

# **Příprava heterostrukturovaných vrstev na bázi 1D ZnO s fotokatalytickou aktivitou**

Bc. Nikola Odstrčilová

---

Diplomová práce  
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2022/2023

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Nikola Odstrčilová**  
Osobní číslo: **T21471**  
Studijní program: **N0712A030001 Environmentální inženýrství**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Příprava heterostrukturovaných vrstev na bázi 1D ZnO s fotokatalytickou aktivitou**

### Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše: zaměřená hlavně na průběh a možnosti detekování fotokatalytických reakcí, na způsoby přípravy heterostruktur připravených na daném substrátu s fotokatalytickou aktivitou.
2. Příprava heterostrukturovaných vrstev na vybrané substráty různými technikami, charakterizace připravených vrstev dostupnými metodami instrumentální analýzy.
3. Testování a vyhodnocování fotokatalytických a antibakteriálních účinků připravených povrchů.
4. Vyhodnocení a diskuze výsledků, věcné shrnutí.
5. Formulace závěru práce.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. TON, Nu Quynh Trang, Thi Ngoc Tu LE, Sangho KIM, Vinh Ai DAO, Junsin YI a Thi Hanh Thu VU. High-Efficiency Photo-Generated Charges of ZnO/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Thin Films for Photocatalytic and Antibacterial Performance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2020, 20(4), 2214-2222.
2. LQ Jing, YC Qu, BQ Wang, SD Li, BJ Jiang, LB Yang, W Fu, HG Fu, JZ Sun. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 90 (2006) 1773-1787.
3. W Li, G Wang, C Chen, J Liao, Z Li. Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO Nanowires Doped with Mn<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> Ions, *Nanomaterials*. 7 (2017).
4. MG Krishna, M Vinjanampati, DD Purkayastha. Metal oxide thin films and nanostructures for self-cleaning applications: current status and future prospects, *European Physical Journal-Applied Physics*. 62 (2013) 30001.
5. RAMOS, Pierre G., Luis A. SÁNCHEZ a Juan M. RODRIGUEZ. A review on improving the efficiency of photocatalytic water decontamination using ZnO nanorods. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022, 102(1), 105-124.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Milan Masař, Ph.D.**  
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2023

## PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

### Prohlašuji,

- že jsem diplomovou práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Předložená diplomová práce se zabývá přípravou heterostrukturovaných vrstev na bázi 1D ZnO s fotokatalytickou aktivitou. V teoretické části je věnována pozornost problematice odpadních vod s důrazem na polutanty vyvolávající obavy ohledně lidského zdraví, jako farmaceutická léčiva, hormonálně aktivní látky, a možnostem čištění odpadních vod s důrazem na fotokatalýzu. Experimentální část je zaměřena na přípravu a charakterizaci heterostrukturovaných vrstev 1D-ZnO dekorovaných nanočásticemi Ag a ověření vhodnosti těchto struktur pro fotokatalytickou degradaci vybraných polutantů. Po předběžném ověření fotokatalytické aktivity připravených substrátů vizuálním pozorováním přeměny fotoaktivních inkoustů byla demonstrována degradace vybraných farmak, diklofenaku a karmabazepinu a konečně i degradace estrogenu E3 v kontinuálně průtočném fotokatalytickém reaktoru.

Klíčová slova: fotokatalýza, oxid zinečnatý, nanočástice stříbra, estrogeny, léčiva

## **ABSTRACT**

The presented diploma thesis deals with preparation of 1D ZnO-based heterostructured layers with photocatalytic activity. In the theoretical part, attention is paid to wastewater treatment with an emphasis on pollutants causing concern about human health, such as pharmaceutical drugs, hormonally active substances, and the possibilities of wastewater treatment with an emphasis on photocatalysis. The experimental part is focused on the preparation and characterization of heterostructured 1D-ZnO layers decorated with Ag nanoparticles and demonstration of feasibility of these structures for the photocatalytic degradation of selected model pollutants. After preliminary assessment of the photocatalytic activity of the prepared substrates by visual observation of the transformation of photoactive inks, the degradation of selected pharmaceuticals, diclofenac and carbamazepine, and finally the degradation of estrogen E3 in a continuous flow photocatalytic reactor was demonstrated.

Keywords: photocatalysis, zinc oxide, silver nanoparticles, estrogens, drugs

Ráda bych tímto poděkovala svému vedoucímu práce Ing. Milanu Masaři, Ph. D. za odborné vedení mé diplomové práce, trpělivost a cenné připomínky při její tvorbě a také za poskytnuté znalosti a zkušenosti nejen z oblasti profesního života. Poděkování za pomoc s experimentální částí patří také členům skupiny Nanomateriály a pokročilé technologie z Centra polymerních systémů, především Ing. Barboře Hanulíkové, Ph.D. za pomoc s Ramanovou spektroskopií. Dále bych ráda poděkovala Ing. Zuzaně Machovské, Ph.D. z firmy Rokospol za provedení dezinfekční účinnosti připravených nanostrukturovaných povrchů. V neposlední řadě bych své díky ráda vyjádřila i mé rodině a celoživotní kamarádce za podporu a klid v průběhu mých studentských let.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 ODPADNÍ VODY</b> .....	<b>11</b>
1.1 ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD .....	12
1.1.1 Pokročilé oxidační procesy (AOP).....	13
<b>2 VYBRANÉ ZNEČIŠŤUJÍCÍ LÁTKY VYVOLÁVAJÍCÍ OBAVY</b> .....	<b>16</b>
2.1 HORMONÁLNĚ AKTIVNÍ LÁTKY .....	16
2.1.1 Estrogeny.....	17
2.2 FARMACEUTICKÁ LÉČIVA .....	19
2.2.1 Diklofenak.....	20
2.2.2 Karbamazepin .....	22
<b>3 IMOBILIZOVANÝ FUNKČNÍ POVRCH</b> .....	<b>23</b>
<b>4 OXID ZINEČNATÝ</b> .....	<b>25</b>
4.1 STRUKTURA .....	25
4.1.1 Základní výklad Millerových indexů .....	28
4.2 SYNTÉZA RŮZNĚ STRUKTUROVANÝCH ZNO ČÁSTIC .....	29
<b>5 MODIFIKACE VRSTEV ZA ÚČELEM ZLEPŠENÍ VÝSLEDNÝCH VLASTNOSTÍ V DANÝCH APLIKACÍCH</b> .....	<b>32</b>
5.1 TVORBA HETEROSTRUKTUROVANÝCH ČÁSTIC .....	32
5.2 HETEROSPOJENÍ POLOVODIČŮ .....	33
5.3 DEKOROVÁNÍ POVRCHU POLOVODIČŮ .....	34
5.4 APLIKAČNÍ POTENCIÁL ZNO STRUKTUR .....	36
5.4.1 Testování fotokatalytické aktivity.....	36
5.4.2 Testování antibakteriálních účinků .....	37
<b>6 CHARAKTERIZACE</b> .....	<b>39</b>
6.1 VYSOKOÚČINNÁ KAPALINOVÁ CHROMATOGRFIE .....	39
6.2 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE .....	40
6.3 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA.....	41
6.4 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	42
<b>7 CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>43</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>44</b>
<b>8 POUŽITÉ LÁTKY A PŘÍSTROJE</b> .....	<b>45</b>
8.1 CHEMIKÁLIE.....	45
9.2 PŘÍPRAVA ZNO NANODRÁTŮ - ZNO <sub>NR</sub> .....	48

9.3	PŘÍPRAVA ZNO ROZVĚTVENÝCH NANODRÁTŮ – ZNO <sub>NR/WB</sub> .....	49
9.4	DEKOROVÁNÍ STŘÍBREM – ZNO <sub>NR/WB</sub> /AG.....	51
<b>10</b>	<b>CHARAKTERISTIKA 1D-ZNO NANOSTRUKTUR .....</b>	<b>54</b>
10.1	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA XRD .....	54
10.2	RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	55
10.3	SMÁČIVOST POVRCHU (WETABILITA) .....	57
<b>11</b>	<b>FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA .....</b>	<b>59</b>
11.1	FOTOAKTIVNÍ INKOUST .....	59
11.2	ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITA.....	62
11.3	DEGRADACE ESTROGENU E3 .....	63
11.4	DEGRADACE LÉČIV.....	65
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>69</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>78</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>79</b>
	<b>SEZNAM TABULEK A NOREM.....</b>	<b>81</b>



## ÚVOD

V posledních několika desítkách let se vlivem zvyšování populace a industrializace začaly v odpadních vodách vyskytovat vyšší koncentrace organických a anorganických látek, komplexů i těžkých kovů, které neustálým pronikáním do vodního ekosystému mohou i při stopových koncentracích představovat pro životní prostředí vážné nebezpečí. Znečištění vodních toků může zapříčinit i kontaminování zdrojů pitné vody, a jelikož je produkce čisté a pitné vody nezbytná nejen pro životní prostředí či lidskou denní potřebu, ale je využívána také v mnoha průmyslových odvětvích, jako je elektrotechnický, potravinářský a farmaceutický průmysl. Nejen proto je tato problematika alarmující a musí se nevyhnutelně řešit.

Řadu let se využívá několika základních postupů, které se prakticky používají pro čištění vod. To v současnosti ale už neplatí pro kontaminanty, které již v nízkých koncentracích vyvolávají obavy s ohledem na životní prostředí, v tomhle ohledu se jeví tyto metody jako nedostačující. Byly studovány a v praxi jsou uváděny účinnější metody čištění jako adsorpce, filtrace, ty jsou ale ve větším měřítku v běžném provozu příliš nákladné.

Jedním z východisek je využití pokročilých oxidačních procesů, zvláště pak fotokatalýzy, která je v současnosti široce zkoumána, dosahuje skvělých výsledků a v současné době je tak jedna z nejslibnějších metod pro odstraňování nežádoucích látek z odpadních vod. Polovodičové fotokatalyzátory mají potenciál efektivně degradovat široký okruh environmentálních polutantů, a proto je nutno je důkladně studovat a vylepšovat jejich vlastnosti a účinnost pomocí nejrůznějších technik. [1]

Mezi nejčastěji používané a nejvíce účinné fotokatalyzátory se řadí  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ , jejichž vlastnosti převyšují nedostatky jiných polovodičů, spojené především s působením a aktivací pouze v UV oblasti. Výběrem vhodné syntézy či modifikace jejich struktury lze docílit potřebných vlastností pro reálné využití těchto materiálů pro katalytické účely. Fotokatalytické degradace jsou v praxi často uskutečňovány pomocí práškových fotokatalyzátorů, které ale skýtají řadu nevýhod, jako snížený průnik světelného záření či nutnost separace z vod po každém čištění. Imobilizované povrchy jsou tak dobrým řešením těchto nedostatků, a v důsledku zvýšené fotokatalytické aktivity je systém vhodným kandidátem pro širší využití v pokročilých oxidačních procesech.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 ODPADNÍ VODY

Znečišťování vody, jako jedné ze základních složek života na Zemi, je problémem na globální úrovni a je naprosto nezbytné se tím důkladně zabývat a jednat o řešeních vedoucích k nápravě čistoty vod. V průběhu posledního desetiletí byly ve vodách analyzovány nově vytvořené, méně či více nebezpečné látky, vyvolávající řadu obav v oblasti životního prostředí. S celosvětově rostoucí populací se ve vyprodukovaných odpadních vodách zvyšuje koncentrace nejvíce obávaných látek, které i přesto, že se běžně vyskytovaly ve vodním prostředí v nízkých koncentracích, od několika nanogramů až mikrogramů, už mohou mít nyní vážné dopady na vodní ekosystém ve smyslu bioakumulace u rostlin a živočichů, mikrobiální rezistence a narušení funkčních systémů vodních organismů. Geologická služba US označuje tyto sloučeniny jako ECs – emerging compounds, látky vyvolávající obavy, a definuje je jako jakékoli chemické látky syntetického i přírodního původu s potenciální nebo skutečnou hrozbou pro lidské zdraví nebo životní prostředí. [2,3]

Do této skupiny můžeme zařadit například, antibiotická léčiva, vonné látky přidávané např. do parfémů či kosmetických a hygienických prostředků, konzervační látky, retardéry hoření, endokrinní disruptory, nesteroidní protizánětlivá léčiva, beta-blokátory, hormony, polyaromatické uhlovodíky a další. Odstranění těchto polutantů je při jejich nízké koncentraci pro běžné čistírny zpravidla velmi obtížné, jelikož EC jsou ve vodním prostředí vysoce perzistentní a svou mnohdy složitou strukturou a toxicitou dokáží odolat řadě degradačních procesů. V důsledku toho, jsou látky jako např. farmaceutická rezidua jednotlivých chemických komponentů, stejně tak jako hormony vylučované lidmi či zvířaty uvolňovány zpět do životního prostředí. Jiang a spol. [4] ve své studii hodnotili výskyt mikropolutantů v sedimentu a různých typech vody ve 14 zemích se zjištěním více jak 80 druhů léčiv, prostředků osobní péče a endokrinních disruptorů. V rámci EU však neexistují žádné předpisy regulující limitní koncentrace výše vyjmenovaných látek pro zajištění kvality vypouštěných odpadních vod. Navíc čistírny odpadních vod dodnes nevykazují dostatečnou účinnost pro jejich splnění. [5] Z tohoto důvodu mohou být povrchové vody zasaženy přímým vypouštěním odpadních vod z průmyslu, nemocnic nebo povrchovým odtokem ze zemědělství a chovu hospodářských zvířat. Znečišťující látky se mohou také sorbovat na vodní sediment, luhovat z kontaminované půdy a dalšími fyzikálně-chemickými procesy se pohybovat mezi složkami životního prostředí. Proto je kladen čím dál větší důraz na čištění takto kontaminovaných vod. [2]

## 1.1 Čištění odpadních vod

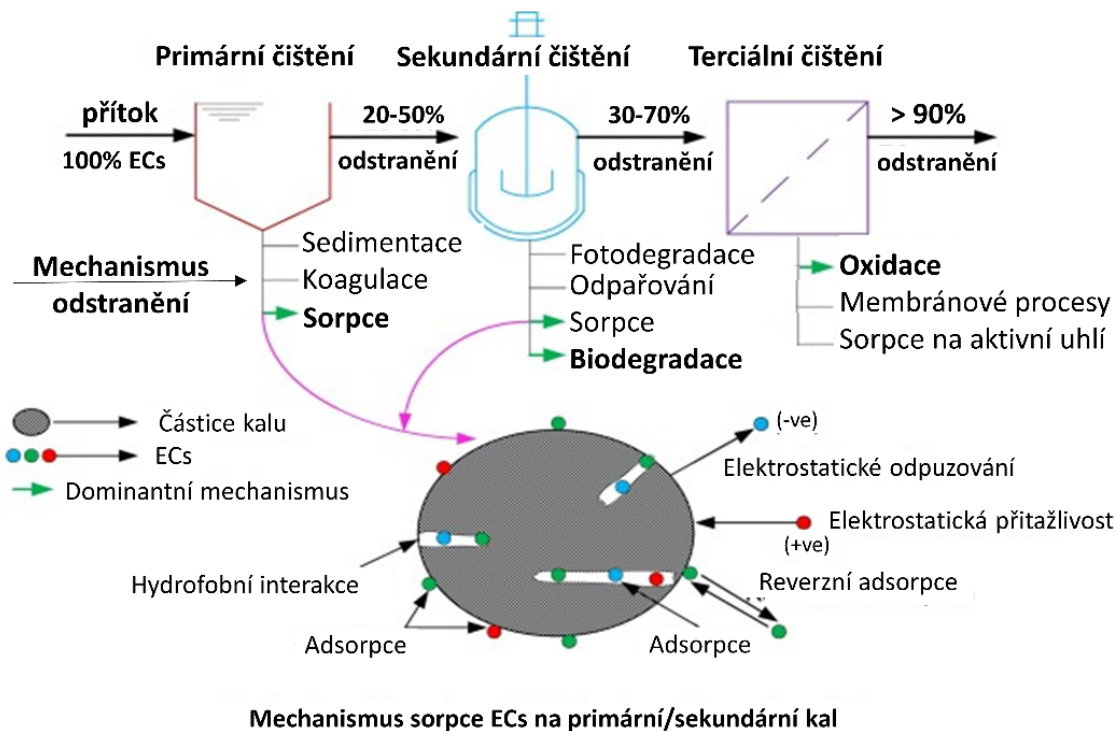
Odpadní vody jsou nejvíce zatíženy organickými sloučeninami z městských vod, převážně průmyslových odvětví, pro které jsou konvenční čistírny odpadních vod přizpůsobeny. Technologie ČOV je také zaměřena na odstraňování suspendovaných látek, rozpuštěných organických látek, živin a patogenů, kdy ve většině případů je jejich úspěšného odstranění dosaženo již po biologickém stupni čištění. Obecně technologie zajišťující kvalitní vodu na odtoku, ať už z úpravny vody či ČOV, jsou řízeny fyzikálně-mechanickými, fyzikálně-chemickými nebo biologickými procesy ve třech stupních čištění, z nichž každý stupeň zahrnuje množinu variací pro reálné použití záviselých na složení přitékající vody a stanovených podmínkách čištění, jak znázorňuje Obr. 1. Obsahuje-li odpadní voda nežádoucí látky, které nelze náležitě odstranit mikrobiální aktivitou, naopak by mohla mikroorganismům uškodit (toxické látky), je nutno využít chemických procesů. [6]

V prvním kroku čištění je využíváno hlavně sorpčních mechanismů, jelikož fyzikální principy sedimentace a koagulace dosahují účinnosti maximálně 10 %. Odstranění polutantů adsorpcí na materiál probíhá prostřednictvím hydrofobních interakcí na lipidovou část primárního kalu, či elektrostatickými interakcemi adsorpcí na povrch kalu (Obr. 1 dole). Adsorpce je široce zkoumanou technikou pro svou jednoduchost a vysokou účinnost, avšak je nutno mít na paměti, že sorpce může být pouze dočasným stavem odstranění látek přestupem z vodné do pevné fáze, kdy při dosažení adsorpční rovnováhy se polutant desorbuje a vrací do vodného prostředí. V druhém mechanismu může být sorpce brána jako předstupeň pro biologický rozklad. [7]

V sekundárním stupni čištění stále probíhá sorpce na aktivovaný kal, mezitímco převyšujícím mechanismem degradace a transformace ECs látek se stává biologická aktivita mikroorganismů dosahující až 70 % účinnosti odstranění těchto látek. Byl podrobně objasněn mechanismus biodegradace kontaminantů jako součást primárního metabolismu a kometabolismu mikroorganismů, který byl zároveň pro farmaka a estrogény potvrzen autory [8] a [9]. V primárním metabolismu jsou přítomné látky využity heterotrofní mikroorganismy jako zdroj uhlíku a energie pro růst buněk, zatímco kometabolicky jsou látky bakteriemi transformovány jako složka nerůstová. V celé řadě studií bylo potvrzeno, že dominující biotransformací je kometabolismus, jelikož nízká koncentrace organických látek znamená pro mikroorganismy nízkou koncentraci potřebných živin. Během biologického čištění může probíhat dekonjugace ECs látek enzymatickým štěpením přítomnými mikroorganismy v aktivovaném kalu (např. *Esherichia coli*). Další metody

dekompozice polutantů jako fotodegradace či odpařování látek se prokázaly jako méně účinné. [2,8,9]

Nejvýznamnější mechanismy pro maximální účinnost degradace polutantů jsou využity v terciálním stupni čištění, který je zároveň technologicky nejrozmanitějším. Využívá se sorpce na vhodný porézní materiál, jehož výběr je důležitým aspektem vzhledem k možnostem regenerace a separace materiálu, ale především z ekonomického hlediska, jelikož např. aktivní uhlí je sice nejúčinnějším sorbentem, ale není pro čistírny odpadních vod finančně výhodný, a proto jsou využívány např. přírodní sorpční materiály. V posledních letech se začaly hojně studovat hybridní možnosti čištění vod spojením membránových a pokročilých oxidačních procesů (AOP). [2,10]

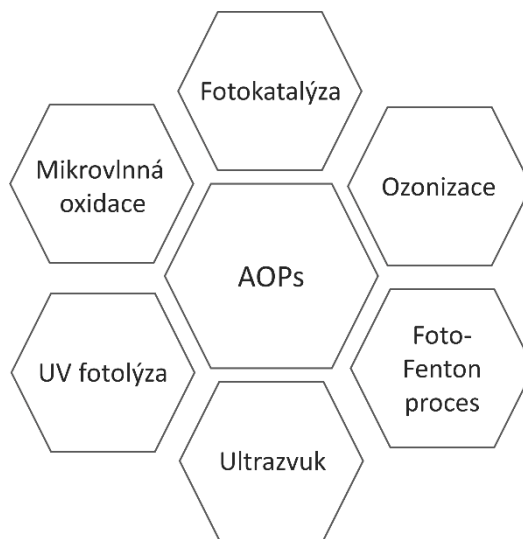


Obrázek 1 – schéma principů odstraňování ECs v čistírnách odpadních vod se znázorněnými mechanismy sorpce na kal [2]

### 1.1.1 Pokročilé oxidační procesy (AOP)

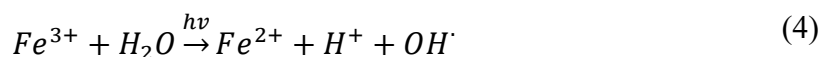
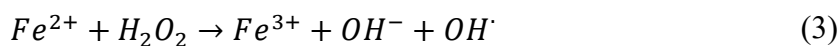
Pokročilé oxidační procesy jsou v rámci čistíren odpadních vod používány jako alternativní metody úpravy vod pro zlepšení odstraňování nežádoucích látek. AOP umožňují vytvářet reaktivní formy kyslíku, především hydroxylové radikály ( $\text{OH}^\bullet$ ), přeměňující znečišťující látky na méně škodlivou a biologicky více rozložitelnou formu. Využívané

metody oxidace jsou schematicky znázorněny na Obr. 2, a zahrnují ozonizaci, fotokatalýzu, ošetření UV zářením, foto-Fentonův proces a další. [2]



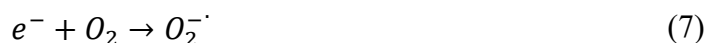
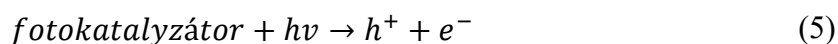
Obrázek 2 – dělení pokročilých oxidačních procesů (upraveno z [11])

Rozklad prostřednictvím ozonu se ve většině případů kombinuje s UV zářením pro zvýšení tvorby  $\text{OH}^\bullet$  radikálů, dle rovnic 1 a 2, na úkor toxických vedlejších produktů ozonu. [12] Foto-Fentonův proces, popsán rovnicemi 3 a 4, je ve spojení s UV zářením založen na reakci peroxidu vodíku s železnatými ionty za rychlejší tvorby  $\text{OH}^\bullet$ , čímž dochází ke snížení spotřeby peroxidu vodíku. Využití kombinace s UV za účelem zvýšení redukce  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$  vedlo k nižší produkci železitého kalu. Tento způsob čištění byl prokázán jako účinný v odstraňování několika druhů antibiotik z odpadních vod. [13] Podobně hybridní systém  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  dokázal degradovat naproxen, ze skupiny nesteroidních léčiv, z více než 90 % během několika minut. [12]



### 1.1.1.1 Fotokatalýza

Heterogenní fotokatalýza je považována za pokročilý proces oxidace šetrný k životnímu prostředí realizovaný pouze pomocí polovodičového fotokatalyzátoru a zdroje energie ve formě slunečního záření. Fotokatalýza je uplatňována nejen pro degradaci znečišťujících látek ve vodním prostředí, ale také pro kontaminované ovzduší a půdy. [14] Chemické reakce fotokatalýzy jsou vyvolány absorpcí fotonů fotokatalyzátorem o energii stejné nebo vyšší, než je jeho šířka zakázaného pásu. Fotogenerované páry elektron-díra ( $e^- / h^+$ ) se rozdělí na elektron excitovaný do vodivostního pásu a díru v pásu valenčním, kde reagují prostřednictvím oxidace a redukce s molekulami adsorbovanými na povrchu fotokatalyzátoru dle rovnic 5-7. Častokrát ale k reakcím, v důsledku rychlé rekombinaci páru  $e^- / h^+$ , nedochází. [15]



V posledních letech byl široce studován sulfátový radikál  $SO_4^{\cdot-}$ , který v porovnání s  $OH^\cdot$  má delší poločas rozpadu, vyšší redoxní potenciál a aktivitu nezávislou na pH. Fotokatalýzu, jako nástroj pro degradaci širokého okruhu polutantů, lze např. v kombinaci s  $H_2O_2$  aplikovat pro vysokoúčinné (> 99%) odstranění některých pesticidů a antibiotik. [14,16]

Vědecký pokrok v environmentální fotokatalýze je značný, avšak v praktickém užití existuje mnoho nezodpovězených otázek. Jednou z nich je určení přesného mechanismu fotokatalytické degradace. To je možno experimentálně zkoumat prostřednictvím lapačů radikálů. U určitých fotokatalyzátorů bylo zjištěno, že například přítomnost terc-butanolu jako lapače hydroxylových radikálů může ovlivnit oxidační cestu degradace jen mírně, zatímco kyselina ethylendiamintetraoctová zaplňující díry, oxidační mechanismus zcela zastavuje. Redukční cestě mechanismu lze zabránit přidávkem benzochinonu působícího jako lapač  $O_2^{\cdot-}$  radikálů. Aplikací uvedených lapačů v průběhu degradačního procesu modelového znečištění lze tedy odvodit dominantní mechanismus fotokatalytické reakce. [17,18]

## 2 VYBRANÉ ZNEČIŠŤUJÍCÍ LÁTKY VYVOLÁVAJÍCÍ OBAVY

Existence chemických sloučenin v životním prostředí není novodobým objevem, avšak jejich monitorování není dodnes běžné. Studie dokázaly, že ECs látky nevykazují akutní toxické účinky, ale jejich synergickými účinky a působením ve vodním prostředí se stávají z dlouhodobého hlediska větší hrozbou pro ekosystém a systém distribuce vody. Především látky narušující endokrinní systém, léčiva a pesticidy si svými neustále se zvyšujícími koncentracemi v životním prostředí získávají větší pozornost na poli vědy. Způsoby a technologie odstraňování těchto látek se v posledních letech široce rozšířily, i přesto se identifikace a odstranění jeví náročnější pro kontaminanty mající ve své struktuře polární funkční skupiny. [16]

### 2.1 Hormonálně aktivní látky

Hormonálně aktivní látky jsou podle světové zdravotní organizace WHO exogenní látky nebo jejich směsi, které mohou změnit normální funkci hormonálního systému, žláz s vnitřním vyměšováním, u lidí či zvířat. Vazbou těchto látek na endogenní hormonální receptory nebo jejich odstranění, může být narušena soustava žláz s vnitřní sekrecí a s tím spojené procesy syntézy, sekrece, transportu nebo vylučování přirozených hormonů v organismu, které jsou zodpovědné za funkci homeostázy, vývoje, chování a plodnosti lidí či zvířat. Kontaminanty jsou různě klasifikovány na základě jejich použití, původu a účinkům. Endokrinními disruptory jsou především hormonální sloučeniny, léčiva, prostředky osobní péče, pesticidy, plasty a konzervační látky. Hormonální disruptory jsou účinné při nižších koncentracích, než v jakých se projevuje jejich toxicita. Nebezpečná koncentrace se pohybuje již v řádech nanogramů. Toxicita a komplexní struktura hormonálních látek, která činí sloučeniny těžce odbouratelnými z životního prostředí, může mít negativní dopad nejen na vodní společenstvo, ale také na lidské zdraví tím, že snižují vývojovou a reprodukční schopnost, oslabují imunitní a nervový systém. Jednou z aktuálně studovaných skupin hormonů, která může mít velmi vážný negativní dopad v budoucnu na člověka, je skupina estrogenů. [19,20]



### 2.1.1 Estrogeny

Látky estrogenního charakteru jsou děleny na endogenní a exogenní, přičemž endogenní estrogeny se syntetizují a uplatňují v těle organismů. Řadí se mezi ně steroidní estrogeny – estron (E1), estradiol (E2) a estriol (E3) představující ženské hormony regulující především reprodukční funkční systém. Bylo dokázáno, že endogenní estrogeny ovlivňují také kardiovaskulární a centrální nervový systém, regulují hustotu kostí, mobilitu cholesterolu a rovnováhu elektrolytů v těle. Primárně jsou produkovány ve vaječnících, ale bylo zjištěno vylučování všech tří přírodních hormonů i u mužů. U žen je koncentrace vyloučených hormonů ovlivněna životním obdobím, kdy tělo vytváří hormon E1 po menopauze, E3 je produkován v průběhu těhotenství, a E2 je primární formou estrogenu během reprodukčních let. [9,21]

Exogenní estrogeny, jak už vypovídá název, pocházejí z vnějšího, většinou životního prostředí a jsou dále děleny na fytoestrogeny obsažené v rostlinách a mykoestrogeny produkované houbami. Průmyslově vyráběné produkty obsahující estrogeny (např. ftaláty, pesticidy, farmaka) jsou spolu s jejich metabolity označovány jako xenoestrogeny. Syntetizovaný hormon  $17\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) se běžně používá v perorální antikoncepci, hormonální substituční terapii a na léčbu rakoviny prostaty. [22]

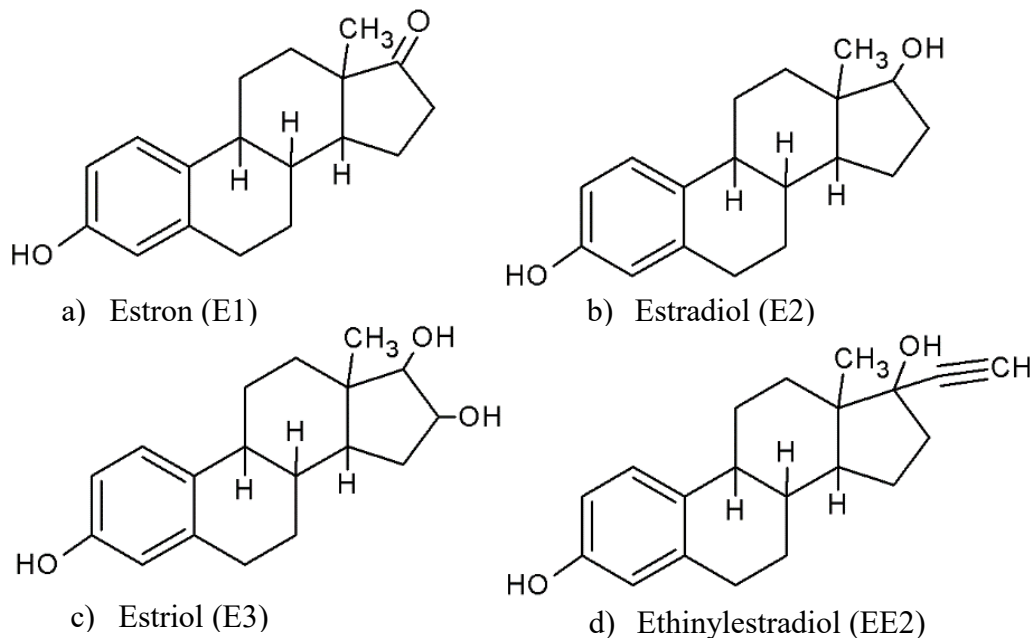
Estrogenní účinnost neboli schopnost chemické látky vázat se na estrogenový receptor, je z uvedených hormonů nejvyšší pro E2 a EE2, a i přesto, že E1 vykazuje estrogenitu pětinasobně nižší než E2, může být oproti E2 zastoupen v odpadních vodách ve více než desetinasobně vyšších koncentracích. [23]

Přírodní a syntetické estrogeny mají podobnou molekulární strukturu obsahující jeden aromatický kruh, dva šestičlenné kruhy a jeden kruh pětičlenný. Rozdíl nastává ve funkčních skupinách umístěných na uhlíku C-16 a C-17, viz Obr. 3. [9]

Estrogeny jsou v těle přeměňovány v játrech konjugací s kyselinou glukuronovou a/nebo sírovou a vylučovány z 90 – 95 % močí, převážně v konjugovaných formách (glukuronidy a sírany), které jsou biologicky méně aktivní než formy volné. Strukturou jsou konjugované formy estrogenů podobné těm ve volné formě s výjimkou funkčních skupin na C3 a C17, kde se může objevit glukuronidová a/nebo sulfátová skupina. [9]

Sorpční afinita jednotlivých hormonů v primárním stupni čištění se zvyšuje v pořadí:  $E2 < E1 < EE2 < E3$ , ačkoli steroidní estrogeny se při zvyšujícím se pH rychle desorbují. V průběhu čištění se zvyšuje koncentrace hormonu E1 v důsledku dekonjugace nebo oxidace E2 a EE2 na E1. Aromatické kruhy a hydroxylové substituenty v biologických

procesech lehce podléhají aerobní biotransformaci kometabolickým mechanismem. Pomocí dalších štěpících procesů vybranými degradačními enzymy jsou transformované látky schopny vstoupit až do citrátového cyklu za vzniku oxidu uhličitého a vody. [24]

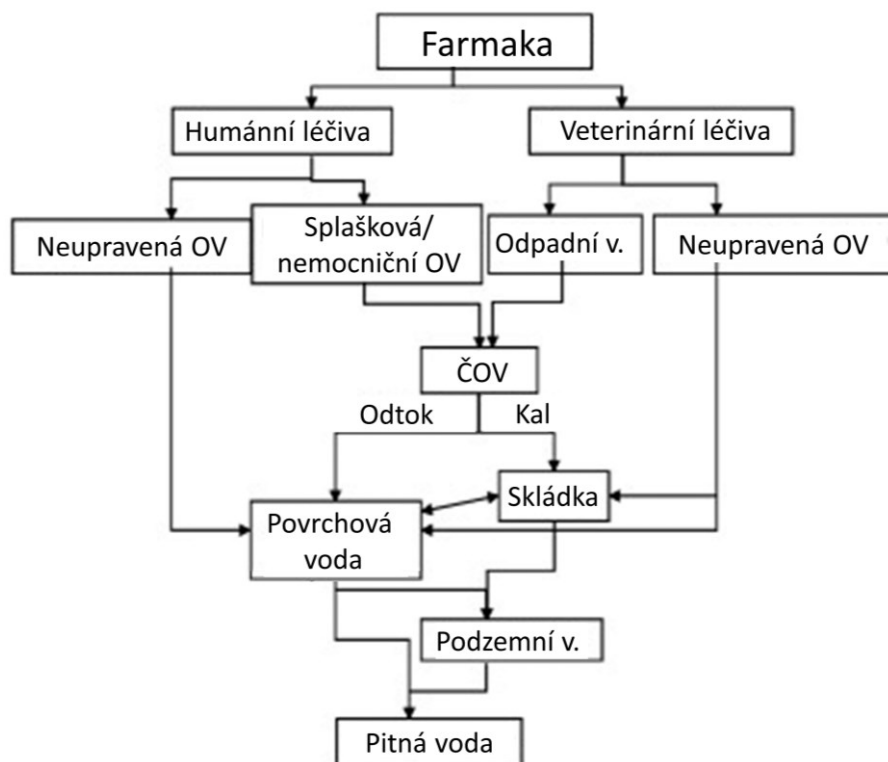


Obrázek 3 – chemická struktura přírodních a syntetických estrogenů (upraveno v ChemSketch [9])

Přítomnost ethynylové skupiny ve struktuře syntetického hormonu EE2 znesnadňuje jeho biologický rozklad, zároveň však tato skupina činí hormon nestabilním, s možností rychlejší degradace absorbováním UV záření. Z pohledu pokročilých oxidačních procesů jsou přírodní estrogeny na ČOV odstraňovány např. technikou ultrazvuku, dosahující až 90 % úspěšné degradace. Z většiny studií vyplývá, že pro polovodičovou fotokatalýzu (např. pro TiO<sub>2</sub>) je náročnost odbourání těchto hormonů určena sestupnou řadou rychlostí a účinností fotodegradace: E1 > EE2 > E2 > E3. Odstranění hormonů E2 a E3 je znevýhodněno adicí OH skupin, jelikož fenolické kruhy jsou více stabilní, čímž klesá rychlost degradace, zvláště u E3, jehož struktura obsahuje o jednu OH skupinu navíc. [9,16,19]

## 2.2 Farmaceutická léčiva

Farmaceutické prostředky jsou biologicky aktivní látky zahrnující obrovskou skupinu sloučenin, kdy jen v Evropské unii je na trhu registrováno více než 3000 často používaných léčiv. Převážná část farmak je polárního charakteru se specifickou aktivitou v cílovém organismu. Biologické reakce vyvolané léky jsou následovány vyloučením 10 – 90 % nevyužitých složek a konjugovaných metabolitů. Většina léčiv není persistentních, avšak kvůli neustálému vypouštění do životního prostředí se stávají „pseudoperzistentní“. Cesty distribuce farmak jsou schematicky znázorněny na Obr. 4. [4,25]

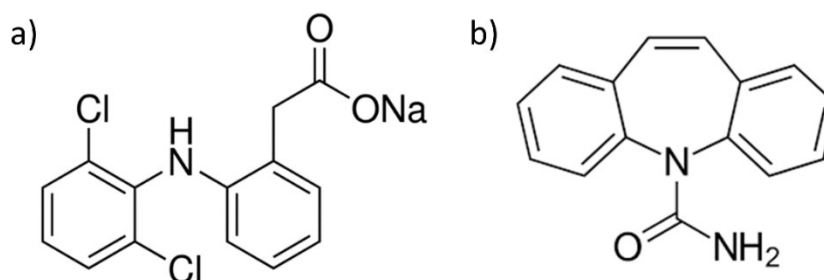


Obrázek 4 – distribuce farmaceutických prostředků [4]

Potenciálnímu riziku při úniku do vod jsou vystaveny organismy ve vodním a suchozemském prostředí, a především neúčinná degradace složitých chemických struktur a biologická aktivita farmak vyvolávají největší obavy v dopadu na životní prostředí. Monitorování vznikajících metabolitů farmaceutických přípravků je limitováno nedostatečným množstvím referenčních vzorků ekvivalentních k metabolitům vázaným na životní prostředí. Důsledkem je ztížená možnost sledování výskytu, chování a rozpadu těchto látek, kdy zároveň ve spojení s dalšími kontaminanty vyskytujícími se v životním prostředí mohou farmaka a prostředky osobní péče působit škodlivě již při nízkých koncentracích. Užíváním např. antibiotik v nadměrném množství v odvětví chovu dobytka dochází při častém dávkování k indukované rezistenci u mnoha patogenních organismů. [26]

Je nutno vzít v potaz, že rozmanité vlastnosti farmak a jejich koncentrace v širokých rozmezech mají vliv na jejich rozklad jak v přírodním prostředí, tak v ČOV a žádná z degračních metod není dostatečně účinná na odstranění všech farmak vyskytujících se v přírodních a odpadních vodách. [27]

Karbamazepin a diklofenak jsou spolu s jejich rezidui jedny z nejčastěji a nejvíce detekovaných kontaminantů ve vodním prostředí vypouštěných z ČOV. Koncentrace karbamazepinu se na přítoku do ČOV mohou pohybovat ve stovkách ng/l, v některých případech i mg/l, pro diklofenak to jsou řádově obdobné koncentrace. Jejich struktury, ilustrované v Obr. 5, obsahují koncové funkční skupiny náchylnější k biologickému rozkladu a sorpci. V nižších koncentracích se také vyskytují i v sedimentech, v podzemních, povrchových a dokonce i mořských vodách. Např. Mackulák a kol. [28] ve svém článku stanovují koncentrace léčiv z pěti ČOV na Slovensku, s nejvyššími koncentracemi diklofenaku 110 ng/l a karbamazepinu 340 ng/l. Tyto sloučeniny s významným negativním dopadem na životní prostředí budou dále podrobněji diskutovány. [7,29]



Obrázek 5 – chemické struktury a) sodné soli diklofenaku, b) karbamazepinu  
(upraveno v Chems sketch [30,31])

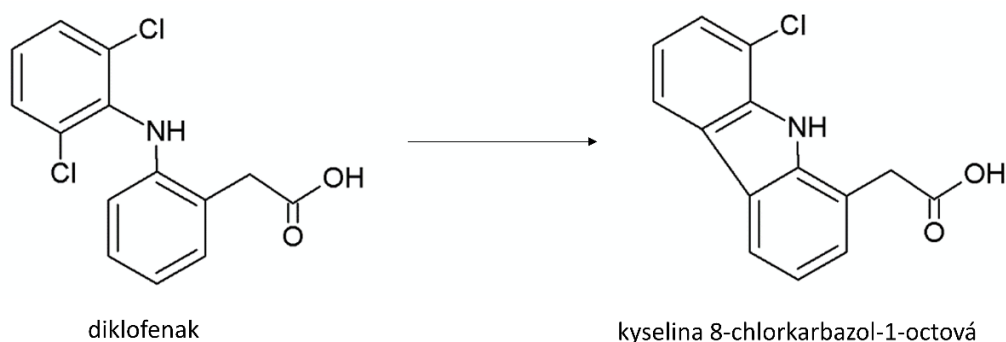
### 2.2.1 Diklofenak

Diklofenak se jako léčivo užívá proti bolesti a zmírnění zánětů s aplikací orálně či dermálně, zároveň je jedním z nejpoužívanějších nesteroidních protizánětlivých léčiv na světě. Vyrábí se ve dvou formách, ze soli sodíku a draslíku, s rozdílem v době vstřebání. Sodná sůl diklofenaku se používá při chronické bolesti kvůli pomalejšímu vstřebávání, s uvolněním až ve dvanáctníku, zatímco draselná sůl diklofenak se absorbuje již v žaludku a užívá se spíše při akutních bolestech. [7] Přibližně 65 % je vyloučeno močí v podobě 6 metabolitů, z nichž minimálně dva jsou vylučovány rychleji než diklofenak v nezměněné podobě. Přestože se diklofenak užívá ve více formách (krémy, kapky, injekce), produkované

metabolity by měly být stejné, maximálně se změnou v jejich poměru, ve smyslu, že když vstřebávání a transformace nepodléhají enterohepatálnímu procesu, bude větší část diklofenaku vyloučena v nezměněné formě. [29]

Jelikož diklofenak je toxický a bioakumuluje se ve vodních organismech, je problematika odstranění tohoto léčiva také aktuálním tématem. Disociační konstanta  $pK_a$  je pro diklofenak 4,15, tudíž při pH nižším než 4,15 má diklofenak neutrální formu a snížená rozpustnost způsobuje jeho precipitaci. Sodné a draselné soli se používají ke zvýšení rozpustnosti, a tím i absorpci a přítomnosti ve vodách, odkud jej v rozpuštěné formě není možné pomocí primárních ani sekundárních procesů čištění na ČOV zcela odstranit. Mikrobiální biotransformací či při vystavení slunečnímu záření, mohou vznikat metabolity jako 2-chlorkarbazol, které vykazují vyšší toxické účinky než samotný diklofenak. [7,29]

Diklofenak podléhá biodegradaci za každé koncentrace a jak bylo výše zmíněno, během biologického čištění může docházet k dekonjugaci polutantů, v tomto případě i diklofenaku acylglukuronidu, vedoucí k vyšší koncentraci na odtoku než na přítoku. Těžce se sorbuje na povrch kalu, a proto jeho odstranění v ČOV dosahuje průměrně pouze 20 až 40 %. Zvýšení účinnosti může být dosaženo změnou poměru anoxických a oxických podmínek, jelikož v anoxickém prostředí je diklofenak lépe degradován. Vliv má ovšem i pH, kdy kyselé prostředí je vhodnější pro odstranění kyselých farmaceutických látek, jako právě diklofenaku, kdežto naopak to platí pro karbamazepin, který se při nižších hodnotách pH nerozkládá.[29] Salcedo a spol. [32] úspěšně dokázali degradovat sodnou sůl diklofenaku pomocí fotokatalyticky aktivních nanovrstev  $g-C_3N_4$  a identifikovali vedlejší produkty rozkladu. Na Obr. 6 je vidět jedna z možných cest počátečního rozkladu za vzniku kyseliny 8-chlorkarbazol-1-octové ztrátou chloru působením  $O_2^{\cdot -}$  radikálu.

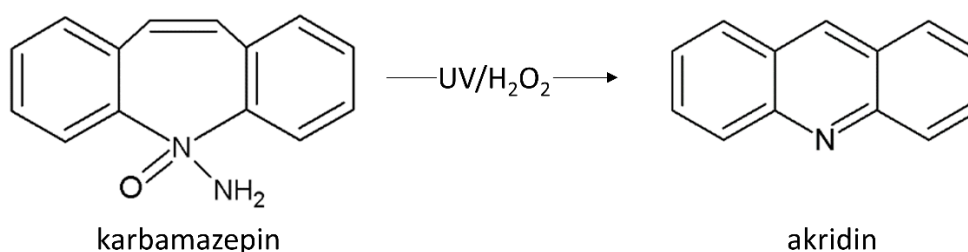


Obrázek 6 – jedna z možných cest fotokatalytického rozkladu diklofenaku [32]

### 2.2.2 Karbamazepin

Karbamazepin je léčivo užívané pro onemocnění záchvatového charakteru, epilepsie a dalších duševních chorob. Perorálně užitý lék je ze 72 % vstřebán do organismu a silně metabolizován v játrech. Na konci eliminačního procesu je vyloučen močí, přičemž poločas eliminace činí v závislosti na dávce 25 – 65 hodin. Vytváří více metabolitů než diklofenak, kdy nejvíce zastoupen je karbamazepin-diol s podílem 30 %, což je téměř srovnatelné s procentem karbamazepinu nepřeměněného. Důležitým metabolitem je také karbamazepin-epoxid, který má identickou farmaceutickou aktivitu jako původní látka. Akutní toxicita reziduální koncentrace karbamazepinu ve vodách není očekávána, avšak byl prokázán synergický účinek s nesteroidními protizánětlivými léčivy (např. diklofenak), kdy toxicita této směsi byla v některých případech vyšší. [29]

Degradace karbamazepinu je na čistírnách odpadních vod téměř nedetekovatelná. Dle studie [29], byl při podmínkách dopadu pouze slunečního záření stanoven poločas rozpadu karbamazepinu v destilované vodě na přibližnou hodnotu 100 dní, která je v porovnání s degradací diklofenaku až 20-ti násobná. Při použití pokročilých oxidačních procesů, přesněji UV záření a peroxidu vodíku, i při biologických procesech bylo léčivo částečně degradováno, jak znázorňuje Obr. 7, na meziproduct akridin, který se vyznačuje vyšší toxicitou a perzistencí než původní látka. [2] Degradace prostřednictvím fotokatalyticky aktivních materiálů probíhá zpravidla v reaktorech, kde přitékající odpadní voda interaguje s fotokatalyzátorem v práškové formě, která je v určitých ohledech pro aplikaci na ČOV nepraktická a nevýhodná. Proto je žádoucí připravit imobilizované struktury na povrchu nejrůznějších substrátů a zabránit jejich úniku do protékající vody.



Obrázek 7 – toxická transformace karbamazepinu pokročilými oxidačními procesy [2]

### 3 IMOBILIZOVANÝ FUNKČNÍ POVRCH

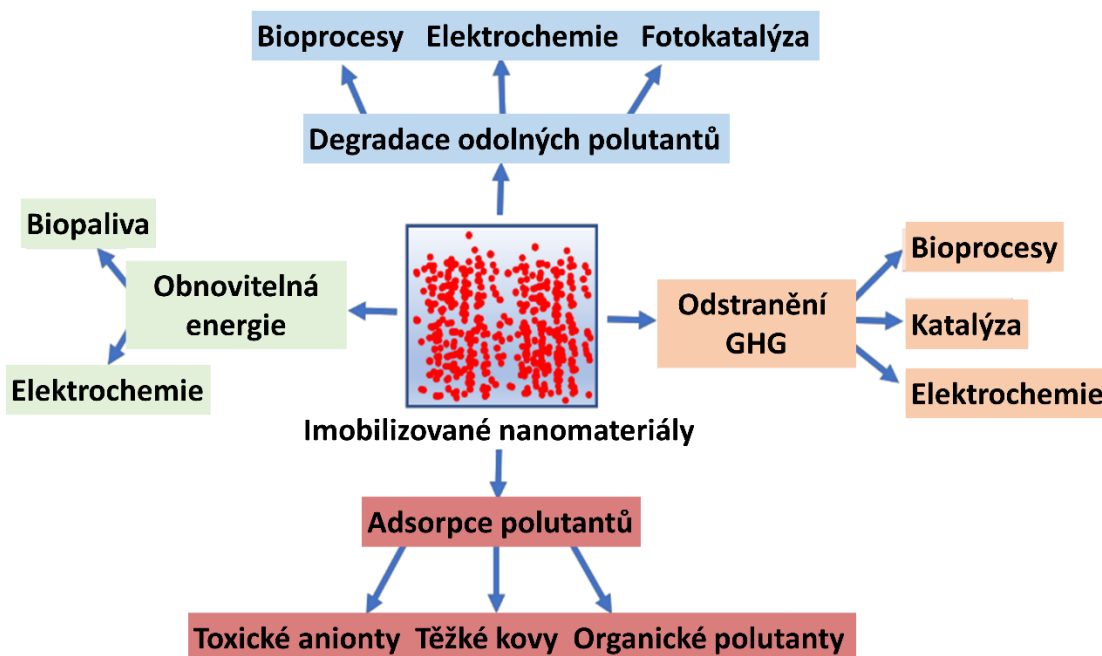
Hlavním cílem při výběru fotokatalytického reaktoru je zvýšit interakce mezi katalyzátorem a vodním prostředím a dosáhnout kontinuální fotokatalytické degradace. Práškové formy fotokatalyzátorů mají tendenci aglomerovat, sedimentovat nebo suspendovat v roztoku, čímž nastává problém při separaci částic po úpravě vody. Navzdory velkému povrchu suspendovaných částic, klesá jejich fotokatalytická účinnost v důsledku sníženého průniku světelného záření přes stínící částice rozptylující UV světlo, což omezuje kontakt aktivní plochy s kontaminujícími látkami. Systémy se suspendovanými částicemi, ve kterých je nutno po každém cyklu čištění katalyzátor odstranit, nejsou v reálném měřítku proveditelné. Pokud se však nanočástice dostanou s upravenou vodou odtokem do vodního prostředí, mohou představovat vážné genotoxické a cytotoxické nebezpečí pro vodní organismy a v konečném důsledku i pro lidi. Omezení vyplývající z výše uvedeného je možné překonat imobilizováním fotokatalyzátorů na specifický povrch, a tím vytvořit kompozitní materiál s vlastnostmi, které využívají nedostatků práškových fotokatalyzátorů. Imobilizované fotokatalyzátory se díky efektivnější a rychlejší následné separaci fixovaných nanočástic, zvýšenému sběru slunečního záření, a tedy vyšší fotokatalytické aktivitě, staly středem zájmu v mnoha výzkumných studiích [33]. Nasir a spol. [34] shrnují vývoj neobvyklých plovoucích kompozitních fotokatalyzátorů, na bázi  $\text{TiO}_2$ , doplňující vady neplovoucích fotokatalyzátorů, především dostupnost slunečního záření až ke dnu vody a dostatečné okysličování spojené s oxidační účinností a tvorbou radikálů. Imobilizované povrchy jsou prostředky k usnadnění přechodu na kontinuální proces terciálního čištění v čistírnách odpadních vod, ale také mají široké uplatnění v mnoha dalších environmentálních směrech, znázorněných na Obr. 8. [35]

Výhodnou konfiguraci mají také kromě plovoucích fotokatalyzátorů i reaktory s fluidním ložem, kombinující výhody suspendovaného a imobilizovaného systému, zároveň nabízející velkou reakční plochu bez nutnosti následné separace fotokatalyzátorů. Jistým pozitivem je i kombinace účinků fotokatalýzy a adsorpce na nanočástice, současně adsorpci organických polutantů z vodního prostředí zlepšuje hydrofilní charakter imobilizovaných povrchů. Katalyzátory je nutno imobilizovat v organických či anorganických maticích pro úspěšnou budoucí separaci materiálu z vody a jeho účinnou recyklaci. [33]

Nosnými substráty jsou nejčastěji sklo, plasty, oxidy (hlinitý, křemičitý), ale také odpadní materiály jako pryž, PET, PS, plechovky, elektronické součástky i baterie. Některý z těchto nosičů může představovat ekologickou alternativu pro fotokatalytické účely, což

bylo potvrzeno např. u odpadního silikonového prášku, který po imobilizaci La/TiO<sub>2</sub> nanočástic zvýšil degradaci dimethylftalátu. Nosný substrát pro nanášenou vrstvu materiálu by měl vykazovat vysoký specifický povrch pro imobilizaci katalyzátoru i adsorpci polutantů, spolu s odolností vůči degradaci oxidujícími radikály.[33,35] Techniky používané pro imobilizaci fotokatalyzátoru jak na plovoucí materiály, tak substráty obecně jsou dip-coating, sol-gel metoda, solvotermální a hydrotermální syntézy, sprejová pyrolýza, povrchová modifikace nebo také 3D tisk. [36]

Akumulace polutantů a vznikajících metabolitů na povrchu fotokatalyzátoru vede ke snížení jeho účinnosti a nastává nutnost regenerovat imobilizovaný katalyzátor. Dle jeho typu je dobré vhodně zvolit regenerační metodu, kterou ve většině případů bývá použití destruktivních či nedestruktivních metod jako použití rozpouštědla NH<sub>4</sub>OH nebo NaOH, UV záření nebo regenerace pomocí termických procesů či oxidací peroxidem. Účinnost oxidačních procesů dominuje nad ostatními metodami, zároveň při kombinaci s UV a termickou kalcinací dosahuje fotokatalyzátor po regeneraci efektivního opětovného použití. Do budoucna bude nutno vyřešit některé nevýhody vyplývající z používání imobilizovaných materiálů, spojené s deaktivací materiálu, omezení přenosu hmoty, následky při otravě či vymytí katalyzátoru. [33,35]



Obrázek 8 – environmentální aplikace imobilizovaných nanomateriálů [35]



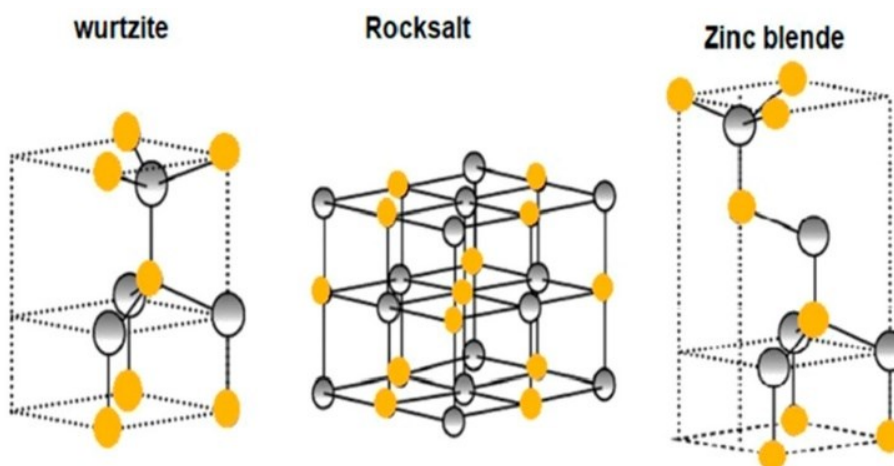
## 4 OXID ZINEČNATÝ

Oxid zinečnatý (ZnO) je bílý, téměř nerozpustný prášek, který je po oxidech železa nejrozšířenějším oxidem na Zemi. Mimo jeho velmi snadnou přípravu, je ZnO považován za látku bezpečnou, biokompatibilní a šetrnou pro životní prostředí s možností biologického odbourání. Využívá se hojně jako aditivum do materiálů (sklo, cement), pigmentů, barviv, plastů, a dokonce i potravin. I přesto, že nevhodnějším materiálem pro fotokatalytické reakce se jeví TiO<sub>2</sub>, ZnO má řadu vlastností dominujících nad TiO<sub>2</sub>, např. má trojnásobně nižší cenu, a v rámci fotokatalytických vlastností imponuje až 2x větší mobilitou elektronů, kdy je pro fotogenerované páry snadnější migrovat na povrch ZnO. Fotokatalytická aktivita ZnO je kvůli rychlé rekombinaci fotogenerovaných nosičů nábojů nižší, jež se dá zvýšit např. metodami dopování materiálu, vytvořením kompozitů či povrchovými úpravami. ZnO je polovodič typu n, se širokým zakázaným pásem - 3,37 eV (srovnatelným s TiO<sub>2</sub>) a velkou excitační vazebnou energií 60 meV. Ve srovnání s TiO<sub>2</sub> vytváří více hydroxylových iontů, má vyšší rychlost fotochemických reakcí a větší počet defektů na povrchu z kyslíkových vakancí, které působí jako centrum pro rekombinaci fotogenerovaných párů elektron-díra nebo jsou schopny zachycovat oddělené elektrony a tím zpomalit jejich rekombinaci s h<sup>+</sup>. Nad ostatními polovodiči dominuje ve své stabilitě ve všech ohledech – chemické, tepelné i mechanické. ZnO absorbuje záření vlnových délek nižších než 368 nm, čímž materiál je pro světlo o vlnové délce > 368 nm (část UV a Vis) transparentní a záření tak materiálem pouze prochází. ZnO je současně fotostabilní, do doby, než přijde do styku s vodním prostředím, kde podléhá degradaci fotokorozivními účinky. Díky svým výrazným optickým a elektrickým vlastnostem je oblast využití rozšířena na optické a elektronické aplikace, včetně ZnO biosenzorů. V nano-měřítku je antibakteriální a fotokatalyticky aktivní. [37–39]

### 4.1 Struktura

Výsledné vlastnosti ZnO jsou ovlivněny jeho strukturou, tj. morfologií, orientací, poměrem stran, velikostí krystalů a jejich hustotou. ZnO může tvořit tři různé krystalické podoby – wurtzit, rocksalt a zinc blend. Strukturu rocksaltu lze vytvořit pouze za vysokého tlaku, zatímco za standardních podmínek okolí má ZnO hexagonální strukturu wurtzitu, která je zařazena do prostorové skupiny *P6<sub>3</sub>mc* (č. 186) s mřížkovými parametry  $a = 0,3245$  nm a  $c = 0,52069$  nm, tedy v poměru  $c/a = 1,60$ , který koreluje s poměrem ideálního krystalu 1,633. I přes mírnou kovalentní vazbu oxidu zinečnatého, iontový charakter vazby Zn-O je velmi silný. Čtyřstěnná proporce wurtzit struktury zvyšuje polární

symetrii podél osy *c*. Polarita vycházející z vlastností ZnO je hlavním faktorem při růstu krystalů, tvorbě defektů i leptání. Schematicky znázorněná struktura wurtzitu na Obr. 9 se vyznačuje střídáním rovin iontů  $O^{2-}$  a  $Zn^{2+}$  tak, že každý iont kyslíku je spojen s tetraedry iontů zinku a naopak. [38,40]



Obrázek 9 – tři krystalické struktury ZnO, žluté atomy přísluší kyslíku a šedé zinku [40]

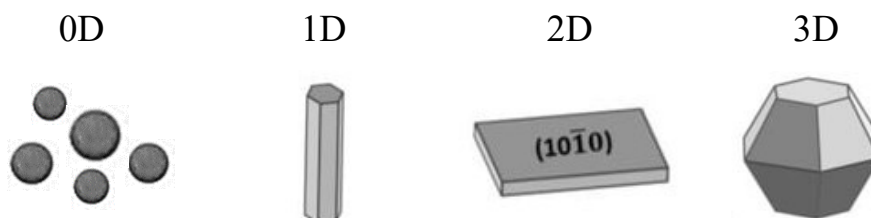
Nanostruktura je klíčová pro mnoho aplikací zahrnujících také fotokatalytickou aktivitu, kdy vhodný výběr struktury umožní zvýšit její efektivitu. ZnO je jedním z materiálů, který má největší počet konfigurací nanostruktur, znázorněných v Obr. 10, dělících se na nula-dimenzionální (0D), jedno-dimenzionální (1D), dvou- a troj-dimenzionální (2D; 3D). Povrchovou morfologii struktury určuje relativní povrchová aktivita v průběhu kontrolovaného růstu. Změna morfologie dosažená pomocí různých cest syntézy za definovaných podmínek, dává možnost přívětivě ovlivnit fyzikální a chemické chování nanočástic ZnO. Navzdory velkému měrnému povrchu samotných nanočástic ZnO (0D), je jejich aplikace a opětovné použití nevýhodné a nákladné v porovnání s nanočásticemi na tenkém filmu (2D) se strukturou 1D, jelikož 1D nanodráty vykazují vyšší poměr plochy povrchu k objemu. [37,38]

Giasari a spol. [41] zkoumali a porovnávali ve své studii vlastnosti 1D struktur (nanotyčinek, nanodrátů a nanotrubeček) v oblasti fotokatalýzy. Degradací barviva methylenová modř bylo zjištěno, že nejvyšší fotokatalytickou účinnost mají nanotrubečky, následně nanotyčinky, a v poslední řadě až nanodráty. Měřená proudová hustota definuje schopnost migrace fotogenerovaných nosičů náboje, a tím i dobu životnosti separovaných nábojů. Opět dominují s nejvyšší hustotou nanotrubečky, následovány nanodráty a nanotyčinkami. Nanostruktury 1D mají obecně z chemického hlediska dobrou stabilitu,

selektivitu a dobrou a rychlou odezvu. Nanodráty (1D) převládají nad strukturami 2D a 3D svými optickými a elektronickými vlastnostmi mající zásadní vliv na aktivní komponenty a propojení při výrobě elektronických zařízení v nano-měřítku. Velký poměr povrchu k objemu a omezení dvou rozměrů může ideálně umožnit přímé vedení fotonů a elektronů a zajistit tak přenos a přeměnu energie v technických aplikacích. [42]

Mezi 2D nanostruktury spadají například nanoplátky, nanovrstvy a nanopelety. Tato uspořádání nabízejí unikátní elektronické vlastnosti velmi tenkých vrstev s dobrou vodivostí a mechanickou stabilitou. 2D struktury dále poskytují vysokou hustotu aktivních povrchových míst s uplatněním v biochemických senzorech, zároveň pro fotokatalytické účely dominují v rychlosti přenosu nábojů. [43]

Nanostruktury podobné květům, vločkám, uskupeným ostnům odpovídajícím 3D struktuře ZnO a mají jedinečnou výhodu ve velkém povrchu, porézní struktuře a synergetických interakcí vytvořených nanobloků, které umožňují zvýšit počet přístupných cest dopadajícímu záření, kdy lepší přístupnost a propustnost usnadňuje absorpci světla. 3D nanostruktury nejsou omezeny na nano-měřítko v žádné délce a dosahují rozměrů větších než několik set nm. [44]

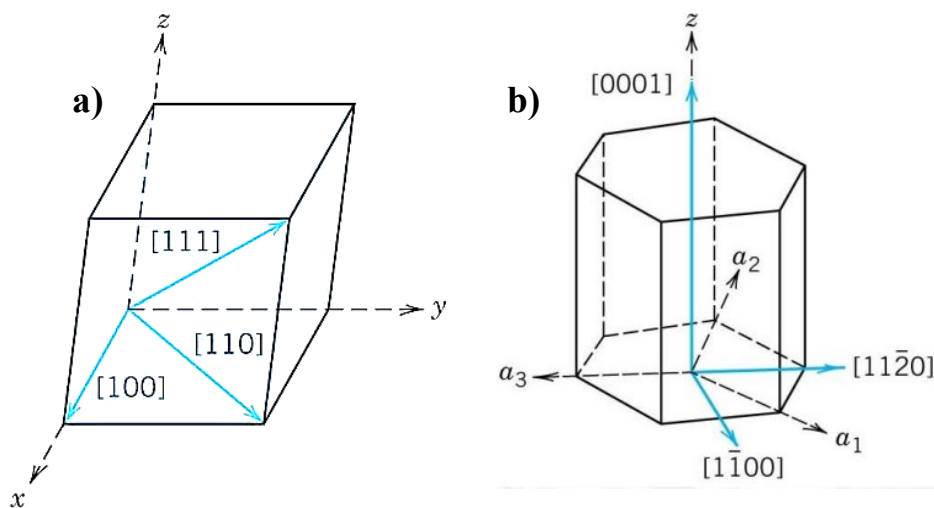


Obrázek 10 – různé dimenze ZnO [45]

#### 4.1.1 Základní výklad Millerových indexů

Millerovy indexy tvoří v krystalografii systém, ve kterém definují rovinu atomů podle průsečíků rovin se třemi základními osami. Jelikož katalyzátory ovlivňují nejen tvar a morfologii nanostruktury, ale také mají vliv na preferovanou orientaci krystalitů. Indexy jsou soustavou 3 celých čísel  $hkl$ , označují vždy jednu rovinu, která protíná odpovídající předem stanovené mřížkové vektory (často  $x, y, z$ ). Záporná celá čísla se zapisují s čárkou nad číslicí. Definování Millerových indexů probíhá nejčastěji způsobem inverzních hodnot průsečíků rovin na základě mřížkových vektorů, s tím, že je-li některý z indexů nulový, rovina osu neprotíná (průsečík se nachází v nekonečnu). V kubické mřížce (Obr. 11a), jako v jediném systému, existuje pravidlo ekvivalentní symetrie plochy, kdy např. zápis  $\{100\}$  říká, že rovina  $(100)$  je symetrická k rovinám  $(010)$ ,  $(001)$ . Hexagonální soustavy (Obr. 11b) jsou popisovány podle Bravais-Millerového systému, které používá čtyři indexy  $hkil$ , řídící se pravidlem  $h + k + i = 0$ , kdy  $i$  je redundantní index. Čtyřindexové označení rovin jednoznačně vysvětluje pomocí indexu  $i$  vztahy symetrie mezi rovinami, na rozdíl od zápisu hexagonálních soustav pouze Millerovými indexy. [46]

V souvislosti s uspořádáním heterostrukturovaného ZnO a jeho fotokatalytickou aktivitou, bylo zjištěno, že při růstu nanodrátů se  $\text{OH}^-$  ionty přednostně adsorbují na povrch Zn v rovině  $(0001)$  kvůli kladnému povrchovému náboji. Na povrchu ZnO mohou při reakci s  $\text{h}^+$  dírou vznikat reaktivní radikály  $\text{OH}^\bullet$ , a tím může být podpořena fotokatalýza. [47]



Obrázek 11 – Millerovy indexy v a) kubickém, b) hexagonálním krystalu [48]

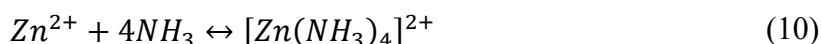
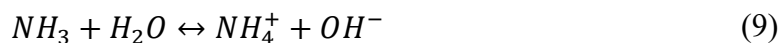
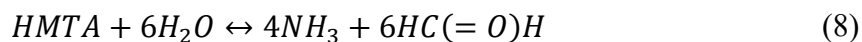
## 4.2 Syntéza různě strukturovaných ZnO částic

Struktury 1D ZnO zahrnující výše uvedené nanovlákná, nanotyčinky, nanodráty a další, lze pěstovat na různých substrátech, a to jak fyzikálními, tak i chemickými syntézami ve vodném prostředí nebo z plynné fáze. Pro růst nanodrátů je podmínkou vytvořit zárodečné ZnO „seed“ vrstvy. Nejčastěji používané techniky pro přípravu zárodečných vrstev jsou spin-coating, termická dekompozice a fyzikální depozice z plynné fáze. [42]

Chemická precipitace či hydrotermální metoda jsou univerzální osvědčené techniky pro syntézu ZnO nanostruktur. Zárodečná vrstva poskytuje nukleační místa pro růst ZnO struktur, zároveň slouží ke snížení termodynamické překážky a nesouladu mřížky mezi substrátem a nanodráty. Nanesená vrstva je důležitým nástrojem pro zlepšení vlastností stávajících aplikací, protože má významný vliv na vývoj nanodrátů a lze díky ní kontrolovat hustotu, vertikální přizpůsobení a rozměry vznikajících ZnO nanodrátů. [49] Růst a rozměry nanodrátů jsou řízeny difúzí stavebních jednotek generovaných ve vodném roztoku spolu se zinkovou solí (octan/dusičnan zinečnatý) a zdrojem hydroxidových iontů, kterým může být hydroxid draselný či sodný nebo hexamin (HMTA). Pro sledování a řízení poměru rovin se přidávají aditiva jako polyethylenimin (PEI) nebo polyethylenglykol (PEG), které se adsorbují na nepolárních bočních stranách nanodrátů a podporují axiální růst, na úkor růstu radiálního. Naopak citrátové ionty a ionty chloru se adsorbují na horní ploše polární roviny pro inhibici axiálního růstu ve prospěch růstu radiálního. Se snížením koncentrace prekurzoru zinečnatých iontů nebo zvýšením koncentrace PEI adsorbovaného na bocích ZnO se poměr stran zvyšuje, tedy průměr nanotyček se snižuje a růst pokračuje v preferovaném směru osy c. Rozvoj aspektivního poměru pěstovaných nanodrátů je dále závislý na pH reakce, teplotě a struktuře látek, jelikož PEI se vyskytuje v lineární i rozvětvené formě. [1,50]

Hydrotermální syntéza se jeví jako nejefektivnější a nejúspěšnější za použití dusičnanu zinečnatého ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) a roztoku HMTA, který skýtá několik výhod oproti roztoku alkalickému. Reakcemi HMTA, a následnými reakcemi s  $\text{Zn}^{2+}$  dle rovnic 8 – 12, vzniknou ZnO nanostruktury (Obr. 12a – již struktura rozvětvená [51]). Mezi výhody patří to, že morfologie a poměr stran nanodrátů je řízen pouze dobou růstu a reakční teplotou, zatímco v alkalickém roztoku je morfologie kontrolována polaritou a tlakem nasycených par rozpouštědel. Dále poměr stran se zvyšuje při přechodu z polárního rozpouštědla na méně polární, přičemž tyto podmínky mohou být obtížněji kontrolovatelné. Reakční teplota nemá na poměr stran ZnO významný vliv, avšak při snižující se teplotě se rychlost hydrolyzy

HMTA zpomalí, tím i generování hydroxylových iontů a růst v ose c se značně inhibuje. [38]



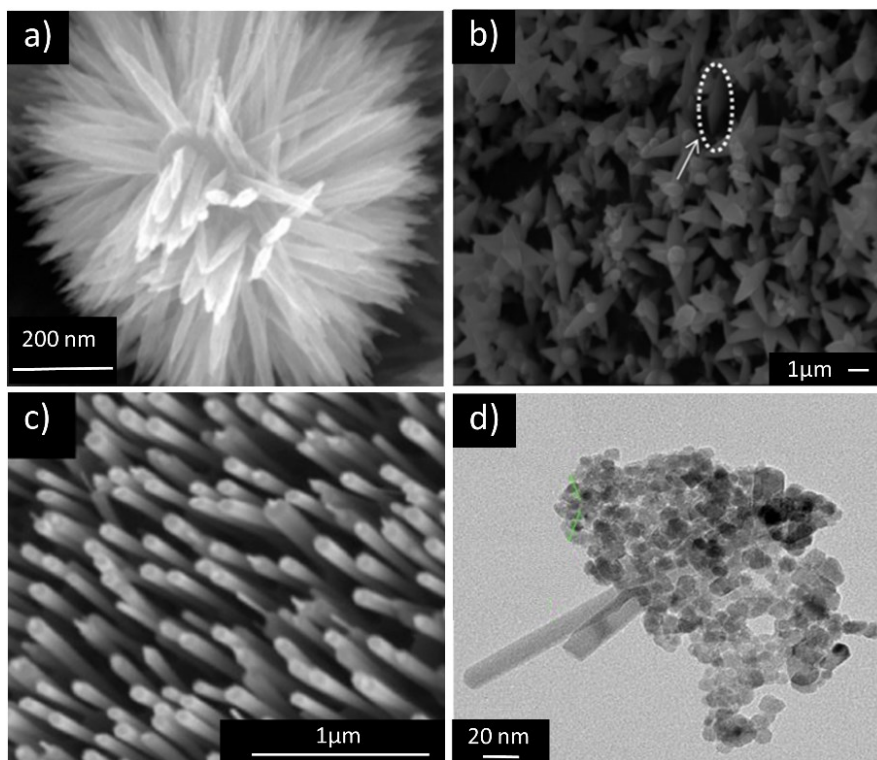
Aditivum PEI se často používá samostatně nebo v kombinaci s amoniakem, který zvyšuje pH nad 10,5 a snižuje homogenní nukleaci. Předpoklad doplnění PEI amoniakem pro zvýšení aspektivního poměru je vyvrácen právě kvůli vysokého pH, které odporuje mechanismu adsorpce PEI. Bylo prokázáno, že již nízká koncentrace PEI silně ovlivňuje aspektivní poměr ZnO, díky koordinaci s ionty  $Zn^{2+}$  omezující homogenní nukleaci na úkor heterogenní nukleace na „seed“ vrstvě ZnO. Kalcinací při vyšších teplotách ( $> 400$  °C) dochází k odstranění přebytku PEI, PEG, nečistot a zároveň ke zvýšení krystalinity ZnO. [1,50]

**Chemická kontrolovaná precipitace** je další jednoduchou metodou pro vytvoření nejen nanodrátů, ale i dalších heterostruktur, ve dvou krocích - vysrážení prekurzoru ZnO z roztoku a jeho následné tepelné zpracování a mletí vede k rozpadu kalcinovaných aglomerátů a odstranění nečistot. Vytvářenou strukturu ovlivňuje druh prekurzoru, reakční teplota, pH, doba srážení a promývací médium. Např. Raha a spol. [37], použili jako prekurzor octan zinečnatý a hydroxid sodný, kdy po zahřátí zinečnatých iontů se molekuly začaly formovat do hexagonálních nanotyček rostoucích ve směru (001). Nově syntetizované nanoplátky postupně usedaly na povrch již rostoucích tyček, což napodobovalo tvar listu, a výsledná uspořádaná struktura se jevila jako květina či hvězda (Obr. 12b). [37]

**Syntézy v plynné fázi** jsou běžně používány pro výrobu ZnO nanostruktur s tím, že nejvíce výhod má metoda metalorganické chemické depozice par (MOCVD), jakožto nízkoteplotní metoda bez nutnosti použití katalyzátoru. Metoda je charakteristická vysokým stupněm kontroly morfologie a složení, a má potenciál pro rychlou depozici ve velkém

měřítku. Nanodráty pěstované i bez zárodečné „seed“ vrstvy vykazovaly pravidelné struktury (Obr. 12c). Za těchto jednoduchých podmínek lze metodou MOCVD vytvořit dokonalejší vrstvy s větším potenciálem v aplikacích jako jsou fotonika či elektronika. [38]

**Ekologické způsoby syntézy** umožňují stejně tak dobře jako chemické metody vytvořit rozmanité morfologické útvary s použitím činidel šetrných k životnímu prostředí. Biogenní cesty snižují riziko znečištění prostředí toxickými chemickými látkami. Pro výrobu ZnO NPs bývají ekologické postupy přípravy zahrnující použití extraktů z mikroorganismů a rostlin, mnohdy upřednostňovány před chemickými postupy. Např. článek [37] uvádí příklad syntézy ZnO nanočástic z extraktu rostliny *Moringa oleifera* obsahující několik fytochemických sloučenin s chelatačními účinky reagující se solventovanými  $Zn^{2+}$  ionty za oxidace biologické sloučeniny – kyseliny L-askorbové, prostřednictvím volných radikálů. Po kalcinaci takto vytvořených ZnO NPs ekologickou cestou byla mikroskopickým pozorováním objevena malá skupina nanotyček (Obr.12d).



Obrázek 12 – příklady nanostruktur připravených různými syntézami:

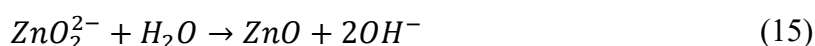
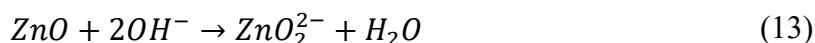
- a) hydrotermální, b) precipitační, c) v plynné fázi (MOCVD),
- d) aglomerované nanočástice, ekologické k životnímu prostředí

## 5 MODIFIKACE VRSTEV ZA ÚČELEM ZLEPŠENÍ VÝSLEDNÝCH VLASTNOSTÍ V DANÝCH APLIKACÍCH

### 5.1 Tvorba heterostrukturovaných částic

Heterostrukтуры jsou charakteristicky složeny ze dvou či více polovodičových materiálů s různými velikostmi a polohami pásu zakázaných energií, a tvoří tak pokročilé polovodičové zařízení, jejichž vlastnosti se mění v závislosti na pozici těchto zakázaných pásů. Nejjednodušší heterostrukтуры se skládají z jediného heteropřechodu, tedy rozhraní uvnitř polovodiče, avšak většina heterostruktur obsahuje více než jeden heteropřechod. [52] Několik studií potvrdilo zlepšení fotokatalytických, elektrických a dalších vlastností vytvořením heterostruktur z experimentálně vhodně stanovených polovodičů. Např. ve studii [53] spojili ZnO s oxidy kovů, zvláště s CuO, což vznikem optimálního heteropřechodu mezi těmito polovodiči, přispělo ke zvýšení rychlosti degradace vybraného polutantu Orange II. Fotokatalytická aktivita byla v porovnání s dalšími testovanými heterostrukturami (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO) nejvyšší pro heterostrukturu ZnO/CuO, i za podmínky absorpce pouze viditelného záření. Všechny vytvořené heterostrukтуры vykazovaly oproti čistému ZnO vyšší absorpci viditelného záření, přičemž při degradaci polutantu za působení UV záření, nejvyšší účinnost měla opět heterostruktura CuO/ZnO. Příležitostí na vytvoření heterostruktur z různých polovodičů je celá řada a je to taky tématem mnoha výzkumů.

ZnO má schopnost vytvářet heterostrukтуры nejen s jinými polovodiči, ale také kombinací vlastních dimenzionálních struktur. Publikované články popisují schopnost růstu 3D nanokvětů na vrcholcích vyrostlých nanodrátů. V publikaci [51] napodobovali živý les vytvořením heterostrukturovaného ZnO tak, že primární růst byl proveden výše popsanou hydrotermální syntézou, a dále s využitím roztoku hydroxidu nechali zkorodovat nanodráty, což dle reakce (13) způsobilo odleptání nativního ZnO, především defektních míst s vysokou energií.





Dále reakce pokračovala rovnicí 14 a při přesycené koncentraci  $ZnO_2^{2-}$  začalo přebytečné ZnO reagovat s vodou (15). Díky zvýšené koncentraci ZnO v okolí již vyrostlých nanodrátů, se začal přednostně srážet na jejich povrchu a způsobil rozvětvení. Zvyšování koncentrace hydroxidu do jisté míry vede k urychlení reakce 14, a tím k vyšší koncentraci  $ZnO_2^{2-}$  a podpoře růstu rozvětvených nanodrátů. Při překročení hraniční koncentrace roztoku hydroxidu se koroze stává neprosperující a závažnou s důsledkem inhibice růstu nanodrátů. [51]

Ko a spol. [54] vedli experiment s „nanolesy“ směrem sekundárního růstu bez aplikace korozivních látek s tím, že po vypěstování počátečních ZnO nanotyček z předem vytvořené zárodečné „seed“ vrstvy bylo nejprve odstraněno přebytečné polymerní aditivum. Následně na povrchu nanotyček byla vytvořena nová „seed“ vrstva ZnO nanočástic a postup syntézy pro růst, již sekundárních ZnO nanodrátů, byl zachován. Žíhání v oxidační atmosféře snižuje koncentraci volných kyslíkových míst, opravuje defekty a tím zvyšuje fotokatalytickou aktivitu. [55]

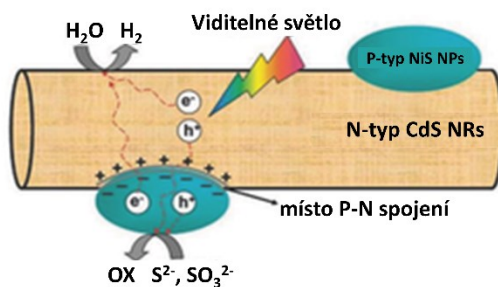
I přes mírně odlišný způsob přípravy větvených nanodrátů, obě heterostrukтуры vykazovaly oproti standardním nanodrátům větší povrchovou fotoaktivní plochu a absorbovaly více světelného záření díky silnému rozptylu světla v hierarchické struktuře. Podél rozvětvených nanodrátů jsou vedeny fotogenerované elektrony, čímž se v neposlední řadě snižují jejich nežádoucí rekombinace s  $h^+$  děrami. [51]

## 5.2 Heterospojení polovodičů

Cílem fotokatalyzátoru je mít silnou redoxní schopnost a zároveň vysokou účinnost sběru slunečního záření. Tyto dvě vlastnosti jednosložkového fotokatalyzátoru se navzájem vylučují kvůli rychlé rekombinaci fotoexcitovaných párů a nevhodnému postavení vodivostního a valenčního pásu. Heterospojení je rozhraní mezi dvěma různými polovodiči, které mají rozdílné Fermiho energetické hladiny a jejich příprava je považována za jednu z neúčinnějších metod, jak realizovat prostorovou separaci fotoexcitovaných párů  $e^- / h^+$ . [56]

Konvenční typy heteropřechodů se dělí na tři: rozkročený typ (I), typ s odstupňovanou mezerou (II) a s přerušovanou mezerou (III), z nichž heteropřechod typu II je i přes sníženou redoxní schopnost fotokatalyzátoru neúčinnější. Morfologie hraje také rozhodující roli ve výkonu fotokatalyzátoru, což bylo dokázáno vytvořením heteropřechodu II u nanovláken CdS/ZnO, kdy nejen že došlo k účinné separaci páru elektron-díra, ale velké kontaktní

rozhraní vytvořené strukturou jádra a pláště (core-shell) umožňovalo tuto separaci dále zvyšovat. Vyšší fotokatalytická aktivita byla ověřena u p-n přechodu, kde n-typ polovodič působí jako donor elektronů a p-typ je považován za akceptora. Na Obr. 13 je zobrazena struktura nanotyčky CdS (polovodič n-typu) s nanočásticemi NiS (polovodič p-typu), kde dochází na rozhraní k difúzi elektronů a děr a vzniká vnitřní elektrické pole, vlivem kterého budou fotogenerované páry v polovodičích migrovat k odpovídajícím valenčním a kondukčním pásům. Z-schéma systém je dalším typem heteropřechodu s vhodnou konformací valenčních a vodivostních pásů, dále se dělí na tradiční, v pevném stavu a přímé Z-schéma. Ve všech případech nabízí vyšší redoxní potenciál než výše zmíněné struktury, zatímco přímé Z-schéma se stalo středem pozornosti pro snadný přenos náboje díky elektrostatické přitažlivosti, bez nutnosti užití elektronového mediátoru. [56,57]



Obrázek 13 – znázornění separace nosičů náboje na nanodrátech NiS/CdS s p-n heteropřechodem [57]

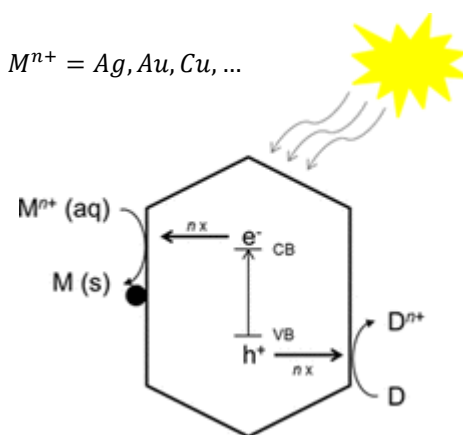
### 5.3 Dekorování povrchu polovodičů

Z výše uvedeného plyne, že ZnO nanostruktury mají svá omezení pro využití k fotokatalytickým reakcím. Jak bylo uvedeno dříve, tvorbou heterostruktur a heterospojení dochází k určitému vylepšení vlastností struktur, avšak nejvíce efektivní se stále jeví dekorování ušlechtilými kovy, jako jsou platina, zlato, stříbro, měď, zinek a další. Tyto kovy dokáží nejen omezit rekombinaci párů elektron-díra prostřednictvím vzniklých Schottkyho bariér na rozhraní heteropřechodu kov-ZnO, ale především nanočástice ušlechtilých kovů umožňují rozšířit spektrální odezvu fotokatalyzátoru absorpcí světla viditelné oblasti. V neposlední řadě nanočástice zvyšují aktivní plochu povrchu systému, čímž se může také zvýšit fotokatalytická účinnost tohoto systému. [58]

Dekorování ušlechtilými kovy je nejčastěji prováděno jednoduchou metodou fotodepozice s využitím fotokatalytických vlastností polovodiče. Fotoindukovaná redukce vyžaduje pro své provedení pouze světelné záření o energii větší než je energetická mezera

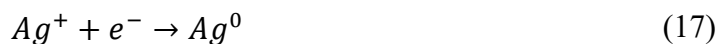
zakázaného pásu, aby došlo k úspěšné excitaci elektronu do valenčního pásu a následné redukci kovu, jak znázorňuje Obr. 14, kde M představuje kov a D je elektronový donor (např. voda). [59]

Fotodepozice je realizována, když se hodnota redoxního potenciálu nanášeného kovu nachází v rozmezí hodnot zakázaného pásu materiálu, např. vodný roztok stříbra (Ag) má potenciál 0,8 eV, který vyhovuje ZnO s energií zakázaného pásu 3,37 eV na stupnici V vs. NHE (normální vodíková elektroda) od -0,3 do 3,0 V. [59]



Obrázek 14 – princip fotoindukované  
depozice kovů na povrch fotokatalyzátoru  
[60]

Vše je podrobně shrnuto v článku [60], pojednávajícím o metodách fotodepozice, kde byl také diskutován vliv přítomnosti elektronového donoru na rychlost fotodepozice a morfologii Ag redukováného z roztoku  $\text{AgNO}_3$  na nanodrátů ZnO, dle rovnic 16 a 17.



V případě použití etanolu jako oxidačního činidla zpomalujícího rekombinaci fotogenerovaných párů, se rychlost redukce Ag zvýšila a na vrcholcích nanodrátů ZnO vznikly částice o velikosti 500 – 800 nm. Oproti tomu bez elektronového donoru vznikaly více distribuované nanočástice menších rozměrů (10 – 20 nm) se zachycením na bočních stranách nanodrátů a větší morfologické útvary ze strany horní. Velikost fotodeponovaných nanočástic je lehce kontrolovatelná koncentrací prekurzoru, časem a intenzitou ozáření. Jednou ze značných výhod fotodepozice Ag na ZnO je, že nanočástice Ag přednostně zaplňují defektní místa v ZnO, čímž je zabráněno fotokorozi fotokatalyzátoru a stává se stabilnějším. [60]

## 5.4 Aplikační potenciál ZnO struktur

### 5.4.1 Testování fotokatalytické aktivity

Iso norma 21066:2018 popisuje metodu resazurinového inkoustového testu pro kvalitativní zhodnocení aktivity fotokatalytického povrchu pomocí UV záření. Norma definuje a vysvětluje odborné termíny, uvádí symboly a jednotky pro výpočty, princip a podmínky stanovení experimentu, a možnosti hodnocení aktivity. Principiálně jde o nanesení fotokatalyticky aktivního inkoustu na vzorek testovaného materiálu 25 x 25 mm, který lze předem vystavit UV záření. Jestliže se barva inkoustu změní z modré na růžovou nebo bezbarvou ještě před samotným ozářením, je vzorek reaktivní a inkoust není vhodným indikátorem fotokatalytické aktivity. Dojde-li však k barevné přeměně ozářením v průběhu testu, je hodnocení provedeno metodou kvalitativního testu prekursoru i semikvantitativního testu aktivity. Test resazurinového (Rz) inkoustu spočívá ve fotokatalytické irreverzibilní redukci resazurinu na resorufin (Rf) a oxidaci glycerolu obsaženého v inkoustu. Obr. 15 dále poukazuje na možnost vzniku bezbarvého dihydroresorufinu reverzibilní redukcí Rf.



Obrázek 15 – fotoindukovaná redukce resazurinu doprovázena barevnými přeměnami [61]

Metoda kvalitativního testu je založena na třech totožných vzorcích potažených Rz inkoustem, které jsou vystaveny UV záření a průběh odbarvování je monitorován prostřednictvím digitálního scanneru nebo kamery. Testovaný materiál je zařazen do kategorie „v rozsahu testu“, má-li čas ozáření potřebný pro změnu barvy v rozmezí 1,5 – 45 minut a lze provést semikvantitativní test aktivity, založen na analýze RGB (Red, Green, Blue) barev vyhodnocující jednotlivé barvy inkoustového filmu. Grafickým znázorněním závislosti barvy R na čase ozáření a odečtením času pro přeměnu 90 % červené složky ( $tb(90)$ ), se tato hodnota stává inverzní mírou fotokatalytické aktivity.

Jedním z nejcitlivějších inkoustů je inkoust s názvem Validator, který je aktivní na většině materiálů, s možností degradace i při běžném osvětlení. Fotokatalytická aktivita inkoustu je doprovázena barevnou změnou z průhledného do zlatohnědého pigmentu. Mechanismus průběhu doposud není popsán a je chráněn ochrannou známkou. [62]

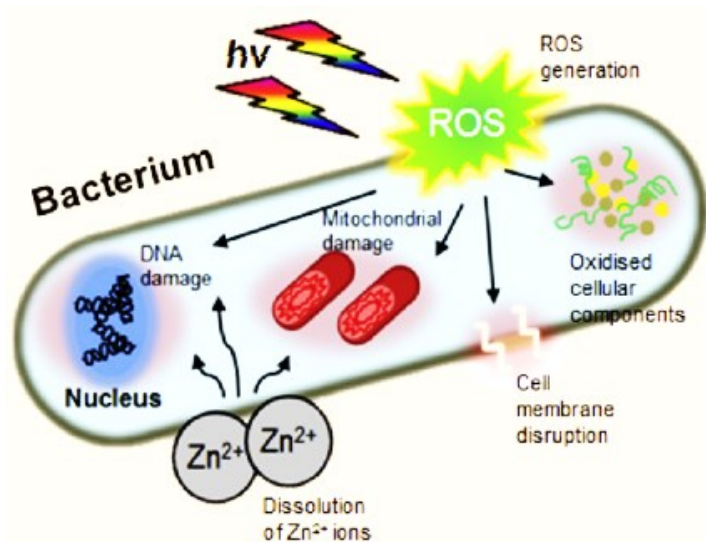
#### 5.4.2 Testování antibakteriálních účinků

Mechanismus vysvětlující antibakteriální účinky látek je nejčastěji přiřazován oxidačnímu stresu způsobeného částicemi v roztoku a přímým napadením buňky s možnými následky deaktivace enzymatické aktivity dýchacího řetězce, změn struktur bakterií, interakce s bakteriální DNA a další. Ve studii [63], zkoumali interakce ZnO/Ag s bakteriálními kmeny *S. aureus* a *E. coli*, kdy v důsledku kladně nabitých nanočástic Ag se při interakci elektrostaticky přitahují s negativně nabitým povrchem bakterií, vznikajícím při typickém bakteriálním pH 7,4 a disociací nadbytečných karboxylových kyselin a dalších skupin v membráně. Z toho vyplývá, že přednostně se vážou na povrch buněčné stěny nanočástice Ag a vzápětí ZnO. Nanočástice dále interagují s buněčnou membránou, zvyšují její permeabilitu, v důsledku čehož mohou vstoupit do buňky a způsobit její usmrcení. [63]

Antibakteriální aktivita závisí na velikosti částic a jejich tvaru, kdy větší poměr plochy povrchu k objemu u menších nanočástic vede k rychlejšímu rozpouštění a uvolňování iontů. Aktivita je úměrná koncentraci částic, která odpovídá koncentraci uvolněných iontů s tou výhodou, že nanočástice interagují s buněčnou stěnou bakterie a uvolňují ionty v jednom ohnisku, oproti volně pohybujícím se iontům v roztoku, které obklopují buňku bez specifické lokalizace. Množství iontů je prvkově závislé, kdy např. nanočástice mědi uvolňují 253x více iontů než Ag, což by je mělo činit více antibakteriálně aktivní, avšak kvůli esenciálnímu významu Cu, je Ag stále účinnější. [64]

ZnO vykazuje antibakteriální aktivitu způsobenou synergickým účinkem reaktivních forem kyslíku (ROS) a iontů  $Zn^{2+}$  narušující transkripci mRNA, jak vystihuje Obr. 16. Redukčními schopnostmi povrchu ZnO může vzniknout peroxid vodíku, který lze lehce přeměnit na reaktivnější formy kyslíku. Některé formy jako OH radikály jsou negativně nabity a nemohou snadno narušit buněčnou membránu. ROS inhibují produkci ATP a zároveň jsou schopny poškodit DNA buňky i bez viditelného poškození membrány. [64,65]

Hodnocení antibakteriální aktivity je prováděno dle ISO normy 20743:2014, přičemž látka vykazující hodnotu  $R > 1$ , je považována za účinnou. Přesněji, když je hodnota mezi  $1 < R < 2$ , vykazuje slabou účinnost, hodnota mezi  $2 \leq R < 3$  odpovídá dostatečné účinnosti, a při  $R \geq 3$  má látka silně antibakteriální vlastnosti. [65]



Obrázek 16 – mechanismus bakteriální fotodeaktivace pomocí 1D-ZnO nanodrátů [66]

## 6 CHARAKTERIZACE

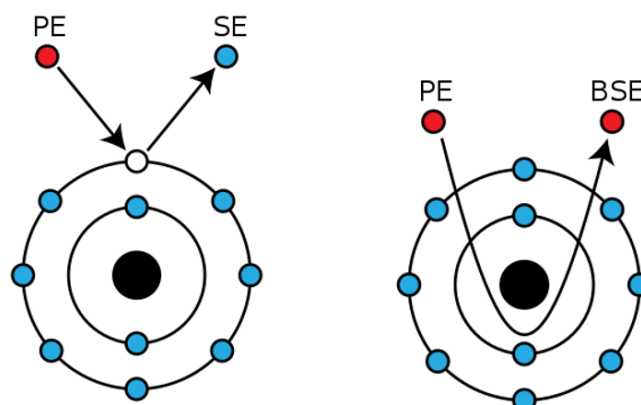
### 6.1 Vysokoučinná kapalinová chromatografie

Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC) je technika založená na separaci vyluhováním neboli elucí látek v kapalně formě, jak již napovídá název, v čemž má obrovskou výhodu oproti plynové chromatografii. Jedná se o standardní analytickou techniku používanou k separaci, identifikaci a kvantifikaci jednotlivých složek ve směsi látek. Široce se využívá v odvětví farmacie, biotechnologie, životního prostředí, polymerního a potravinového zaměření. Separace složek v určitém komplexu či směsi látek, nastává v čase, ve kterém jsou unášeny mobilní fází. Jednou z nejdůležitějších částí kapalinové chromatografie je kolona, většinou vyrobená z nerezové oceli, jejíž délka se pohybuje od 5 do 30 cm s vnitřním průměrem 2 – 10 mm, a je vyplněna stacionární fází polárního či nepolárního charakteru. Na základě fyzikálních a chemických interakcí mezi stacionární fází, mobilní fází a analyzovaným vzorkem, dochází k požadované separaci směsi. [67]

Dle odlišných vlastností rozdělovaných látek se zvolí způsob provedení chromatografie. Nejběžněji používanou technikou je adsorpční chromatografie, založená na rozdílné adsorpci látek na sorbent stacionární fáze. Celý princip spočívá v tom, že výkonné čerpadlo nasává mobilní fází ze zásobníku a je protlačována přes stacionární fází v koloně až do detektoru. Vzorek o objemu v řádech  $\mu\text{l}$  je přiváděn injektorem přímo do proudu mobilní fáze, kterou je obvykle rozpouštědlo nebo směs polárních a nepolárních látek. Detektor na konci kolony analyzuje rozdělené složky kvalitativně či kvantitativně v pořadí, jak opouští kolonu. Nejčastěji používanými detektory jsou fluorescenční, UV/Vis a detektor diodového pole. Detektor UV/Vis je pro kapalinovou chromatografii nejběžnější a dokáže snímat spektrum vlnových délek v rozsahu od 190 do 800 nm, stejně jako detektor diodového pole, u kterého je absence monochromátoru. Detektor diodového pole snímá celé spektrum v reálném čase, kdy záření deuteriové lampy prochází nejprve kyvetou, disperzní mřížkou a poté dopadá na řadu fotodiod v počtu od 512 do 1024 kusů. [67,68]

## 6.2 Elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) využívá fokusovaný svazek elektronů ke skenování povrchu vzorku a vytváření vysoce detailních snímků povrchových struktur. Na rozdíl od běžných optických mikroskopů, které k zobrazování vzorků používají viditelné světlo, SEM využívá elektrony, které mají mnohem kratší vlnové délky, což umožňuje mnohem vyšší rozlišení obrazu. Elektrony jsou emitovány nejčastěji Schottkyho katodou a pomocí elektromagnetických čoček stigmatovány a fokusovány do úzkého svazku. Elektromagnetické čočky uvnitř SEM jsou tak důležitou komponentou, která umožňuje zobrazování povrchu vzorku s vysokým rozlišením díky přesnému řízení tvaru a intenzity elektronového svazku. Skenování povrchu je umožněno pohyblivými skenovacími cívkami, kdy synchronně probíhá posun elektronového paprsku, interakce elektronů se vzorkem, detekování a monitorování generovaných signálů. Dochází tedy k detekci sekundárních elektronů emitovaných ze vzorku. Běžně se používají dva typy detektorů: detektor zpětně rozptýlených elektronů (BSE) a Everhart-Thornleyho detektor (ETD), nebo se můžeme setkat s označením detektor sekundárních elektronů (SE). Hlavním rozdílem těchto dvou detektorů je typ detekovaných elektronů. Detektor BSE detekuje elektrony zpětně rozptýlené ze vzorku v důsledku interakce s primárním svazkem elektronů (Obr. 17 vpravo). Oproti tomu detektor ETD/SE detekuje elektrony s nízkou energií, které jsou emitovány z povrchu vzorku v důsledku dopadu primárního svazku na vzorek (Obr. 17 vlevo). Detektor BSE je citlivý na atomové číslo materiálu, což znamená, že dokáže rozlišit materiály s různými atomovými čísly a vytvořit vysoce kontrastní obrazy morfologie povrchu vzorku a změny v jeho složení (prvky s vyšším atomárním číslem jsou na snímcích více vysvíceny). Detektor ETD/SE je citlivější na strukturu (topografii) a vlastnosti povrchu, čímž může získat snímky morfologie povrchu vzorku s velmi vysokým rozlišením. [69,70]



Obrázek 17 – princip emise SE (vlevo) a BSE (vpravo) [71]



### 6.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakce (XRD) je technika pomocí níž je možno sledovat atomové a molekulární struktury materiálů. Obvykle jsou krystalické vzorky vystaveny svazku rentgenového záření, a to je rozptýlováno atomy v krystalové mřížce. Rentgenové záření je generováno zahříváním vlákna v katodové trubici vytvořením elektronů směřujících na terč vyroben nejčastěji z mědi, molybdenu či kobaltu. Rozptýlené rentgenové záření vytváří difrakční obrazec, který lze analyzovat a určit tak prostorové uspořádání atomů v krystalu. XRD je založena na principu Braggova zákona (rovnice 18), který říká, že když rentgenové paprsky dopadají na krystal pod určitým úhlem ( $\theta$ ), odrážejí se od atomových rovin v krystalové mřížce pod určitým úhlem, který souvisí s roztečí mezi rovinami. Měřením těchto úhlů rentgenového záření lze určit meziatomové vzdálenosti uvnitř krystalu ( $d$ ), což umožňuje odvodit jeho krystalovou strukturu. [72]

Pokud se zaměříme na materiál ZnO, v difraktogramech se obvykle objevuje několik výrazných difrakcí, které lze použít k identifikaci krystalové struktury a určení jeho vlastností. Intenzita a šířka těchto charakteristických difrakcí může poskytnout řadu informací o kvalitě krystalů, velikosti krystalitů, deformaci a defektech. Například rozšíření píků může poukazovat na malou velikost krystalitů, zatímco pokles intenzity píků může naznačovat přítomnost defektů nebo nečistot v krystalové struktuře. Průměrné velikosti krystalitů ( $D$ ) je možno vypočítat pomocí Scherrerovy rovnice, dle 19, odvozené z Braggova zákona, s aplikací pouze pro krystality v nano-měřítku. [73]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (18)$$

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (19)$$

Další použité veličiny v rovnicích reprezentují:  $n$  = difrakční řád,  $\lambda$  = vlnová délka rentgenového záření,  $K$  = Scherrerova konstanta,  $B$  = plná šířka v polovině maxima píku [rad]. [73]

## 6.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní technika používaná k získání informací o chemické struktuře, fázi, krystalinitě a molekulárních interakcích chemických látek. Detekuje informace o vibracích molekul, díky kterým lze vzorek identifikovat i kvantifikovat. Působením laseru dojde k vybuzení vzorku a interakci dopadajícího světla s molekulárními vibracemi za excitace fotonu na virtuální hladinu ze základní nebo vyšší energetické hladiny. Rayleighův (elastický) rozptyl má stejnou vlnovou délku i energii jako dopadající laserové světlo, vrací se na základní energetickou hladinu, šíří se v jakémkoli směru a neposkytuje žádnou důležitou informaci. Ramanův posun je rozdíl mezi dopadajícím a rozptýleným světlem, a je spojen se dvěma energetickými pásmy. Posun na vlnových délkách vyšší než u dopadajícího světla je označován jako Stokesův rozptyl, kdy deexcitace elektronu do vyšších energetických hladin je způsobena odevzdáním energie molekule fotonem a frekvence rozptýleného fotonu je nižší než frekvence dopadajícího záření. Naopak, když je posun na vlnových délkách menší než dopadající záření, je rozptyl anti-Stokesův, frekvence emitovaných fotonů je vyšší než frekvence dopadajících fotonů, z důvodu uvolnění energie z elektronu a předání fotonu. Ramanův neelastický rozptyl odpovídá méně než miliontině % světla rozptýleného na různých vlnových délkách, a proto je zbytek záření (Rayleighův rozptyl) účinně odfiltrován. Výsledné rozptýlené světlo dopadá na disperzní mřížku pro rozšíření spektra, vzápětí je světlo detekováno nejčastěji CCD kamerou. Ve spektru se zobrazí pouze vibrace spojené se změnou polarizovatelnosti molekuly, kterými jsou nejčastěji A<sub>1</sub> a E<sub>2</sub> jako polární režimy a režim E<sub>2</sub> jako nepolární režim spojen např. v ZnO s pohybem kyslíku (vysoké vlnové číslo) a podmřížky Zn (nízké vlnové číslo). Elektrostatické pole vytvořené díky polarizaci již v základní buňce rozděluje polární režimy na podélnou (LO) a příčnou (TO) optickou složku. [74,75]

## 7 CÍLE PRÁCE

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu a studium multifunkčních vlastností 1D-ZnO nanostruktur na skleněném substrátu. Připravené materiály budou vykazovat celou řadu vlastností, jež je potřeba detailně prozkoumat. Hlavní vytyčené cíle uvedené práce jsou:

- Vypracování literární rešerše v oblasti výskytu a možností odstraňování polutantů z vody, syntézních technik pro přípravu vrstev na skleněném substrátu, tvorby heterostruktur, fotokatalýzy a jiných aplikací tenkých vrstev.
- Syntéza nanostruktur, které budou imobilizované na povrchu skleněného substrátu.
- Dekorování těchto nanostruktur pomocí vzácného kovu.
- Prokázání přítomnosti všech elementů ve vytvořených strukturách pomocí nejrůznějších dostupných charakterizačních metod.
- Prokázání fotokatalytického účinku připravených vrstev podle ISO normy.
- Zkoumání účinnosti degradace hormonů pod UV zářením.
- Příprava aparatury a následné testování účinnosti degradace léčiv pod UV zářením.
- Vyhodnocení výsledků, diskuze a závěry jednotlivých měření.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 8 POUŽITÉ LÁTKY A PŘÍSTROJE

### 8.1 Chemikálie

Oxid zinečnatý

- ZnO – 81,39 g/mol, Eur, CAS: 1314-13-2, SIGMA-ALDRICH

Peroxid vodíku

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 34,01 g/mol, 30 % (w/w), CAS: 7722-84-1, SIGMA-ALDRICH

Amoniak – vodný roztok 25 %

- NH<sub>4</sub>OH – 35,05 g/mol, CAS: 1336-21-6, lach:ner

Dusičnan zinečnatý

- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O – 297,49 g/mol, Eur, CAS : 10196-18-6, SIGMA-ALDRICH

Hexametylentetramin (urotropin, HMTA)

- C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> – 140,19 g/mol, Eur, CAS: 100-97-0, SIGMA-ALDRICH

Polyetylenimin, větvený (PEI)

- H(NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> – 800 g/mol (LS), CAS: 25987-06-8, SIGMA-ALDRICH

Polyetylenimin roztok

- H(NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub> – 1800 g/mol (GPC), CAS: 9002-96-6, SIGMA-ALDRICH

Hydroxid draselný

- KOH – 56,11 g/mol, CAS: 1310-58-3, Penta

Sodná sůl diklofenaku

- C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>NNaO<sub>2</sub> – 318,13 g/mol, Eur - 98%, CAS: 15307-79-6, thermo scientific

Karbamazepin

- C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O – 236,27 g/mol, Eur - 98%, CAS: 2098-46-4, thermo scientific

### 8.2 Pomůcky

- Laboratorní sklo
- Tepelně odolné zapékací misky s víčkem

- Pinzety, nůžky, vodivá páska, držáky do elektronového mikroskopu
- LED dioda – 365 nm, 3,4 V, OSV1YL5111A
- Glass slices 71-10 (mikroskopická skla)
- Fluorescenční kyvety vyrobeny z Quartz SUPRASIL300 – HellmaAnalytics
- Sada různě velikých magnetických míchadel
- Drobné elektronické součástky a dráty
- Program Origin 8.5

### 8.3 Přístroje

- Sušárna Memmert UF30 32 l
- Muflová pec LE 4/11/R6 Naberthem
- Míchadlo VARIOMAG MULTIPPOINT
- Laboratorní zdroj RIGOL DP832A
- Laboratorní zdroj Diametral P230R51D
- pH metr vč elektrody SensoDirect pH110 – Lovibond
- Měřidlo kontaktního úhlu SeeSystem
- Čerpadlo laboratorní peristaltické VWR PFP 5408
- UV lampa Analytik Jena UVP XX-15BLB (230V), 15 Watt, 365 nm, 0,6 Amps
- Skenovací elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450
- Stolní rentgenový difraktometr Rigaku MiniFlex 600
- UV/VIS spektrometr Cary 300 Conc
- Cary Dual cell peltier accessory – přístroj pro kontrolu teploty
- 3D tiskárna Original Prusa i3 MK3S+
- UltiMate 3000 HPLC s detektorem diodového pole
- Disperzní konfokální Ramanův mikroskop Nicolet DXR
- Drip Flow Biofilm Reactor DFR 110-4PET (Biosurface Technologies Corporation, USA)

## 9 PŘÍPRAVA MATERIÁLŮ

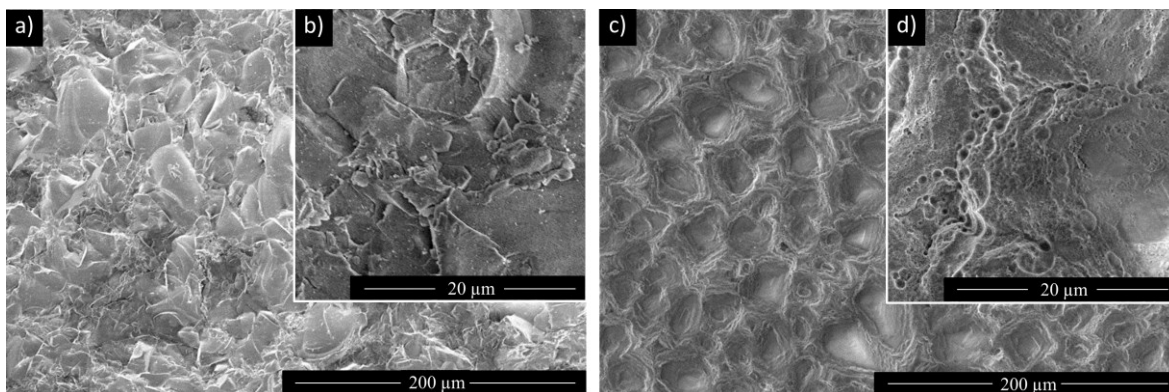
V rámci provedených experimentů byla připravena série vzorků, z níž byly vybrány čtyři, se kterými se bude dále pracovat. Zkratky a vysvětlivky pro dané vzorky jsou přiblíženy v Tabulce 1. Uvedené vzorky budou detailně charakterizovány, a bude studován jejich aplikační potenciál vybranými aplikačními metodami, jako jsou fotokatalytická aktivity nebo antibakteriální vlastnosti.

Tabulka 1 – přehledová tabulka připravených vzorků

Označení vzorku	Celý název/vysvětlení
Blank	Mikroskopická skla s upraveným povrchem
ZnO <sub>nr</sub> – KOH30	<b>ZnO (nanorods – nanodráty)</b> – nanostruktura leptaná roztokem <b>KOH</b> po dobu <b>30 min</b>
ZnO <sub>nr/nw</sub>	<b>ZnO (nanorods/nanoweb – nanodráty/nanosít')</b> – heterostruktura
ZnO <sub>nr/nw/Ag</sub>	<b>ZnO (nanorods/nanoweb – nanodráty/nanosít'/Ag)</b> – heterostruktura dekorovaná nanočásticemi stříbra

### 9.1 Příprava zárodečné vrstvy „seed“ ZnO

Příprava roztoku pro vytvoření zárodečné vrstvy „seedu“ ZnO byla provedena navážením 0,6 g vyžíhaného ZnO (dříve syntetizovaného, postup přípravy dle článku [76]) a umístěného do kádinky na magnetické míchadlo. V digestoři bylo za kontinuálního míchání přidáno 50 ml amoniaku a 5 ml peroxidu vodíku, což zapříčinilo rozpuštění ZnO. Po přibližně 10 minutách byl homogenizovaný roztok rozetřen pomocí bavlněné vaty na hrubou stranu mikroskopických skel o rozměru 7,5 x 2,5 cm. Po odpaření přebytku rozpouštědla následovala kalcinace v muflové peci při 550 °C po dobu 30 minut. Na Obr. 18 jsou přehledové snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu ve dvou zvětšeních. V levé části obrázku je snímek struktury čistého leptaného skla, a v pravé části obrázku je stejné sklo, ale již s vytvořenou zárodečnou vrstvou „seed“ ZnO pro další růst nanodrátů.



Obrázek 18 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením:  
a) Blank – 1 000x, b) Blank – 10 000x, c) „seed“ – 1 000x, d) „seed“ – 10 000x

## 9.2 Příprava ZnO nanodrátů - ZnO<sub>nr</sub>

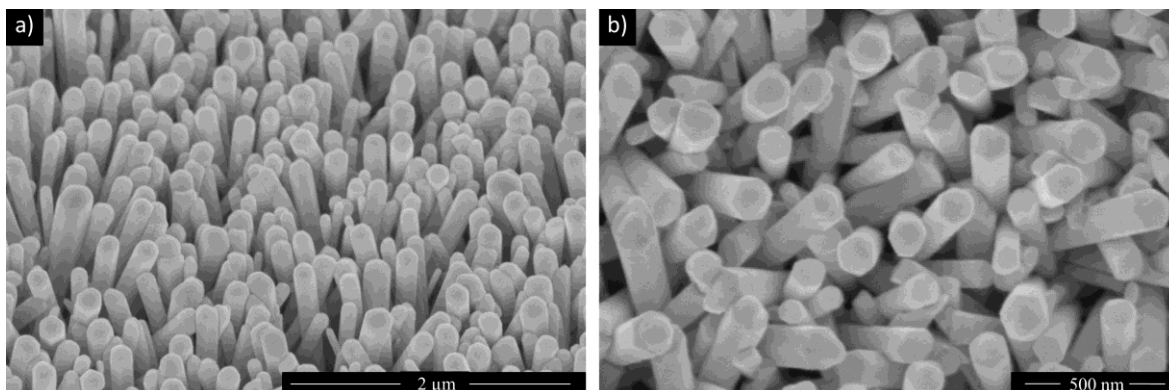
Příprava roztoku pro primární růst ZnO nanodrátů proběhla ve dvou krocích. Pro přípravu 600 ml roztoku bylo nejprve naváženo 0,84 g PEI ( $M = 800$  g/mol) do vysoké kádinky a rozmícháno ve 2/3 celkového objemu (tj. 400 ml demineralizované vody), následně bylo přidáno 8,925 g  $Zn(NO_3)_2$  a rychle mícháno, aby nedošlo k vysrážení zinku. V druhé kádince se připravil roztok HMTA, složený ze 4,206 g HMTA a zbytku potřebného objemu – 200 ml demi  $H_2O$ . Následně byly roztoky slity do jedné kádinky a uloženy do sušárny na dobu 1 hodiny při  $90$  °C k počáteční precipitaci ZnO v objemu.

V mezičase byla nachystána vyžíhaná skla do uzavíratelné skleněné nádoby – odolné zapékací misky. Tato skla se umístila vrstvou „seed“ směrem dole a po uplynutí doby 1 hodiny výše zmíněné precipitace roztoku pro růst ZnO se cca 250 ml roztoku vliilo do misky s připravenými skly tak, aby byly dostatečně ponořené a bez přítomnosti bublin. Miska se následně uzavřela a vrátila zpátky do sušárny, kde za stejných teplotních podmínek probíhala syntéza po dobu 24 hodin. Zbývající objem roztoku bylo možné použít na další sadu vzorků, avšak v odebraném malém množství bylo změřeno pH roztoku, které v tomto případě bylo 6,8. Po uplynutí doby potřebné pro syntézu ZnO nanodrátů, byla skla opláchnuta, usušena v sušárně, vyžíhána opět při  $550$  °C v muflové peci (30 min) a uschována pro charakterizaci či další následné syntézy. Toto žíhání vzorků se provádí v případě, že chceme odstranit přebytečné množství PEI a zvýšit krystalinitu vytvořených ZnO<sub>nr</sub>.

Na Obr. 19 jsou detailní snímky při dvou různých zvětšeních pro vzniklé nanodrátů ZnO s hladkým a uceleným povrchem, rostoucí zpravidla uspořádaně ve směru osy c. Na



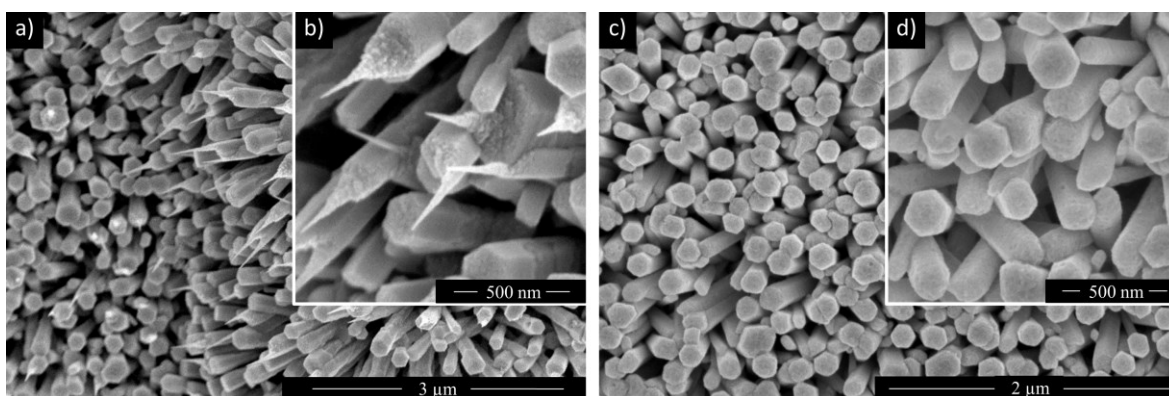
základě předložených snímků lze říci, že nanodrátý mají hexagonální strukturu s experimentálně změřenou průměrnou tloušťkou okolo  $155 \pm 24$  nm.



Obrázek 19 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením:  
a)  $ZnO_{nr}$  – 50 000x, b)  $ZnO_{nr}$  – 100 000x

### 9.3 Příprava $ZnO$ rozvětvených nanodrátů – $ZnO_{nr/wb}$

Pro rozvětvené nanodrátý, neboli  $ZnO_{nr/nw}$ , byly vytvořeny nejprve leptáním vybraných skel s vytvořenými  $ZnO$  nanodrátý, z bodu 9.2 prekurzory  $ZnO_{nr}$  –  $KOH30$ , které jsou níže detailně popsány. Leptání těchto vzorků proběhlo ponořením do roztoku hydroxidu draselného ( $KOH$ ) o koncentraci 100 g/l v objemu 20 ml. Dvě sady vzorků v Petriho misce byly za laboratorních podmínek ponechány ve zmíněném  $KOH$  roztoku po dobu 10 a 30 minut. Po opláchnutí destilovanou vodou byly umístěny do sušárny na 1 hodinu při  $40^\circ C$ .



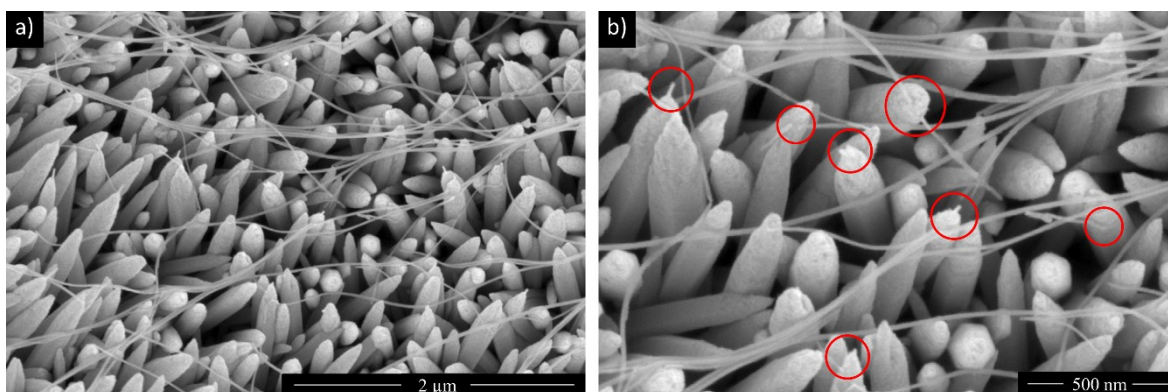
Obrázek 20 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením:  
a)  $KOH10$  – 30 000x, b)  $KOH10$  – 110 000x, c)  $KOH30$  – 50 000x, d)  $KOH30$  – 100 000x

Na obrázku 20 jsou vidět rozdílné struktury leptaných nanodrátů, kdy při reagování 10 minut vznikly na konci nanodrátů špičky s tendencí dalšího růstu (Obr. 20a-b). Po dalších 20 minutách účinkování  $KOH$  se začaly strany nanodrátů narušovat, a tím vytvářet nová potenciaální místa pro růst (Obr. 20c-d). Z tohoto důvodu bylo dále postupováno pouze se

vzorkem  $ZnO_{nr} - KOH30$ . Působení roztoku hlavně na boční stěny vzniklého  $ZnO_{nr}$  způsobilo snížení průměru nanodrátů na  $138 \pm 14$  nm.

Pro sekundární růst ZnO nanodrátů byl připraven roztok podobný tomu použitému pro růst primárních nanodrátů (viz bod 9.2). Do roztoku o celkovém objemu 300 ml bylo v prvním kroku přidáno 6,72 g PEI o vyšší molární hmotnosti - 1800 g/mol, který byl rozpuštěn v 200 ml  $H_2O$  a vzápětí smíchán s 4,462 g  $Zn(NO_3)_2$ . Společně s roztokem HMTA, připraveným v druhém kroku, tj. smícháním 2,103 g HMTA s 100 ml  $H_2O$ , byl takto připravený a homogenizovaný roztok uložen do sušárny na 1 hodinu při  $90^\circ C$ . Po uplynulé době bylo změřeno pH roztoku pohybující se v zásadité oblasti - 8,1, kvůli vysoce zásaditému HMTA a vyššímu poměru zásaditého PEI, oproti příspěvku  $Zn(NO_3)_2$  s kyselějším pH. Postup umístění leptaných vzorků  $ZnO_{nr} - KOH30$ , jejich zalití připraveným roztokem a průběh syntézy v sušárně byl obdobný jako v bodě 9.2.

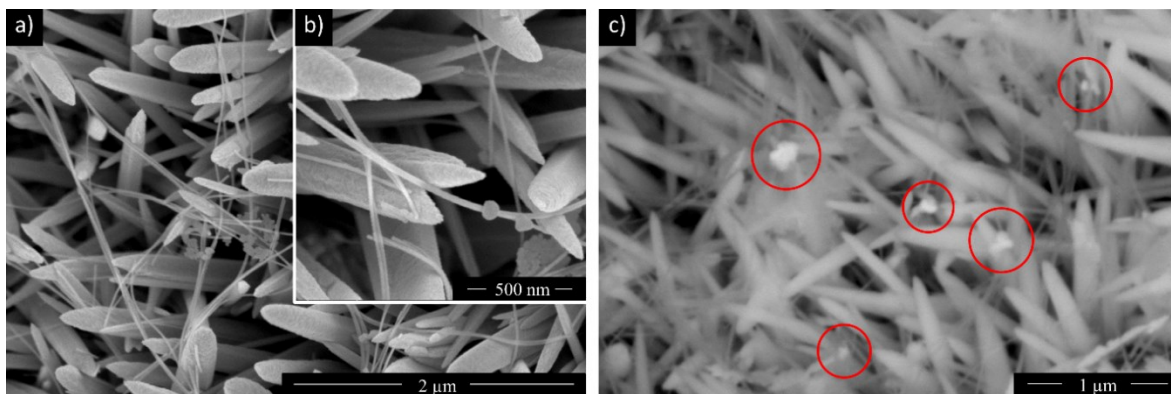
Syntéza byla ukončena po 24 h a vzorky po opláchnutí, usušení a vyžhání v muflové peci byly podrobeny mikroskopické analýze, kde bylo potvrzeno, že z leptaných nanodrátů, pomocí hydroxidu draselného, se narušený povrch bočních stran opravil a vyhladil. Z různých defektních míst byl navíc umožněn sekundární růst ve formě tenkých dlouhých nanosítí (nanoweb) rozprostírajících se mezi silnějšími nanodráty a v jejich okolí, jak zobrazuje snímek 21a. Stejně tak na snímku 21b jsou vyznačena místa, kde došlo k počátečnímu růstu nanosítí o průměru  $18 \pm 6$  nm.



Obrázek 21 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením:  
a)  $ZnO_{nr/wb} - 50\ 000x$ , b)  $ZnO_{nr/wb} - 100\ 000x$

#### 9.4 Dekorování stříbrem – $ZnO_{nr/wb}/Ag$

Dekorování stříbrem bylo provedeno metodou fotoindukované redukce nasvícením vzorku pod UV lampou po dobu 1 hodiny, během které se povrch fotokatalyticky aktivoval. Bezprostředně po uplynutí této doby byl vzorek rovnoměrně pokryt 1 ml roztoku stříbrných iontů o koncentraci 1 mmol/l, připraveného z prekursoru  $AgNO_3$ . Po opětovném vystavení vzorku UV záření, byl vzorek po 5 min opláchnut a usušen. Důkazem úspěšné fotodepozice jsou předložené SEM snímky (Obr. 22a-b), na kterých jsou při bližším ohledání viditelné jednotlivé nanočástice či shluky nanočástic Ag. Na snímku a) je shluk nanočástic zachycený mezi nanosítěmi ZnO, zatímco detailnější snímek b) poukazuje na nanočástice usazené přímo na nanosítí. Na obrázku 22c jsou zvýrazněny nanočástice stříbra uvězněné mezi nanosítěmi a nanodráty ZnO, které byly detekovány detektorem zpětně odražených elektronů s fázovým kontrastem.

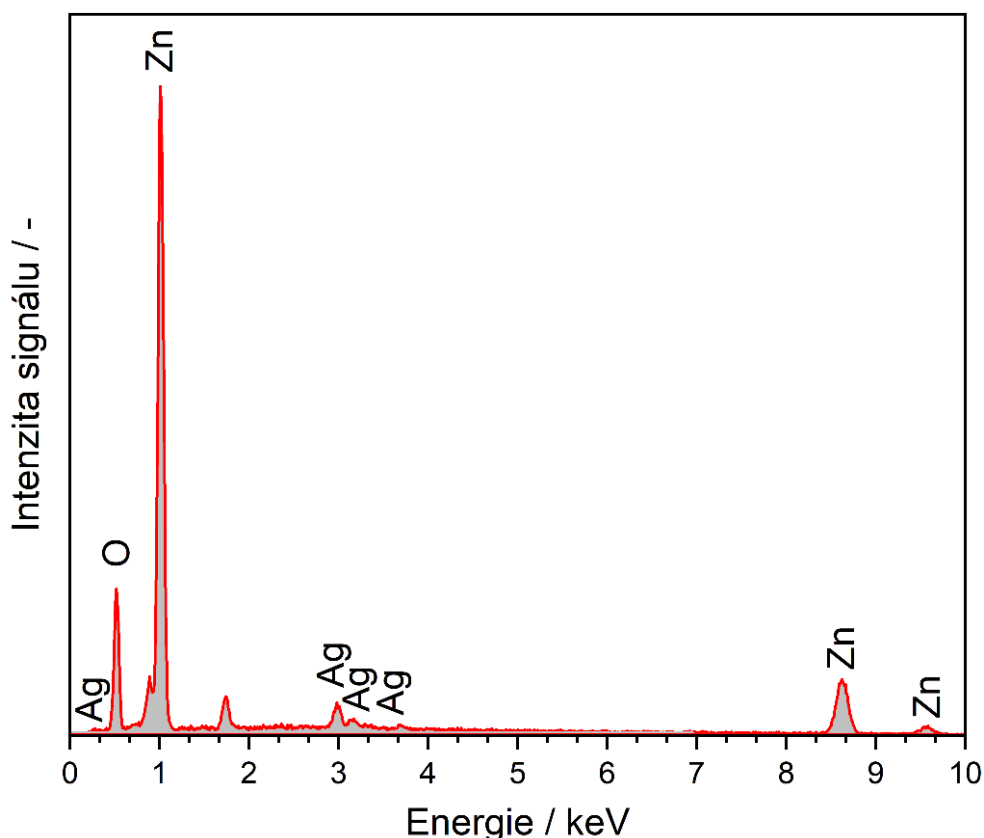


Obrázek 22 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením:

a)  $ZnO_{nr/wb}/Ag$  – 50 000x, b)  $ZnO_{nr/wb}/Ag$  – 100 000x, c) –  $ZnO_{nr/wb}/Ag$  – 50 000x

Připravený vzorek  $\text{ZnO}_{\text{nr/wb/Ag}}$  byl dále podroben analýze a vyhodnocení procentuálního složení elementárních prvků metodou energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDAX). Reprezentativní veličinou je atomární procento prvku. Jelikož v případě hmotnostního procenta by některé prvky byly převýšeny kovy kvůli jejich vysoké molární hmotnosti, i přesto, že jejich zastoupení ve vzorku je mizivé. V Tab. 2 jsou shrnuty atomární procenta prvků vyskytujících se v heterostruktuře  $\text{ZnO}_{\text{nr/nw/Ag}}$  s převahou zinečnatého materiálu s lehce dekorovaným povrchem nanočásticemi stříbra atomárně zastoupeným minimálně 1 a maximálně 2 % (5 různých měření – s průměrnou hodnotou  $1,5 \pm 0,5$  %).

Identifikace prvků probíhá na základě detekce energie fotonů vzniklých interakcí elektronového svazku se vzorkem. Každému prvku odpovídá jeden či více charakteristických píků. Počet detekovaných fotonů o určité energii je úměrný intenzitě signálu. Výsledky jsou pro vizualizaci zastoupení jednotlivých prvků zobrazeny na Obr. 23.



Obrázek 23 – energiově disperzní spektrum  $\text{ZnO}_{\text{nr/wb/Ag}}$

Nicméně bylo přiloženo pouze spektrum vzorku  $\text{ZnO}_{\text{nr/wb/Ag}}$  jako důkaz přítomnosti Ag nanočástic. U ostatních připravených vzorků nebylo nutno přikládat spektra, vždy byla zastoupena pouze prvky Zn a O v odpovídajícím poměru.

Tabulka 2 – prvková analýza  
heterostrukury  $ZnO_{nr/wb}/Ag$

Prvek	Atomární %
Zinek	$63,2 \pm 5,2$
Kyslík	$35,3 \pm 5,5$
Stříbro	$1,5 \pm 0,5$

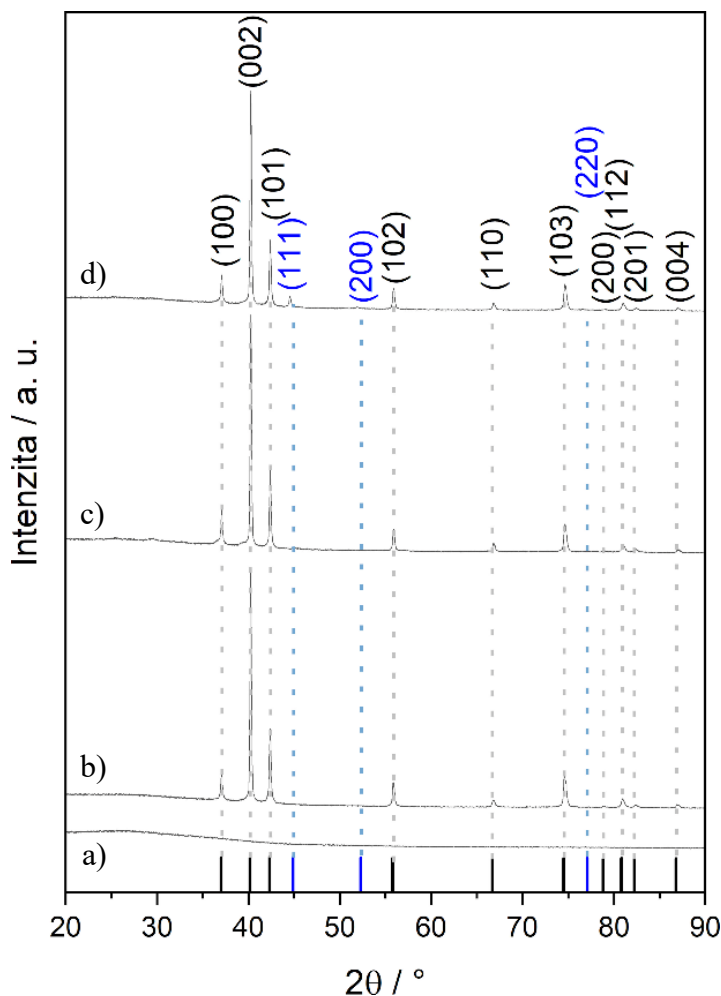
Pokud se podrobněji zaměříme na získané hodnoty, tak se dá konstatovat, že molekuly kyslíku mohou být adsorbovány na povrch nanodrátů ZnO, jestliže je vzorek v kontaktu se vzduchem. Příspěvkem je i samotný substrát, na kterém je vrstva pevně uchycena. Další prvky jako Si, Al, Ca, Mg nebo K byly detekovány ve stopovém množství a jsou příspěvkem skleněného substrátu. Kromě toho proces růstu ZnO často zahrnuje použití zdroje  $Zn^{2+}$ , což může vést k vyšší koncentraci atomů Zn během procesu růstu. To může mít za následek vyšší atomární procento atomů Zn v konečné podobě syntetizovaných nanodrátů. Pokud to tedy shrneme, tak vysoké atomární procento Zn v  $ZnO_{nr/nw}$  je především kvůli jeho krystalické struktuře a zvolené syntéze pro růst nanodrátů.

## 10 CHARAKTERISTIKA 1D-ZNO NANOSTRUKTUR

1D-ZnO nanostruktury jsou materiály, které mají alespoň jeden rozměr v nanometrech (v našem případě je v nano-měřítku tloušťka syntetizovaných drátů). Tyto materiály obvykle vykazují jedinečné vlastnosti. Charakterizují se obvykle základními a běžně dostupnými technikami, aby se dala přesně určit jejich velikost a tvar, krystalová struktura, materiálové složení či optické a elektrické vlastnosti.

### 10.1 Rentgenová difrakční analýza XRD

Krystalická struktura, fáze a složení nanostruktury ZnO a jeho heterostruktury s Ag byly analyzovány pomocí rentgenové difrakční analýzy při napětí 40 kV, proudu 15 mA, chodu chladičného zařízení s průtokem vody 3,3 l/min. Na Obr. 24 je vykresleno difrakční spektrum pro  $2\theta$  od 5 do 90 ° (s rychlostí měření 6 °/min). ZnO struktura byla potvrzena jako hexagonální dle PDF karty č.: 01-073-8765, kvality S, s parametry mřížky  $a=b = 3,2533$  a  $c = 5,2072$ , což odpovídá všeobecně známým rozměrům, tedy i totožnému poměru stran,  $a/c = 1,6$ . Bylo pozorováno 10 difrakčních čar ve všech ZnO nanostrukturách, což dokazuje, že vytvořením Ag/ZnO heterostruktury nedošlo ke změně krystalické struktury wurtzitu. ZnO má charakteristické difrakční čáry v rovině (002) při úhlu  $2\theta = 40,19^\circ$ . Dvě difrakční čáry v rovinách (100) a (101) jsou v úhlech  $2\theta = 37,02^\circ$  a  $42,32^\circ$  přisuzovány rozměrům v osách a a b, tj. bočním stranám nanodrátů. Vzorek ZnO<sub>nr</sub> – KOH30 v důsledku leptání hydroxidem vykazuje nepatrné snížení intenzity v těchto třech rovinách. V difraktogramu d) jsou modrou barvou označeny difrakční čáry typické pro nanočástice Ag, kterými byl dekorován povrch ZnO<sub>nr/nw</sub> a jejichž přítomnost již byla potvrzena mikroskopickými snímky a pomocí EDAX analýzy. Difrakční čáry stříbrných nanočástic odpovídají PDF kartě č.: 01-077-6577, kvality I. Dominantní difrakční čára se vyskytuje v rovině (111), avšak v porovnání s intenzitou ZnO se může na obr. 24 zdát nevýrazná (nízké % zastoupení ve vzorku). Difrakce jsou v úhlech  $2\theta = 44,86^\circ$  (111),  $52,29^\circ$  a  $77,09^\circ$  v hkl rovinách (200) a (220).

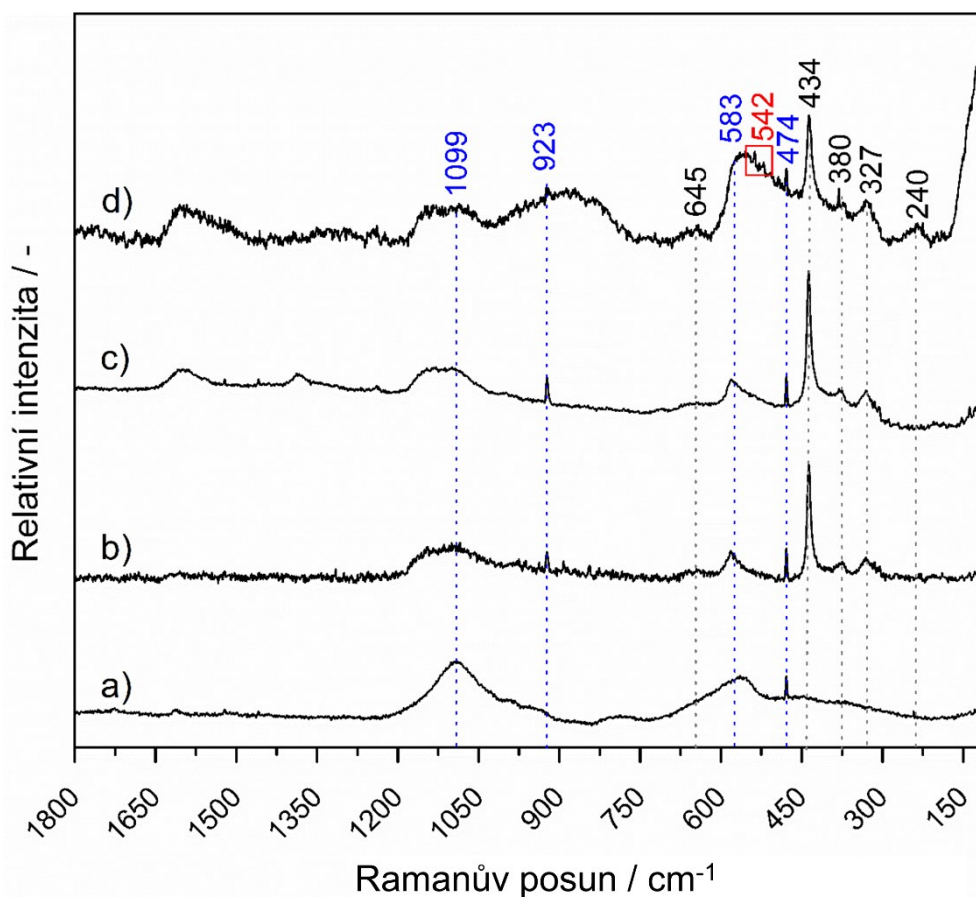


Obrázek 24 – difrakční spektrum a) Blank, b)  $ZnO_{nr} - KOH30$ , c)  $ZnO_{nr/nw}$ , d)  $ZnO_{nr/nw}/Ag$

## 10.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra na Obr. 25 znázorňují několik píků a pásů příslušících hexagonálnímu ZnO (vzorky b), c) a d) a leptanému sklu a)). Spektra byla získána konfokálním Ramanovým mikroskopem s použitím laserů pro excitaci o vlnové délce 532 nm pro vzorky a) až c), a 780 nm pro vzorek d). Budící světlo bylo zaostřeno objektivem (50x) a skeny vzorku 3 x 20 sekund byly zachycovány na CCD detektor. Pásma ve spektrech označená modrou barvou náleží Ramanovým posunům pro sklo, kde menší ostrý pík okolo  $474\text{ cm}^{-1}$  je přisuzován vibračně izolovanému režimu Si-O-Si. Pásma  $583\text{ cm}^{-1}$  a  $923\text{ cm}^{-1}$  jsou připisována natahovací vibraci vazby Si-O, zatímco pás  $1099\text{ cm}^{-1}$  je přisuzován asymetrickému Si-O natahovacím vibracím tetraedrů  $SiO_4$ .

Intenzivní pík při  $434\text{ cm}^{-1}$  odpovídá nepolárnímú režimu E2 (vysokému), který pochází z vibrací kyslíku v ZnO a poukazuje na jeho vysokou krystalinitu wurtzitové struktury. Pík  $380\text{ cm}^{-1}$  a menší pás při  $645\text{ cm}^{-1}$  pravděpodobně náleží vibračnímu symetrickému režimu A1 (TO). Vrchol nízké intenzity při  $327\text{ cm}^{-1}$  je připisován druhému řádu Ramanova spektra vznikajícího z fononů na hranici zóny hexagonálního ZnO, značeného jako E2 (vysoká) – E2 (nízká). Druhému řádu také odpovídá nízký pík označený v červeném rámečku pouze ve vzorku d), a to okolo  $542\text{ cm}^{-1}$ . Tento Ramanův posun lze přičíst lokalizaci defektů, jako jsou kyslíkové vakance v ZnO. Pozorování tohoto píku pouze ve vzorku d), je možno vysvětlit měřením při jiné vlnové délce excitačního laseru. Podobně tak byl odhalen pás okolo  $240\text{ cm}^{-1}$ , který lze přisoudit buď tichému neaktivnímu režimu B1 ve struktuře ZnO, nebo plazmatickým čárám použitého laseru. Obecně přítomnost Ag nanočástic zvyšuje intenzitu signálu Ramanových posunů. [77–79]



Obrázek 25 – Ramanovo spektrum a) Blank, b)  $\text{ZnO}_{nr} - \text{KOH30}$ , c)  $\text{ZnO}_{nr/nw}$ , d)  $\text{ZnO}_{nr/nw}/\text{Ag}$



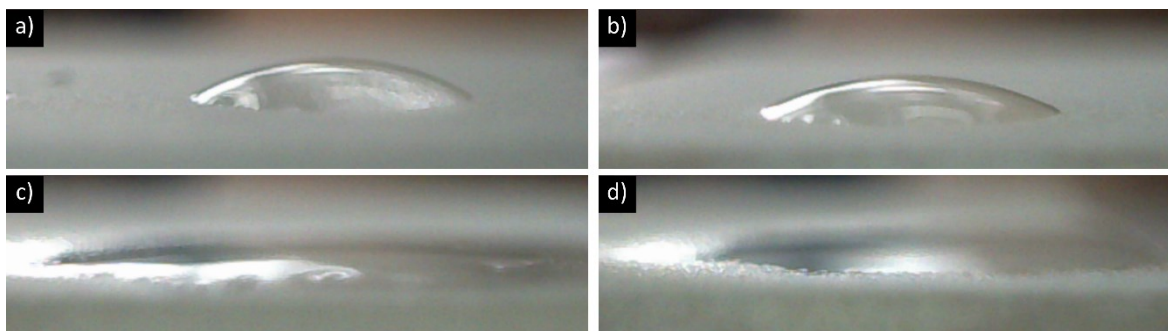
### 10.3 Smáčivost povrchu (wetabilita)

Smáčivost je důležitou vlastností fotokatalyticky aktivních povrchů pro celou řadu aplikací, jako jsou např. samočistící povrchy a materiály proti zamlžování. Smáčivost je řízena povrchovou volnou energií a krystalickou strukturou materiálu. Mechanismus fotoindukované hydrofility může být vysvětlen reakcí fotogenerovaných děr s povrchovým kyslíkem a produkcí povrchových kyslíkových vakancí, kde dochází k tvorbě hydroxylových skupin, s následnou disociativní adsorpcí vody. Byla dokázána korelace mezi množstvím povrchových kyslíkových míst a kontaktním úhlem, kdy zvyšující se koncentrace kyslíkových vakancí vede ke zvýšení povrchové volné energie materiálu a povrch se stává více hydrofilním. To, že ZnO má kyselou povahu, napomáhá udržení jeho hydrofilní povahy, jelikož se předpokládá, že povrchová kyselost má podobu silnějších hydroxylových skupin, a proto se kontaktní úhel (bez ozáření UV a ve tmě) zvyšuje s časem velmi pomalu. Tento jev je možno pozorovat jak v Tab. 3, tak na Obr. 27. [80]

Kontaktní úhel se stanovil pomocí přístroje SeeSystem z analýzy profilových snímků kapek destilované vody (cca 5  $\mu$ l). Měření kontaktního úhlu proběhlo nejprve uložením vzorků (2,5 x 2,5 cm) do tmy po dobu 72 h. Následně byly vzorky umístěny pod UV lampu do vzdálenosti přibližně 10 cm, odpovídající intenzitě záření 2 mW/cm<sup>2</sup> a ponechány 1 h působení UV světla. Bezprostředně po uplynutí této doby byly kontaktní úhly vzorků opět změřeny z kapek zobrazených na Obr. 26. Změny kontaktních úhlů v čase byly hodnoceny na základě porovnání hodnot získaných těsně po aktivaci povrchu UV zářením a průběžným měřením vzorků v časech 1, 2, 4 a 24 h po ukončení doby osvitů. Hodnoty uvedené v Tab. 3 jsou průměrné hodnoty ze tří měření se směrodatnou odchylkou.

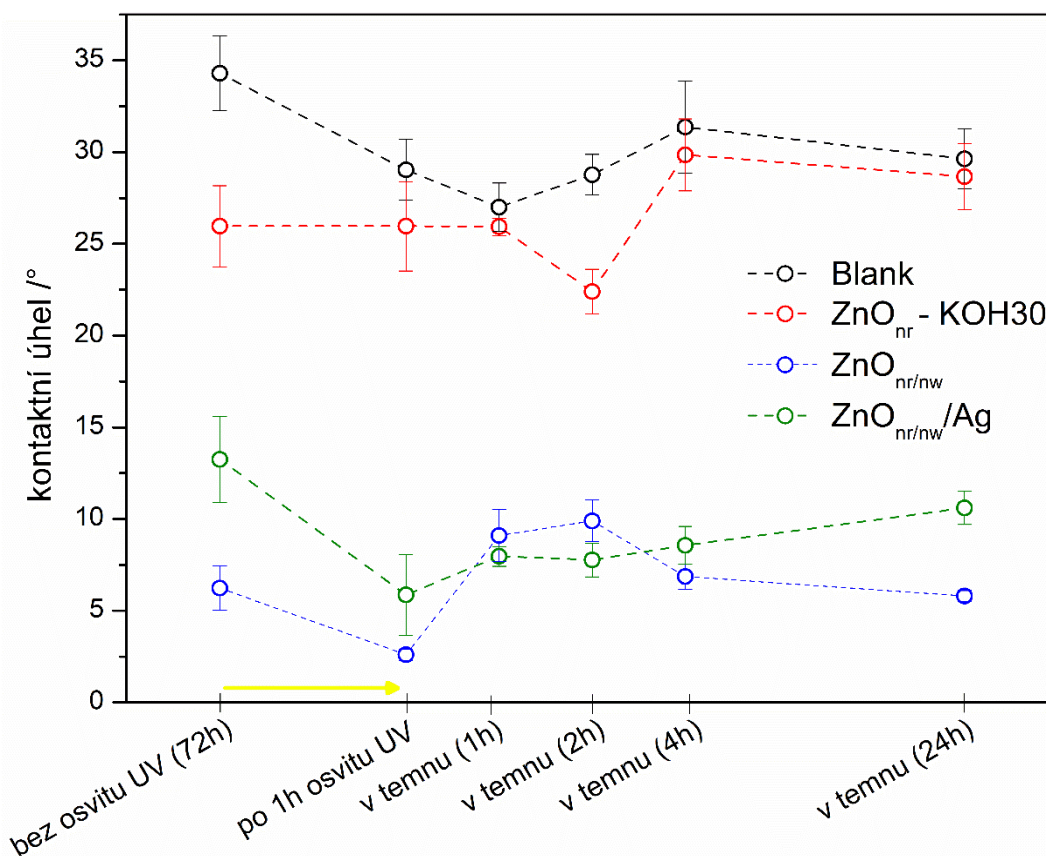
Tabulka 3 – hodnoty kontaktních úhlů měřených v průběhu experimentu

	Blank	ZnO <sub>nr</sub> – KOH30	ZnO <sub>nr/nw</sub>	ZnO <sub>nr/nw/Ag</sub>
<b>bez osvitů UV (72h)</b>	34,30 ± 2,05	25,97 ± 2,21	6,23 ± 1,21	13,25 ± 2,35
<b>po 1h osvitů UV</b>	29,0 ± 1,7	26,0 ± 2,4	2,0 ± 0,3	5,9 ± 2,2
<b>v temnu (1h)</b>	27,0 ± 1,3	26,0 ± 0,5	9,1 ± 1,4	8,0 ± 0,5
<b>v temnu (2h)</b>	28,8 ± 1,1	22,4 ± 1,2	9,9 ± 1,1	7,8 ± 0,9
<b>v temnu (4h)</b>	31,4 ± 2,5	29,9 ± 2,0	6,9 ± 0,7	8,6 ± 1,0
<b>v temnu (24h)</b>	29,6 ± 1,6	28,7 ± 1,8	5,8 ± 0,3	10,6 ± 0,9



Obrázek 26 – snímky kapky destilované vody na povrchu vzorků pro stanovení kontaktního úhlu (po UV nasvícení) – a) Blank, b)  $\text{ZnO}_{nr} - \text{KOH30}$ , c)  $\text{ZnO}_{nr/nw}$ , d)  $\text{ZnO}_{nr/nw}/\text{Ag}$

Předpokladem je snižující se hydrofilita povrchu s dobou uschování vzorku ve tmě, což je graficky znázorněné na Obr. 27. Čas, kdy kontaktní úhel dosáhl hodnoty počátečního kontaktního úhlu, tj. 72 h před osvětlením, odpovídá maximálnímu času, po který byl povrch daného vzorku fotokatalyticky aktivní. Vzorky  $\text{ZnO}_{nr/nw}$  a  $\text{ZnO}_{nr/nw}/\text{Ag}$  mají díky velkému množství kyslíkových vakancí od počátku experimentu superhydrofilní povrch, avšak  $\text{ZnO}$  dopované nanočástice  $\text{Ag}$  má nepatrně vyšší kontaktní úhel z důvodu zaplnění těchto volných míst právě nanočásticemi. Oproti tomu u vzorku  $\text{ZnO}_{nr} - \text{KOH30}$  byly kyslíkové vakance odleptány hydroxidem, a tedy nemají k dispozici volná místa pro disociaci vody.



Obrázek 27 – časový průběh kontaktních úhlů analyzovaných vzorků

## 11 FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA

Připravené modifikované povrchy se svými vlastnosti prozatím jeví jako perspektivní pro aplikace v samočisticích, fotokatalytických a antibakteriálních procesech. Před potvrzením těchto slibných vlastností materiálu je nutno provést sérii testů dokazující zmíněné účinky. Časově náročnějšímu testování fotodegradačních schopností materiálů (např. na sloučeninách se složitou chemickou strukturou) předchází rychlé a spolehlivé ověření fotokatalytické aktivity pomocí několika jednoduchých, ověřených a často normovaných postupů.

### 11.1 Fotoaktivní inkoust

Elegantní, rychlá a běžně používaná metoda pro ověření fotokatalytických vlastností materiálu je založena na testování fotoaktivního inkoustu se spolehlivými výsledky zpravidla již do 60 minut, v závislosti na principu interakce inkoustu s UV/Vis zářením. Fotokatalytická aktivita je obvykle doprovázena barevnou změnou barviv/inkoustu či jeho úplným odbarvením. Fotoaktivní inkoust ve formě fixu je nanesen na vzorky a vystaven UV záření (365 nm) na potřebně dlouhou dobu reakce.














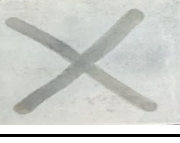



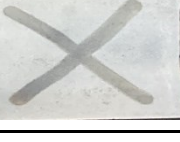














V Tab. 4. jsou přehledně seřazeny jednotlivé snímky z průběhu barevné přeměny resazurinového inkoustu, způsobené nevratnou redukcí modrofialového resazurinu (čas 0 počátek měření) na resorufin růžového pigmentu prostřednictvím fotogenerovaných elektronů. Donor elektronů obsažený v inkoustu, nejčastěji glycerol, zaplňuje  $h^+$  díry, čímž je usnadněn přenos elektronů. Postupná pomalejší redukce, tentokrát reverzibilní, vede až k vytvoření bezbarvého dihydroresorufinu. Tento jev lze pozorovat u vzorků  $ZnO_{nr/nw}$  a  $ZnO_{nr/nw}/Ag$ , u kterých došlo k prvotní redukcí pár sekund po začátku testu. U vzorku  $ZnO_{nr} - KOH30$  byla také prokázána fotokatalytická aktivita, jen s nižší účinností. Doba změny barvy nebo jejího odbarvení je úměrná fotokatalytické aktivitě vzorku. V případě resazurinového inkoustu byl experiment ukončen po doporučené době 60 minut. Pokud došlo ke změně barvy v předepsané době, označuje se podle ISO normy 21066:2018 vzorek jako fotokatalyticky aktivní. [65]

Tabulka 4 – snímky vrstvy Rz inkoustu na vzorcích zaznamenané v průběhu fotokatalytického testu

Čas [min]	Blank	ZnO <sub>nr</sub> – KOH30	ZnO <sub>nr/nw</sub>	ZnO <sub>nr/nw</sub> /Ag
0				
0,5				
1				
2				
3				
5				
10				
20				
30				
60				

Druhým použitým fotoaktivním inkoustem byl „Validator“, jehož barevná změna je stále chráněna obchodním tajemstvím, a nelze tak prozatím chemicky popsat, avšak vizuální přeměna z šedé do zlatavé barvy dostatečně potvrzuje fotokatalytickou aktivitu zkoumaných materiálů. Opět u třetího a čtvrtého vzorku došlo interakci během prvních sekund po vystavení UV záření. Dle zdroje je u fotoaktivních povrchů dosaženo barevné přeměny do 20 min od zahájení experimentu.

*Tabulka 5 – snímky vrstvy „Validator“ inkoustu na vzorcích zaznamenané v průběhu fotokatalytického testu*

Čas [min]	Blank	ZnO <sub>nr</sub> – KOH30	ZnO <sub>nr/nw</sub>	ZnO <sub>nr/nw</sub> /Ag
0				
0,5				
1				
2				
3				
5				
10				
20				

## 11.2 Antibakteriální aktivita

Testování antibakteriální aktivity bylo provedeno podle normy ISO 13697:2020 s úpravami. Před zahájením testu byly vzorky a připravené polypropylenové folie na přikrytí vzorků dezinfikovány ethanolem. K testování byly použity bakteriální kmeny gramnegativní *E. coli* a grampozitivní *S. aureus*, dle normy. Připravené bakteriální suspenze byly nanášeny na připravené vzorky (2,5 x 2,5 cm) a přikryty dezinfikovanou polypropylenovou folií. Bakterie se na povrchu vzorků inkubovaly při  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  po dobu 24 h. Po uplynulé době inkubace byly vzorky ponořeny do neutralizační kapaliny pro extrakci zbývajících mikroorganismů. Kapalina byla použita pro následnou inkubaci (24 h při  $36 \pm 1^\circ\text{C}$ ) a stanovení koncentrací životaschopných bakterií uvedených v Tab. 6, spolu s výpočty antibakteriálních aktivit pro každý bakteriální kmen a testovaný vzorek.

Všechny testované vzorky metodou ředící neutralizační, redukovali vegetativní formy bakterií *S. aureus* a *E. coli* více než o 4 řády, čím prokázali baktericidní účinnost vyšší než 99,99 % za daných podmínek zkoušky.

Tabulka 6 – hodnocení antibakteriální aktivity, koncentrace bakterií po interakci s vytvořenými nanostrukturami

Vzorek	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)		<i>Escherichia coli</i> (ATCC 10536)	
	CFU/cm <sup>2</sup>	R = Nc - Nd	CFU/cm <sup>2</sup>	R = Nc - Nd
Suspenze N	6,76	-	6,86	-
Blank (Nc)	6,36	-	6,95	-
ZnO <sub>nr</sub> – KOH30 (Nd)	< 2,15	> 4,21	2,28	4,67
ZnO <sub>nr/nw</sub> (Nd)	< 2,15	> 4,21	< 2,15	> 4,21
ZnO <sub>nr/nw/Ag</sub> (Nd)	< 2,15	> 4,80	< 2,15	> 4,80

R = antibakteriální aktivita

Nc = průměr společný logaritmus počtu životaschopných bakterií / cm<sup>2</sup> po 24 h (Blank)

Nd = průměr společný logaritmus počtu životaschopných bakterií / cm<sup>2</sup> po 24 h (vzorky)

N = počet životaschopných bakterií / cm<sup>2</sup> v suspenzi CFU – jednotka tvořící kolonie

### Použité pomůcky pro test:

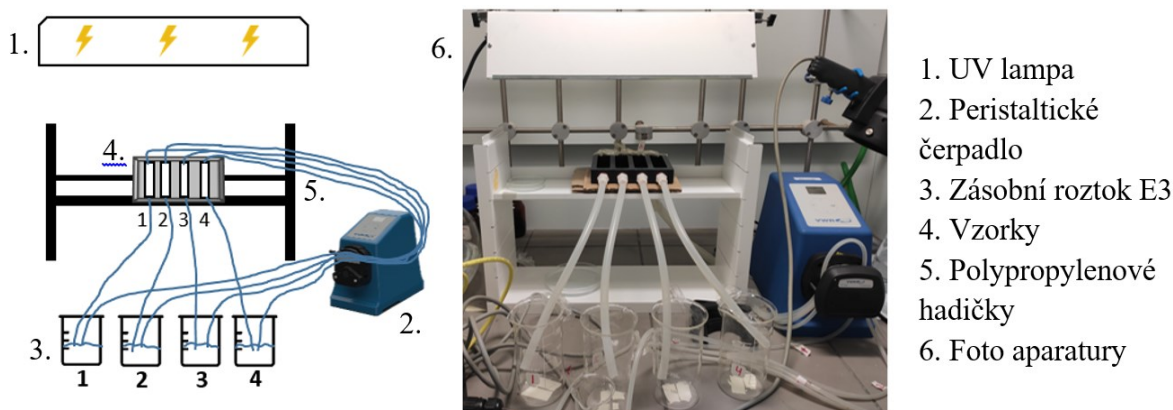
- Laboratorní váhy ALJ 120-4 (KERN)
- Vertikální laboratorní parní autokláv DGL-50M
- Laminární flow box BIO II A (f. Telstar) s kahanem gasprofi 1SCS (WLD-TEC)

- Třepačka Vortex V-1 plus (*Biosan*) a Vibramax 110 (*Heidolph*)
- Bioinkubátor (termostat) – Biological Thermostat BT 120 (*LABO-MS, spol. s.r.o.*)
- Chlazený laboratorní inkubátor typ Q-CeII 140/60 Inox (*Pol-Lab*)
- Denzitometr McFarland typ DEN-1 (*Biosan*)

### 11.3 Degradace estrogenu E3

Jako další modelová látka za účelem stanovení fotokatalytické aktivity připravených vzorků byl zvolen estrogen E3 – estriol. Jak již bylo zmíněno v teoretické části, jedná se o nejvíce obtížný a pomalu odstranitelný hormon při fotokatalytickém čištění odpadních vod. Je také nejvhodnější zástupcem této skupiny hormonů kvůli jeho snadné analýze a identifikaci pomocí HPLC přístroje.

Zásobní roztok hormonu E3 o koncentraci 0,3 mg/l byl připraven před zahájením experimentu a po 40 ml nachystán do čtyř kádinek (jedna kádinka pro jeden měřený vzorek). Schéma aparatury je ilustrováno na Obr. 28. Jednotlivé komponenty sestávají z UV lampy, peristaltického čerpadla, držáku vzorků – Drip Flow Biofilm reaktoru, připojené polypropylenové hadičky činící celý systém průtočným s počátečním přítokem i konečným odtokem v kádinkách se zásobním roztokem hormonu.

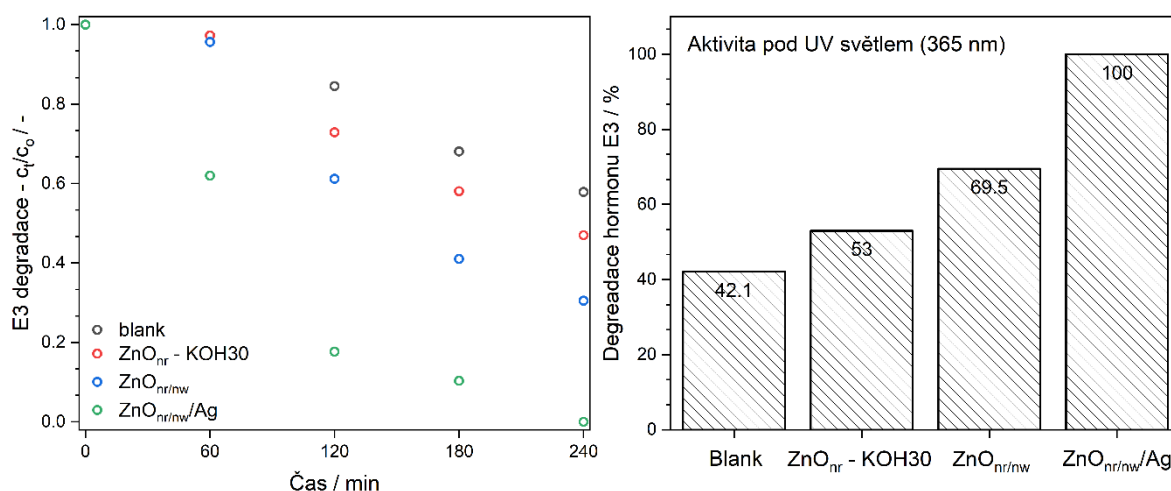


Obrázek 28 – testovací aparatura pro degradaci hormonu E3: schematické znázornění (vlevo), foto pohledu na aparaturu (vpravo)

Po uložení všech připravených vzorků do připevněného průtočného systému, byly nastaveny přesné podmínky experimentu. UV lampa (365 nm) osvěčující vzorky byla umístěna cca 10 cm nad box se vzorky pro dosažení intenzity záření  $2 \text{ mW/cm}^2$  a průtok byl upraven na 12 ml/min. První odběr byl proveden po spuštění aparatury a prvotního odtoku zpět do zásobních kádinek, a jeho analýza vypovídá nejen o reálné počáteční koncentraci hormonu, ale také zda hadičky jsou v řádném stavu nezpůsobující kontaminaci spojenou

s chybou stanovení. Odběry byly prováděny po zastavení aparatury, injekční stříkačkou byly nasáty 4 ml ze zásobního roztoku a tento roztok byl přes filtrační nástavec injektován do 1,5 ml vialek určených pro analýzu pomocí HPLC přístroje. Vzorky byly odebírány totožným postupem ze všech čtyř zásobních roztoků, v daných časových intervalech (každou 1 h), po celou dobu trvání experimentu (4h).

Chromatografická separace složek vzorků byla provedena na koloně Kinetex 2,6u C18 100A (150x4,6mm) vybavené předkolonou UHPLC C18 při 30 °C. Mobilní fází byla směs anetonitrilu a vody v poměru 45:55 obj. %, při průtoku 0,8 ml/min. Vzorkovač byl nastaven na 7 °C spolu s objemem nástřiku vzorku na 20 $\mu$ l, doba analýzy byla 12 minut. Koncentrace standardů se pohybovaly v rozmezí 0,02 – 0,15 mg/l, z nichž koncentrace 0,02 mg/l byla použita pro stanovení LOD a LOQ. Eluáty byly detekovány pomocí vlnových délek 200 a 205 nm, přičemž koncentrace hormonů kalibrační křivky byly vypočteny z výsledků 200 nm provedeného testu.



Obrázek 29 – fotokatalytická aktivita vzorků při degradaci hormonu E3 (vlevo), procentuální vyjádření degradace E3 (vpravo)

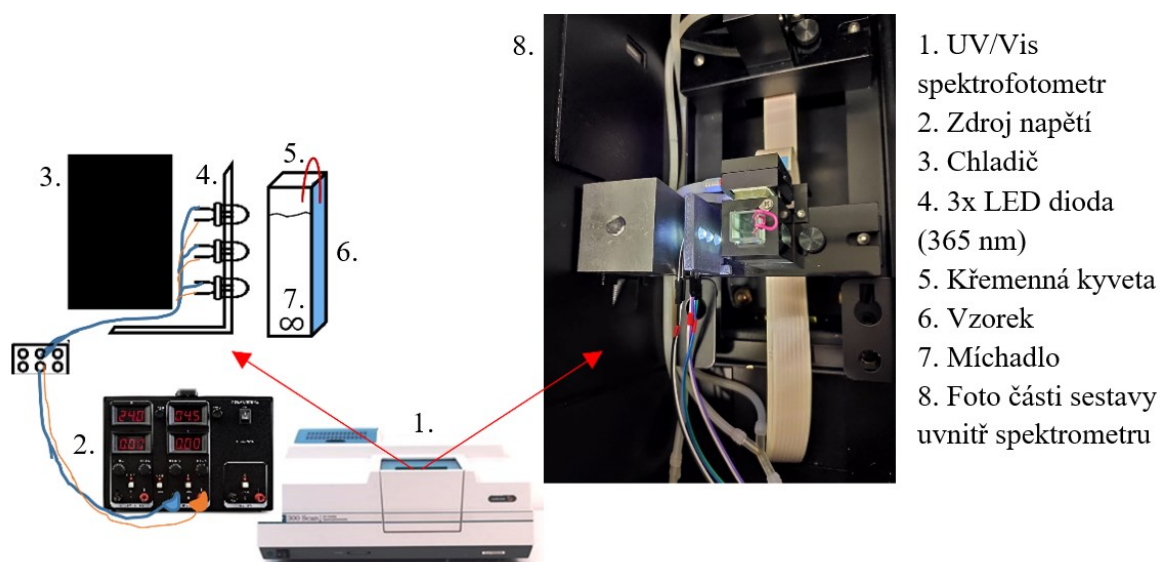
V levé části obrázku 29 je u všech testovaných vzorků vidět pokles koncentrace hormonu E3 synergickým působením fotokatalyzátoru a UV záření. Již po 1 h experimentu lze pozorovat razantní rozdíl v degradaci mezi vzorkem ZnO<sub>nr/nw/Ag</sub> a zbývajícími vzorky, způsobený zvýšením fotokatalytické účinnosti přítomností nanočástic Ag v heterostruktuře. Napravo jsou ve sloupcovém diagramu znázorněny hodnoty konečné degradace E3 v procentech, kde u neaktivního vzorku označeného Blank je za rozklad hormonu zodpovědné pouze UV záření s celkovým podílem více než 40 %. Je ale viditelné, že ostatní ZnO vzorky vykazovaly zvýšenou fotokatalytickou aktivitou dosahující u vzorku ZnO<sub>nr/nw/Ag</sub> až 100 % již po 4 h degradace. Došlo k poklesu koncentrace pod měřitelnou



hranici na základě kalibrační křivky. Zjednodušeně lze napsat, že nanočástice Ag působí jako elektronové pastě (Ag fungují jako pohlcovače elektronů, zabraňují rekombinaci párů  $e^- / h^+$ ). Tyto pak podporují separaci párů  $e^- / h^+$  vznikajících při UV ozáření, a to vede ke zvýšení celkové fotokatalytické aktivity. Když UV záření dopadá na nanočástice Ag, energie se přenáší na elektrony v ZnO, což způsobuje jejich přeskok na vyšší energetickou hladinu a jejich excitaci. [81]

## 11.4 Degradace léčiv

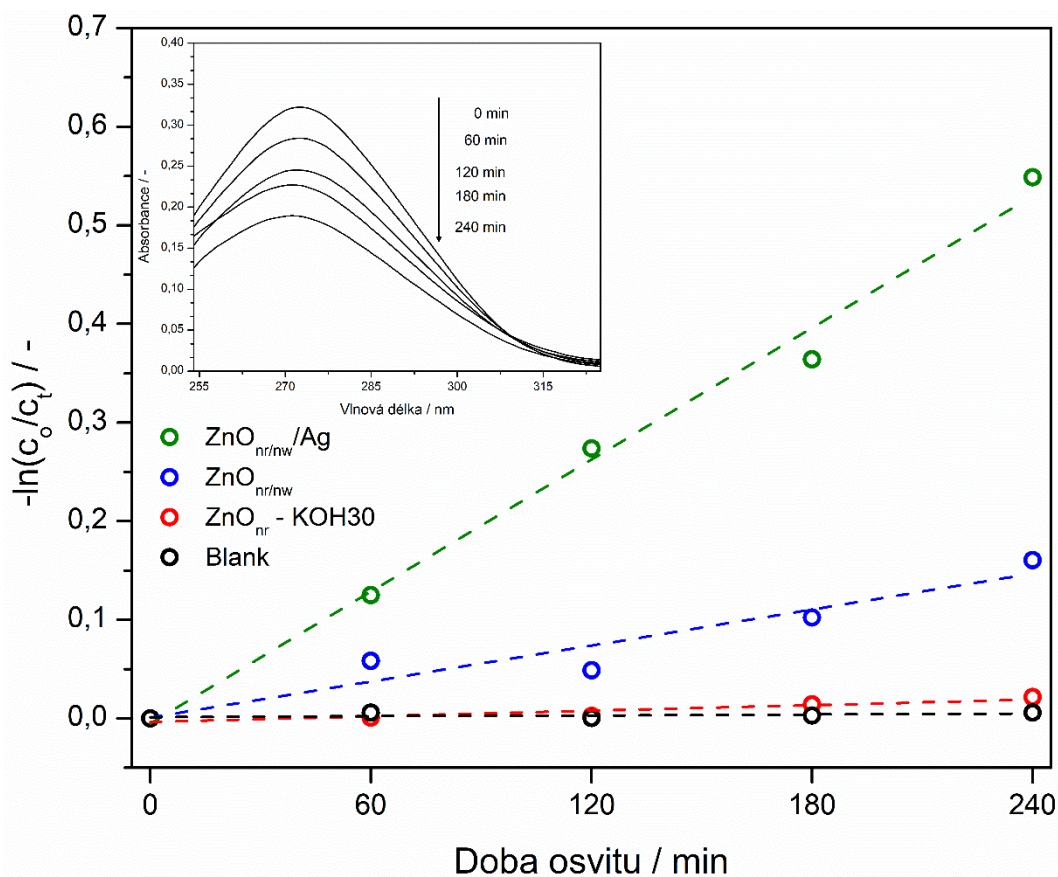
Vybranými farmaceutickými léčivy použitými pro stanovení fotokatalytické aktivity připravených vzorků a určení rychlostní konstanty degradace, byly diklofenak a karbamazepin o koncentracích 6,125 mg/l v roztoku s destilovanou vodou připravených v zatmavených 60 ml vialkách (zabránění samovolné degradace pod světlem). Metodou stanovení byla technika UV-Vis spektrofotometrie, konkrétně přístroj Cary 3000. Postup měření spočíval v umístění a připevnění vzorků do křemenné fluorescenční kyvety, aktivováním povrchu prostřednictvím tří LED diod (365 nm) osvěčujících rovnoměrně vzorek po dobu 1 hodiny. Diody jsou zajištěny ve speciálně vyrobené aparatuře a držáku diod, který je vidět schematicky na Obr. 30 vlevo a reálným pohledem vpravo.



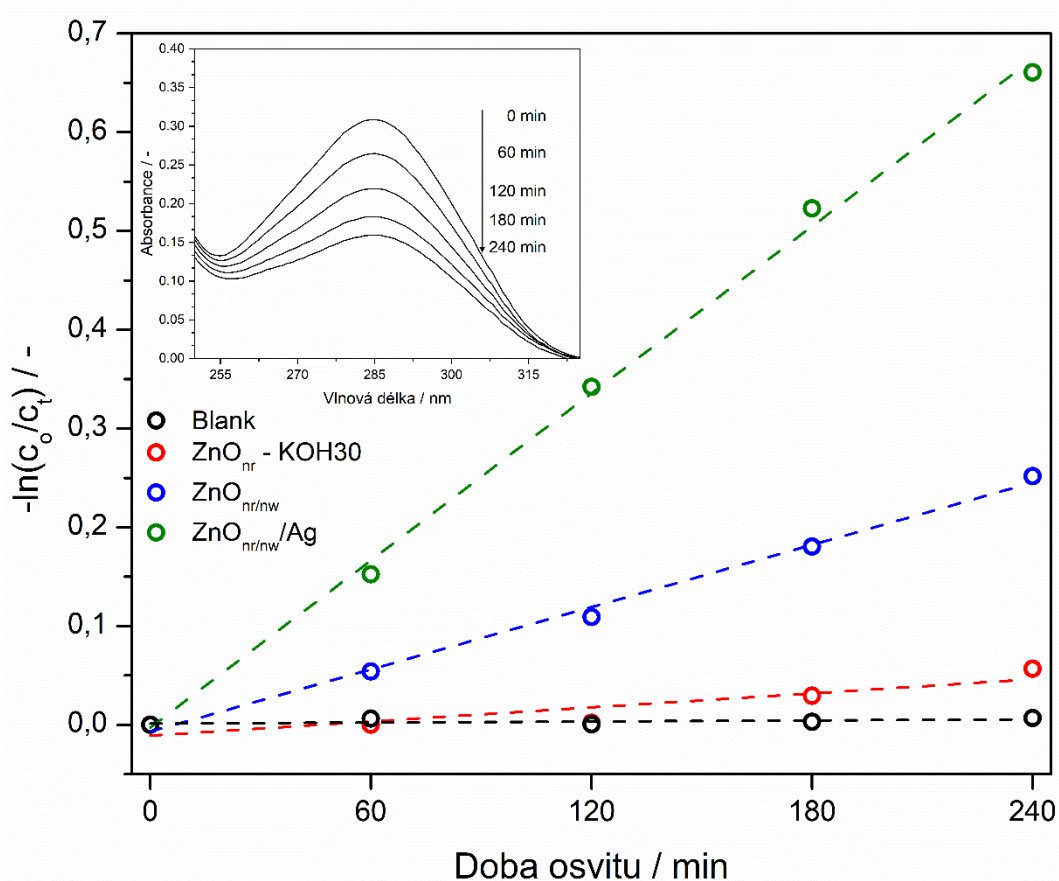
Obrázek 30 – aparatura pro degradaci léčiv umístěná v UV-Vis spektrometru, schematické znázornění (vlevo), foto pohledu do vnitřní části spektrometru (vpravo)

Po uplynutí doby potřebné pro aktivaci povrchu vzorku byla na spektrometru změřena absorbance destilované vody jako reference, a následně po umístění 3 ml roztoku daného léčiva změřena i jeho počáteční absorbance. Tento postup: 1 hodina svícení UV –

měření, byl opakován po dobu 4 hodin, kdy během doby svícení (ne měření) byl roztok v kyvetě konstantně míchán a udržován při teplotě 25 °C. Pokud se změřená data vyhodnotí a přenesou do grafického znázornění, pak se dá konstatovat, že jako aktivní se dá označit pouze vzorek  $\text{ZnO}_{\text{nr/nw}}/\text{Ag}$ , který je schopen pod UV zářením degradovat zvolená léčiva v řádech hodin. Experiment je velmi závislý na koncentraci léčiv a ploše aktivního povrchu. Jelikož je osvit zajištěn třemi LED, kdy pro každou je změřena intenzita záření  $0,6 \text{ mW/cm}^2$ , a množství fotokatalyzátoru, který je imobilizovaný na povrch je výrazně menší než v práškových systémech (standardně 10 mg) musí se na to brát ohled v koncepci experimentu. Z řady provedených experimentů se mimo jiné musela stanovit vhodná koncentrace jednotlivých léčiv. Průběh této degradace je pro diklofenak znázorněn na Obr. 31 a pro karbamazepin na Obr. 32. Léčiva byla změřená také pro vzorek blanku, kdy nevykazovala žádnou degradaci. Obě léčiva jsou tak stálá, že nepodléhají samovolné degradaci pod UV zářením. Bez významného přispění od nanočástic Ag degradace téměř neprobíhaly, tudíž bylo dekorováním dosaženo významného posunu a zlepšení fotokatalytických reakcí.



Obrázek 31 – fotokatalytická aktivita vzorků při degradaci diklofenaku s vloženým absorpčním spektrem průběhu degradace



Obrázek 32 – fotokatalytická aktivita vzorků při degradaci karbamazepinu s vloženým absorpčním spektrem průběhu degradace

Jak bylo již zmíněno, rychlost degradace byla v případě karbamazepinu i diklofenaku nejvyšší pro vzorek ZnO<sub>nr/nw</sub>/Ag. Navíc jsou pro lepší pochopení mechanismu výpočtu a zobrazení degradace uvedeny vložené grafy, kde jsou v levém horním rohu umístěna absorpční spektra roztoků klesajících v čase měření. Na základě těchto spekter byly vypočteny koncentrace jednotlivých léčiv v daných časech pro určení rychlostní konstanty degradace (každý bod odpovídá změně absorbance v čase pro daný vzorek a dané léčivo), vycházející z kinetiky pseudo-prvního řádu dle rovnice:

$$-\ln(c_t/c_0) = kt \quad (20)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta,  $t$  čas osvitu UV zářením,  $c_t$  a  $c_0$  jsou koncentrace v různých časech  $t$  a na počátku měření. Z matematického vyjádření lineární závislosti v Obr. 31 a 32, se odečte směrnice křivek, což odpovídá hodnotám rychlostních kinetik, které jsou dále jednotlivě vypsány v Tab. 7.

Tabulka 7 – rychlostní konstanty fotokatalytické aktivity vzorků při degradaci léčiv

Vzorek	Rychlostní konstanta $k \cdot 10^{-4} \left[ \frac{1}{\text{min}} \right]$	
	Diklofenak	Karbamazepin
Blank	0,154	0,175
ZnO <sub>nr</sub> – KOH30	0,947	2,38
ZnO <sub>nr/nw</sub>	6,08	10,5
ZnO <sub>nr/nw</sub> /Ag	22,3	28,2

V případě diklofenaku byla v absorpčních spektrech sledována změna píku s maximem na hodnotě vlnové délky 276 nm a u karbamazepinu bylo sledované maximum 284 nm. Získané hodnoty rychlostních konstant z jednotlivých měření odpovídají teoretickému předpokladu, který byl stanoven na začátku, čímž došlo k potvrzení významu dekorování povrchu ZnO<sub>nr/nw</sub> pomocí fotodepozice Ag. Mechanismus příspěvku Ag byl popsán v předešlé kapitole.

## ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací heterostrukturovaných vrstev na bázi 1D ZnO s fotokatalytickou aktivitou. Tyto vrstvy byly úspěšně vytvořeny pomocí hydrotermální syntézy. Dále byly imobilizovány na povrchu skleněného substrátu pro snadnější manipulaci a praktické využití. Po prostudování a vytvoření rešeršní části práce se mohlo přikročit k prvnímu kroku syntézy, konkrétně se vypěstovaly nanodrátů ZnO, ty byly následně leptány hydroxidem draselným pro vytvoření nových nukleačních míst, ze kterých po sekundární syntéze ZnO vyrostly dlouhé nanosítě zvyšující aktivní povrch. Byl syntetizován vzorek ZnO<sub>nr/nw</sub>. Zlepšení vlastností nanostruktur ZnO bylo dosaženo dekorováním povrchu nanočásticemi stříbra. Fotodepozicí byl připraven vzorek s označením ZnO<sub>nr/nw</sub>/Ag. Nedílnou součástí práce je potvrzení přítomnosti Ag nanočástic pomocí vybraných charakterizačních metod. Dále byla prokázána u všech připravených vzorků hexagonální struktura nanodrátů ZnO a prostudovány jejich povrchové vlastnosti. Další důležitou vlastností pro široké uplatnění ošetřených skel je jejich samočisticí efekt. Z toho pohledu byla důkladně prostudována a diskutována smáčivost jednotlivých připravených povrchů. V případě ZnO<sub>nr/nw</sub>/Ag i ZnO<sub>nr/nw</sub> byl pomocí měření kontaktního úhlu na kapce vody prokázán dlouhodobý superhydrofilní charakter vrstev.

V poslední části práce byl ověřen aplikační potenciál připravených vrstev. Nejprve byla studována fotokatalytická aktivita. Mezi základní ověření patří normovaný test na fotoaktivních inkoustech, kdy barevná změna u vzorků ZnO<sub>nr/nw</sub>/Ag a ZnO<sub>nr/nw</sub> nastala téměř okamžitě po kontaktu s UV zářením. Dále byla zkoumána antibakteriální aktivita na bakteriálních kmenech *S. aureus* a *E. coli* s účinnou redukcí bakterií téměř 100 % všemi připravenými vzorky. V závěru práce byly studovány fotokatalytické účinky heterostruktur při odstraňování environmentálních polutantů přítomných v životním prostředí, a to estriolu (E3) a farmaceutických léčiv diklofenaku a karbamazepinu. Hormon E3 byl degradován v průtočném systému napodobující reálný proces čištění, kdy synergickým účinkem ZnO heterostruktur a UV záření došlo u dekorovaného vzorku až k 100 % odbourání zvoleného polutantu. Za účelem studia degradace vybraných léčiv byla nejprve sestavena aparatura, poté musela být optimalizována koncentrace léčiv. Prvotní poznatky z výsledků degradací obou léčiv potvrdily, že i když podle předešlých výsledků se jedná o fotokatalyticky velmi účinné materiály, v případě degradace léčiv v sestavené aparatuře byla jejich účinnost degradace nízká. Účinnost je limitována především velikostí a množstvím ZnO nanodrátů na povrchu skleněných substrátů uvnitř aparatury. Aby se totiž jednalo o kontinuální systém

bez potřeby odebrání vzorků, je aktivní povrch umístěn uvnitř kyvety. Nicméně se opět prokázal fakt, že dekorování povrchu stříbrem je výhodné, jelikož bez příspěvku Ag nanočástic by degradace léčiv téměř neprobíhala, nebo jen ve velmi malé míře. Rychlost fotokatalytické degradace u léčiv byla navíc vyhodnocena pomocí rychlostních konstant, které lépe demonstrují rozdíly aktivit mezi vzorky.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Yasir, M. *et al.* ZnO nanowires and nanorods based ZnO/WO<sub>3</sub>/Pt heterojunction for efficient photocatalytic degradation of estriol (E3) hormone. *Mater. Lett.* **319**, (2022).
- [2] Rout, P. R., Zhang, T. C., Bhunia, P. & Surampalli, R. Y. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* **753**, 141990 (2021).
- [3] Parida, V. K. *et al.* Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 105966 (2021).
- [4] Jiang, J. Q., Zhou, Z. & Sharma, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. *Microchem. J.* **110**, 292–300 (2013).
- [5] Bila, D. M. Regulation of Natural and Synthetic Estrogens in Drinking Water Bodies : Reviewing Emerging Solutions for an Emerging Problem. 1–20 (2021).
- [6] Prof. Ing. Jan Kupec, Cs. *Zpracování odpadních vod a čistírenských kalů*. (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2002).
- [7] Alessandretti, I., Riguetto, C. V. T., Nazari, M. T., Rosseto, M. & Dettmer, A. Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 106743 (2021).
- [8] Nguyen, P. Y., Carvalho, G., Reis, M. A. M. & Oehmen, A. A review of the biotransformations of priority pharmaceuticals in biological wastewater treatment processes. *Water Res.* **188**, 116446 (2021).
- [9] Limpiyakorn, T., Homklin, S. & Ong, S. K. Fate of estrogens and estrogenic potentials in sewerage systems. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **41**, 1231–1270 (2011).
- [10] Eniola, J. O., Kumar, R., Barakat, M. A. & Rashid, J. A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment. *J. Clean. Prod.* **356**, 131826 (2022).
- [11] Suresh, R., Rajendran, S. & Cornejo-Ponce, L. Carbon Nitride Application on Advanced Oxidation Processes for Dye Removal. 343–363 (2022) doi:10.1007/978-

981-19-0882-8\_13.

- [12] Mansouri, F., Chouchene, K., Roche, N. & Ksibi, M. Removal of pharmaceuticals from water by adsorption and advanced oxidation processes: State of the art and trends. *Appl. Sci.* **11**, (2021).
- [13] Deng, Y. & Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Reports* **1**, 167–176 (2015).
- [14] Wang, H. *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese J. Catal.* **43**, 178–214 (2022).
- [15] Rueda-Marquez, J. J., Levchuk, I., Fernández Ibañez, P. & Sillanpää, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *J. Clean. Prod.* **258**, (2020).
- [16] Kumar, R. *et al.* A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* **6**, 100219 (2022).
- [17] Ribao, P., Corredor, J., Rivero, M. J. & Ortiz, I. Role of reactive oxygen species on the activity of noble metal-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *J. Hazard. Mater.* **372**, 45–51 (2019).
- [18] Sedlak, J. *et al.* Contributions of morphological and structural parameters at different hierarchical morphology levels to photocatalytic activity of mesoporous nanostructured ZnO. *Appl. Surf. Sci.* **513**, 145773 (2020).
- [19] Gao, X., Kang, S., Xiong, R. & Chen, M. Environment-friendly removal methods for endocrine disrupting chemicals. *Sustain.* **12**, 1–16 (2020).
- [20] Republic, C. & Republic, C. GREEN SYNTHESIS OF TITANIUM AND ZINC OXIDE NANOPARTICLES FOR Muhammad YASIR , Tomáš ŠOPÍK , Hassan ALI , Dušan KIMMER , Vladimír SEDLAŘÍK. (2021).
- [21] Chen, C. *et al.* The roles of estrogen and estrogen receptors in gastrointestinal disease (Review). *Oncol. Lett.* **18**, 5673–5680 (2019).
- [22] Kujalová, H., Sýkora, V., Pitter, P., *et al.* Látky s estrogenním účinkem ve vodách. *Chem. List.* **101**, 706–712 (2007).
- [23] Racz, L. & Goel, R. K. Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *J.*



- Environ. Monit.* **12**, 58–70 (2010).
- [24] Ting, Y. F. & Praveena, S. M. Sources, mechanisms, and fate of steroid estrogens in wastewater treatment plants: a mini review. *Environ. Monit. Assess.* **189**, (2017).
- [25] Patel, M. *et al.* Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chem. Rev.* **119**, 3510–3673 (2019).
- [26] Oluwole, A. O., Omotola, E. O. & Olatunji, O. S. Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. *BMC Chem.* **14**, 1–29 (2020).
- [27] Madhura, L. *et al.* *Nanotechnology-based water quality management for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters* vol. 17 (Springer International Publishing, 2019).
- [28] Mackuřák, T., Černanský, S., Fehér, M., Birošová, L. & Gál, M. Pharmaceuticals, drugs, and resistant microorganisms — environmental impact on population health. *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* **9**, 40–48 (2019).
- [29] Zhang, Y., Geißen, S. U. & Gal, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* **73**, 1151–1161 (2008).
- [30] Diclofenac sodium salt - 2-[(2,6-Dichlorophenyl)amino]benzeneacetic acid sodium salt. <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/substance/diclofenacsodiumsalt3181315307796>.
- [31] Carbamazepine powder 298-46-4. <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sigma/c4024>.
- [32] Jiménez-Salcedo, M., Monge, M. & Tena, M. T. The photocatalytic degradation of sodium diclofenac in different water matrices using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets: A study of the intermediate by-products and mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, (2021).
- [33] Joseph, A. & Vijayanandan, A. Review on Support Materials Used for Immobilization of Nano-Photocatalysts for Water Treatment Applications. *Inorganica Chim. Acta* **545**, 121284 (2022).
- [34] Nasir, A. M. *et al.* A review on floating nanocomposite photocatalyst: Fabrication and

- applications for wastewater treatment. *J. Water Process Eng.* **36**, 101300 (2020).
- [35] Cervantes, F. J. & Ramírez-Montoya, L. A. Immobilized Nanomaterials for Environmental Applications. *Molecules* **27**, (2022).
- [36] Srikanth, B. *et al.* Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *J. Environ. Manage.* **200**, 60–78 (2017).
- [37] Raha, S. & Ahmaruzzaman, M. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. (2022) doi:10.1039/d1na00880c.
- [38] Udom, I., Ram, M. K., Stefanakos, E. K., Hepp, A. F. & Goswami, D. Y. One dimensional-ZnO nanostructures: Synthesis, properties and environmental applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 2070–2083 (2013).
- [39] Borysiewicz, M. A. ZnO as a Functional Material, a Review. *Cryst. 2019, Vol. 9, Page 505* **9**, 505 (2019).
- [40] Zare, M. *et al.* Emerging Trends for ZnO Nanoparticles and Their Applications in Food Packaging. *ACS Food Sci. Technol.* (2022) doi:10.1021/acsfoodscitech.2c00043.
- [41] Giasari, A. S. *et al.* Morphological effect of one-dimensional ZnO nanostructures on the photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. Solids* **176**, 111259 (2023).
- [42] Kwok, Y. K. & Kwok, Y. K. Methodologies for Achieving 1D ZnO Nanostructures Potential for Solar Cells. *Renew. Sustain. Compos.* (2019) doi:10.5772/INTECHOPEN.83618.
- [43] Krishna, M. S. *et al.* A review on 2D-ZnO nanostructure based biosensors: from materials to devices. *Mater. Adv.* **4**, 320–354 (2023).
- [44] Wang, X., Ahmad, M. & Sun, H. Three-Dimensional ZnO Hierarchical Nanostructures: Solution Phase Synthesis and Applications. *Materials (Basel)*. **10**, (2017).
- [45] Leonardi, S. G. Two-dimensional zinc oxide nanostructures for gas sensor applications. *Chemosensors* **5**, (2017).
- [46] Sun, S., Zhang, X., Cui, J. & Liang, S. Identification of the Miller indices of a crystallographic plane: a tutorial and a comprehensive review on fundamental theory,

- universal methods based on different case studies and matters needing attention. *Nanoscale* **12**, 16657–16677 (2020).
- [47] Zhang, H., Lu, S., Xu, W. & Yuan, F. First-principles study of electronic structures and photocatalytic activity of low-Miller-index surfaces of ZnO. *J. Appl. Phys.* **113**, 034903 (2013).
- [48] Basic Concepts of Crystallography B. *University of Notre Dame* [https://www3.nd.edu/~amoukasi/CBE30361/Lecture\\_crystallography\\_B.pdf](https://www3.nd.edu/~amoukasi/CBE30361/Lecture_crystallography_B.pdf) (2014).
- [49] Upadhaya, D. & Dhar Purkayastha, D. Enhanced wettability and photocatalytic activity of seed layer assisted one dimensional ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method. *Ceram. Int.* **46**, 15831–15839 (2020).
- [50] Parize, R., Garnier, J. D., Appert, E., Chaix-Pluchery, O. & Consonni, V. Effects of Polyethylenimine and Its Molecular Weight on the Chemical Bath Deposition of ZnO Nanowires. *ACS Omega* **3**, 12457–12464 (2018).
- [51] Zhao, W., Chang, H. S., Yao, K. & Shao, Y. Room Temperature Synthesis of Branched ZnO Nanowires Array with Tunable Morphology. *Coatings* **13**, (2023).
- [52] Jurado-Sánchez, B. & Escarpa, A. 2D quantum materials and sensors devices. *Quantum Mater. Devices, Appl.* 19–41 (2023) doi:10.1016/B978-0-12-820566-2.00003-X.
- [53] Dhiman, P. *et al.* ZnO-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2021 202 **20**, 1047–1081 (2022).
- [54] Ko, S. H. *et al.* Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell. *Nano Lett.* **11**, 666–671 (2011).
- [55] Abebe, B., Murthy, H. C. A. & Amare, E. Enhancing the photocatalytic efficiency of ZnO: Defects, heterojunction, and optimization. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **14**, (2020).
- [56] Xu, Q., Zhang, L., Cheng, B., Fan, J. & Yu, J. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. *Chem* **6**, 1543–1559 (2020).
- [57] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S. & Al-Ghamdi, A. A. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Mater.* **29**, (2017).

- [58] Chang, Y. C., Guo, J. Y. & Chen, C. M. Double-sided plasmonic Au nanoparticles on Cu-doped ZnO/ZnO heterostructures with enhanced photocatalytic activity. *Mater. Lett.* **209**, 60–63 (2017).
- [59] Lee, Y. *et al.* Photodeposited metal-semiconductor nanocomposites and their applications. *J. Mater.* **4**, 83–94 (2018).
- [60] Wenderich, K. & Mul, G. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chem. Rev.* **116**, 14587–14619 (2016).
- [61] Resazurin - Wikipedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Resazurin>.
- [62] The Validator Ink (Photocat Valid) - The Intelligent Pen and Ink Company - Photocatalytic Testing Pens & Equipment. <https://www.inkintelligent.com/product/validator-ink-photocat-valid/>.
- [63] Ghosh, S. *et al.* ZnO/Ag nanohybrid: Synthesis, characterization, synergistic antibacterial activity and its mechanism. *RSC Adv.* **2**, 930–940 (2012).
- [64] Slavin, Y. N., Asnis, J., Häfeli, U. O. & Bach, H. Metal nanoparticles: Understanding the mechanisms behind antibacterial activity. *J. Nanobiotechnology* **15**, 1–20 (2017).
- [65] Masar, M. *et al.* Multifunctional bandgap-reduced ZnO nanocrystals for photocatalysis, self-cleaning, and antibacterial glass surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **656**, 130447 (2023).
- [66] Chang, J. Sen, Strunk, J., Chong, M. N., Poh, P. E. & Ocon, J. D. Multi-dimensional zinc oxide (ZnO) nanoarchitectures as efficient photocatalysts: What is the fundamental factor that determines photoactivity in ZnO? *J. Hazard. Mater.* **381**, 120958 (2020).
- [67] Abdu Hussen, A. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC): A review. *Ann. Adv. Chem.* **6**, 010–020 (2022).
- [68] Kumar Bhardwaj, S. A Review: HPLC Method Development and Validation. (2015).
- [69] Scanning Electron Microscopy| Thermo Fisher Scientific - CZ. <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/learning-center/applications/scanning-electron-microscope-sem-electron-column.html>.
- [70] Goldstein, J. I. *et al.* *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Springer New York, 2017).

doi:10.1007/978-1-4939-6676-9.

- [71] Scanning electron microscope - Wikipedia.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope).
- [72] Bunaciu, A. A., Gabriela Udriștioiu, E., Aboul-Enein, H. Y. & Udriștioiuudri, Udriștioiu, E. G. Critical Reviews in Analytical Chemistry X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **45**, 289–299 (2015).
- [73] Ameh, E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **105**, 3289–3302 (2019).
- [74] Soosen, S. M., Koshy, J., Chandran, A. & George, K. C. Optical phonon confinement in ZnO nanorods and nanotubes. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **48**, 703–708 (2010).
- [75] RamanSpectroscopy-HORIBAScientific.<https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/>.
- [76] Yasir, M. *et al.* ZnO nanowires and nanorods based ZnO/WO<sub>3</sub>/Pt heterojunction for efficient photocatalytic degradation of estriol (E3) hormone. *Mater. Lett.* **319**, 132291 (2022).
- [77] No Title. *Raman for Life, Raman Spectroscopy Instruments*  
<https://ramanlife.com/library/zinc-oxide/>.
- [78] Abdelouhab, Z. A., Djouadi, D., Chelouche, A. & Touam, T. Structural, morphological and Raman scattering studies of pure and Ce-doped ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal route using nonorganic precursor. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **95**, 136–145 (2020).
- [79] Yadav, A. K. & Singh, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Adv.* **5**, 67583–67609 (2015).
- [80] Lv, J. *et al.* Tunable surface wettability of ZnO nanorods prepared by two-step method. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7534–7538 (2011).
- [81] Georgekutty, R., Serry M. K., Pillai, C. S. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. *J. of Phys. Chem.* **112**(35), 13563-13570 (2008)

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

0D	Nula-dimenzionální	NPs	Nanoparticles (nanočástice)
1D	Jedno-dimenzionální	NRs	Nanorods (nanodráty)
2D	Dvou-dimenzionální	NWs	Nanowires (nanotyčky)
3D	Troj-dimenzionální	PEG	Polyethylenglykol
AOP	Pokročilé oxidační procesy	PEI	Polyethylenimin
ATP	Adenosintrifosfát	PET	Polyethylentereftalát
BSE	Zpětně odražené elektrony	PS	Polystyren
CCD	Charged-coupled device	RGB	Red Green Blue
ČOV	Čistírna odpadních vod	RNA	Ribonukleová kyselina
DNA	Deoxyribonukleová kyselina	ROS	Reaktivní formy kyslíku
ECs	Látky vyvolávající obavy	Rz	Resazurin
EDAX	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie	Rf	Resorufin
ETD	Everhart-Thornley detektor	SE	Sekundární elektrony
eV	Elektron volt	SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
HMTA	Hexamethylentetramin	TO	Příčná optická složka
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie	UV	Ultrafialové záření
LED	Light-emitting diod	Vis	Viditelné záření
LO	Podélná optická složka	XRD	Rentgenová difrakční spektroskopie
LOD	Mez detekce		
LOQ	Mez stanovitelnosti		
MOCVD	Metoda metalorganické chemické depozice par		

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 – schéma principů odstraňování ECs v čistírnách odpadních vod se znázorněnými mechanismy sorpce na kal [2] .....</i>	13
<i>Obrázek 2 – dělení pokročilých oxidačních procesů (upraveno z [11]).....</i>	14
<i>Obrázek 3 – chemická struktura přírodních a syntetických estrogenů (upraveno v ChemSketch [9]) .....</i>	18
<i>Obrázek 4 – distribuce farmaceutických prostředků [4] .....</i>	19
<i>Obrázek 5 – chemické struktury a) sodné soli diklofenaku, b) karbamazepinu (upraveno v Chemsketch [30,31]).....</i>	20
<i>Obrázek 6 – jedna z možných cest fotokatalytického rozkladu diklofenaku [32] .....</i>	21
<i>Obrázek 7 – toxická transformace karbamazepinu pokročilými oxidačními procesy [2] ...</i>	22
<i>Obrázek 8 – environmentální aplikace imobilizovaných nanomateriálů [35] .....</i>	24
<i>Obrázek 9 – tři krystalické struktury ZnO, žluté atomy přísluší kyslíku a šedé zinku [40] .</i>	26
<i>Obrázek 10 – různé dimenze ZnO [45] .....</i>	27
<i>Obrázek 11 – Millerovy indexy v a) kubickém, b) hexagonálním krystalu [48] .....</i>	28
<i>Obrázek 12 – příklady nanostruktur připravených různými syntézami: a) hydrotermální, b) precipitační, c) v plynné fázi (MOCVD), d) aglomerované nanočástice, ekologické k životnímu prostředí .....</i>	31
<i>Obrázek 13 – znázornění separace nosičů náboje na nanodrátch NiS/CdS s p-n heteropřechodem [57] .....</i>	34
<i>Obrázek 14 – princip fotoindukované depozice kovů na povrch fotokatalyzátoru [60] .....</i>	35
<i>Obrázek 15 – fotoindukovaná redukce resazurinu doprovázena barevnými přeměnami [61] .....</i>	36
<i>Obrázek 16 – mechanismus bakteriální fotodeaktivace pomocí 1D-ZnO nanodrátů [66]..</i>	38
<i>Obrázek 17 – princip emise SE (vlevo) a BSE (vpravo) [71] .....</i>	40
<i>Obrázek 18 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením: a) Blank – 1 000x, b) Blank – 10 000x, c) „seed“ – 1 000x, d) „seed“ – 10 000x .....</i>	48
<i>Obrázek 19 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením: a) ZnO<sub>nr</sub> – 50 000x, b) ZnO<sub>nr</sub> – 100 000x .....</i>	49
<i>Obrázek 20 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením: a) KOH10 – 30 000x, b) KOH 10 – 110 000x, c) KOH30 – 50 000x, d) KOH30 – 100 000x .....</i>	49
<i>Obrázek 21 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením: a) ZnO<sub>nr/wb</sub> – 50 000x, b) ZnO<sub>nr/wb</sub> – 100 000x .....</i>	50
<i>Obrázek 22 – snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu se zvětšením: a) ZnO<sub>nr/wb/Ag</sub> – 50 000x, b) ZnO<sub>nr/wb/Ag</sub> – 100 000x, c) – ZnO<sub>nr/wb/Ag</sub> – 50 000x .....</i>	51
<i>Obrázek 23 – energiově disperzní spektrum ZnO<sub>nr/wb/Ag</sub>.....</i>	52
<i>Obrázek 24 – difrakční spektrum a) Blank, b) ZnO<sub>nr</sub> – KOH30, c) ZnO<sub>nr/nw</sub>, d) ZnO<sub>nr/mw/Ag</sub> .....</i>	55

---

<i>Obrázek 25 – Ramanovo spektrum a) Blank, b) ZnO<sub>nr</sub> – KOH30, c) ZnO<sub>nr/nw</sub>, d) ZnO<sub>nr/nw</sub>/Ag .....</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 26 – snímky kapky destilované vody na povrchu vzorků pro stanovení kontaktního úhlu (po UV nasvícení) – a) Blank, b) ZnO<sub>nr</sub> – KOH30, c) ZnO<sub>nr/nw</sub>, d) ZnO<sub>nr/nw</sub>/Ag.....</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 27 – časový průběh kontaktních úhlů analyzovaných vzorků .....</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 28 – testovací aparatura pro degradaci hormonu E3: schematické znázornění (vlevo), foto pohledu na aparaturu (vpravo) .....</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 29 – fotokatalytická aktivita vzorků při degradaci hormonu E3 (vlevo), procentuální vyjádření degradace E3 (vpravo).....</i>	<i>64</i>
<i>Obrázek 30 – aparatura pro degradaci léčiv umístěná v UV-Vis spektrometru, schematické znázornění (vlevo), foto pohledu do vnitřní části spektrometru (vpravo).....</i>	<i>65</i>
<i>Obrázek 31 – fotokatalytická aktivita vzorků při degradaci diklofenaku s vloženým absorpčním spektrem průběhu degradace .....</i>	<i>66</i>
<i>Obrázek 32 – fotokatalytická aktivita vzorků při degradaci karbamazepinu s vloženým absorpčním spektrem průběhu degradace.....</i>	<i>67</i>



**SEZNAM TABULEK A NOREM**

<i>Tabulka 1 – přehledová tabulka připravených vzorků .....</i>	<i>47</i>
<i>Tabulka 2 – prvková analýza heterostruktury ZnO<sub>nr/wb</sub>/Ag .....</i>	<i>53</i>
<i>Tabulka 3 – hodnoty kontaktních úhlů měřených v průběhu experimentu .....</i>	<i>57</i>
<i>Tabulka 4 – snímky vrstvy Rz inkoustu na vzorcích zaznamenané v průběhu fotokatalytického testu .....</i>	<i>60</i>
<i>Tabulka 5 – snímky vrstvy „Validator“ inkoustu na vzorcích zaznamenané v průběhu fotokatalytického testu .....</i>	<i>61</i>
<i>Tabulka 6 – hodnocení antibakteriální aktivity, koncentrace bakterií po interakci s vytvořenými nanostrukturami .....</i>	<i>62</i>
<i>Tabulka 7 – rychlostní konstanty fotokatalytické aktivity vzorků při degradaci léčiv.....</i>	<i>68</i>

**ISO 21066:2018**

Jemná keramika (pokročilá keramika, pokročilá technická keramika) - Kvalitativní a semikvantitativní hodnocení fotokatalytické aktivity povrchů pomocí redukce resazurinu v nanoseném inkoustovém filmu

**ČSN EN 13697+A1: 2020**

Chemické dezinfekční přípravky a antiseptika – Kvantitativní zkouška na neporézním povrchu k vyhodnocení baktericidního a/nebo fungicidního účinku chemických dezinfekčních prostředků používaných pro potraviny, průmysl, domácnosti a veřejné prostory – Zkušební metoda a požadavky bez mechanického působení

**ČSN EN ISO 20743:2014**

Textilie - Zjišťování antibakteriálního účinku textilních výrobků.