

# Zinečnatá plniva s polymerním potahem

Bc. Jakub Sedlák

---

Diplomová práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub SEDLÁK**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Zinečnatá plniva s polymerním potahem**

Zásady pro vypracování:

1. provedte literární rešerši.
2. příprava prekurzoru mechanochemickou cestou.
3. příprava ZnO částic potažených polymerem pomocí MW syntézy.
4. diskuse a formulace závěrů s přihlédnutím k přínosu pro společenskou praxi.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. SCHMID, G. **Nanoparticles: From Theory to Application**. Wiley-VCH, 2004. ISBN: 3-527-30507-6

2. LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis**. John Wiley, 2002. ISBN: 3527305149

3. OZKAL, B.; JIANG, W.; YAMAMOTO, O.; FUDA, K.; NAKAGAWA, Z.E. Preparation and characterization of carbon-coated ZnO and CaO powders by pyrolysis of PVA. *Journal of Materials Science*, 2007. Vol. 42, č. 3, s. 983-988. ISSN 0022-2461.

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.**

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

**15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl jsem seznámen s tím, že 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 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);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že 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.

Ve Zlíně 14. 5. 2010



---

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce popisuje přípravu oxidu zinečnatého s polymerním potahem s využitím mikrovlnného ohřevu v otevřeném systému s refluxí. Nejprve je mechanochemickou cestou za pomoci vibračního mlýnu připraven prekurzor, který je v následném kroku zahříván v mikrovlnné aparatuře po různě dlouhou dobu. Se zvyšující se dobou mikrovlnné reakce dochází v mikrovlnné aparatuře k přeměně připraveného prekurzoru na nanočástice oxidu zinečnatého s polymerním potahem v jednom kroku.

Klíčová slova: ZnO, polymerem potažené nanočástice

## **ABSTRACT**

Presented thesis describes solvothermal method of preparation of polymer-coated zinc oxide nanoparticles assisted by microwave heating. First step is mechanochemical preparation of precursors by using vibrating mill. Prepared powders are heated by microwave apparatus in open vessel reflux system. Increasing time of microwave irradiation caused to conversion from the as-prepared precursors to polymer-coated zinc oxide nanoparticles in one pot.

Keywords: ZnO, polymer-coated nanoparticles

## Poděkování

*Především chci poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Doc. Ing. et Ing. Ivo Kuřitkovi Ph.D. et Ph.D. za odborný přístup, cenné rady, pomoc při měření experimentální části a za pomoc při zpracování mé diplomové práce. Dále chci poděkovat Ing. Aleně Kalendové Ph.D., Ing. Miroslavu Pastorkovi a Ing. Michalovi Machovskému z fakulty technologické UTB ve Zlíně za pomoc při charakterizaci vzorků.*

## Motto

*Nikdy se nevzdávej!*

Nadace Jana Pivečky

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

# OBSAH

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ÚVOD</b> .....  | <b>10</b> |
| <b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....   | <b>11</b> |
| <b>1 ZINEK A OXID ZINEČNATÝ</b> .....  | <b>12</b> |
| 1.1 NANOČÁSTICE ZnO.....   | 12        |
| 1.1.1 Struktura a metody přípravy.....   | 13        |
| 1.1.2 Vlastnosti a aplikace nanočástic ZnO .....                                       | 13        |
| 1.2 NANOČÁSTICE ZnO JAKO POLYMERNÍ PLNIVO .....  | 14        |
| <b>2 POTAHOVÁNÍ VELMI MALÝCH ČÁSTIC</b> .....  | <b>18</b> |
| 2.1 KOVOVÉ A KERAMICKÉ PRÁŠKY S ORGANICKÝM POTAHEM .....                               | 18        |
| 2.1.1 Pyrolýza jako chemický proces .....  | 18        |
| 2.1.2 Uhlíkem potažená keramika a kov pomocí polymerní pyrolýzy.....                   | 19        |
| 2.1.2.1 Metoda mechanického smíchání.....  | 19        |
| 2.1.2.2 Srážecí metoda.....  | 21        |
| 2.1.2.3 Metoda sprejového stříkání.....  | 21        |
| 2.1.3 Uhlíkem potažená keramika pomocí CVD .....                                       | 22        |
| 2.2 KOVOVÉ A KERAMICKÉ PRÁŠKY S ANORGANICKÝM POTAHEM .....                             | 22        |
| 2.3 NÁVRH NOVÉ METODY PRO SOUČASNOU SYNTÉZU A ORGANICKÉ<br>POTAHOVÁNÍ ČÁSTIC ZnO ..... | 23        |
| <b>3 MIKROVLNNÝ OHŘEV</b> .....  | <b>25</b> |
| 3.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY MIKROVLNNÉHO OHŘEVU.....                                  | 25        |
| 3.2 PŘEMĚNA MIKROVLNNÉ ENERGIE NA TEPELNOU .....                                       | 25        |
| 3.3 MIKROVLNNÝ OHŘEV V ORGANICKÉ SYNTÉZE.....  | 26        |
| 3.3.1 Teplotní a neteplotní mikrovlnné efekty .....                                    | 26        |
| 3.4 MIKROVLNNÝ OHŘEV HETEROGENNÍCH SYSTÉMŮ .....                                       | 28        |
| 3.4.1 Využití mikrovlnného ohřevu pro syntézu a potahování ZnO částic .....            | 28        |
| <b>4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....  | <b>29</b> |
| <b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....   | <b>30</b> |
| <b>5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....   | <b>31</b> |
| 5.1 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ.....   | 31        |
| 5.2 PŘÍPRAVA PREKURZORU .....  | 32        |
| 5.3 MIKROVLNNÁ SYNTÉZA.....  | 33        |
| <b>6 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....  | <b>36</b> |
| 6.1 CHARAKTERIZACE PREKURZORŮ .....  | 36        |
| 6.1.1 FTIR analýza prekurzorů.....   | 36        |
| 6.1.2 XRD analýza prekurzorů.....  | 37        |
| 6.1.3 SEM analýza prekurzoru .....   | 38        |



|   |                               |           |
|---|-------------------------------|-----------|
| 6.2   | CHARAKTERIZACE PRODUKTŮ ..... | 39        |
| 6.2.1   | FTIR analýza produktů.....    | 39        |
| 6.2.2   | XRD analýza produktů.....     | 40        |
| 6.2.3   | SEM analýza produktů .....    | 41        |
| <b>ZÁVĚR .....</b>                              |                               | <b>46</b> |
| <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>           |                               | <b>47</b> |
| <b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b> |                               | <b>52</b> |
| <b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>                     |                               | <b>53</b> |
| <b>SEZNAM TABULEK.....</b>                      |                               | <b>54</b> |

## ÚVOD

Potahování velmi malých částic organickými či anorganickými látkami je jednou z významných možností modifikace jejich vlastností, [1] přičemž vliv potahu na výsledné vlastnosti stoupá se snižující se velikostí částic. Obecně je známo, že modifikace povrchu nanočástic vede k výrazným změnám jejich vlastností, to je způsobeno především samotnou velikostí nanočástic, velikostí specifického povrchu a s tím spojenou reaktivitou. Aplikací organických potahů tak můžeme připravit různé práškové materiály s vlastnostmi značně odlišnými od výchozích prášků bez povrchové úpravy. [2] Jendou z variant organicky potažených částic jsou keramické prášky s částicemi potaženými polymery.

Nanočástice oxidu zinečnatého jsou jedním z materiálů, který je již několik let objektem ve velkého zájmu vědců po celém světě. [3] Díky svým specifickým elektronickým, optickým, UV absorpčním a antibakteriálním vlastnostem si již našly uplatnění v průmyslu elektroniky a optiky, medicíny a kosmetiky. Dále jsou zkoumány jako potenciální plnivo do polymerů [4], kde by v určitých případech mohly nabídnout nové vlastnosti ve srovnání s jejich mikročásticovou formou, jež se jako polymerní plnivo používá mnoho let. Jedním ze způsobů jak připravit ZnO v nanokrystalické formě je využití mikrovlnami asistované syntézy. [5]

Výhody mikrovlnného ohřevu spočívají především v jeho rychlosti při mírných reakčních podmínkách s možností dosažení čistých produktů při vysokých výtěžcích, což tuto metodu předurčuje k využití v oblasti organické syntézy. [6] Navíc bylo popsáno mnoho případů, kdy vedl mikrovlnný ohřev k reakcím, které za konvenčního ohřevu neprobíhaly, což souvisí s přítomností teplotních a možná i neteplotních mikrovlnných efektů. [7]

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 ZINEK A OXID ZINEČNATÝ

Hlavními rudami zinku jsou blejno zinkové ( $\alpha$ -ZnS, kubický sfalerit) a ( $\beta$ -ZnS, hexagonální wurtzit), kalamín ( $\text{ZnCO}_3$ , smithsonit) a zinkit ( $\text{ZnO}$ ). Mezi méně významné rudy patří např. hemimorfit a franklinit. [8]

Výroba zinku, kterého přes 90 % pochází ze sulfidických rud, začíná obvykle koncentrací rudy sedimentačními nebo flotačními technikami a pražením získaného koncentrátu na oxid zinečnatý.  $\text{SO}_2$  který se během reakce uvolňuje jako vedlejší produkt, se používá k výrobě kyseliny sírové.  $\text{ZnO}$  se dále zpracovává elektrolyticky nebo tavením s koksem. [9]

Zinek má široké použití, nejdůležitější jsou antikorozi povlaky, na které se spotřebuje 35 – 40 % produkce. Dále se využívá k výrobě mosazí ( $\text{Cu} + 20 - 50 \% \text{Zn}$ ) a velká množství zinku se také spotřebovávají pro výrobu suchých článků, přičemž nejběžnějším typem je kombinace uhlíku se zinkem. [9]

Oxid zinečnatý je nejdůležitější z vyráběných sloučenin zinku. Vyrábí se spalováním par zinku v proudu vzduchu. Jedná se o bílý jemnozrný materiál s hexagonální strukturou wurtzitu.  $\text{ZnO}$  je amfoterní oxid, rozpouští se v kyselinách za tvorby zinečnatých solí a v zásadách za tvorby zinečnanů. [9]

Hlavní průmyslové využití  $\text{ZnO}$  je při výrobě pryže, kde zkracuje dobu vulkanizace. Dále se používá jako pigment při výrobě barev, kde má výhodu nad tradiční olovnatou bělobou v tom, že je netoxický a jeho barva není ovlivněna přítomností sirných sloučenin. Ve srovnání s  $\text{TiO}_2$  je nevýhodou  $\text{ZnO}$  nižší index lomu a tedy snížená krycí schopnost.  $\text{ZnO}$  zlepšuje chemickou odolnost skla, proto se také používá při výrobě speciálních skel a glazur. V chemickém průmyslu je obvyklým výchozím materiálem pro výrobu dalších zinečnatých sloučenin, z nichž nejdůležitější jsou zinečnatá mýdla jako např. soli mastných kyselin stearové, palmitové atd., které se využívají jako sušidla nátěrových hmot, stabilizátory plastů a jako fungicidy. [9]

### 1.1 Nanočástice $\text{ZnO}$

$\text{ZnO}$  je po chemické stránce jednoduchá sloučenina, avšak z pohledu struktury a morfologie nanočástic  $\text{ZnO}$  se jedná o velmi zajímavou látku, která je bohatá zejména na různé

tvary částic, jichž je možno dosáhnout rozdílnými syntézními metodami (blíže popsáno v kapitole 1.1.1). [10]

Změna morfologie a velikosti částic jsou přitom hlavními faktory, které ovlivňují výsledné vlastnosti nanočástic. [11,12] Další významnou možností modifikace vlastností nanočástic je úprava jejich povrchu. [2,13] Povrchové molekuly nanočástic totiž zpravidla zaujímají nezanedbatelnou část z celkového počtu molekul, z nichž se nanočástice skládají. [14] Potahováním povrchu nanočástic organickými či anorganickými látkami lze tedy docílit významných změn jejich vlastností (podrobněji v kapitole 2). [2]

### 1.1.1 Struktura a metody přípravy

#### Struktura nano ZnO

S využitím rozdílných metod přípravy se podařilo připravit různé nanostruktury s rozličnými morfologiemi. [15] Počínaje jednodimenzionálními systémy (1D) jako např. nanotyčinky [3,15,16], nanodrátky [17] přes dvojdimenzionální systémy (2D) jako např. nanodestičky a nanopásky [11] až po třidimenzionální „self assembly“ systémy vzniklé skládáním z 1D a 2D jako jsou morfologie připomínající mořské ježky [11] či okvětní lístky. [12]

#### Metody přípravy

Pro syntézu nanostruktur ZnO bylo vyvinuto několik různých metod jako např. solvotermální syntéza, [3] teplovodní syntéza, [11] srážecí metody, [10,12] mechanochemická metoda, [18] chemické vylučování z lázně [16] tepelný rozklad organických prekurzorů, [19,20] nebo polymery [17] či mikrovlnami [15,21,22] asistovaná syntéza.

### 1.1.2 Vlastnosti a aplikace nanočástic ZnO

ZnO ve formě nanočástic má excelentní tepelnou a chemickou stabilitou a vykazuje specifické elektronické, optické, akustické, UV absorpční či antibakteriální vlastnosti, které předurčují jeho použití v následujících sférách průmyslu: [3]

#### **a) Elektronika a optika**

ZnO je jeden z nejdůležitějších II – VI polovodičů s širokým zakázaným pásem (3,37 eV) s velkou vazebnou energií excitonu (60 meV) při pokojové teplotě. [16] Nanokrystaly ZnO

našly své uplatnění např. jako plynové senzory, transparentní elektrody, pH senzory, biosenzory, akustická vlnová zařízení nebo UV fotodiody. [15]

### **b) Medicína a kosmetika**

ZnO nanočástice vykazují silnou ochranu před UV zářením a to obzvláště v UV-A oblasti. Pro srovnání z celkového dopadajícího přírodního slunečního světla pokrývá UV-A oblast asi 95 % a UV-B asi jen 5 %. UV-B záření je velmi škodlivé záření, které může pronikat do pokožky ale ne do škáry. UV-A záření je v poslední době považováno za nebezpečnější než UV-B záření, protože je jeho intenzita asi 100 násobně vyšší a může pronikat hlouběji do kůže. Ve škáře pravděpodobně reaguje s kolagenovými vlákny, což je nejspíš hlavní příčinou její stárnutí. Kromě toho obě složky záření UV-A a UV-B reagují synergicky, což může způsobit rakovinu kůže. Pro ochranu před oběma složkami UV-A i UV-B záření se používá kombinace nanočástic ZnO a TiO<sub>2</sub>. [23]

### **c) Plnivo v plastikářském a gumárenském průmyslu**

Nano-plniva mají vlastnosti, které jsou často významně odlišné od jejich protějšků s běžnou velikostí. Zavedení nano ZnO do polymerů může zvýšit jejich mechanické i optické vlastnosti díky silné mezifázové interakci mezi organickým polymerem a anorganickými nanočásticemi. Kompozity obsahující nanočástice mohou být široce využitelné v průmyslu výroby nátěrových hmot, gumárenském a plastikářském průmyslu, průmyslu výroby tmelů a vláken, atd. [4]

## **1.2 Nanočástice ZnO jako polymerní plnivo**

Lee a kolektiv připravili sérii kompozitních filmů rozpuštěním nano ZnO do vodního roztoku obsahujícího směs biodegradabilních polymerů PVA a PEO. Tenké kompozitní filmy byly připraveny odléváním. V závislosti na množství nano ZnO v kompozitu (do 15 hm. %) byly vyhodnoceny viskoelastické vlastnosti, tepelné chování a ultrafialová absorpce tenkých filmů. [4]

Analýza prokázala, že vlastnosti tenkých kompozitních filmů směsi PVA/PEO můžou být významně modifikovány přidávkou nanočástic oxidu zinečnatého se specifickými optickými vlastnostmi před samotným odléváním. Vlastnosti připravených filmů byly nejlepší po přidávku 1 hm. % nano ZnO. Při vyšším plnění měly částice sklon ke tvorbě aglomerátů, což vedlo ke zhoršení vlastností kompozitních filmů. PVA/PEO/nano-ZnO kompozity

projevily velmi malou propustnost v UV oblasti (260 – 300 nm), ačkoli v případě kompozitu plněného 1 hm. % nanočástic byla objevena velmi vysoká transmitance při vlnových délkách vyšších než 300 nm. Z tohoto pohledu by dané kompozitní filmy mohly být používány jako transparentní optické UV absorpční filmy s jednoduchým způsobem přípravy bez použití těkavých organických látek. [4]

Li a kolektiv připravili polyuretanové povlaky plněné nanočásticemi ZnO metodou smíchání roztoků. ZnO/PU filmy a potahy byly získány jednoduchým roztokovým odléváním s následným odpařováním. V závislosti na plnění nanočásticemi ZnO byly zkoumány mechanické a antibakteriální vlastnosti filmů a u potahů byla sledována odolnost vůči abrazi. [24]

Analýza mechanických vlastností prokázala, že Youngův modul pružnosti i pevnost v tahu PU kompozitních filmů se významně zlepšil po přidavku 2 hm. % nanočástic ZnO. U filmů s nano ZnO byla zjištěna jak výborná antibakteriální aktivita (především proti *Escherichii Coli*) tak klimatická odolnost a odolnost vůči UV záření. Kompozitní potahy prokázaly vysoké zvýšení odolnosti vůči abrazi, nicméně odolnost proti organickým rozpouštědlům se ukázala jako slabá. [24]

Yong a kolektiv připravili nový „waterborne“ PU kompozit plněný nanočásticemi ZnO (0 – 4 hm. %) připomínajícími květiny (flower-like ZnO, f-ZnO) tvořené z vláknitých krystalů pomocí kopolymerace in-situ (WPU/f-ZnO). Nanočástice ZnO (f-ZnO) byly tvořeny stejnorodými vláknitými krystaly, připravenými hydrotermální metodou. Pro dosažení dobré dispergace a začlenění vláknitých krystalů do WPU matrice byly vláknité krystaly ZnO modifikovány pomocí  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilanu (APS). [25]

U připravených kompozitů byly sledovány mechanické a antibakteriální vlastnosti, tepelná stabilita a odolnost vůči vodě. Analýzami bylo zjištěno, že přidání modifikovaných ZnO částic do WPU matrice mělo pozitivní vliv na pevnost v tahu, která rostla s rostoucím množstvím ZnO do 1 hm. % a mírně negativní vliv na tažnost při přetržení, která slabě poklesla u všech kompozitních vzorků ve srovnání s vzorky čistými. Zavedení nano ZnO snížilo nasákavost vodou a tepelnou stabilitu kompozitu. Všechny kompozitní filmy vykazaly po přidavku ZnO antibakteriální aktivitu (*Escherichia Coli* a *Staphylococcus Aureus*), která stoupala s rostoucím množstvím nano ZnO. Na základě pozitivních výsledků

z mechanické a antibakteriální analýzy by se podle autorů WPU/f-ZnO filmy mohli uplatnit při různých aplikacích v potahování. [25]

Xu a Xie připravili nanokompozity přímým smícháním modifikovaných nanočástic ZnO s akrylovou pryskyřicí, přičemž nanočástice ZnO měly tvar „čtyřnohých“ vláknitých krystalů. Pro srovnání byly do pryskyřice zamíchány i konvenční ZnO mikročástice. Oba typy částic byly nejprve dispergovány ultrazvukem v roztoku acetonu a povrchově aktivní látky, filtrovány a vysušeny ve vakuu. Takto připravené mikročástice i nanočástice byly smíchány v různých poměrech s akrylovou pryskyřicí, rozpouštědlem a vytvrzovacím činidlem. Byl zkoumán vliv částic ZnO na anti-elektrostatické a antibakteriální vlastnosti kompozitů. [26]

Analýzami bylo zjištěno, že nanočástice ZnO mohou být rovnoměrně rozptýleny v matrici akrylové pryskyřice po jisté povrchové modifikaci. Kompozit s uniformní distribucí ZnO nanočástic vykazoval jak anti-elektrostatickou tak antibakteriální funkci (*Colibacillus* a *Staphylococcus aureus*). Nanočástice ZnO mající polovodičové vlastnosti měli vyšší vodivost než konvenční mikročástice ZnO při stejné teplotě. Antibakteriální testy prokázaly vyšší antibakteriální efekt proti bakteriím *Colibacillus* a o něco nižší efekt proti bakteriím *Staphylococcus aureus*. Pro 2,5 – 5 hm. % nanočástic ZnO v matrici měly povlaky vyšší antibakteriální efekt než mikročástice ZnO. [26]

Przybyszewska a Zaborski zkoumali vliv nanočástic oxidu zinečnatého na aktivitu během síťování karboxylovaného nitrilového kaučuku ve srovnání s mikročásticovým ZnO. Výzkum byl především zaměřen na zjištění vlivu specifického povrchu, morfologie (kuličky, vlákna, sněhové vločky) a velikosti částic ZnO na hustotu síťování a mechanické vlastnosti vulkanizátů. [27]

Autoři zjistili, že použití nanočástic ZnO umožňuje vytvořit vulkanizáty se značně lepšími mechanickými vlastnostmi s vyšší hustotou sítí ve srovnání s vulkanizáty síťovanými pomocí mikročásticového ZnO, který je běžně používán jako síťovací činidlo. Vulkanizáty obsahující stejné množství nanočástic ZnO měli asi 4 krát vyšší pevnost v tahu ve srovnání s vulkanizáty s mikročásticemi. Pro dosažení stejné pevnosti v tahu vulkanizátů postačuje asi o 40 % menší množství nanočástic ZnO ve srovnání s mikročásticemi. Morfologie ZnO částic ovlivnila především aktivitu během procesu síťování. Velikost částic ani specifický povrch neměly v tomto případě značný vliv na efektivitu síťovacího činidla. Nejvyšší akti-



vita byla objevena u nanočástic ZnO se specifickým povrchem  $24,23 \text{ m}^2/\text{g}$  a třídimenzió-  
nální strukturou připomínající sněhové vločky. Navíc tyto částice tvořily nejmenší aglome-  
ráty, což mělo pozitivní vliv na vývoj napětí během deformace vzorků ve srovnání s těmi  
částicemi, které tvořily velké aglomeráty (ostatní mikro i nanočástice ZnO). [27]

## 2 POTAHOVÁNÍ VELMI MALÝCH ČÁSTIC

Velmi malé částice byly objeveny v sedmdesátých letech minulého století a již několik let jsou bodem zájmu vědců v mnoha zemích. Vlastnosti velmi malých částic silně závisí na stavu jejich povrchu a jeho struktuře. Úpravou povrchu tedy můžeme docílit významných změn vlastností těchto částic. [1] Kovové nebo keramické prášky, které jsou potahovány různými druhy anorganických či organických materiálů jsou důležité pro vývoj nových kompozitních materiálů. [28] Zajímavá je zejména skupina kovových a keramických prášků potažených uhlíkovými tenkými filmy, které vznikají na povrchu prášků zpravidla pyrolýzou polymerů. [29]

### 2.1 Kovové a keramické prášky s organickým potahem

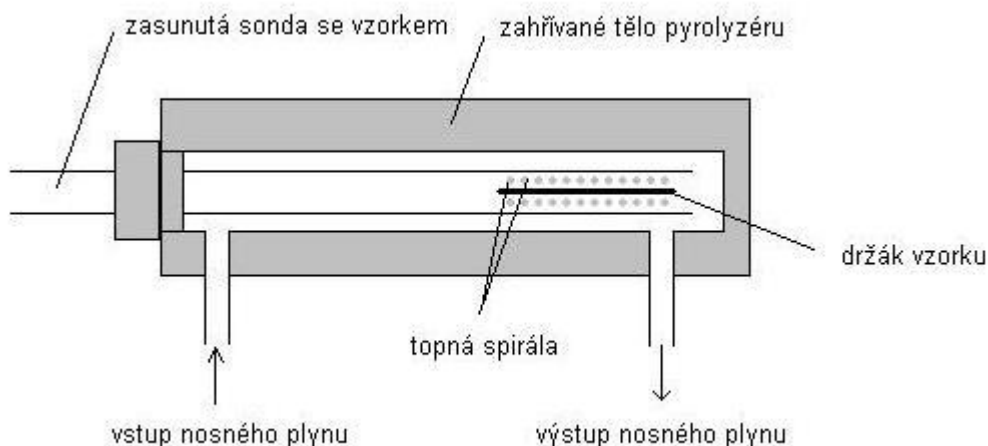
Jednou z možných a zajímavých modifikací povrchu keramických a kovových prášků je potahování uhlíkem [29] Uhlíkem potažené keramické a kovové částice mohou být zajímavé ve smyslu zlepšení fyzikálních a chemických vlastností potahovaných částic, stejně jako zvýšení odolnosti vůči přírodním vlivům, jako je koroze a oxidace. Taktéž je očekávána lepší elektrická vodivost keramických částic. [30] Uhlíkem potažené částice lze získat např. pyrolýzou polymerů [31] nebo pomocí chemického vylučování z plynné fáze obsahující uhlovodíky (dále jen CVD). [32]

#### 2.1.1 Pyrolýza jako chemický proces

Pyrolýza je definována jako chemická degradační reakce, která je způsobena samotnou tepelnou energií. [33]

Pojem chemická degradace se odkazuje na rozklad a eliminaci, která nastane při pyrolýze za vzniku molekul menších než u počátečního materiálu. Požadavek, že tepelná energie je jediným zdrojem chemické degradace, se odkazuje na absenci dalších látek k podpoře pyrolýzy. Pojem pyrolýzy je používán pro případy chemické přeměny vzorku, kdy je vzorek zahříván na významně vyšší teplotu, než je teplota jeho okolí. Pyrolytické reakce tak obvykle probíhají při teplotách větších než 250 – 300 °C, běžně mezi 500 – 800 °C i vyšších. Častěji je pyrolýza prováděna v inertní atmosféře, ačkoli někdy je využita i možnost oxidační či redukční atmosféry. Pokud je pyrolýza prováděna při konstantní teplotě označujeme ji jako izotermální. [33]

Pyrolyzní zařízení se obvykle skládá ze zdroje, který poskytuje elektrickou energii potřebnou pro ohřev a samotného pyrolyzéry. Pyrolyzér je zařízení, ve kterém pyrolýza probíhá (viz. Obr 1). Pyrolyzér má zdroj tepla v místě kde se umísťuje vzorek. Pyrolyzní produkty jsou obvykle odháněny proudem nosného plynu do analytického zařízení, které je obvykle jeho součástí. [34]



Obrázek 1 – Schematický náčrt zjednodušeného pyrolyzéry překreslený podle zdroje [34]

### 2.1.2 Uhlíkem potažená keramika a kov pomocí polymerní pyrolýzy

Dle literatury existuje pro přípravu uhlíkem potažené keramiky a kovu pomocí polymerní pyrolýzy několik metod:

- Metoda mechanického smíchání; [29-31,35]
- Metoda sprejového potahování (stříkání); [36]
- Srážecí metoda. [37]

#### 2.1.2.1 Metoda mechanického smíchání

Metoda je založena na jednoduchém mechanickém smíchání prášku předem připraveného k potahování (jedná se buď o keramické prášky nebo prášky oxidů přechodných kovů) ve formě mikro nebo nanočástic s práškem polymeru ve stanoveném hmotnostním poměru. Po vzájemném smíchání je pak směs zahřívána za definovaných podmínek (teplota, doba zahřívání, rychlost proudění plynu a rychlost ohřevu) v inertní atmosféře Argonu. Výsledkem jsou keramické či kovové prášky potažené uhlíkem. [29-31,35-37]

Özkal a kolektiv připravili ZnO a CaO prášky potažené uhlíkem, jehož zdrojem byl PVA s různým polymeračním stupněm (2 000, 22 000 95 000). Po pyrolýze bylo zjištěno, že všechny prášky změnilly barvu do černa. Rentgenová analýza poukázala pouze na píky odpovídající ZnO a CaO, žádné píky pro uhlík nebyly nalezeny. Autoři se tak domnívají, že uhlík na povrchu částic je amorfni. Dále bylo zjištěno, že u obou potažených prášků došlo ke zvýšení měrného povrchu a bylo detekováno jisté množství aglomerátů. Toto množství se snižovalo se zvyšujícím polymeračním stupněm PVA. [29]

Stejný kolektiv autorů připravil také uhlíkem potažené ZnO prášky, zdrojem uhlíku byl PVC (s polymeračním stupněm 1020) PVA (s polymeračním stupněm 2000). Pro přípravu byly použity dva druhy ZnO prášků, ZnO-I s čistotou 99,95 a ZnO-II s čistotou 99 %. Při potahování PVA byla zpozorována změna barvy do černa v případě ZnO-I. Při použití ZnO-II bylo možné rozpoznat jak černé tak bílé částice. U všech potažených prášků došlo ke zvýšení specifického povrchu, přičemž větších hodnot bylo dosaženo v případě PVC ve srovnání s PVA. Autoři se domnívají, že je to důsledkem rozdílné struktury nanoporézního uhlíku, který má v případě požití PVA kulový tvar a v případě použití PVC tvar vláknitý. Na základě XRD analýzy bylo zjištěno, že uhlík na povrchu je pravděpodobně amorfni. [31]

Inagaki a kolektiv zkoumali pórovitou strukturu uhlíkem potažených keramických částic (MgO, TiO<sub>2</sub> a různé fáze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zdrojem uhlíku byly PVC, PVA, PET a HPC (hydroxyl propyl celulóza). Po pyrolýze PVA s MgO se barva MgO změnila z bílé na černou, žádné bílé částice nebyly zpozorovány ani pod optickým mikroskopem. Specifický povrch potažených částic významně vzrostl. TiO<sub>2</sub> byl smíchán postupně s PET, PVA i HPC. Byly zjištěny závislosti pro množství potaženého uhlíku a specifického povrchu na výchozím poměru směsi TiO<sub>2</sub>-PVA, TiO<sub>2</sub>-PET, TiO<sub>2</sub>-HPC. Z analýzy vyplynulo, že PVA a HPC poskytuje téměř stejné množství uhlíku, tedy dává podobný výtěžek. PET poskytuje výtěžek o něco vyšší. Specifický povrch je také o něco vyšší v případě PET ve srovnání s PVA a HPC. Množství potaženého uhlíku a specifický povrch tedy mírně závisí na použitém prekurzoru. V případě různých fází Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s PVA, PVC a HPC byl odhalen silný vliv keramického substrátu na pórovitou strukturu uhlíku. [35]

Pomocí pyrolýzy směsí Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + PVC, NiO + PVC, CoO + PVC, CuO<sub>2</sub> + PVC byly připraveny uhlíkem potažené kovové částice, důsledkem redukce oxidů přechodných kovů na kovy. Připravené oxidy byly smíchány s 20 – 50 hm. % PVC a zahřívány do 1000 °C při

rychlosti ohřevu 500 °C/h a dále udržovány při této teplotě po dobu jedné hodiny v proudu Argonu. V případě použití Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bylo zjištěno, že během pyrolýzy se PVC nejprve roztaví a pokryje agregáty Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> částic, pravděpodobně díky vysoké afinitě s oxidovými částicemi a nízké viskozitě roztaveného PVC. Při dalším zvyšování teploty je PVC karbonizováno a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se vlivem potažení uhlíkem redukuje na α-Fe při současném uvolnění plynů CO a CO<sub>2</sub>. Stejným způsobem byly připraveny uhlíkem potažené částice niklu, kobaltu a mědi. [30]

### 2.1.2.2 *Srážecí metoda*

Inagaki a kolektiv použili pro přípravu uhlíkem potažených TiO<sub>2</sub> částic srážecí metodu s následnou pyrolýzou. Jako výchozí látky byly použity titanium-tetraisopropoxide (TTIP), etanol a roztok PVA. TTIP byl rozpuštěn v etanolu, poté byl roztok rychle přidán k destilované vodě nebo k (vodnímu) roztoku o různých koncentracích PVA. Bílá sraženina byla separována použitím centrifugy a sušením. Sraženina získaná z vodního roztoku PVA byla poté pyrolýzována při teplotách od 400 do 1100 °C v inertní atmosféře za vzniku TiO<sub>2</sub> částic potažených uhlíkem. Bylo zjištěno, že k potahování postačuje menší koncentrace vodního roztoku PVA. Dále bylo zjištěno, že potahování uhlíkem potlačuje nežádoucí přeměnu krystalové struktury z typu anatas na typ rutil, a z tohoto hlediska byla ideální koncentrace potaženého uhlíku stanovena na 5 hm. %. Množství uhlíku potaženého na částicích TiO<sub>2</sub> bylo možné kontrolovat změnou koncentrace (vodního) roztoku PVA. [37]

### 2.1.2.3 *Metoda sprejového stříkání*

Acharya a Foley poprvé aplikovali metodu sprejového stříkání (potahování) porézní nerezové oceli směsí polymer-aceton s následnou pyrolýzou, čímž byla vytvořena nanoporézní uhlíková membrána pro separaci vzduchu. Porézní kotouče z nerezové oceli s velikostí pórů 0,2 μm byly nejprve očištěny v ultrazvukové lázni v chloroformu a vysušeny na vzduchu. Jako zdroj uhlíku byl roztok 50:50 poly(furfuryl)alkoholu v acetonu. Roztok byl sprejován na povrch ocelového substrátu ve formě „jemné mlhy“ pomocí externího rozprašovače dusíkem. Substrát byl přitom namontován na držadlo s elektromotorem s horizontální rotací. Pro rovnoměrný potah byla rychlost otáčení 500 ot./min a rychlost proudění dusíku 100 m<sup>3</sup>/min. Takto byly potaženy tři membrány nanoporézním uhlíkovými filmy s následnou pyrolýzou při 600 °C. Byla sledována propustnost kyslíku a dusíku na propust-

nosti kyslíku pro membrány s různými počty uhlíkových vrstev. Bylo zjištěno, že selektivita membrán zůstává téměř stejná, ale propustnost se snižuje se zvyšujícím se počtem vrstev nanoporézního uhlíku. [36]

### 2.1.3 Uhlíkem potažená keramika pomocí CVD

Li, Nomura, Sakoda a Suzuki vytvořili 80 cm dlouhou trubkovitou keramickou membránu potaženou uhlíkovým filmem pomocí CVD (1000 °C). Zdrojem uhlíku byl methan zředěný dusíkem a jako substrát byla použita vícevrstvá porézní keramická trubka z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [32]

Keramický substrát byl nejprve umístěn do středu reaktoru a zasunut pomocí krátkých křemenných trubiček na obou koncích do kruhových keramických desek. Keramické desky byly opatřeny osmi 3mm dírami, které umožňovaly přístup reakční směsi plynu do pece. Experiment začal zvýšením teploty na 1000 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Poté zůstal při teplotě 1000 °C po dobu 30 min před zavedením uhlovodíkového prekurzoru do reaktoru. Ještě před zavedením reakčního plynu byl použit dusík k očištění aparatury při rychlosti proudění 60 ml/min. Když byla fáze zvýšení teploty dokončena, byla do křemenného reaktoru zavedena předem smíchaná směs plynů, která po depozici unikala nastavenými solenoidovými ventily. Směr proudění plynu byl periodicky měněn dvěma ventily pomocí předem nastavených časovačů. Čtyřmi proměnnými veličinami během experimentů byly rychlost proudění, složení plyné směsi ( $\text{N}_2:\text{CH}_4$ ), doba potahování a frekvence změny směru proudění plynu. [32]

Analýzou proměnných veličin bylo zjištěno, že rovnoměrného potahu může být dosaženo zvýšením rychlosti proudění alespoň na 500 ml/min a minimálně jedenkrát musí být otočen směr proudění plynu. Další analýza rovnoměrnosti potahu navrhla, že póry v membráně by mohly být zúženy na požadovanou velikost a membrána by mohla být použita v aplikacích zahrnujících mikrofiltraci, ultrafiltraci a nanofiltraci. Také se ukázalo, že vlastnosti uhlíkem potažených keramických membrán jako je hydrofobicita, elektrická a tepelná vodivost zvýšily separační možnosti membrán. [32]

## 2.2 Kovové a keramické prášky s anorganickým potahem

Do této kategorie řadíme prášky potažené např. kovy [38], či keramikou [1,2,23,28].

Li a kolektiv použili heterogenní srážecí metodu s následnou kalcinací (400 °C) za přístupu vzduchu a redukcí (700 °C) ve vodíkové atmosféře pro přípravu niklem potažených  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prášků. Je známo, že lomová houževnatost křehkého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  může být zvýšena díky spojení s tažným kovem, modely poukazují na důležitost homogenity a čistoty částic kovové inkluze [38]

Další možnou metodou přípravy anorganicky potažených prášků je chemické vylučování z plynné fáze (CVD) v točivém reaktoru. Itoh a kolektiv [28] ji jako první aplikovali pro přípravu titanových prášků pokrytých tenkými filmy nitridu titanu pomocí difúzního potahování v proudu dusíku (1000 °C). Je známo, že CVD proces může pracovat kontinuálně bez separace částic z roztoku a potažený film je rovnoměrný. [1] Dále byla metoda CVD použita např. pro přípravu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prášků difúzně potažených tenkými filmy  $\text{TiO}_2$  (1000 °C), přičemž charakterizace potažených prášků prokázala, že potah byl uniformní a kompaktní. [1]

Pro přípravu ZnO nanočástic potažených silikou byla vyvinuta nová a rychlá metoda využívající mikrovlnného ohřevu. Byl sledován vliv potahu na fotokatalytickou aktivitu nanočástic ZnO, ve srovnání s částicemi bez potahu. Výsledky prokázaly, že u potažených částic byla efektivně snížena fotokatalytická aktivita ZnO nanočástic bez významných ztrát schopnosti stínění UV záření a transparence vůči viditelnému světlu. Snížení fotokatalytické aktivity ZnO nanočástic potažených tenkým filmem siliky potvrzuje také Hong a kolektiv [2] Mikrovlnná metoda pomohla významně snížit čas přípravy potažených částic ve srovnání s konvenční metodou z šesti hodin na dvě minuty. [23]

### **2.3 Návrh nové metody pro současnou syntézu a organické potahování částic ZnO**

Pro potahování keramických částic organickými látkami byly vyvinuty metody jako např. pyrolýza polymerů (viz. kap. 2.1.2) nebo CVD (viz. kap. 2.1.3). Ačkoli tyto metody většinou umožňují získat homogenně potažené částice bez aglomerátů, [32] nebo s malým množstvím aglomerátů, [29] mají stále velké nevýhody spočívající v komplikovanosti použitého zařízení, vysoké spotřeby energií a pomocných chemikálií, což je často limitujícím faktorem pro jejich širší uplatnění. [29,32]

Jako zajímavá se zdá být otázka o vytvoření nové metody, díky níž by se vznikající částice ZnO potahovaly organickými látkami v jednom kroku pomocí relativně jednoduchého zařízení s malou spotřebou energie a při relativně nízkých teplotách.

Pro tento účel by mohla být využitelná energie mikrovlnného ohřevu (blíže v kap. 3), která již byla použita jak pro samotnou syntézu nanočástic ZnO, [15,21,22] tak pro samotné potahování nanočástic ZnO (viz. kap. 2.2).

Mikrovlnami asistovaná syntéza ZnO částic již byla použita také na pracovišti autora. [5]



### 3 MIKROVLNNÝ OHŘEV

Mikrovlnný ohřev objevil během druhé světové války Percy Spencer, který pracoval ve společnosti Raytheon s radarem, když si všiml tepla generovaného radarovou anténou. V roce 1947 se objevil na trhu spojeném s výrobou jídla přístroj nazvaný „Radarange” a první kuchyňská mikrovlnná trouba byla uvedena na trh v roce 1955 firmou Tappan. [39]

V poslední době se objevilo mnoho dalších možností pro využití mikrovlnného ohřevu jako např. sušení různých materiálů (papír, kaučuk, tabák, kůže, atd.), úprava elastomerů a vulkanizace, extrakce, polymerace a mnoho dalších aplikací v průmyslu výroby a zpracování jídla. [39]

#### 3.1 Základní charakteristiky mikrovlnného ohřevu

V elektromagnetickém spektru nastává mikrovlnné záření v oblasti přechodu mezi infračerveným zářením a rádiovými vlnami. Vlnové délky jsou v rozmezí 1 cm až 1 m a frekvence jsou mezi 300 MHz až 30 GHz. Základní vztah mezi energií  $E$ , frekvencí  $\nu$ , vlnovou délkou  $\lambda$ , a úhlovou rychlostí  $\omega$  je dán Planck-Einsteinovou rovnicí (viz. Rovnice 1), kde  $h$  je Planckova konstanta,  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta a  $c$  je rychlost světla ve vakuu. [39]

$$E = \hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Rovnice 1 – Planck-Einsteinova rovnice [39]

K tomu aby se předešlo interferencím s telekomunikačními frekvencemi, musí aplikace ohřevu využívat tzv. „Průmyslové, vědecké a lékařské frekvence“, které jsou 27,12 MHz, 915 MHz a 2,45 GHz (vlnové délky: 11,05 m, 37,24 cm a 12,22 cm). Domácí a laboratorní mikrovlnné trouby pracují převážně při 2,45 GHz při vlnové délce 12,22 cm. [39]

#### 3.2 Přeměna mikrovlnné energie na tepelnou

Mikrovlnná energie se primárně nepřenáší kondukčním nebo konvekčním mechanismem, jako při konvenčním ohřevu, ale přenáší se pomocí dielektrické ztráty. Dielektrický ztrátový faktor  $\varepsilon''$  a dielektrická konstanta  $\varepsilon'$  materiálu jsou dva určující faktory účinnosti přenosu tepelné energie do vzorku. Jejich podílem je tzv. ztrátový faktor  $\tan \delta$  (viz Rovnice 2), jehož vysoké hodnoty naznačují vysokou citlivost k mikrovlnné energii. [40]

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

#### Rovnice 2 – Ztrátový faktor

Dva hlavní mechanismy, pomocí nichž se mikrovlnná energie v materiálu mění na tepelnou, jsou dipólová rotace a iontová vodivost. Dipólová rotace se projevuje u molekul, které mají permanentní nebo indukované dipóly a jsou současně vystaveny elektromagnetickému poli. Při 2,45 GHz pole osciluje 4,9 krát  $10^9$  za sekundu a současná rotace molekul tak generuje teplo. Účinnost přeměny tepla pomocí dipólové rotace závisí na charakteristikách dielektrického relaxačního času vzorku, který střídavě závisí na teplotě a viskozitě. Druhý nejvýznamnější disipační mechanismus je iontová vodivost, která je způsobena migrací rozpuštěných iontů v oscilujícím elektrickém poli. Teplo vzniká při třecích ztrátách, které závisí na velikosti, náboji a vodivosti iontů stejně jako na interakcích s rozpouštědlem. [40]

Sloučeniny s vysokou dielektrickou konstantou jako je voda, ethanol se ohřejí velmi rychle, tyto materiály se dají označit jako absorpční. Jako transparentní se dají označit sloučeniny, které absorbují mikrovlnnou energii jen velmi slabě. Jedná se o méně polární látky jako např. aromatické a alifatické uhlovodíky, dále sloučeniny, které postrádají dipólové momenty ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , atd.) a také vysoce uspořádané krystalické materiály. [40]

### 3.3 Mikrovlnný ohřev v organické syntéze

Mikrovlnné záření bylo úspěšně aplikováno v organické chemii. Byly popsány vysoké výtežky, obrovská akcelerace průběhu reakce, vysoká čistota produktů a to vše za mírných reakčních podmínek. Množství autorů také popsalo úspěch při reakcích, které neprobíhají při využití konvenčního ohřevu. [6]

#### 3.3.1 Teplotní a neteplotní mikrovlnné efekty

Efekt mikrovlnného záření v organické syntéze je kombinací teplotních a možných neteplotních efektů. Mezi teplotní efekty patří např. efekt přehřátí „*superheating effect*“, efekt horkých a studených zón „*hot spots*“ a selektivní ohřev „*selective heating*“. Při využití konvenčního ohřevu se tyto fenomény neprojevují. Existence neteplotních efektů známých jako specifické mikrovlnné efekty jsou stále kontroverzním tématem. [6,7]

### a) Přehřátí „Superheating effect“

Obecně je známo, že heterogenní systémy vystavené elektromagnetickému poli mají nerovnoměrnou teplotní distribuci. Důvodem zvýšení reakční rychlosti jak při homogenních tak při heterogenních reakcích je velmi často přehřátí kapalné reakční směsi nad teplotu varu nebo místní přehřátí pevných látek vykazujících teplotní gradient. V případě mikrovlnných refluxních systémů může být díky efektu přehřátí polární směsi významně zvýšena reakční teplota ve srovnání s ohřevem konvenčním. Přehřátí nastane, jestliže zahřívání vzorku je příliš rychlé na to, aby konvekce kapalin k jeho povrchu a vypařování za varu vyrovnaly nadbytek dodané energie. V organické chemii se dá využít efekt přehřátí k urychlení jak homogenních tak heterogenních reakcí v kapalné fázi. Reakce tak mohou probíhat při vyšších teplotách než je teplota varu reakční směsi, bez potřeby práce za sníženého tlaku. Efekt přehřátí může být redukován nebo potlačen přidávkem varných kamínků nebo efektivním mícháním. [7]

### b) Selektivní ohřev

Pokud ohříváme vícesložkový systém, je zahřívána pouze ta složka, která absorbuje mikrovlnnou energii. Neabsorbující složka tak není ohřívána přímo, ale pouze přenosem tepla od ohřívané složky. Např.: [7]

- kapalina – kapalina: polární (absorbující) složka v nepolárním rozpouštědle (např. směs vody s  $\text{CCl}_4$ );
- pevná látka – kapalina: pevná (absorbující) složka nebo pevný katalyzátor (absorbující) v nepolární reakční směsi (např. KSF v  $\text{CCl}_4$ );
- pevná látka – pevná látka: směs látky silně absorbující mikrovlny (např. C, SiC, CuO, atd.) s transparentním materiálem (např.  $\text{SiO}_2$ , MgO, atd.) nebo s katalyzátory (např. Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt/ $\text{SiO}_2$ ).

### c) Horké a studené zóny „Hot spots“

Horké a studené zóny jsou vytvořeny nelineárními závislostmi tepelných a elektromagnetických vlastností zahříváných materiálů na teplotě. O nerovnoměrném zahřívání hovoříme v případě, pokud se rychlost, při které je mikrovlnná energie absorbována materiálem zvýší rychleji, než lineárně s teplotou. Místa s velmi vysokou teplotou pak mohou vytvořit horké zóny. K vytvoření horkých zón významně přispívá nerovnoměrnost elektromagnetického

pole. Obecně mohou být horká místa vytvořena jak místním přehřátím, selektivním ohřevem tak nerovnoměrností elektromagnetického pole. Z hlediska velikosti můžeme horké zóny rozdělit na: [7]

- Makroskopické horké zóny, které můžeme detekovat a změřit optickým pyrometrem, optickými vlákny nebo IR pyrometrem;
- Mikroskopické horké zóny, které nemůžeme výše uvedenými metodami detekovat ani změřit, protože jsou příliš malé.

### 3.4 Mikrovlnný ohřev heterogenních systémů

U heterogenních systémů závisí kinetika MW ohřevu na konkrétním složení daného heterogenního systému. Především se zde uplatňuje efekt selektivního ohřevu. Velmi důležitá je také vzájemná kombinace skupenství a polarity jednotlivých složek heterogenní směsi. Dále může v heterogenních, stejně jako v homogenních, systémech dojít k vytvoření tzv. horkých zón „*hot spots*“. [5]

#### 3.4.1 Využití mikrovlnného ohřevu pro syntézu a potahování ZnO částic

Autor již dříve provedl syntézu ZnO částic, která se skládala ze dvou hlavních kroků, přípravy prekurzoru a jeho ozařování mikrovlnami. Reakční směs byla již na počátku heterogenní. Prekurzor připravený pomocí mletí ve vibračním mlýnu byl smíchán s různými rozpouštědly a povrchovými stabilizátory. Tyto směsi byly vystaveny mikrovlnné energii v otevřeném systému s refluxí. Výsledkem byly krystalické částice s rozličnou velikostí a morfologií. [5]

Na základě literární rešerše v oblasti potahování velmi malých částic (blíže v kap. 2.3) a dříve získaných zkušeností (viz. předchozí odstavec) byl pojat záměr využití původní metodu k účelu přípravy ZnO částic s polymerním potahem. Představa je taková, že na vznikajících částicích bude docházet k postupné degradaci polymeru adsorbovaném na jejich povrchu. Tím se budou měnit vlastnosti polymerního potahu, což by mělo být doprovázeno postupnou změnou barvy částic ZnO z bílé na černou. Změna vlastností polymerního potahu pak může významně ovlivnit výsledné vlastnosti kompozitních částic (blíže v kap. 2).

## 4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Na základě zadání a provedené rešerše odborné literatury byly stanoveny následující cíle práce:

- připravit prekurzor mechanochemickou cestou;
- optimalizovat metodu přípravy polymerem potažených ZnO částice s využitím prekurzoru a mikrovlnného ohřevu;
- připravit a charakterizovat sérii práškových materiálů s postupně se měnícími vlastnostmi v závislosti na době ohřevu při mikrovlnné syntéze.

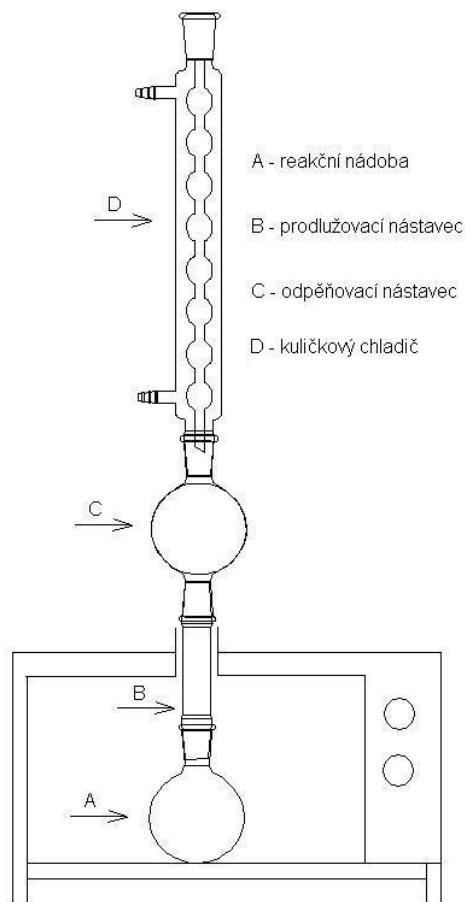
## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro přípravu ZnO částic potažených polymerem byla na základě literární rešerše v oblasti potahování částic a dříve získaných zkušeností použita mikrovlnami asistovaná syntéza, která již byla autorem dříve aplikována pro samostatnou syntézu částic ZnO. Vlastní syntéza spočívá nejprve v mechanochemické přípravě prekurzoru, která probíhá ve vibračním mlýnu a jeho následné chemické přeměně v mikrovlnné troubě. [5]

### 5.1 Experimentální zařízení

Mikrovlnná aparatura je tvořena upravenou domácí mikrovlnnou troubou s refluxním systémem. [5] Celá aparatura (viz. Obr. 2) se skládá z mikrovlnné trouby CWR-TECH s maximálním výkonem 1 kW, reakční nádoby, prodlužovacího a odpěňovacího nástavce a kuličkového chladiče. Mikrovlnná trouba má v horní části vytvořený otvor, do něhož se vsunul prodlužovací nástavec a připevnil se k reakční nádobě. Na jeho druhém konci byl připevněn odpěňovací nástavec s kuličkovým chladičem.



Obrázek 2 – Mikrovlnná aparatura s refluxem [5]

## 5.2 Příprava prekurzoru

K přípravě prekurzorů byl použit vibrační mlýn (viz. Obr. 3.) do kterého se postupně přidávaly potřebné složky  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a roztok polyvinylalkoholu v diethylenglykolu. Po procesu mletí byla vzniklá směs zfiltrována, promyta a vysušena. K přípravě prekurzoru byly použity následující **pomůcky**: laboratorní vibrační mlýn WM-4, ultrazvuková lázeň ULTRASONIC COMPACT CLENER, magnetická míchačka HEIDOLPH MR STNDART, laboratorní váhy DENVER INSTRUMENT SI – 2002A, Büchnerova nálevka, hladká třecí miska, odsávací baňka, lžička, tyčinka, kádinky (50 a 250 ml), odměrný válec (100 ml), Petriho misky, filtrační papír a magnet. Adaptováno a upraveno z [5]. Dále byly použity následující **chemikálie**:

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , uhličitan sodný, bezvodý, p.a.; PENTA
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dihydrát octanu zinečnatého, p.a., PENTA;
- diethylenglykol, p.a., PENTA;
- polyvinylalkohol, 8-88, Mw ~ 67 000, Sigma Aldrich;
- demi voda;
- ethanol.



Obrázek 3 – Vibrační mlýn VM-4 s mlecími tělesy [5]



**Jednotlivé prekurzory 1 – 7 byly připraveny následujícím, vždy stejným postupem:**

Jako první byl připraven roztok PVA v diethylenglykolu. Množství DEG bylo 20 ml a množství PVA v DEG bylo stanoveno na 10 hm. %. Rozpouštění PVA probíhalo asi při teplotě 155 °C po dobu asi 20-ti minut za současného míchání magnetickým míchadlem. Do vibračního mlýnu bylo nejprve převedeno 11 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a vzniklý roztok PVA v DEG (ochlazený cca na 50 °C), po 5-ti minutách mletí bylo přidáno 5,3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Tato směs byla dále mleta po dobu 20-ti minut. Vzniklá látka byla z důvodu lepší dispergace částic před následnou filtrací nejprve převedena do kádinky s demi vodou, ve které byla míchána na magnetické míchačce po dobu 10-ti minut a poté ponechána 10 min v ultrazvukové lázni. Takto připravená směs byla zfiltrována na Büchnerově nálevce, promývána demi vodou a následně ethanolem. Poté byla převedena na Petriho misku a volně sušena na vzduchu. Po vyschnutí byla vzniklá bílá látka rozemleta na jemný prášek pomocí hladkých třecích misek. Všechny takto připravené prekurzory (ve formě jemného bílého prášku) byly následně použity pro mikrovlnnou syntézu. V tabulce 1 jsou popsány výtěžky jednotlivých prekurzorů.

Tabulka 1 – Výtěžky jednotlivých prekurzorů

| Prekurzor   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5      | 6     | 7     |
|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Výtěžek [g] | 3,884 | 3,362 | 3,657 | 3,146 | 3,7000 | 3,601 | 3,523 |

**5.3 Mikrovlnná syntéza**

K přípravě konečných produktů (zinečnatých částic potažených polymerem) byla využita mikrovlnami asistovaná syntéza s refluxem. Prekurzor byl smíchán s určitým množstvím PEG a DEG a tato reakční směs byla vždy zahřívána na nejvyšší výkon po různě dlouhou dobu. Jedinou proměnnou byla tedy měnící se doba mikrovlnné reakce. Pro mikrovlnnou syntézu byly použity následující **pomůcky**: mikrovlnná aparatura s refluxem (viz. Obr. 4), měřič spotřebované energie, ultrazvuková lázeň ELMA S 80, laboratorní váhy DENVER INSTRUMENT SI – 2002A, měřič spotřebované energie VOLT CRAFT ENERGY CHECK 3000, pyrometr, Büchnerova nálevka, odsávací baňka, varná baňka, lžička, tyčinka, odměrné válce (10 a 100 ml), Petriho misky, filtrační papír a magnet. Adaptováno a upraveno z [5]. Dále byly použity následující **chemikálie**:

- prekurzory;

- polyethylenglykol 400, FLUKA;
- diethylenglykol, p.a., PENTA;
- demineralizovaná voda;
- ethanol.



Obrázek 4 – Mikrovlnná aparatura s refluxem a měřičem spotřebované energie

**Výsledné produkty 1A – 7A (zinečnaté částice s polymerním potahem) byly syntetizovány následujícím postupem:**

Do reakční nádoby bylo vždy naváženo 1,5 g jednoho z prekurzorů (1 – 7). K němu bylo přidáno nejprve 80 ml DEG a později 10 ml PEG. Po přidavku každého z alkoholů PEG a DEG byl roztok (z důvodu lepší dispergace prekurzoru v rozpouštědle) vždy ponořen do ultrazvukové lázně na dobu 15 minut. Během sonikace byl vzorek zbaven pomocí magnetu případných kovových úlomků z mlecích těles vibračního mlýnu. Poté byla reakční směs přesunuta do mikrovlnné trouby a zahřívána na nejvyšší výkon po stanovenou dobu, která se lišila pro každý z použitých prekurzorů (1 – 7). Během reakcí byla měřena spotřebovaná energie. Jednotlivé produkty jsou podrobněji popsány v závislosti na době reakce, výtěžku,

spotřebované energii a barvě v tabulce 2. Na Obr. 5 je pak možno vidět jejich konečnou podobu.

Tabulka 2 – Popis získaných produktů

| Vzorek | Doba reakce<br>[min] | Výtěžek<br>[g] | Spotřeba energie<br>[kW/h] | Orientační<br>barva |
|--------|----------------------|----------------|----------------------------|---------------------|
| 1A     | 1,5                  | 1,125          | 0,029                      | bílá                |
| 2A     | 2                    | 0,802          | 0,039                      | bíložlutá           |
| 3A     | 2,5                  | 0,906          | 0,049                      | běžová              |
| 4A     | 3                    | 0,851          | 0,059                      | světle hnědá        |
| 5A     | 3,5                  | 0,842          | 0,069                      | hnědá               |
| 6A     | 4,5                  | 0,750          | 0,088                      | černá               |
| 7A     | 5                    | 0,707          | 0,096                      | černá               |



Obrázek 5 – Konečná podoba produktů

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Získané materiály (prekurzory a produkty) byly charakterizovány XRD analýzou (RTG difraktometr Philips X'Pert PRO, PANanalytical), SEM (TESCAN VEGA II) a FTIR spektroskopii (FTIR ATR Nicolet). V Tab. 3 jsou uvedeny metody použité pro charakterizaci jednotlivých vzorků.

Tabulka 3 – Přehled metod použitých k charakterizaci jednotlivých vzorků

|                 |                    |                    |                    |             |            |            |                    |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|------------|------------|--------------------|
| <b>vzorek</b>   | 1                  | 2                  | 3                  | 4           | 5          | 6          | 7                  |
| <b>metoda/y</b> | FTIR               | FTIR               | XRD<br>SEM<br>FTIR | XRD<br>FTIR | FTIR       | FTIR       | FTIR               |
| <b>vzorek</b>   | 1A                 | 2A                 | 3A                 | 4A          | 5A         | 6A         | 7A                 |
| <b>metoda/y</b> | XRD<br>SEM<br>FTIR | XRD<br>SEM<br>FTIR | XRD<br>SEM<br>FTIR | XRD<br>SEM  | XRD<br>SEM | XRD<br>SEM | XRD<br>SEM<br>FTIR |

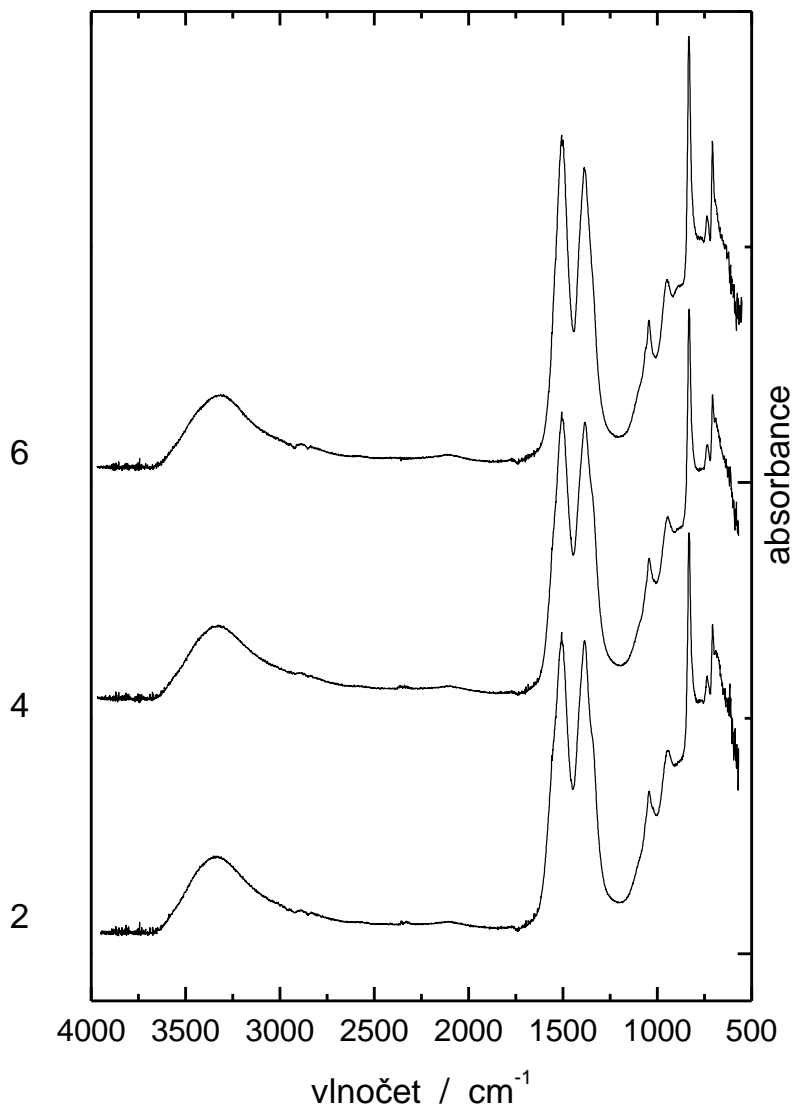
### 6.1 Charakterizace prekurzorů

Všechny prekurzory (1 - 7) byly charakterizovány pomocí FTIR spektroskopie. Dva z prekurzorů (3 a 4) byly charakterizovány XRD analýzou a jeden z prekurzorů (prekurzor 3) byl vybrán pro charakterizaci SEM.

#### 6.1.1 FTIR analýza prekurzorů

FTIR spektra všech prekurzorů byla změřena v režimu ATR při počtu 32 skenů se spektrálním rozsahem od 550 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Na Obr. 6 jsou uvedena spektra tří vybraných prekurzorů (2, 4 a 6). Z Obr. 6 je patrné, že spektra všech tří prekurzorů jsou téměř totožná, toto zjištění podporuje tvrzení (podložené rentgenovou analýzou), že snímané prekurzory jsou identické (viz. kap. 6.1.2). Porovnáním získaných spekter s literaturou [41,42], byla potvrzena přítomnost vazeb O – H (přibližně na 3350  $\text{cm}^{-1}$ ), C – H (přibližně na 2900  $\text{cm}^{-1}$ ) a uhličitanových vazeb (přibližně na 700 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  a dále na 1400 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Přítomnost vazeb Zn – O nebyla prokázána, což je pravděpodobně způsobeno nedostatečným spektrálním rozsahem použitého přístroje. Běžně jsou vazby Zn – O detekovány přibližně

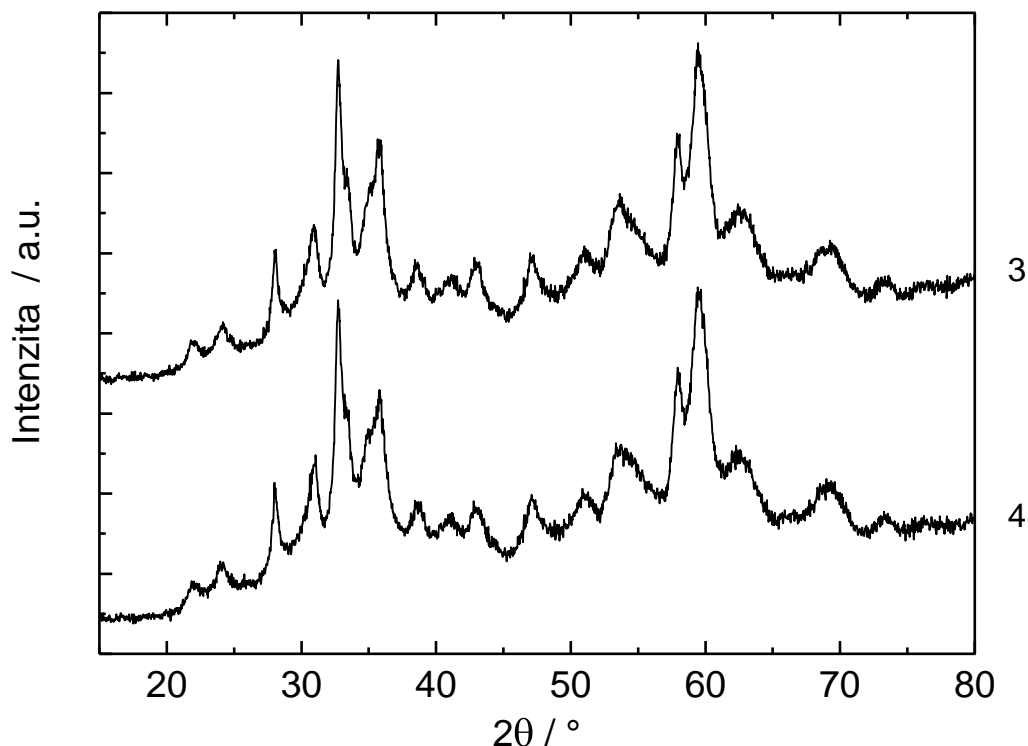
okolo  $450\text{ cm}^{-1}$ . [42] Až na tuto informaci, korespondují získaná spektra se závěry rentgenové analýzy, tedy přítomností sloučeniny  $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Obrázek 6 – FTIR spektra vybraných prekurzorů (3 – 6)

### 6.1.2 XRD analýza prekurzorů

Pro rentgenovou analýzu byly vybrány prekurzory 3 a 4 se záměrem zjistit zdali je možno mechanochemickou metodou přípravy získat opakovaně stejnou látku. Získaná data jsou zobrazena na Obr. 7, oba difraktogramy jsou přitom záměrně umístěny do jednoho grafu.

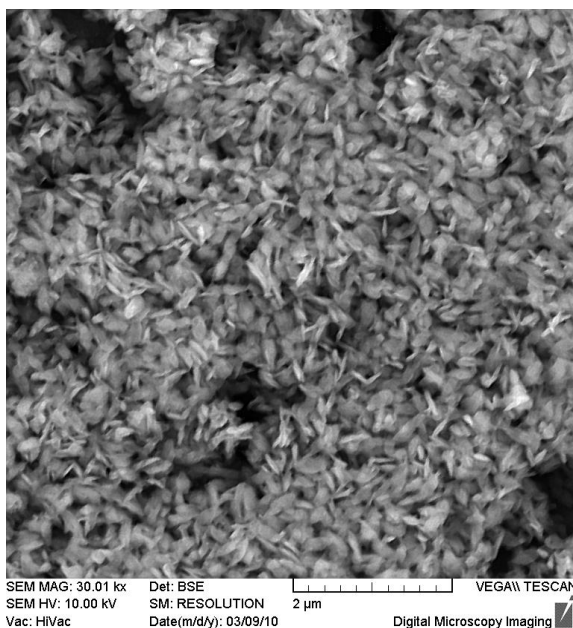


Obrázek 7 – Difraktogramy prekurzorů 3 a 4

Jak je vidět na Obr. 7, difraktogramy obou prekurzorů jsou totožné. Mechanochemickou metodou je tedy možno připravit opakovaně stejnou sloučeninu. Porovnáním získaných dat s dostupnou databází (referenční kód: 00-003-0787) bylo určeno, že se jedná o monohydrát uhličitanu-hexahydroxidu tetrazinečnatého (Zinc Carbonate Hydroxide Hydrate) s chemickým vzorcem  $Zn_4(CO_3)(OH)_6 \cdot H_2O$ .

### 6.1.3 SEM analýza prekurzoru

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla určena morfologie a velikost částic prekurzoru č. 3 (viz. Obr. 8). Z Obr. 8 je patrné, že částice prekurzoru mají tvar plochých pecek a jsou homogenní, s délkou asi 300 nm a šířkou asi 150 nm. Vzorky byly připraveny disperzací prášků v demi vodě na hliníkovém substrátu a jeho následným vysušením ve vakuu. Vzorek byl snímán při napětí 10 kV a při různých zvětšeních, zde je uvedeno zvětšení 30 000 – krát.



Obrázek 8 – SEM snímek prekurzoru 3

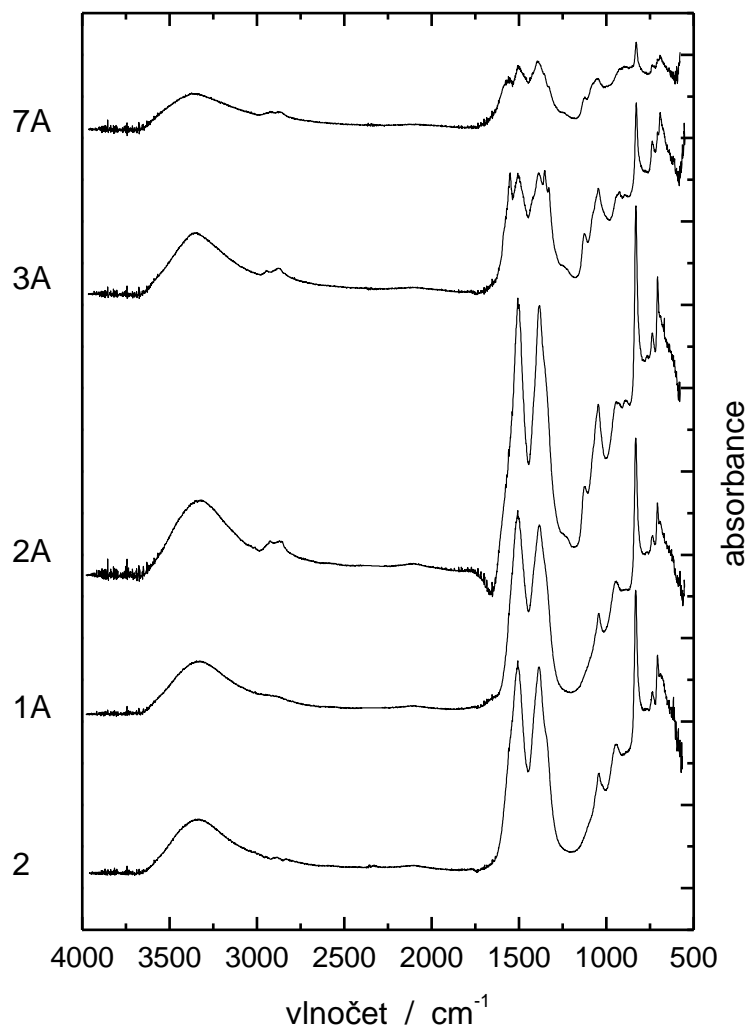
## 6.2 Charakterizace produktů

Všechny produkty byly charakterizovány SEM a XRD a vybrané produkty FTIR spektroskopii.

### 6.2.1 FTIR analýza produktů

FTIR spektra vybraných produktů byla stejně jako spektra prekurzorů měřena v režimu ATR při počtu 32 skenů se spektrálním rozsahem od 550 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Na Obr. 9 jsou uvedena spektra čtyř vybraných produktů (1A, 2A, 3A a 7A) a pro srovnání je také uvedeno spektrum jednoho z prekurzorů (2). Z Obr. 9 je vidět znatelný vývoj spekter jednotlivých produktů v závislosti na době mikrovlnné reakce. Při srovnání spekter vzorku 1A se vzorkem 2 (prekurzorem) je jejich rozdíl minimální. U vzorku 2A dochází k navýšení pásů odpovídajících uhličitanovým vazbám a také se objevuje pás odpovídající vazbám C – H. U vzorků 3A a 7A dochází k významnějším změnám, které byly taktéž zaznamenány při rentgenové analýze produktů (viz. kap. 6.2.2). U vzorku 3A můžeme pozorovat jistý pokles pásů odpovídajících přítomnosti C – H vazeb se současným silným poklesem pásů odpovídajících přítomnosti uhličitanových vazeb. Vzorek 7A vykazuje ve srovnání se vzorkem 2A a 3A nižší pásy odpovídajících vazbám C – H a poměrně výraznou proměnu pásů v oblasti uhličitanových vazeb, které postupně přechází ze dvou výrazných pásů (viz. spek-

trum 1A) na tři méně výrazné pásy. Ty jsou na stejných vlnočtech jako u ZnO používaném v gumárenském průmyslu, [43] ačkoli pro standardní ZnO se v této oblasti absorpční pásy neuvádějí. Další možné vysvětlení je přítomnost organických látek, jejichž bližší identifikace chybí.



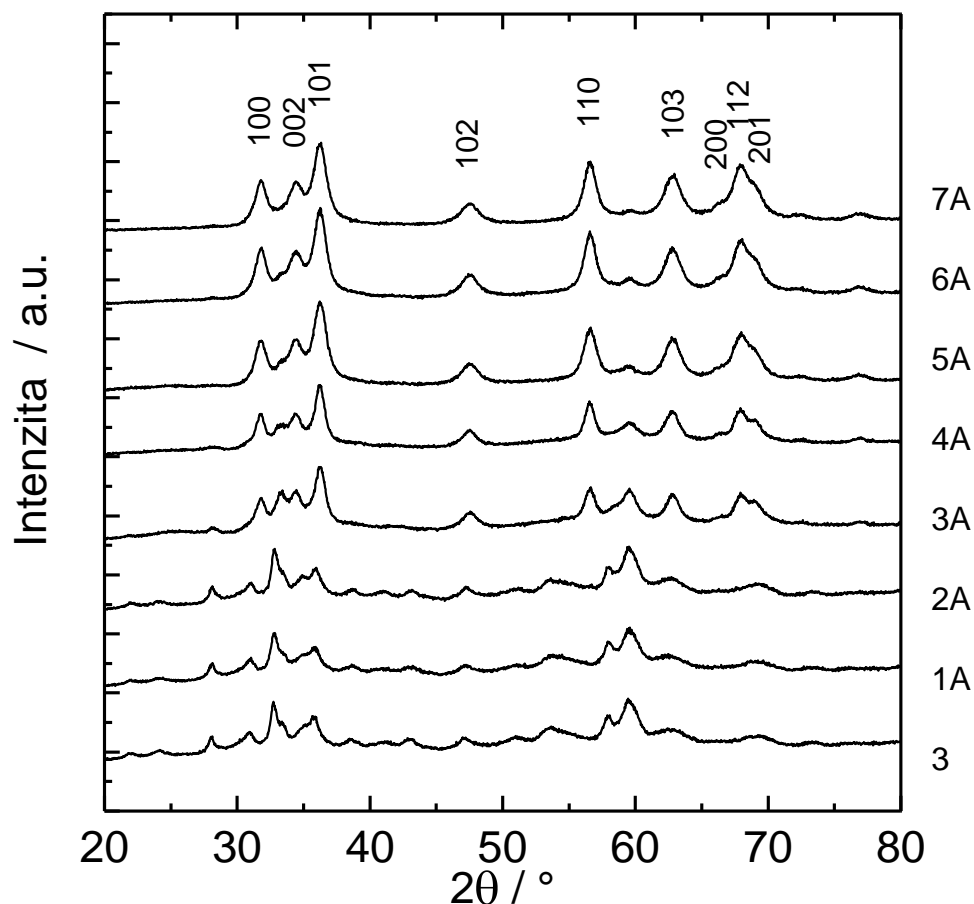
Obrázek 9 – FTIR spektra prekurzoru (2) a vybraných produktů (1A, 2A, 3A, 7A)

### 6.2.2 XRD analýza produktů

Rentgenové analýze bylo podrobena všech 7 konečných produktů. Účelem XRD analýzy bylo zjistit chemické složení jednotlivých produktů získaných různou dobou mikrovlnné reakce. Získaná data jsou uvedena na Obr. 10, kde jsou jednotlivé difraktogramy produktů



(1A – 7A) seřazeny v závislosti na době mikrovlnné reakce (1,5 – 5 min.), pro srovnání je jako první uveden difraktogram prekursoru č. 3.



Obrázek 10 – Difraktogramy produktů (1A – 7A) a prekursoru (3)

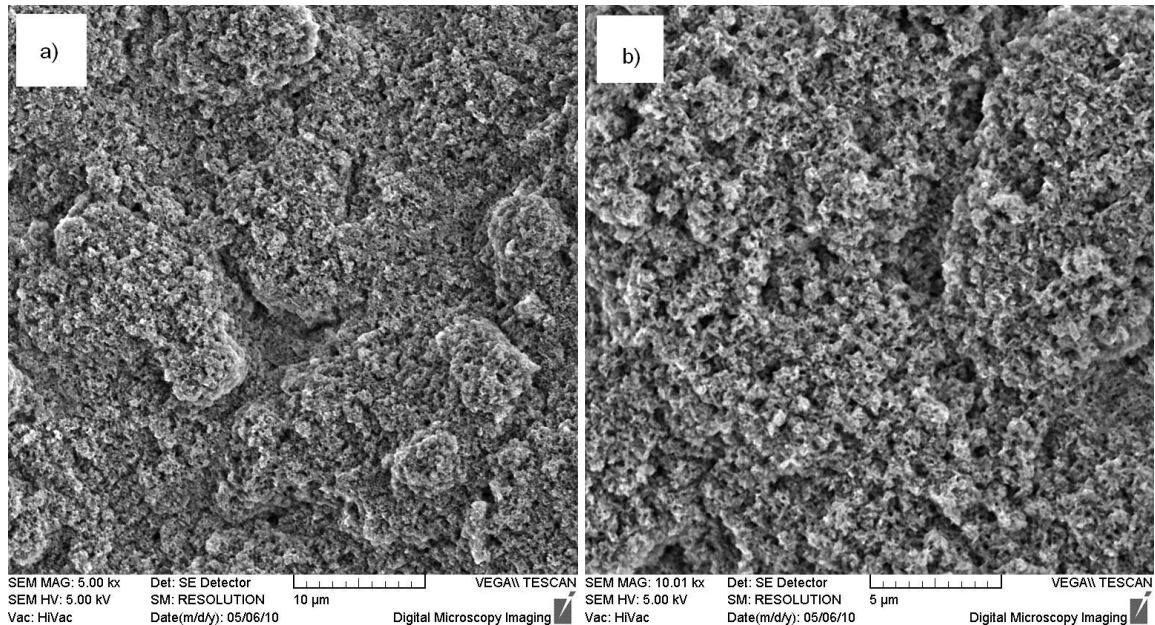
Z Obr. 10 je patrné, že se zvyšující se dobou mikrovlnné reakce dochází k postupné přeměně prekursoru (3) v jinou látku. Tato přeměna se začíná výrazněji projevovat u vzorku 3A a dále nabírá na intenzitě. Podle dostupné krystalografické databáze (ICSD, referenční kód: 01-074-0534) korespondují následující píky (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) a (201) s difrakcemi na odpovídajících rovinách ZnO s hexagonální strukturou wurtzitu.

### 6.2.3 SEM analýza produktů

Pro určení morfologie a velikosti částic produktů byla zvolena skenovací elektronová mikroskopie. Jednotlivé produkty byly snímány při různých zvětšeních, zde jsou uvedena zvět-

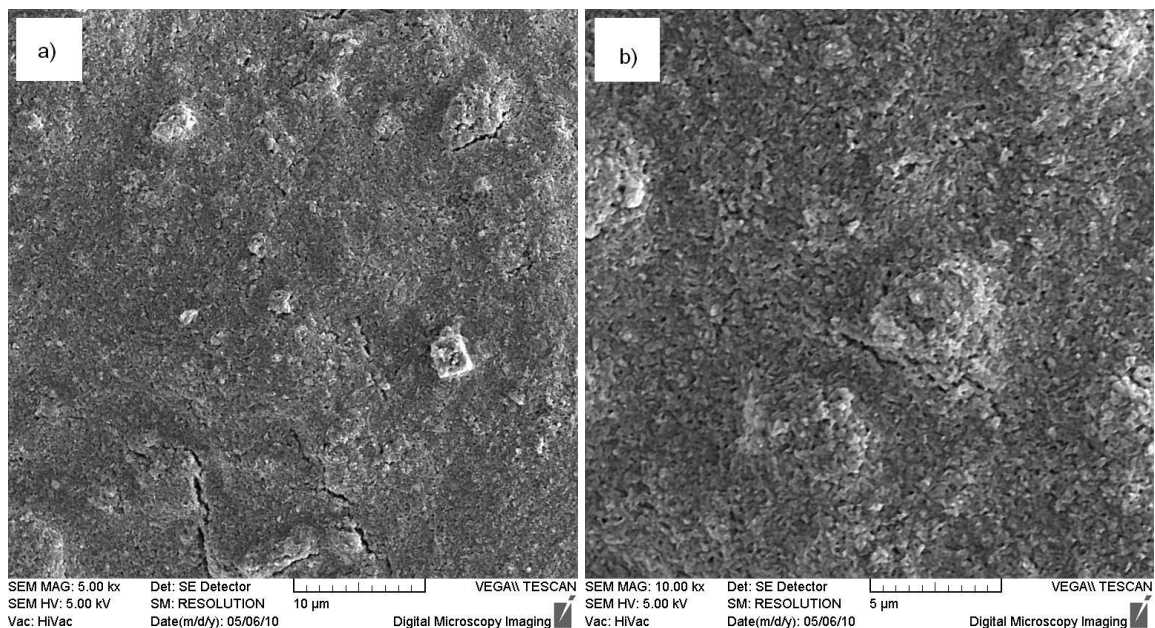
šení 5 000 a 10 000, při napětí 5 kV. Vzorky pro měření byly připraveny stejným způsobem jako v případě prekurzoru (viz. kap. 6.1.3).

Z důvodu přílišného nabíjení jednotlivých vzorků (pravděpodobně důsledkem přítomnosti polymeru) nebylo možno dosáhnout vyššího zvětšení než 10 000.



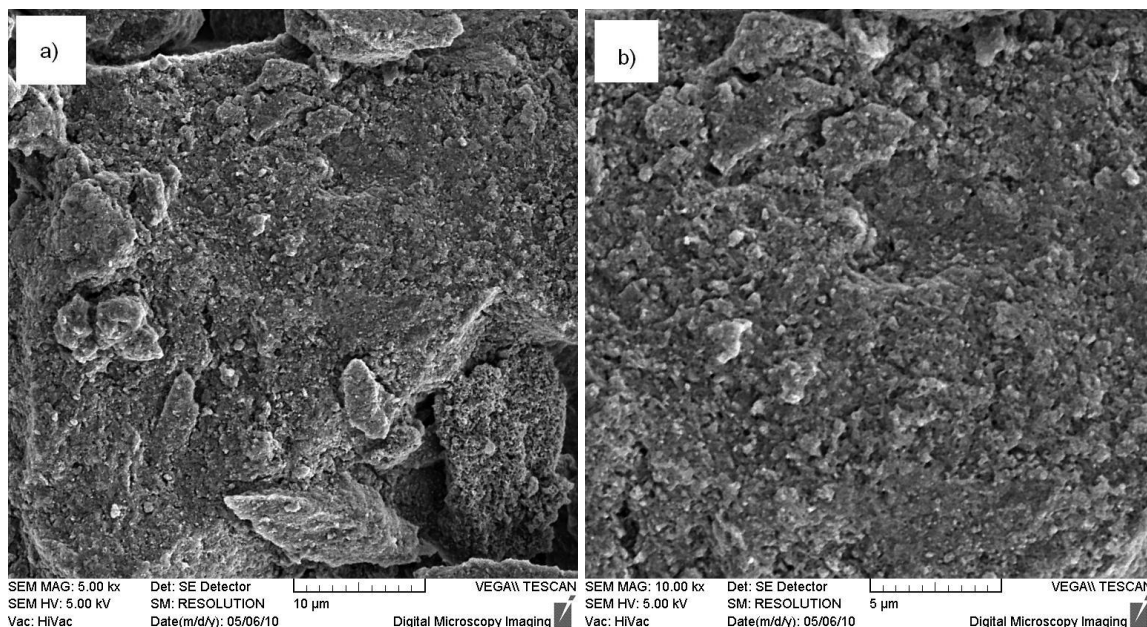
Obrázek 11 – SEM snímky produktu 1A při zvětšení 5 000 (a) a 10 000 (b)

Při zvětšení 5000 lze u vzorku 1A (viz. Obr. 11) pozorovat jistý druh mikroporézní „houbovité“ struktury. Při vyšším zvětšení lze vypořadovat, že částice jsou menší než 1 μm.



Obrázek 12 – SEM snímky produktu 2A při zvětšení 5 000 (a) a 10 000 (b)

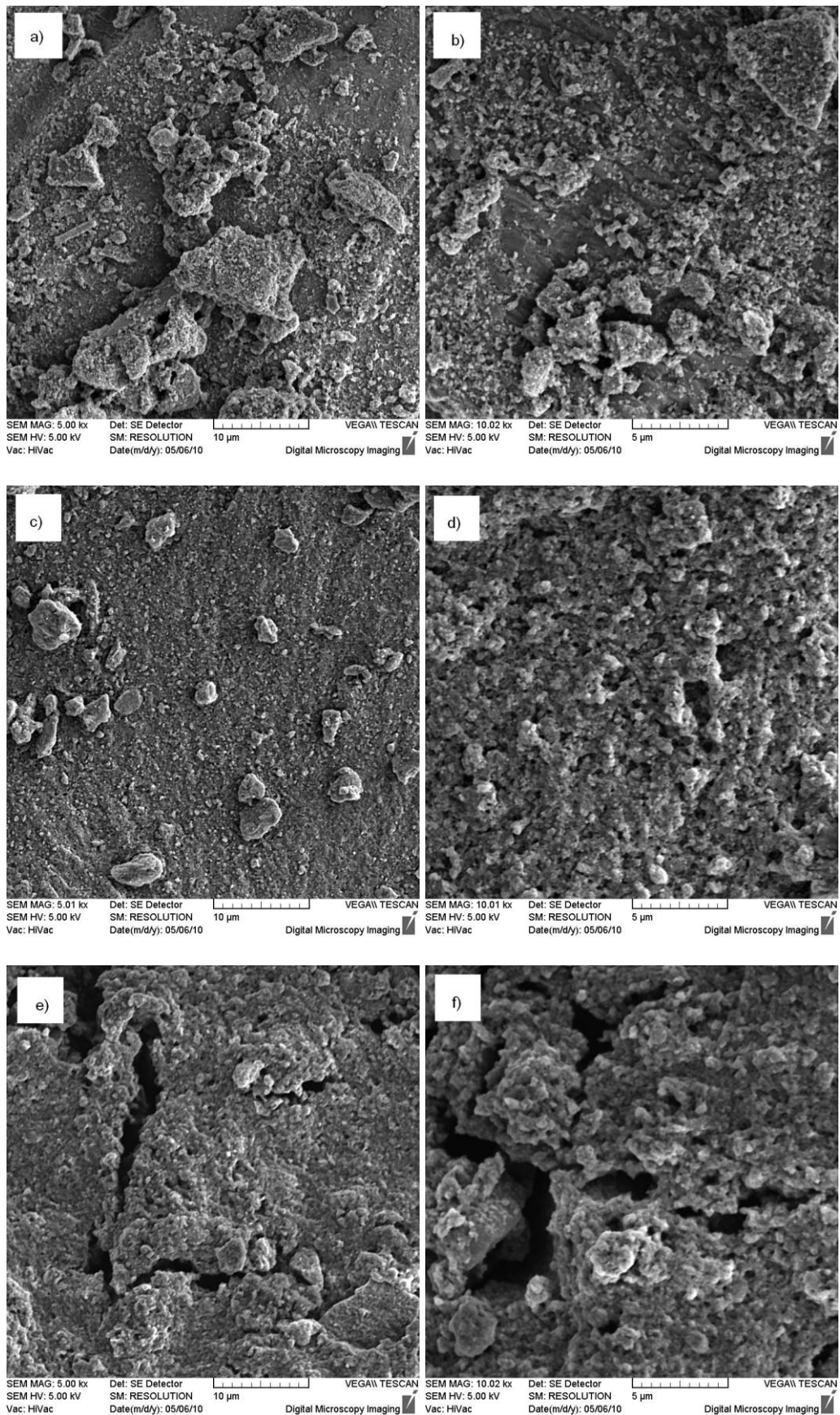
U vzorku 2A (viz. Obr. 12) došlo k výrazné proměně struktury, která přešla z porézní „houbovité“ částicové struktury (viz. Obr 11) na kompaktnější strukturu tvořenou částicemi obalenými polymerem. Toto tvrzení je navíc podpořeno FTIR analýzou, kde je u vzorku 2A (viz. Obr. 9) vidět nový pás odpovídající přítomnosti C – H vazeb.



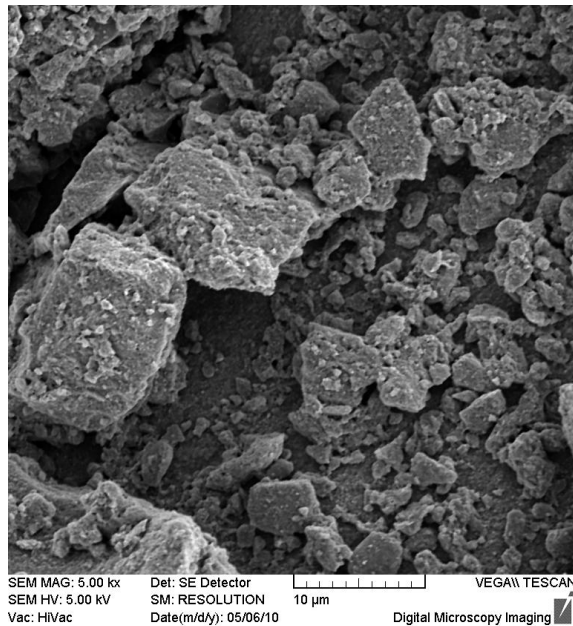
Obrázek 13 – SEM snímky produktu 3A při zvětšení 5 000 (a) a 10 000 (b)

U vzorku 3A (viz. Obr. 13) je vidět nová struktura, která se výrazně liší od struktury vzorku 2A (viz. Obr. 12). Stále můžeme pozorovat částice obalené polymerem, ale samotná struktura již není spleená. Přítomnost polymeru lze opět podpořit analýzou z FTIR spektra, která poukázala stejně jako u vzorku 2A na výskyt pásů odpovídajících přítomnosti C – H vazeb. Při větším zvětšení část (b) je opět možno vidět že velikost částic je velmi malá. Výše uvedené změny jsou přitom v souladu jak s rentgenovou analýzou (viz. Obr. 10), tak s FTIR analýzou (viz. Obr. 9), kde byly v obou případech zaznamenány výrazné změny spočívající v přeměně prekursoru (monohydrátu uhličitanu-hexahydroxidu tetrazinečnatého) na oxid zinečnatý.

Na (Obr. 14) můžeme vidět strukturu vzorku 4A, přičemž jak při menším zvětšení (a) tak při vyšším zvětšení (b) je možno pozorovat jak velmi malé částice, tak jejich aglomeráty. U vzorku 5A (viz. Obr. 14 c, d) je při menším zvětšení (c) vidět struktura látky, která je opět složena z velmi malých částic potažených polymerem, které dohromady tvoří mikroporézní „houbovitou“ strukturu, jež se podobá struktuře vzorku 1A (viz. Obr. 11). Velmi podobně vypadající strukturu má také vzorek 6A (viz. Obr. 16 e, f).



Obrázek 14 – SEM snímky produktů 5A (a,b), 6A (c,d) a 7A (e,f)



Obrázek 15 – SEM snímek produktu 7A při zvětšení 5 000

Vzorek 7A se podařilo nasnímat pouze při zvětšení 5 000 (viz. Obr. 15). Z Obr. 15 je vidět nová struktura tvořená aglomerovanými částicemi, bližší popis je nicméně při tomto zvětšení velmi obtížný (bližší charakterizace vzorku 7A je uvedena v kapitolách 6.2.1 a 6.2.2).

## ZÁVĚR

Pozorování barvy připravených práškových materiálů, interpretace jejich FTIR spekter a výsledků XRD analýzy potvrzují splnění cílů práce. Struktury aglomerátů pozorované pomocí SEM vznikaly vysušením disperze nanočástic, takže podávají spíše hrubou představu o připravených materiálech. Pro přímé detailní pozorování jednotlivých nanočástic nemá použitý mikroskop dostatečné rozlišení. Přesto lze s jistotou říci, že byly syntetizovány nanočástice s anorganickým jádrem a polymerním potahem. V závislosti na době mikrovlnami asistované reakce se měnilo složení anorganické fáze z monohydrátu uhličitanu-hexahydroxidu tetrazinečnatého (prekurzor) na ZnO (po pěti minutách). Současně se měnil charakter polymerního potahu tak, jak postupovala degradace polymeru.

Provedené experimenty dokazují, že v jednom kroku syntézy lze připravit celou škálu nanomateriálů s různou strukturou jádro-potah (core-shell), a proto by další pokračování výzkumu mělo být směřováno na charakterizaci jejich povrchových vlastností a účinků v případných aplikacích.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LI, CH., HAN, J., ZHANG, Z., et al.: *Preparation of TiO<sub>2</sub>-Coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles by chemical vapour deposition in a rotary reactor*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82** p. 2044-2048
- [2] HONG, R., PAN, T., QIAN, J., et al.: *Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 2006. **119** p. 71-81
- [3] TONTO, P., MEKASUWANDUMRONG, O., PHATANASRI, S., et al.: *Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols*. Ceramics International, 2008. **34** p. 57-62
- [4] LEE, J., BHATTACHARYYA, D., EASTEAL, A.J., et al.: *Properties of nano-ZnO/poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) composite thin films*. Current Applied Physics, 2008. **8** p. 42-47
- [5] SEDLÁK, J.: *Mikrovlňná syntéza ZnO částic*. Bakalářská práce, 2008, Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [6] HOZ, A., DIÁZ-ORTIZ, Á., MORENO, A.: *Microwaves in organic synthesis: Thermal and non-thermal microwave effects*. Chemical Society Reviews, 2005. **34** p. 164-178
- [7] HÁJEK, M.: *Microwave Catalysis in Organic Synthesis*. In *Microwaves in Organic Synthesis*. Chap. 10. (Loupy, A., Ed.), pp. 345–378, Weinheim, Wiley-VCH Verlag 2002. ISBN 3–527–30514–9
- [8] MUCK, A.: *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha, Nakladatelství Academia 2006. ISBN 80-200-1326-1
- [9] EARMSSHAW, A., GREENWOOD, N.N.: *Chemie prvků II. díl*. Praha, Nakladatelství Informatorium 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [10] MUSIĆ, S., ŠARIĆ, A., POPOVIĆ, S.: *Dependence of the microstructural properties of ZnO particles on their synthesis*. Journal of alloys and compounds, 2008. **448** p. 277-283

- [11] SHANG, T.M., SUN, J.H., ZHOU, Q.F., et al.: *Controlled synthesis of various morphologies of nanostructured zinc oxide: flower, nanoplate, and urchin*. Cryst. Res. Technol., 2007. **42**(10) p. 1002-1006
- [12] CHEN, CH., LIU, P., LU, CH.: *Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method*. Chemical Engineering Journal, 2008. **144** p. 509-513
- [13] WU, Y.L., TOK, A.I.Y., BOEY, F.Y.C., et al.: *Surface modification of ZnO nanocrystals*. Applied Surface Science, 2007. **253** p. 5473-5479
- [14] RATNER, M., RATNER, D.: *Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea*. Prentice Hall 2002. ISBN 0-13-101400-5
- [15] ZHU, J., ZHANG, J., ZHOU, H., et al.: *Microwave-assisted synthesis and characterization of ZnO-nanorod arrays*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009. **19** p. 1578-1582
- [16] YI, S., CHOI, S., JANG, J., et al.: *Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **313** p. 705-710
- [17] ROZENBERG, B.A., TENNE, R.: *Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33** p. 40-112
- [18] AO, W., LI, J., YANG, H., et al.: *Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline*. Powder Technology, 2006. **168** p. 148-151
- [19] YANG, Y., LI, X., CHEN, J., et al.: *ZnO nanoparticles prepared by thermal decomposition of  $\beta$ -cyclodextrin coated zinc acetate*. Chemical Physics Letters, 2003. **373** p. 22-27
- [20] YANG, Y., CHEN, H., ZHAO, B., et al.: *Size control of ZnO nanoparticles of zinc acetate coated on organic additives*. Journal of Crystal Growth, 2004. **263** p. 447-453
- [21] CHU, X., CHEN, T., ZHANG, W., et al.: *Investigation on formaldehyde gas sensor with ZnO thick film prepared through microwave heating method*. Sensors and Actuators, 2009. **142** p. 49-54



- [22] LIU, J., CAO, J., LI, Z., et al.: *A simple microwave-assisted decomposing route for synthesis of ZnO nanorods in the presence of PEG 400*. Material Letters, 2007. **61** p. 4409-4411
- [23] SIDDIQUEY, I.A., FURUSAWA, T., SATO, M., et al. *Microwave-assisted silica coating and photocatalytic activities of ZnO nanoparticles*. Material Research Bulletin, 2008. **43** p. 3416-3424
- [24] LI, J.H., HONG, R.Y., LI, M.Y., et al.: *Effect of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings*. Progress in Organic Coatings, 2009. **64** p. 504-509
- [25] MA, X., ZHANG, W.: *Effect of flower-like ZnO nanowhoskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94** p. 1103-1109
- [26] XU, T., XIE, C.S.: *Tetrapod-like nano-particle ZnO/acrylic resin composite and its multi-function property*. Progress in Organic Coatings, 2003. **46** p. 297-301
- [27] PRZYBYSZEWSKA, M., ZABORSKI, M.: *The effect of zinc oxide nanoparticles morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer*. EXPRESS Polymer Letters, 2009. **3** p. 542-552
- [28] ITOH, H., WATANABE, N., NAKA, S.: *Preparation of titanium nitride coated powders by rotary powder bed chemical vapour deposition*. Journal of Material Science, 1988. **23** p. 43-47
- [29] ÖZKAL, B., JIANG, W., YAMAMOTO, O., et al.: *Preparation and characterization of carbon-coated ZnO and CaO powders by pyrolysis of PVA*. Journal of Material Science, 2007. **42** p. 983-988
- [30] INAGAKI, M., OKADA, Y., MIURA, H., et al.: *Preparation of carbon-coated transition metal particles from mixtures of metal oxide and polyvinylchloride*. Carbon, 1999. **37** p. 329-334
- [31] ÖZKAL, B., JIANG, W., KATO, S., et al.: *Characterization of carbon-coated ZnO composite powders produced by polymer pyrolysis method*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2005. **113** p. 116-119

- [32] LI, Y., NOMURA, T., SAKODA, A., et al.: *Fabrication of carbon ceramic membranes by pyrolysis of methane using a modified chemical vapour deposition apparatus*. Journal of Membrane Science, 2002. **197** p. 23-35
- [33] MOLDOVEANU, S.C.: *Analytical pyrolysis of natural organic polymers*. Chap. 1. (Amsterdam), pp. 3-7, Oxford, Elsevier, 1998. ISBN: 9780444822031
- [34] MOLDOVEANU, S.C.: *Analytical pyrolysis of natural organic polymers*. Chap. 4. (Amsterdam), pp. 33-69, Oxford, Elsevier, 1998. ISBN: 9780444822031
- [35] INAGAKI, M., KOBAYASHI, S., KOJIN, F., et al.: *Pore structure of carbon coated on ceramic particles*. Carbon, 2004. **42** p. 3153-3158
- [36] ACHARYA, M., FOLEY, H.C.: *Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation*. Journal of Membrane Science, 1999. **161** p. 1-5
- [37] INAGAKI, M., HIROSE, Y., MATSUNAGA, T., et al.: *Carbon coating of anatase-type TiO<sub>2</sub> through their precipitation in PVA aqueous solution*. Carbon, 2003. **41** p. 2619-2624
- [38] LI, G., HUNAG, Y., GOU, J., et al.: *Ni-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders*. Ceramics International, 2002. **28** p. 623-626
- [39] STUERGA, D., DELMOTTE, M.: *Wave-material interactions, microwave technology and equipment*. In *Microwaves in Organic Synthesis*. Chap. 1. (Loupy, A., Ed.), pp. 1-33, Weinheim, Wiley-VCH Verlag 2002. ISBN 3-527-30514-9
- [40] STRAUSS, CH.R.: *Microwave-assisted organic chemistry in pressurized reactors*. In *Microwaves in Organic Synthesis*. Chap. 2. (Loupy, A., Ed.), pp. 35-60, Weinheim, Wiley-VCH Verlag 2002. ISBN 3-527-30514-9
- [41] ABDULLAH, H, ARIYANTO, N.P., SHAARI, S., et al.: *Study of porous nanoflake ZnO dye-sensitized solar cell application*. American Journal of Engineering and Applied Sciences, 2009. **2** (1) p. 236-240
- [42] KWON, Y.J., KIM, K.H., LIM, CH.S., et al.: *Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route*. Journal of Ceramic Processing Research, 2002. **3** p. 146-149

- [43] JACKSON, K.D.O: *Guide to Identifying common inorganic fillers and activators using vibrational spectroscopy*. The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy, 1998. 2 p.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

|      |  |
|------|--|
| UV   | Ultrafialový/á/é „Ultraviolet“                                   |
| UV-A | Oblast ultrafialového záření                                     |
| UV-B | Oblast ultrafialového záření                                     |
| nano | Nanočástice  |
| demi | Demineralizovaný/á/é   |
| PVA  | Polyvinylalkohol   |
| PVC  | Polyvinylchlorid   |
| PEO  | Polyethylenoxid  |
| PU   | Polyuretan   |
| WPU  | Waterborne Polyuretan  |
| PEG  | Polyethylenglykol  |
| DEG  | Diethylenglykol  |
| CVD  | Chemické vylučování z plynné fáze „Chemical vapour deposition“   |
| XRD  | Rentgenová analýza „X-ray diffraction“                           |
| SEM  | Skenovací elektronová mikroskopie „Scanning electron microscopy“ |
| MW   | Mikrovlnný/á/é „Microwave“                                       |
| FTIR | Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací            |

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

|   |    |
|---|----|
| Obrázek 1 – Schematický nákres zjednodušeného pyrolyzérou překreslený podle zdroje [34] ..... | 19 |
| Obrázek 2 – Mikrovlnná aparatura s refluxem [5].....  | 31 |
| Obrázek 3 – Vibrační mlýn VM-4 s mlecími tělesy [5] .....                                     | 32 |
| Obrázek 4 – Mikrovlnná aparatura s refluxem a měřičem spotřebované energie.....               | 34 |
| Obrázek 5 – Konečná podoba produktů.....  | 35 |
| Obrázek 6 – FTIR spektra vybraných prekurzorů (3 – 6) .....                                   | 37 |
| Obrázek 7 – Difraktogramy prekurzorů 3 a 4 .....  | 38 |
| Obrázek 8 – SEM snímek prekurzoru 3.....  | 39 |
| Obrázek 9 – FTIR spektra prekurzoru (2) a vybraných produktů (1A, 2A, 3A, 7A).....            | 40 |
| Obrázek 10 – Difraktogramy produktů (1A – 7A) a prekurzoru (3).....                           | 41 |
| Obrázek 11 – SEM snímky produktu 1A při zvětšení 5 000 (a) a 10 000 (b) .....                 | 42 |
| Obrázek 12 – SEM snímky produktu 2A při zvětšení 5 000 (a) a 10 000 (b) .....                 | 42 |
| Obrázek 13 – SEM snímky produktu 3A při zvětšení 5 000 (a) a 10 000 (b) .....                 | 43 |
| Obrázek 14 – SEM snímky produktů 5A (a,b), 6A (c,d) a 7A (e,f).....                           | 44 |
| Obrázek 15 – SEM snímek produktu 7A při zvětšení 5 000 .....                                  | 45 |

**SEZNAM TABULEK**

|  |    |
|--|----|
| Tabulka 1 – Výtěžky jednotlivých prekurzorů.....                               | 33 |
| Tabulka 2 – Popis získaných produktů .....                                     | 35 |
| Tabulka 3 – Přehled metod použitých k charakterizaci jednotlivých vzorků ..... | 36 |