovat výsledky.

7.5 Dle použitého substrátu

Jeden z dalších sledovaných vlivů na morfologii částic BiVO_4 je použitý substrát, jako podpora pro růst částic BiVO_4 . Mezi používané substráty patří skleněné a křemíkové. Budeme-li pozorovat vliv použitého substrátu na morfologii, nedochází k žádným změnám tvaru, případně početnosti částic pro zkoumanou oblast pH v intervalu od 8,80 do 8,99.

V oblasti nižších hodnot pH pod 8,80 nejsme schopni vyhodnotit výsledné struktury na křemíkových substrátech. Důvody jsou následující, první z nich je, že nedošlo k tvorbě

částic v určitém časovém intervalu. Druhým důvodem je problematika udržení částic na substrátu. Při důkladném oplachování substrátu s vytvořeným žlutým filmem došlo k smytí těchto částic. K částečným ztrátám částic na křemíkových substrátech docházelo i při hodnotách s pH nad 8,80. Skleněné substráty jsou tudíž vhodnější. Při jejich oplachování s vytvořeným žlutým filmem nedocházelo k okem zaznamenaným ztrátám částic. Proto byl skleněný substrát využíván častěji.

V průběhu krystalizace z reakční směsi byla u křemíkových substrátů pozorována změna barvy žlutého roztoku na modro-zelenou. Výsledný film s částicemi však měl opět žlutou barvu, stejně jako u použitého skleněného substrátu (tam ale v průběhu krystalizace nedocházelo ke změně barvy roztoku).

7.6 Dle výrobce chemikálií

Chemikálie byly odebírány od dvou dodavatelů Sigma-Aldrich® a Fluka®. Po zpracování a vyhodnocení dat nebyly zaznamenán žádný vliv na změnu morfologie částic BiVO_4 .

ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala syntézou anorganických pigmentů, konkrétně BiVO_4 . Vanadičnan bismutitý BiVO_4 je anorganická sloučenina, která je díky svým vlastnostem často využívána jako žlutý pigment nebo úzkopásmový polovodič. Využití pigmentů na bázi BiVO_4 má velký průmyslový význam, protože mohou nahradit potenciálně nebezpečné kadmenné a olovnaté pigmenty. Cílem práce bylo zejména prozkoumat vliv podmínek syntézy na morfologii částic BiVO_4 , protože u pigmentů hraje morfologie a velikost částic velmi významnou roli. Částice pigmentu byly připravovány metodou CBD na skleněném nebo křemíkovém substrátu při teplotách nepřevyšujících $100\text{ }^\circ\text{C}$. Sledován byl vliv čistoty výchozích chemikálií, druh komplexotvorného činidla, pH reakční směsi, její teplota a také doba expozice, během níž docházelo k destabilizaci vzniklých komplexů a následné krystalizaci BiVO_4 na substrátu. Podle očekávání hraje velkou roli teplota reakční směsi, která značně ovlivňuje morfologii částic ale zejména rychlost vytvoření filmu. Neméně zajímavý je vliv pH reakční směsi, kdy u hodnot v rozmezí 8,8 – 8,99 dochází ke vzniku tyčinkových struktur, místy s výskytem kulovitých částic. Nezdařilo se ověřit hypotézu, že by hydrofobní kavita cyklodextrinu mohla přispět ke vzniku dalších komplexů a mít tak vliv na proces krystalizace (např. díky jiné hodnotě energie potřebné k destabilizaci komplexů, ve srovnání s EDTA). Je možné, že případný vliv cyklodextrinu je mnohonásobně převážen vysokou komplexotvornou schopností EDTA. Povedlo se nicméně dokázat, že metodou CBD lze na různých substrátech připravit částice BiVO_4 , jejichž morfologie se v závislosti na reakčních podmínkách může navzájem velmi lišit. Zejména výsledky dosažené u reakčních směsí s vyšším pH jsou slibné z pohledu dalšího výzkumu a snahy připravit dobře morfologicky definované nanočástice BiVO_4 .

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1 KOLÁČKOVÁ, P. **Preparation of thin films on BiVO₄ basis on Si and glass surface by chemical bath deposition**. Zlín: Thomas Bata University in Zlin, 2004.
- 2 Nubiola [online]. **The history of bismuth vanadates**. [cit. 4. 10. 2017]. Dostupné z: < http://www.nubiola.com/bismuth_vanadate-history.asp >.
- 3 LOPES, O. F. et al. Controlled synthesis of BiVO₄ photocatalysts: Evidence of the role of heterojunctions in their catalytic performance driven by visible-light. **Applied catalysis B: environmental**, v. 188, p. 87–97, 2016.
- 4 NEVES, M. C.; TRINDADE, T. Chemical bath deposition of BiVO₄. **Thin solid films**, v. 406, p. 93–97, 2002.
- 5 Wikipedia [online]. **Elektromagnetické spektrum**. [cit. 4. 10. 2017]. Dostupné z: < https://cs.wikipedia.org/wiki/Elektromagnetick%C3%A9_spektrumhttps://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2546 >.
- 6 STÝBLOVÁ, M. **Analýza přírodních organických barviv a pigmentů pomocí hmotnostní spektrometrie**. Praha: Karlova Univerzita v Praze, 2012.
- 7 GÜRSES, A. et al. **Dyes and pigments**. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, p. 13–29, 2016, ISBN 978-3-319-33890-3.
- 8 Pigmenty a barviva [online]. **Minerální pigmenty a barviva**. [cit. 2. 12. 2017]. Dostupné z: < http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html#Metaliz >.
- 9 Wikisofia [online]. **Princip vnímání barev - fyzikální a fyziologická omezení**. [cit. 4. 10. 2017]. Dostupné z: < http://wikisofia.cz/wiki/Principy_vn%C3%ADm%C3%A1n%C3%AD_barev_-_fyzik%C3%A1ln%C3%AD_a_fyziologick%C3%A1_omezen%C3%AD >.
- 10 Světlo [online]. **Fyzikální podstata světla**. [cit. 9. 2. 2018]. Dostupné z: < <http://www.odbornecasopisy.cz/svetlo/casopis/tema/fyzikalni-podstata-svetla--16967> >.

- 11 Wikiskripta [online]. **Spektrofotometrie**. [cit. 26. 11. 2017]. Dostupné z: < <http://www.wikiskripta.eu/index.php/Spektrofotometrie> >.
- 12 KOŠAŘOVÁ, V. **Molekulová spektroskopie anorganických pigmentů**. Brno: Masarykova univerzita - Přírodovědecká fakulta, 2009.
- 13 CHRISTIE, R. M. **Colour chemistry**. 2vyd. Cambridge: Royal society of chemistry, 2015, ISBN 978-1-84973-328-1.
- 14 JIRÁSEK, J.; VAVRO, M. **Nerostné suroviny a jejich využití**, Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008, ISBN 978-80-248-1378-3.
- 15 PATTERSON, D. **Pigments**. Amsterdam: Elsevier publishing CO, 1967, ISBN 978-1-6220-4758-1.
- 16 SAMEERA, S. et al. High IR reflecting BiVO₄-CaMoO₄ based yellow pigments for cool roof applications. **Energy and buildings**, v. 154, p. 491–498, 2017.
- 17 XIAOWEN, W. et al. Low-cost bismuth yellow hybrid pigments derived from attapulгите. **Dyes and pigments**, v. 149, p. 521–530, 2018.
- 18 DRAŠNAR, J. [online]. **Pucherit**. [cit. 2. 2. 2018]. Dostupné z: < <http://www.mineral.cz/mineraly-pucherit-mineral-nerost-3665.html> >.
- 19 BARTHELMY, D. [online]. **Clinobisvanite mineral data**. [cit. 2. 2. 2018]. Dostupné z: < <http://webmineral.com/data/Clinobisvanite.shtml#.WiafmVXibIV> >.
- 20 DRAŠNAR, J. [online]. **Dreyerit**. [cit. 2. 2. 2018]. Dostupné z: < http://www.mineral.cz/databaze/mineraly_detail.php?index=1195&stavvyberu=jeselekt&stranka=800 >.
- 21 WOOD, P.; GLASSER, F. P. Preparation and properties of pigmentary grade BiVO₄ precipitated from aqueous solution. **Ceramics international**, v. 30, p. 875–882, 2004.

- 22 KHAN, I. et al. Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate (BiVO_4) and their solar-driven water splitting application. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 36, p. 386–392, 2017.
- 23 ULLAH, H.; TAHIR, A. A.; MALLICK, T. K. Structural and electronic properties of oxygen defective and Se-doped p-type BiVO_4 (001) thin film for the applications of photocatalysis. **Applied catalysis B: environmental**, v. 224, p. 895–903, 2018.
- 24 SIVAKUMAR, V.; SURESH, R.; GIRIBABU, K. BiVO_4 nanoparticles: preparation, characterization and photocatalytic activity. **Cogent chemistry**, p. 1–10, 2015.
- 25 PATIL, V. J. et al. Room temperature solution spray synthesis of Bismuth Vanadate nanopigment and its utilization in formulation of industrial OEM coatings. **Vacuum**, v. 127, p. 17–21, 2016.
- 26 Nubiola [online]. **Plastics**. [cit. 10. 2. 2018]. Dostupné z: < <http://www.nubiola.com/plastics.asp> >.
- 27 Nubiola [online]. **Coatings**. [cit. 10. 2. 2018]. Dostupné z: < <http://www.nubiola.com/coatings.asp> >.
- 28 NEVRLKA, P. **Konstrukce míchacího zařízení pro míchání nátěrových hmot**. Zlín: Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně - Fakulta technologická, 2013.
- 29 YE, L. et al. Facile synthesis and photocatalytic performance of BiVO_4 with controllable pumpkin-like microstructure. **Materials letters**, v. 211, p. 171–174, 2018.
- 30 ZHU, X. et al. A shuriken-shaped m- BiVO_4 / (001)- TiO_2 heterojunction: synthesis, structure and enhanced visible light photocatalytic activity. **Applied catalysis A: general**, v. 521, p. 42–49, 2016.
- 31 XIE, B. et al. Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO_4 under visible light irradiation. **Chemosphere**, v. 63, n. 6, p. 956–963, 2006.

- 32 JIANG, H. Q. et al. Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO₄ photocatalysts through solution combustion synthesis method. **Journal of the european ceramic society**, v. 28, n. 15, p. 2955–2962, 2008.
- 33 GALEMBECK, A.; ALVES, O. L. BiVO₄ thin film preparation by metalorganic decomposition. **Thin solid films**, v. 365, p. 90–93, 2000.
- 34 CHERAGHI, A. et al. Synthesis of α-cordierite nanoparticles from bentonite using thermal shock assisted solid-state reaction method. **Advanced powder technology**, v. 29, n. 1, 2018.
- 35 DEEBASREE, J. P.; MAHESKUMAR, V.; VIDHYA, B. Investigation of the visible light photocatalytic activity of BiVO₄ prepared by sol gel method assisted by ultrasonication. **Ultrasonics sonochemistry**, 2018.
- 36 CRUZ, S. G. et al. Controlled synthesis of morfological well-defined BiVO₄ pigment particles supported on glass substrates. **Trans tech publications**, v. 514–516, p. 1211–1215, 2006.
- 37 Lambda [online]. **New Phenom (G5) ProX desktop SEM with EDX**. [cit. 25. 2. 2018]. Dostupné z: < <https://www.lambdaphoto.co.uk/phenom-prox-desktop-sem-with-edx.html> >.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BiVO_4	Vanadičnan bismutitý / vanadáty bismutu
NH	Nátěrové hmoty
TiO_2	Oxid titaničitý / titanová běloba
ZnO	Oxid zinečnatý / zinková běloba
BaSO_4	Síran barnatý / barytová běloba
CaCO_3	Uhličitan vápenatý / kalcit / vápenec / mramor
PbCrO_4	Chroman olovnatý / chromová žluť
CdS	Sulfid kademnatý / kadmiová žluť
BaCrO_4	Chroman barnatý / barytová žluť
Fe_2O_3	Oxid železitý / červený okr
$\text{FeO}(\text{OH})$	Oxid-hydroxid železitý / červený okr
Pb_3O_4	Oxid olovnato-olovníčitý / minium
$\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$	Chromová oranž
$2 \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCrO}_4$	Chromová červeň
MnO_2	Oxid manganičitý / manganová čern
$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Kobaltová modř
Cr_2O_3	Oxid chromitý / chromová zeleň
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Dihydrát oxidu chromitého / chromová zeleň
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$	Azurit
$\text{BaMnO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$	Manganová modř
CBD	Chemical bath deposition
USP	Ultrasonic spray pyrolysis
SCS	Solution combustion synthesis

MOD	Metalorganic decomposition
SSR	Solid-state reaction
Bi^{3+}	Ionty bismutu
VO_4^{3-}	Ionty vanadičnanu
$[\text{Bi}(\text{EDTA})]^-$	Stabilní komplexový aniont
EDTA	Kyselina ethylendiamintetraoctová
DTPA	Kyselina diethylentriaminpentaoctová
$\beta\text{-CD}$	Beta cyklodextrin
NaVO_3	Vanadičnan sodný
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Pentahydrát dusičnanu bismutitého
NaOH	Hydroxid sodný
pH	Potenciál vodíku
SEM	Skenovací elektronový mikroskop

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. č. 1: Vznik barevného vjemu při dopadu světla na pigment, kde se část absorbuje a odrazí. ¹⁴	14
Obr. č. 2: Schéma znázorňující přechody mezi strukturami (zircon, sheelite, fergusonite) BiVO ₄ . ²¹	17
Obr. č. 3: Skenovací elektronový mikroskop Phenom Pro-X. ³⁷	25
Obr. č. 4: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	26
Obr. č. 5: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	27
Obr. č. 6: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	27
Obr. č. 7: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	28
Obr. č. 8 : Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	29
Obr. č. 9: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	30
Obr. č. 10: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	31
Obr. č. 11: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	32
Obr. č. 12: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	33
Obr. č. 13: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	34
Obr. č. 14: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	35
Obr. č. 15: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	36
Obr. č. 16: Film BiVO ₄ pořízený na SEM.	37

SEZNAM TABULEK

Tab. č. 1: Vlnové délky a frekvence základních barev pro viditelné záření. ⁵	12
Tab. č. 2. Zobrazující absorbovanou vlnovou délku o určité barvě a k ní komplementární barvu. ¹¹	13

SEZNAM PŘÍLOH

P I Seznam připravených vzorků.

PŘÍLOHA I: SEZNAM PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ.

Číslo vzorku	Chemikálie a navážky								Krystalizace		pH reakční směsi (-)
	EDTA (g) Fluka®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Fluka®	NaVO ₃ (g) Fluka®	EDTA (g) Sigma-Aldrich®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Sigma-Aldrich®	NaVO ₃ (g) Sigma-Aldrich®	β-CD (g) Sigma-Aldrich®	DTPA (g) Sigma-Aldrich®	Čas (hod)	Teplota (°C)	
G-1	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	6,5	90	8,50
G-2	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	6,5	90	8,50
G-3	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	6,5	90	8,50
G-4	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	6,5	90	8,50
G-5	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	7,5	100	8,50
G-6	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	7,5	100	8,50
G-7	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,68
G-8	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,50
G-9	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,9
G-10	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,50
G-13	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3,5	100	8,79
G-14	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3,5	100	8,61
G-16	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,62
G-17	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	5	100	8,72
G-18	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	5	100	8,87
G-19	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3,5	80	8,51
G-20	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3,5	80	8,49
G-21	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	5	80	8,48
G-22	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	5	80	8,90
G-23	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,97
G-24	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,97
G-25	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	5	100	8,99
G-26	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4,5	100	8,52
G-27	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,97
G-28	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,95
G-29	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,89
G-30	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,62
G-31	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,98
G-34	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,90
W-35	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,88
W-36	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,90
W-37	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,90
W-38	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,88
W-39	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,88
W-40	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,91
W-41	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,91
W-42	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,91

Číslo vzorku	Chemikálie a navážky								Krystalizace		pH reakční směsi (-)
	EDTA (g) Fluka®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Fluka®	NaVO ₃ (g) Fluka®	EDTA (g) Sigma-Aldrich®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Sigma-Aldrich®	NaVO ₃ (g) Sigma-Aldrich®	β-CD (g) Sigma-Aldrich®	DTPA (g) Sigma-Aldrich®	Čas (hod)	Teplota (°C)	
W-43	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,90
W-45	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,93
W-46	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,92
W-47	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,88
W-48	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	100	8,88
G-49	-	0,606	0,135	0,744	-	-	0,085	-	3	100	8,51
G-50	-	0,606	0,135	0,744	-	-	0,085	-	3	100	8,55
G-51	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	3	100	8,71
G-52	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	2,5	100	8,50
G-53	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	3	100	8,47
G-54	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	3	100	8,56
G-55	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	5	100	8,51
G-56	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	5	100	8,46
G-57	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4,5	100	8,55
G-58	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4	100	8,53
G-59	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4	100	8,83
G-60	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4	100	8,43
G-61	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	5	100	8,60
G-62	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	5	100	8,50
G-63	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4,5	100	8,60
G-64	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4	100	8,62
G-65	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4	100	8,54
G-66	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4	100	8,52
G-67	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3,5	100	8,50
G-68	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3,5	100	8,48
G-69	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	4	75	8,52
G-70	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3,5	75	8,46
G-71	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3	100	8,65
G-75	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	2,5	100	8,56
G-77	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	4,5	100	8,52
G-78	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	4,5	100	8,72
G-79	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	4	100	8,54
G-80	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	4	100	8,49
G-81	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3,5	100	8,44
G-82	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3,5	100	8,47
W-83	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3	100	8,91
W-84	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3	100	8,85
G-85	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	2,5	100	8,99
G-86	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	2,5	100	8,81

Číslo vzorku	Chemikálie a navážky								Krystalizace		pH reakční směsi (-)
	EDTA (g) Fluka®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Fluka®	NaVO ₃ (g) Fluka®	EDTA (g) Sigma-Aldrich®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Sigma-Aldrich®	NaVO ₃ (g) Sigma-Aldrich®	β-CD (g) Sigma-Aldrich®	DTPA (g) Sigma-Aldrich®	Čas (hod)	Teplota (°C)	
W-87	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	4,5	100	8,79
W-89	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	4	100	8,91
G-91	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3,5	100	8,85
G-92	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	3,5	100	8,94
G-93	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	2,5	100	8,88
G-95	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	2	100	8,95
G-97	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	3	100	8,49
G-98	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	3	100	8,46
G-99	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	2,5	100	8,51
G-100	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	2,5	100	8,46
G-101	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,53
G-102	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	3	100	8,48
G-103	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	2,5	100	8,55
G-104	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	2,5	100	8,53
G-105	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	3	100	8,88
G-106	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	3	100	8,90
G-107	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	3	100	8,92
G-108	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	3	100	8,86
G-109	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	5	90	8,71
G-110	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	5	90	8,54
G-111	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	5	90	8,58
G-112	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	5	90	8,49
G-113	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4	90	8,49
G-114	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	4	90	8,45
G-115	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	4	90	8,86
G-117	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	5	90	8,95
G-118	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	5	90	8,88
G-119	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	5	90	8,85
G-121	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	24	40	8,66
G-122	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	24	40	8,49
G-127	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	5	100	8,65
G-128	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	5	100	8,52
G-129	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	4,5	100	8,54
G-130	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	4,5	100	8,57
G-131	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	4	100	8,47
G-132	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	4	100	8,51
G-133	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	4	100	8,56
G-134	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	4	100	8,48
G-144	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	4	100	8,56

Číslo vzorku	Chemikálie a navážky								Krystalizace		pH reakční směsi (-)
	EDTA (g) Fluka®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Fluka®	NaVO ₃ (g) Fluka®	EDTA (g) Sigma-Aldrich®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Sigma-Aldrich®	NaVO ₃ (g) Sigma-Aldrich®	β-CD (g) Sigma-Aldrich®	DTPA (g) Sigma-Aldrich®	Čas (hod)	Teplota (°C)	
G-145	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	3,5	100	8,50
G-146	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	3	100	8,51
G-148	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	2,5	100	8,79
G-149	-	-	-	0,670	0,606	0,135	-	0,100	3,5	100	8,52
G-156	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	4	100	8,51
G-157	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	3,5	100	8,52
G-158	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	3	100	8,52
G-159	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	2,5	100	8,51
G-160	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	24	70	8,50
G-161	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	24	70	8,50
G-162	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	24	70	8,52
G-163	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	24	70	8,55
G-164	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	24	70	8,50
G-165	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	24	70	8,59
G-166	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	24	70	8,55
G-167	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	24	70	8,52
G-168	-	-	-	0,670	0,606	0,135	-	0,100	23	100	8,53
G-169	-	-	-	0,670	0,606	0,135	-	0,100	23	100	8,54
G-173	-	-	-	0,745	0,606	0,135	0,085	-	2	100	8,88
G-174	-	-	-	0,670	0,606	0,135	-	0,100	48	100	8,57
G-175	-	-	-	0,670	0,606	0,135	-	0,100	48	100	8,53
G-176	-	-	-	0,670	0,606	0,135	0,085	0,100	24	100	8,51
G-177	-	-	-	0,670	0,606	0,135	0,085	0,100	24	100	8,53
G-178	-	-	-	0,707	0,606	0,135	-	0,050	24	100	8,87
G-179	-	-	-	0,707	0,606	0,135	-	0,050	24	100	8,87
G-181	-	-	-	0,707	0,606	0,135	0,085	0,050	24	100	8,85
G-182	-	-	-	0,670	0,606	0,135	0,085	0,100	48	100	8,85
G-183	-	-	-	0,670	0,606	0,135	0,085	0,100	48	100	8,53
G-184	-	-	-	0,707	0,606	0,135	-	0,050	48	100	8,59
G-185	-	-	-	0,707	0,606	0,135	-	0,050	48	100	8,53
G-186	-	-	-	0,707	0,606	0,135	0,085	0,050	48	100	8,53
G-187	-	-	-	0,707	0,606	0,135	0,085	0,050	48	100	8,57
G-188	-	-	-	0,707	0,606	0,135	0,085	0,050	24	100	8,50
G-189	-	-	-	0,707	0,606	0,135	0,085	0,050	24	100	8,58
G-190	-	-	-	0,707	0,606	0,135	-	0,050	24	100	8,85
G-192	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	168	40	8,85
G-193	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	168	40	8,87
G-195	0,744	0,606	0,135	-	-	-	-	-	168	40	8,89
G-197	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	168	40	8,59

Číslo vzorku	Chemikálie a navážky								Krystalizace		pH reakční směsi (-)
	EDTA (g) Fluka®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Fluka®	NaVO ₃ (g) Fluka®	EDTA (g) Sigma-Aldrich®	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O (g) Sigma-Aldrich®	NaVO ₃ (g) Sigma-Aldrich®	β-CD (g) Sigma-Aldrich®	DTPA (g) Sigma-Aldrich®	Čas (hod)	Teplota (°C)	
G-198	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	168	40	8,86
G-199	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	168	40	8,60
G-200	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	168	40	8,92
G-201	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	168	40	8,82
G-202	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	168	40	8,50
G-204	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	144	40	8,53
G-206	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	144	40	8,60
G-207	0,744	0,606	0,135	-	-	-	0,085	-	144	40	8,83
G-208	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	168	50	8,80
G-209	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	168	50	8,81
G-210	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	168	50	8,75
G-211	-	-	-	0,744	0,606	0,135	-	-	168	50	8,63
G-212	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	144	50	8,85
G-213	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	144	50	8,56
G-214	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	144	50	8,70
G-216	-	-	-	0,744	0,606	0,135	0,085	-	120	50	8,56