

# Mikrovlnná syntéza ZnO částic

Jakub Sedlák

---

Bakalářská práce  
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2007/2008

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub SEDLÁK**  
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **MW syntéza ZnO částic**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte rešerši k současnému stavu poznání v oblasti MW ohřevu v chemických reakcích v heterogenních systémech.
2. Syntetizujte s pomocí MW částice ZnO v roztoku polymeru, potenciálně využitelného ve zdravotnictví.
3. Charakterizujte připravený materiál metodami dostupnými na FT, případně na spolupracujících pracovištích.
4. Výsledky diskutujte

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské 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

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.**  
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2008**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. května 2008**

Ve Zlíně dne 11. února 2008



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



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

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce popisuje dva způsoby přípravy částic ZnO v roztoku polymeru pomocí mikrovlnného ohřevu. Prvním způsobem je mechanochemická příprava prekursoru, ze kterého se mikrovlnným ohřevem připravují prášky s rozličnou morfologií ZnO mikročástic. Např. tyčinky, destičky, růžice, struktury připomínající mořské ježky aj. Druhým způsobem přípravy je chemická roztoková srážecí metoda, která umožňuje vytvářet ZnO částice přímo v roztoku polymeru určeného pro odlévání PVA kompozitních fólií.

Klíčová slova: mikrovlnná syntéza, ZnO, mikročástice.

## **ABSTRACT**

Presented thesis describes two methods of preparation of zinc oxide particles in polymer solution assisted by microwave heating. First method is mechanochemical preparation of a precursor, from which are prepared powders by microwave heating in open vessel under reflux condition. Obtained materials show various morphology of zinc oxide microparticles, e.g. rods, plates, rosettes, urchin, and other shapes. Next method of microwave assisted precipitation led to formation of zinc oxide particles directly in polymer solution used for casting of PVA composite films.

Keywords: microwave synthesis, ZnO, microparticles.

## Poděkování

*Především chci poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Ing. et Ing. Ivo Kuřítkovi Ph.D. et Ph.D. za odborný přístup, cenné rady, pomoc při měření experimentální části a za pomoc při zpracování mé bakalářské práce. Dále chci poděkovat RNDr. Antonínu Buchalovi, CSc z Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a Ing. Michalovi Machovskému z fakulty technologické UTB ve Zlíně za pomoc při charakterizaci vzorků.*

## Motto

*Nikdy se nevzdávej!*

Nadace Jana Pivečky

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....  
Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>1 ZINEK</b> .....	<b>10</b>
<b>2 OXID ZINEČNATÝ</b> .....	<b>12</b>
2.1    ZNO V PRŮMYSLU LAKŮ A NÁTĚROVÝCH HMOT .....	12
2.2    ZNO V GUMÁRENSKÉM A PLASTIKÁŘSKÉM PRŮMYSLU .....	12
2.3    ZNO V PRŮMYSLU VÝROBY SKLA A KERAMIKY .....	13
<b>3 NANOČÁSTICE</b> .....	<b>14</b>
3.1    SPECIFICKÝ POVRCH A FÁZOVÉ ROZHRANÍ NANOČÁSTIC .....	14
3.2    REAKTIVITA NANOČÁSTIC .....	15
3.3    BEZPEČNOSTNÍ RIZIKA NANOČÁSTIC .....	15
3.4    NANOČÁSTICE ZNO.....	15
3.4.1    Struktura.....	15
3.4.2    Metody přípravy.....	16
3.4.3    Vlastnosti a aplikace .....	17
<b>4 MIKROVLNY</b> .....	<b>19</b>
4.1    HISTORIE OBJEVU MIKROVLN A JEJICH POUŽITÍ .....	19
4.2    PRINCIP FUNGOVÁNÍ MIKROVLNNÉ TROUBY .....	19
4.3    PRINCIP PŘEMĚNY MIKROVLNNÉ ENERGIE NA TEPLLO .....	20
4.4    MIKROVLNNÉ EFEKTY .....	21
4.4.1    Teplotní mikrovlnné efekty.....	21
4.4.2    Neteplotní mikrovlnné efekty .....	22
4.5    VÝHODY A NEVÝHODY MIKROVLNNÉHO OHŘEVU V CHEMICKÝCH REAKCÍCH .....	22
4.6    MW OHŘEV HETEROGENNÍCH SYSTÉMŮ.....	22
4.6.1    Příkladem heterogenního systému je MW syntéza ZnO.....	23
<b>5 CÍLE BAKLÁŘSKÉ PRÁCE</b> .....	<b>24</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>25</b>
<b>6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>26</b>
6.1    EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ .....	26
6.2    MECHANOCHEMICKÁ METODA .....	27
6.2.1    Příprava prekursoru.....	27
6.2.2    MW syntéza .....	29
6.3    CHEMICKÁ SRÁŽECÍ METODA .....	31
6.4    SHRNUTÍ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI .....	32
<b>7 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>34</b>

7.1	CHARAKTERIZACE PREKURSORŮ .....	34
7.2	CHARAKTERIZACE VÝSLEDNÝCH PRODUKTŮ .....	35
7.3	CHARAKTERIZACE POLYMERNÍCH FÓLIÍ S OBSAHEM ZNO.....	39
<b>ZÁVĚR.....</b>		<b>41</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>		<b>42</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>		<b>45</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>46</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>		<b>47</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>		<b>48</b>

## ÚVOD

Oxid zinečnatý ve formě mikro a nano částic patří v poslední době mezi velmi intenzivně zkoumané sloučeniny. Je to dáno především jeho specifickými vlastnostmi, jako např. antibakteriální vlastnosti, biokompatibilita, dobrá fyzikální a chemická stabilita [20] a UV ochranné vlastnosti. [12] Tyto vlastnosti předurčují použití ZnO částic v rozličných aplikacích. Především jsou to aplikace v medicíně, farmacii, kosmetice, potravinářství, elektronice a optice, plastikářském a gumárenském průmyslu, průmyslu barev a nátěrových hmot aj. V dnešní době se již na trhu objevují první z aplikací, které obsahují ZnO v podobě nanočástic. [12]

Progresivní MW techniky syntézy umožňují dosahovat rozličnou morfologii a velikost částic, což slibuje možnost designu ZnO materiálů podle potřeb vyžadovaných danou aplikací. Z bezpečnostních i technických důvodů se jako nejsnáze proveditelná jeví MW asistovaná syntéza v otevřených systémech s refluxem rozpouštědla. Tato metoda je na pracovišti autora poprvé zavedena se zřetelem k budoucímu možnému využití ve výzkumném programu polymerů pro medicínu.



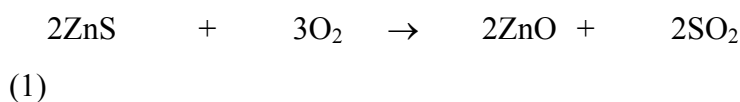
## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 ZINEK

Zinek se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Hlavními rudami zinku jsou kubický *sfalerit* neboli blejno zinkové ( $\alpha$ -ZnS), *smithsonit* neboli kalamín uhličitý ( $\text{ZnCO}_3$ ) a *zinkit* ( $\text{ZnO}$ ). Mezi méně pravidelné patří hexagonální *wurtzit* ( $\beta$ -ZnS). Zinek patří mezi biogenní prvky, je součástí řady enzymů obsažených ve většině buněk lidského těla, jeho koncentrace je však velmi nízká. Tělo dospělého člověka obsahuje přibližně 2 g tohoto významného kovu. [1] Patří mezi neušlechtilé kovy. Rozpouští se v koncentrovaném roztoku hydroxidu alkalického kovu za vzniku zinečnanových aniontů, např.  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  a také ve vodném roztoku amoniaku. Je-li však zinek velmi čistý, tak k rozpouštění nedochází vůbec nebo jen velmi pomalu. To platí i pro rozpouštění v kyselinách. Má-li se velmi čistý zinek rozpouštět v kyselinách, přidává se pro urychlení reakce několik kapek velmi zředěného roztoku  $\text{CuSO}_4$ . [1]

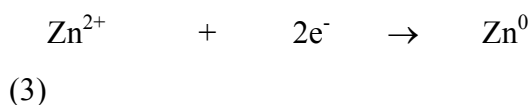
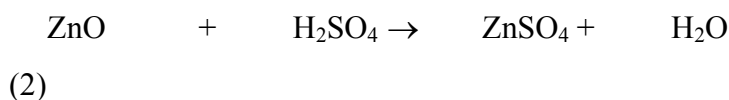
Krystalová mřížka zinku je hexagonální (hcp). [2] Výhodou zinku je jeho dobrá odolnost proti atmosférické korozi díky tvorbě pasivní ochranné vrstvy zásaditých uhličitů na povrchu. Hlavní využití (přibližně 50 %) zinku je v povrchové ochraně ocelových výrobků proti korozi (stavebnictví, automobilové karosérie atd.). Významný podíl zinku je spotřebováván také na výrobu mosazí (slitin Cu-Zn), slitin hliníku nebo hořčíku. [2]

Převážná část zinku se získává převedením sulfidů na oxid zinečnatý (viz. rovnice 1). [1]

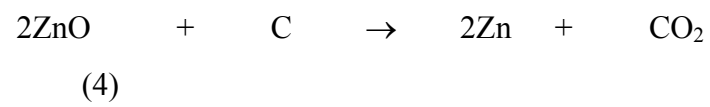


Vedlejším produktem reakce je oxid siřičitý, který je využíván k výrobě kyseliny sírové. Elementární zinek se z oxidu zinečnatého získává elektrolyticky nebo redukcí uhlíkem (viz. rovnice 2,3 a 4). [1]

a) elektrolyticky



b) redukcí koksem



## 2 OXID ZINEČNATÝ

Oxid zinečnatý je bílá práškovitá látka nerozpustná ve vodě, která se vyrábí spalováním par zinku v proudu vzduchu. Jedná se o amfoterní oxid, který se rozpouští v kyselinách za tvorby zinečnatých solí a v hydroxidech za tvorby zinečnanů. [1] Používá se především v průmyslu laků a nátěrových hmot (zinková běloba, práškové pigmenty), [3] gumárenském a plastikářském průmyslu (vulkanizační činidlo, aktivátor vulkanizace) [4-8] a v průmyslu výroby skla a keramiky (křišťálová a optická skla, sklokeramika). [9]

### 2.1 ZnO v průmyslu laků a nátěrových hmot

Částice kovového zinku jsou pro antikoroziční nátěrové hmoty používány již řadu let. První použití zinku v nátěrových hmotách je datováno rokem 1840, kdy se využívalo práškového kovového zinku pro jeho vysokou kryvost, aniž by byla známa jeho vysoká antikoroziční účinnost. [3]

Dnes je již známo, že nátěry pigmentované práškovým kovovým zinkem jsou určeny do vysoce korozně agresivního prostředí. Bylo zjištěno, že velikost a tvar částic ZnO podstatně ovlivňuje antikoroziční vlastnosti nátěrů. Co se týká velikosti částic byly zjištěny lepší výsledky při aplikaci menších zinkových částic do nátěru. Vzhledem k tvaru částic jsou účinnější bariérou pro vodní páru nátěry pigmentované lamelárním zinkovým pigmentem než nátěry pigmentované izometrickými kulovitými částicemi zinku. [3]

### 2.2 ZnO v gumárenském a plastikářském průmyslu

Nejběžnějším a nejvýznamnějším způsobem vulkanizace nenasycených polydienů a jejich kopolymerů je vulkanizace sírou při teplotách 140 až 160 °C. Vulkanizace samotnou sírou za tepla pomalá, málo účinná a vlastnosti vulkanizátů nejsou plně vyhovující. Mnohem rychleji proběhne za přídavku aktivátorů (oxidy kovů a mastné kyseliny) a organických urychlovačů (thiazoly, thiuramy, guanidiny, sulfenamidy aj.). [4]

Nejběžnějším aktivátorem vulkanizace je oxid zinečnatý, který má největší účinek v přírodním a izoprenovém kaučuku. [5]

ZnO se dále využívá jako vulkanizační činidlo při síťování pomocí reaktivních substituentů, např. u chloroprenového a chlorsulfonovaného kaučuku, chlorsulfonovaného PE, brombutylkaučuku a chlorbutylkaučuku. [6, 7, 8]

Dříve se využíval ZnO také jako gumárenský pigment zinková běloba, který se dnes vzhledem k jeho vysoké ceně a menší kryvosti nepoužívá. [5]

### 2.3 ZnO v průmyslu výroby skla a keramiky

ZnO je součástí tzv. křišťálových skel, které se používají pro uměleckou a v menší míře i pro užitkovou výrobu. Jeho přidavkem s Na<sub>2</sub>O do soustavy SiO<sub>2</sub> – PbO – K<sub>2</sub>O vzniká tzv. olovnatý neboli anglický křišťál. Dále se využívá k výrobě tzv. optických skel, která jsou používána především pro optické aplikace (čochky, brýlová skla). Tyto skla musí mít vysokou kvalitu a vysokou optickou propustnost. Příkladem jsou tzv. optická skla korunová (bezolovnatá): SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>O – K<sub>2</sub>O – ZnO. [9]

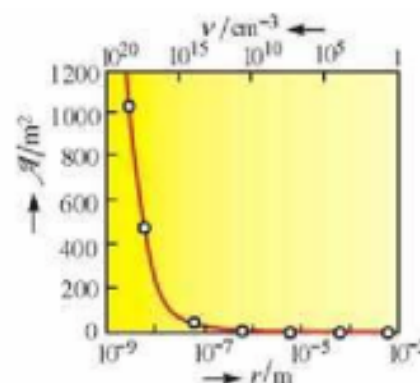
V keramice se využívá jako konstrukční materiál (jde o ZnO dopovaný In), který se pro své elektrické vlastnosti používá jako polovodič. Další uplatnění nachází také jako přídavek do sklokeramiky. [9]

### 3 NANOČÁSTICE

Jsou to koloidně disperzní částice, které mají alespoň jeden z rozměrů v nanometrech, ( $1\text{nm} \equiv 1 \cdot 10^{-9}\text{ m}$ ). [11] Takto malé částice se v mnoha vlastnostech liší od svých větších protějšků a makroskopických materiálů stejného složení. Především se jedná o změnu jejich specifického povrchu a reaktivity. [10]

#### 3.1 Specifický povrch a fázové rozhraní nanočástic

$v/\text{cm}^{-3}$	$r/\text{m}$	$A/\text{m}^2$	podíl povrchových molekul
1	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3} \%$
$1 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$4,84 \cdot 10^{-3}$	
$1 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{-2}$	
$1 \cdot 10^9$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$4,84 \cdot 10^{-1}$	
$1 \cdot 10^{12}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	4,84	0,2 %
$1 \cdot 10^{15}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	48,4	
$1 \cdot 10^{18}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	484	25 %
$1 \cdot 10^{19}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	1042	



Obr. 1 Závislost velikosti plochy fázového rozhraní  $A$  na poloměru  $r$  a počtu částic  $v$ . [11]

Při snižování velikosti částic jejich specifický povrch roste (viz. Obr. 1). [11] Např. u heterogenních koloidně disperzních systémů s rozměry částic 1 nm až 1  $\mu\text{m}$ , může povrch částic dosáhnout řádově až 1 000  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ . [11]

Jestliže je podíl molekul ve fázovém rozhraní zanedbatelný ve srovnání s počtem molekul v objemové fázi, (např. u kulové kapky vody jsou pouze 2 až 3 molekuly z deseti miliónů umístěny v povrchové vrstvě), je vliv fázového rozhraní na vlastnosti systému malý a často se ani neuvažuje. Naopak u systémů s velkou plochou fázového rozhraní připadá významný příspěvek na molekuly umístěné ve fázovém rozhraní. Např. u kapičky s poloměrem  $6 \cdot 10^{-7}\text{ m}$  připadá jedna molekula na povrchu na 450 molekul uvnitř kapky, což je 0,2 %, ale pokud je poloměr kapičky  $6 \cdot 10^{-9}\text{ m}$  činí podíl povrchových molekul 25 % (viz. Obr. 1). [11]

### 3.2 Reaktivita nanočástic

Příčinou většího specifického povrchu mají nanočástice větší chemickou reaktivitu. [10] Je to dáno tím, že na fázových rozhraních jsou interakce mezi molekulami odlišné od interakcí v objemových fázích. Energie molekul v povrchové vrstvě (na fázovém rozhraní) je větší než energie molekuly v objemové fázi. [11]

### 3.3 Bezpečnostní rizika nanočástic

Přestože se nanočástice produkované lidmi vyskytují v životním prostředí minimálně od tzv. průmyslové revoluce a jsou používány již několik desetiletí, rostoucí výroba a šířící se použití nově vyvinutých nanoprášků a nanomateriálů dává dnes otázce bezpečnosti těchto soustav pro živočichy a životní prostředí novou naléhavost. [10]

Ačkoli jsou bezpečnostní rizika vyplývající jen z velikosti a tvaru částic v principu dlouho známa (silikátový a azbestový průmysl), základní znalosti ohledně toxicity a jiné škodlivosti nanočástic ještě chybějí resp. jsou sporné. Např. rostoucí výroba oxidových nanočástic (komerčně zajímavé jsou např.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  a oxidy železa) a nových uhlíkových materiálů jako „*carbon nanotubes*“ zvyšuje expozici na pracovištích. Podobně atmosférické aerosoly často obsahují organické, resp. uhlíkové nanočástice, stejně jako kovy, oxidy, chloridy, dusičnany a siřičitany v nanometrické velikosti. [10]

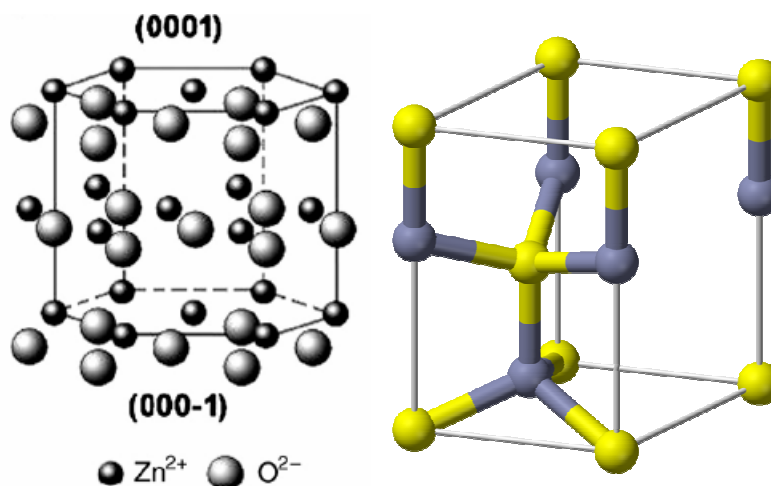
Bez dalšího zkoumání a detailních znalostí možných negativních efektů a dopadů na životní prostředí a živé tvory zůstává zacházení s nanočásticemi potenciálně nebezpečné. Proto je nutným předpokladem výzkumu v této oblasti adekvátní velikostní a tvarová charakterizace nanočástic. [10]

### 3.4 Nanočástice ZnO

Oxid zinečnatý patří v poslední době mezi velmi intenzivně zkoumané látky v oboru nanotechnologie. Je to dáno především jeho specifickými vlastnostmi, které předurčují jeho uplatnění v mnoha sférách průmyslu. [12-21] Bližší viz. kap. 3.4.3.

#### 3.4.1 Struktura

$\text{ZnO}$  krystaluje v šesterečné Wurtzitové struktuře, která je vidět společně s jednotkovým útvarem buňky Wurtzitu na Obr. 2. [15]



Obr. 2 Wurtzitova struktura ZnO [15] a její jednotkový útvar. [30]

Schopnost kontroly a zacházení s fyzikálními a chemickými vlastnostmi materiálů je jeden z náročných problémů pro chemii a materiálové vědce. Tyto vlastnosti jsou silně závislé na dvou rozhodujících geometrických vlastnostech – velikosti a tvaru. [17]

Struktura nanočástic jde podle jejich tvaru obecně rozdělit na tři typy systémů: [22]

- jednodimenzionální (1D) „*Quantum Wires*“;
- dvojdimenzionální (2D) ;
- třídimeznionální (3D) „*Bulk Material*“.

Pokud je systém tak malý, že je jeho náboj a excitace stísněna do všech tří dimenzí, pak je tento systém nazýván jako nulový dimenzionální systém „*Quantum Dot*“ [22]

Byly syntetizovány různé morfologie materiálů, jako např. nanotrubky(1D), nanotyčinky(1D), nanopásky(1D), nanodesičky(2D), nanodrátky(1D), tvary připomínající květiny(3D), okvětní lístky nebo mořské ježky (3D)aj. [15-18]

### 3.4.2 Metody přípravy

Doposud byly získány nanokrystaly ZnO o rozdílné morfologii a velikosti částic pomocí různých metod. [20] Patří mezi ně např. metody:

- a) **Fyzikální** – mikrovlnný plasmatický rozklad. [18]
- b) **Chemické** – mokrá chemická syntéza, ultrazvuková chemická roztoková metoda, elektrické vylučování, elektrochemické vylučování, chemické vylučování



z plynné fáze (CVD), organokovové CVD, povrchové nanášení kovů (PVD), metoda sol-gel. [14,16,18-21]

- c) **Termické** – tepelný rozklad, tepelné odpařování, teplovodní syntéza. [15,18-20]
- d) **Laserové** – pulsní i kontinuální. [14]
- e) **Mechanochemické** [20]

### 3.4.3 Vlastnosti a aplikace

ZnO ve formě nanočástic má vynikající antibakteriální účinky a vynikající fyzikální stabilitu, dobrou chemickou stabilitu a biokompatibilitu. [12,20] Má také znamenitou schopnost chránit před oběma složkami UV světla (UVA a UVB). [12] Dále má výrazné piezoelektrické, optické, elektrické vlastnosti, atd. [21] Všechny výše uvedené vlastnosti předurčují použití nanočástic ZnO zejména v těchto oblastech:

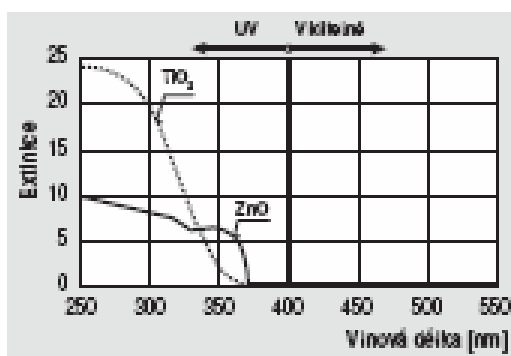
#### a) **medicína**

Díky svým antibakteriálním účinkům a biokompatibilitě se může využívat nano ZnO jako plnivo nebo prostředek k úpravě povrchu polymerů používaných k biomedicínálním účelům. [9,12] K těmto polymerům patří nedegradabilní PE, PP, PS, PTFE a silikony nebo biodegradabilní polylaktáty a polyglykoly. V současnosti se polymery v medicínské praxi používají např. pro náhrady cév, srdečních chlopní nebo jako kultivační nosiče (substrát) kožního krytu. Po vyztužení kovovými nebo keramickými vlákny mohou být použity při konstrukci umělých kloubů a kostí. [9]

#### b) **kosmetika**

Americký úřad pro kontrolu potravin a léků (FDA) schválil ZnO jako jednu ze dvou přísad na ochranu proti slunci první kategorie výrobků péče o pokožku. [12] Nejčastěji se používají TiO<sub>2</sub> a ZnO. Oba patří do skupiny tzv. *fyzikálních slunečních filtrů*, což jsou látky, které rozptylují a odrážejí neselektivně UV i viditelné záření. [25] Nepenetrují kůži, jsou chemicky i biologicky inertní. Proto nedráždí, nesenzibilizují a nepůsobí fototoxické a fotoalergické reakce. [23] V poslední době díky lepší technologii výroby jsou již překonány jejich nežádoucí vlastnosti jako např. lepkavost, špatná roztíratelnost a nepřírozený, kosmeticky nevyhovující, bledý vzhled. Jejich účinnost závisí na velikosti, tvaru a rozptýlení částic. Nejúčinnější je TiO<sub>2</sub> (0,03–2 μm) účinný hlavně v UVB oblasti a ZnO (1–3

$\mu\text{m}$ ) působící spíše v oblasti UVA. K zajištění širokého spektra účinnosti mohou být obě tyto složky v sunscreeenech dohromady. Mikronizovaný ZnO je méně užívaný. Má ale výhodu, že je jeho transparentnost ve viditelném světle je vyšší než u  $\text{TiO}_2$  a optimální velikost částic je také vyšší (ZnO 100 nm;  $\text{TiO}_2$  10–90nm), což v poslední době zvyšuje zájem o jeho využití. [23,25]



Obr. 3 Absorpční spektra jemných částic  $\text{TiO}_2$  a ZnO. [25]

#### c) elektronika a optika

ZnO nanočástice jako polovodičový materiál mají tzv. široký zakázaný pás (3,37 eV) s velkým vyzářením vazebné energie (60 mV) při pokojové teplotě. [16-18,20,21] Má dobré piezoelektrické charakteristiky, proto se dá využít jako piezoelektrický snímač. [15,17] Dále se může využívat pro chemické a plynové senzory [13-18] a solární články. [15,16,18] Patří také do skupiny luminoforů [17,26], může se používat jako UV světelný zářič emitující v modré oblasti, [14,20] (nebo i ve více oblastech – potenciálně bílý luminofor) [17] např. LED diody. [15,17,18,19]

#### d) ostatní

Dále se mohou nanočástice ZnO uplatnit v průmyslu pryže, keramiky, barev, v textilním průmyslu (např. k výrobě antibakteriálních a UV odolných vláken), při výrobě živočišných krmiv (nanočástice ZnO mohou napomáhat vyšší absorpci nutričních látek a tím umožňovat snížení dávek krmiva), aj. [12]

## 4 MIKROVLNY

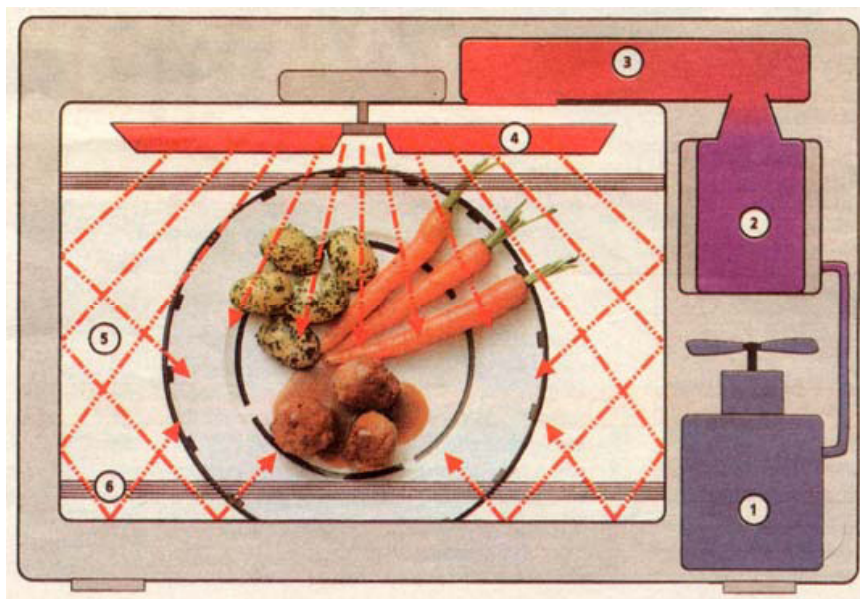
Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny, v praxi se používá hlavně frekvence 2450 MHz. Jde o neionizující nedestruktivní záření o nízké energii ( $10^{-3}$  eV), které není při nízkých výkonech pro živé organizmy nebezpečné. [27]

### 4.1 Historie objevu mikrovln a jejich použití

Z historického hlediska byly mikrovlny objeveny v počátku 40tých let v Anglii na univerzitě v Birminghamu. Jejich první využití se uskutečnilo během 2. světové války ve formě radaru, což sehrálo významnou roli v bitvě o Británii. První patent na mikrovlnou troubu se objevil v r. 1952 a první mikrovlnná trouba (ještě dost primitivní) se objevila v r. 1961. Pro domácnosti se mikrovlnné trouby začaly rozšiřovat až v 80tých letech, poté co se v Japonsku vyřešila technologie sériové výroby magnetronů. Největšího uplatnění našly mikrovlny v komunikacích (radar, televize, mobilní telefony, satelitní vysílání atd.), také při ohřevu a zpracování potravin (rozmrazování, pečení ohřívání) a při sušení různých materiálů (keramika, dřevo, léčiva apod.) V chemii se uplatnění mikrovln rozvíjelo pomaleji a výraznějšího rozvoje dosáhlo až v posledních letech. [27]

### 4.2 Princip fungování mikrovlnné trouby

Mikrovlny jsou generovány magnetronem (2) (viz. Obr. 4) a poté se vedou vlnovodem (3) do prostoru trouby, neboli kavity (5). Tam se rozptýlí (4), odrážejí se od stěn a vytvářejí zde mikrovlnné pole (5, 6) Mikrovlny se spotřebovávají pohlcením v absorpčních materiálech za vzniku tepla. Pokud se v mikrovlnném poli vyskytuje materiál s nízkou nebo žádnou absorpční schopností, mikrovlny se nemají kde pohltit. Tak dochází k jejich zpětnému odrazu do magnetronu, což snižuje jeho životnost, případně hrozí i jeho zničení. [27]



Obr. 4 Schéma mikrovlnné trouby. [27]

### 4.3 Princip přeměny mikrovlnné energie na teplo

Převážnou částí materiálů (vzduch, sklo, umělé hmoty, nepolární látky apod.) mikrovlny pouze pronikají. Tyto materiály označujeme jako *transparentní*. V materiálech, které mikrovlny pohlcují, tzv. *absorpční* materiály, se mikrovlnná energie přeměňuje na teplo. Třetím případem jsou materiály, které mikrovlny nepohlcují ani jimi mikrovlny nepronikají, tzn. že dochází k jejich odrazu. Takové materiály označujeme jako *odrážející*. Jedna se např. o kovové materiály, na jejichž principu je založena funkce radaru. [27]

U absorpčních materiálů závisí intenzita pohlceného MW záření především na jejich polaritě. Např. u látek polárních jsou v normálním stavu polární molekuly v neuspořádaném stavu. V elektrickém poli dochází k orientaci dipólů molekul podle jejich polarity (kladná část k zápornému pólu a naopak). Když ale vystavíme dipól polární molekuly elektromagnetickému, tj. mikrovlnnému poli, dojde ke změně tohoto pole více než  $10^9$ krát za sekundu. Polární molekula je nucena se těmito rychlým změnám přizpůsobit, než se však stihne přizpůsobit, tak se polarita opět změní a to vyvolá oscilační vibrace až rotace. Při těchto vibracích a rotacích dochází ke tření a srážkám molekul (a k dielektrické ztrátě). Tento proces se projeví jako teplo, tzn. dojde k přeměně mikrovlnné energie na tepelnou. [27]

## 4.4 Mikrovlnné efekty

Mikrovlnný ohřev má některé vlastnosti, které neexistují u klasického ohřevu a projevují se jako mikrovlnné efekty. [27] Rozeznáváme dva druhy mikrovlnných efektů:

- teplotní;
- neteplotní.

### 4.4.1 Teplotní mikrovlnné efekty

Teplotní efekty jsou vyvolány přeměnou mikrovlnné energie na teplo. [27] Rozeznáváme následující druhy teplotních efektů:

#### a) Přehřátí

Při rychlém ohřátí kapalin v mikrovlnném poli (bez účinného míchání) je konvekce k povrchu kapaliny (kde dochází k odpařování) nedostatečná a nadbytek energie se projeví jako přehřátí. Kapaliny pak vřou za atmosférického tlaku při vyšší teplotě než je teplota varu. Např. u polárních rozpouštědel bývá tento tzv. „*superheatingeffect*“ 10–30 °C nad teplotou varu a v chemii se využívá pro urychlení reakcí. [28]

#### b) Objemový ohřev

K ohřevu materiálu dochází v celém objemu, nikoliv přestupem tepla od povrchu dovnitř, jak je tomu u klasického ohřevu. Teplotní profil je opačný než u ohřevu klasického. Nejvyšší teplota je uvnitř a klesá směrem k povrchu. Vzhledem k objemovému ohřevu je mikrovlnný ohřev podstatně rychlejší než klasický ohřev a nezávisí na tepelné vodivosti materiálu, což má velký význam pro materiály s nízkou tepelnou vodivostí. [27]

#### c) Selektivní ohřev

U ohřevu vícesložkových materiálů dochází vlivem mikrovlnného pole k ohřevu pouze té složky, která je schopna absorbovat mikrovlny. Neabsorbující složka se neohřívá nebo jen pomocí vedení od ohřáté složky. Např. u směsí voda-tuk, voda-olej, voda-chlorid uhličitý se ohřívá pouze voda. To má velký význam pro provádění chemických reakcí a v dalších procesech jako je sušení nebo katalýza. [27]

d) Teplotní úlet

Jde o ojedinělý efekt. K němuž dochází tehdy, když schopnost absorpce mikrovln prudce stoupá s teplotou (např. u práškových kovů nebo oxidů). U vody tento efekt nehrozí, protože absorpce mikrovln vodou s teplotou klesá. [27]

#### 4.4.2 Neteplovní mikrovlnné efekty

Neteplovní efekty jsou efekty způsobené přímým účinkem mikrovlnné energie na chemickou vazbu, tj. které se nedají vysvětlit žádným z výše popsanych efektů. Jejich existence je však dosud tématem vědecké diskuse. [27]

### 4.5 Výhody a nevýhody mikrovlnného ohřevu v chemických reakcích

a) Výhody: [27]

- vysoká rychlost ohřevu v celém objemu
- urychlení chemických reakcí přehřátím reakční směsi
- umožnění provedení reakce při vyšší teplotě bez použití tlaku
- možnost zvýšení selektivity chemických reakcí
- provedení reakcí, které probíhají obtížně za klasických podmínek
- úspory energie

b) Nevýhody: [27]

- nehomogenita mikrovlnného pole
- kvantitativní detekce nehomogenity mikrovlnného pole
- měření teploty (IČ pyrometr, optická vlákna)
- reprodukovatelnost výsledků

### 4.6 MW ohřev heterogenních systémů

U heterogenních systému závisí kinetika MW ohřevu na konkrétním složení daného heterogenního systému. [30] Především se zde uplatňuje efekt selektivního ohřevu (viz. kap. 4.4.1.). Velmi důležitá je vzájemná kombinace skupenství a polarit jednotlivých složek heterogenní směsi. Dále může v heterogenních, stejně jako v homogenních, systémech

dojít k místnímu přehřátí tzv. „*hot spots*“. K čemuž dochází když absorpce mikrovlnné energie materiálem roste rychleji než lineárně s teplotou. Rozlišujeme místní přehřátí v mikroskopickém a makroskopickém měřítku. Místa makroskopického přehřátí můžeme objevit pomocí optických vláknem nebo IR pyrometru ale místa s mikroskopickým přehřátím prakticky objevit ani změřit nelze. [30]

#### 4.6.1 Příkladem heterogenního systému je MW syntéza ZnO

Syntéza ZnO částic probíhá v heterogenních systémech s pomocí MW ohřevu v zásadě dvěma způsoby:

- 1) Systém je na počátku homogenní, většinou roztok zinečnaté soli. Ve vhodně zvoleném rozpouštědle za přítomnosti povrchového stabilizátoru je k vroucímu roztoku přidáno srážecí činidlo – roztok zásadité látky např. NaOH [15,17,19,21] nebo LiOH [16] MW ohřev se uplatňuje již ve fázi nukleace nanočástic.
- 2) Systém je již před započítím MW ohřevu heterogenní, buď obsahuje prekursor [13,18] nebo v něm proběhla nukleace nanočástic přidavkem srážedla. [15,16,17,21].

Autoři se shodují na nutnosti stabilizátoru povrchu – většinou PEG, [13] PVP. [20] Zároveň se shodují na nutnosti MW ohřevu, neboť analogické pokusy prováděné s klasickým ohřevem žádané produkty neposkytovaly, [13] přitom však stále není rozhodnuta otázka existence specifických netermálních efektů.

## 5 CÍLE BAKLÁŘSKÉ PRÁCE

- vypracovat rešerši k současnému stavu poznání v oblasti MW ohřevu v chemických reakcích v heterogenních systémech;
- syntetizovat a charakterizovat ZnO částice v roztoku polymeru mechanochemickou cestou s využitím MW ohřevu;
- syntetizovat a charakterizovat ZnO částice v roztoku polymeru chemickou srážecí metodou s využitím MW ohřevu.



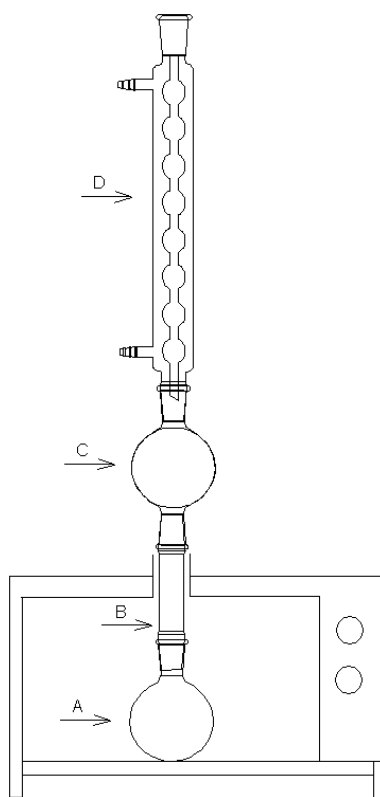
## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Liu, Cao, Li, Ji a Zheng [13] navrhli jednoduchou mechanochemickou metodu pro přípravu nanočástic (nanotyčinek) ZnO. Vlastní syntéza spočívá nejprve v mechanochemické přípravě prekursoru, která probíhá ve vibračním mlýnu a jeho následné chemické syntéze v mikrovlnné troubě. [13] Dále byla vyzkoušena chemická srážecí metoda. [14-21] Mikrovlnná aparatura byla sestavena podle autorů Círky a Hájka, kteří navrhli jednoduchou úpravu pro domácí mikrovlnné trouby užívané při chemických experimentech. [27,29]

### 6.1 Experimentální zařízení

Mikrovlnná aparatura byla tvořena otevřeným mikrovlnným refluxním systémem. Obsahovala mikrovlnnou troubou CWR-TECH s max-. výkonem 1kW reakční nádobu, prodlužovací a odpěňovací nástavec a kuličkový chladič. Mikrovlnná trouba měla 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. Viz. Obr. 5.



Obr. 5 Mikrovlnná aparatura s refluxem. A – reakční nádoba, B – prodlužovací nástavec, C – odpěňovací nástavec, D – kuličkový chladič.

## 6.2 Mechanochemická metoda

### 6.2.1 Příprava prekursoru

K přípravě prekursoru bylo použito vibračního mlýnu, [13] do kterého se postupně přidávaly potřebné složky  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; PEG, DEG, Gly;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Po procesu mletí byla vzniklá směs zfiltrována, promyta a vysušena. Během přípravy jednotlivých prekursorů byly použity 3 různé druhy alkoholů: glycerol, diethylenglykol a polyethylenglykol. K přípravě prekursoru byly použity následující **pomůcky**: laboratorní vibrační mlýn WM-4, Büchnerova nálevka, odsávací baňka, lžička, tyčinka, kádinky (100 ml), odměrné válce (10 a 100 ml), Petriho misky, filtrační papír (o průměru pórů 110 nm) a u vzorků S002, S003 a S004 také magnetické míchadlo a magnet. Dále byly použity následující **chemikálie**:

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , uhličitan sodný, bezvodý, p.a;
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dihydrát octanu zinečnatého, PENTA;
- polyethylenglykol 400, FLUKA;
- diethylenglykol, p.a, PENTA;
- glycerin bezvodý, p.a;
- polyvinylalkohol, FLUKA.



Obr. 6 Vibrační mlýn s mlecími tělesy.

Následujícími postupy byly připraveny různé druhy prekursorů, adaptováno z [13]:

**S001:** Do vibračního mlýnu bylo nejprve převedeno 4,40 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 10,08 g glycerinu (8 ml), po 5-ti minutách mletí bylo přidáno 2,12 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Tato směs byla dále mleta po dobu 20-ti minut. Vyniklá směs byla zfiltrována (filtr o průměru pórů 100 nm) na Büchnerově nálevce vodou a následně ethanolem. Poté byla převedena na Petriho misku a volně sušena na vzduchu.

**S002:** Postup přípravy byl totožný s přípravou vzorku S001 s rozdílem, že do glycerinu bylo přidáno 10 hmot. % PVA z hmotnosti glycerinu jako stabilizátoru. Navážka glycerinu tedy byla 9,07 g a navážka PVA byla 1,00 g. PVA se nechal v glycerinu rozpouštět na rotačním magnetickém míchadle po dobu deseti minut. Poté byla disperze převedena do vibračního mlýnu.

**S003:** Jako další rozpouštědlo byl zvolen DEG. Navážky všech složek byly dvojnásobné (oproti S001), tzn.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 8,80$  g,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4,24$  g, DEG = 16,13 g a PVA = 1,79 g. Vyjma těchto skutečností byl postup přípravy totožný s přípravou vzorku S002.

**S004:** Postup přípravy byl totožný s postupem předchozím (S003) s tím rozdílem, že byla směs PVA a DEG při míchání na rotačním magnetickém míchadle z důvodu lepší dispergace částic PVA v DEG současně zahřívána na teplotu 150 °C po dobu 10-ti minut.

**S005:** Další vzorek byl připraven s PEG, bez použití PVA. PEG byl odměřen v odměrném válci. Navážky všech složek a postup přípravy byl až na výše uvedené výjimky stejný jako při přípravě vzorku S001.

**S006 a S007:** Předposlední a poslední vzorky byly připraveny také s PEG, s rozdílem, že navážky všech složek byly dvojnásobné (oproti S001), tzn.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 8,80$  g,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4,24$  g, PEG = 16 ml.



Obr. 7 Adjustované vzorky některých prekursorů.

### 6.2.2 MW syntéza

V druhém kroku se má vzniklý prekursor podle [13] znovu dispergovat v PEG a převést do teflonového kontejneru. Bez další informace je ve zdroji uvedeno, že na připravený kontejner se má působit mikrovlnnou energií po dobu asi 10-ti minut. Dále má být produkt promyt a vysušen na vzduchu. Nebyl specifikován typ zařízení ani tlak dosažený v kontejneru. Z důvodu potenciálního nebezpečí při používání uzavřených systémů v jiném, než profesionálním zařízení, byl postup upraven pro otevřený systém s refluxem.

K přípravě produktu MW syntézy byly použity následující **pomůcky**: mikrovlnná aparatura s refluxem (viz. kap. 5.1.), měřič spotřebované energie, ultrazvuková lázeň ELMA S 80, pytometr, Büchnerova nálevka, odsávací baňka, lžička, tyčinka, odměrné válce (10 a 100 ml), Petriho misky, filtrační papír (o průměru pórů 110 nm) a magnet. Dále byly použity následující **chemikálie**:

- prekursor;
- polyethylenglykol 400, FLUKA;
- diethylenglykol, p.a, PENTA;
- ethylenglykol, p.a, LACHEMA;
- demineralizovaná voda.



Obr. 8 Mikrovlnná aparatura s refluxním systémem.

**Následujícími postupy byly syntetizovány jednotlivé druhy konečných produktů:**

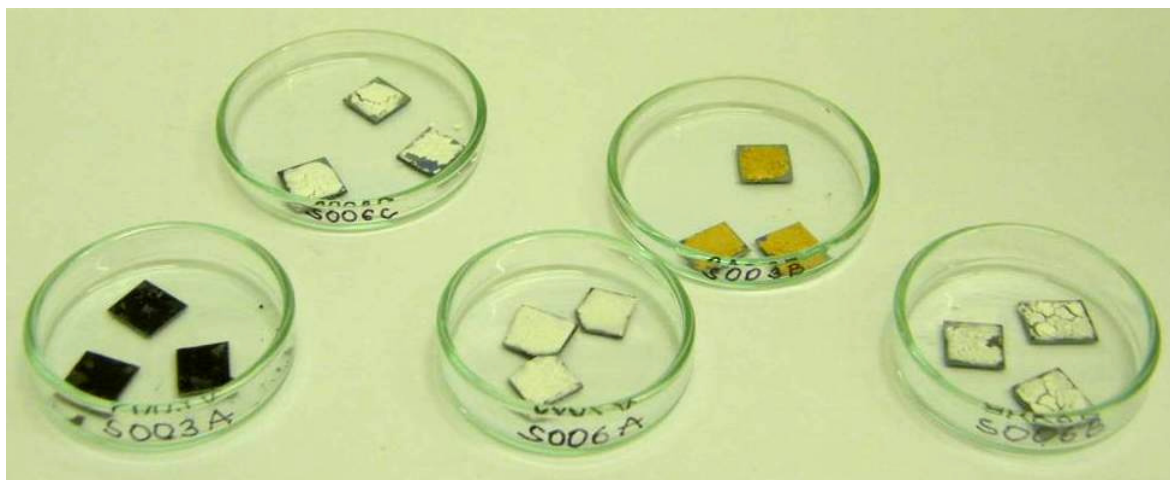
**S003A:** Do reakční nádoby bylo naváženo 0,5 g vzorku S003. Pomocí magnetu byl vzorek zbaven kovových úlomků z mlecích těles vibračního mlýnu a bylo k němu přidáno nejprve 10 ml PEG a později 80 ml DEG. Po přidavku PEG a DEG byl roztok (z důvodu lepší dispergace prekursoru v rozpouštědle) vždy ponořen do ultrazvukové lázně na dobu 10-ti minut. Poté byla reakční směs přesunuta do mikrovlnné trouby a byla v ní ponechána po dobu 10-ti minut na nejvyšší výkon. Odebraná energie činila 0,190 KWh. Výsledným produktem byl (po zfiltrování, promytí a vysušení) jemný prášek tmavě hnědé až černé barvy. Tmavé zbarvení bylo nejspíš způsobeno degradačními produkty směsi PEG a DEG.

**S003B:** Postup přípravy byl stejný jako u produktu S003A s tím rozdílem, že bylo sledováno, jak se v průběhu první až druhé minuty mění barva reakční směsi. Ta přecházela z bílé přes světle a tmavě žlutou až na oranžovou. V době kdy nastalo oranžové zbarvení, byla syntéza ukončena a produkt byl opět zfiltrován, promyt a vysušen na vzduchu. Barva konečného produktu byla oranžová. Doba reakce byla 2 minuty na nejvyšší výkon. Odebraná energie činila 0,038 KWh.

**S006A:** Do reakční nádoby bylo naváženo 0,5 g vzorku S006. Pomocí magnetu byl vzorek zbaven kovových úlomků z mlecích těles vibračního mlýnu a bylo k němu přidáno nejprve 10 ml PEG a později 80 ml demi vody. Po přidavku PEG a demi vody byl roztok vždy ponořen do ultrazvukové lázně na dobu 10 minut. Poté byla reakční směs přesunuta do mikrovlnné trouby, kde na ni bylo působeno mikrovlnami po dobu 20-ti minut. Odebraná energie činila 0,131 KWh. Výkon byl po chvíli snížen z důvodu přílišného pění reakční směsi. Výsledným produktem byl (po zfiltrování, promytí a vysušení) jemný prášek bílé barvy.

**S006B:** Do reakční nádoby bylo naváženo 0,5 g vzorku S006. Pomocí magnetu byl vzorek zbaven kovových úlomků z mlecích těles vibračního mlýnu a bylo k němu přidáno nejprve 10 ml PEG a později 80 EG. Po přidavku PEG a EG byl roztok vždy ponořen do ultrazvukové lázně na dobu 10 minut. Poté byla reakční směs přesunuta do mikrovlnné trouby, kde na ni bylo působeno mikrovlnami na nejvyšší výkon po dobu 20-ti minut. Odebraná energie činila 0,361 KWh. Výsledným produktem byl (po zfiltrování, promytí a vysušení) jemný prášek bílé barvy.

**S006C:** Postup přípravy byl stejný jako u produktu S006B, s tím rozdílem, že doba reakce byla dvojnásobná. Odebraná energie činila 0,703 KWh. Produktem byl jemný bílý prášek.



Obr. 9 Výsledné produkty na křemíkových substrátech pro měření PL.

### 6.3 Chemická srážecí metoda

Jednou z častěji používaných metod přípravy nanočástic je roztoková srážecí metoda. [14-21] Touto metodou byly připraveny polymerní fólie s obsahem zinku. Nejprve byl připraven roztok polymeru ve vodě, k němuž se poté přidal roztok dihydrátu octanu zinečnatého a za varu směsi (vlivem působení mikrovlnné energie) roztok uhličitanu amonného. Byla opět použita mikrovlnná aparatura s refluxem, která se od výše navržené (viz. kap.5.1.) lišila tím, že obsahovala přikapávací nástavec, který byl vsunut mezi odpěňovací nástavec a kuličkový chladič.

K přípravě polymerních fólií s obsahem zinku byly použity následující **pomůcky**: mikrovlnná aparatura (viz. výše), měřič spotřebované energie, pyrometr, tyčinka, lžička, kádinky (100 ml), odměrné válce (10 a 100 ml), Petriho misky, magnetické míchadlo a magnet. Dále byly použity následující **chemikálie**:

- polyvinylalkohol, FLUKA;
- demineralizovaná voda;
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , octan zinečnatý-dihydrát, PENTA;
- $\text{NH}_4\text{CO}_3$ , uhličitan amonný, PENTA.

**Následujícími postupy byly vysráženy částice ZnO v roztoku polymeru:**

**S008:** Do reakční nádoby bylo převedeno 10 g PVA a 80 ml demi vody. Směs byla míchána na magnetickém míchadle za současného zahřívání při 95 °C po dobu tří hodin. Poté bylo ke směsi přidáno 10 ml 10% roztoku  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Takto připravená reakční směs byla připojena k mikrovlnné aparatuře a do přikapávacího nástavce bylo připraveno 10 ml 10% roztoku  $\text{NH}_4\text{CO}_3$ . Jakmile došlo v reakční směsi (mikrovlnami) k varu, bylo do ní vpuštěno veškeré množství roztoku  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  z přikapávacího nástavce. Reakce probíhala z počátku dosti bouřlivě a odpěňovací nástavec se cca po dobu jedné až dvou minut periodicky zaplňoval pěnou, poté došlo ke zklidnění reakčního systému. Celkově probíhal ohřev při nejvyšším výkonu po dobu 20-ti minut. Spotřebovaná energie činila 0,371 kWh. Poté byl výsledný produkt rozlit do dvou Petriho misek a sušen v sušárně s volnou konvekcí při 35 °C po dobu 48 hodin. Výsledným produktem byla mléčně zakalená fólie.

#### 6.4 Shrnutí experimentální části

Tab. 1 Přehledová tabulka připravených vzorků

vzorek	typ vzorku	metoda přípravy	experimentální zařízení	charakteristika
S001	prekursor	mechanochemická	vibrační mlýn	bílý prášek
S002	prekursor	mechanochemická	vibrační mlýn	bílý prášek
S003	prekursor	mechanochemická	vibrační mlýn	bílý prášek
S004	prekursor	mechanochemická	vibrační mlýn	bílý prášek
S005	prekursor	mechanochemická	vibrační mlýn	bílý prášek
S006	prekursor	mechanochemická	vibrační mlýn	bílý prášek
S007	prekursor	mechanochemická	vibrační mlýn	bílý prášek
S003A	výsledný produkt	chemická	mikrovlnná aparatura	černý prášek
S003B	výsledný produkt	chemická	mikrovlnná aparatura	oranžový prášek
S006A	výsledný produkt	chemická	mikrovlnná aparatura	bílý prášek
S006B	výsledný produkt	chemická	mikrovlnná aparatura	bílý prášek
S006C	výsledný	chemická	mikrovlnná aparatura	bílý prášek



	produkt			
S008	polymerní fólie	chemická, roztoková, srážecí	mikrovlnná aparatura	mléčně zakalená fólie

## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

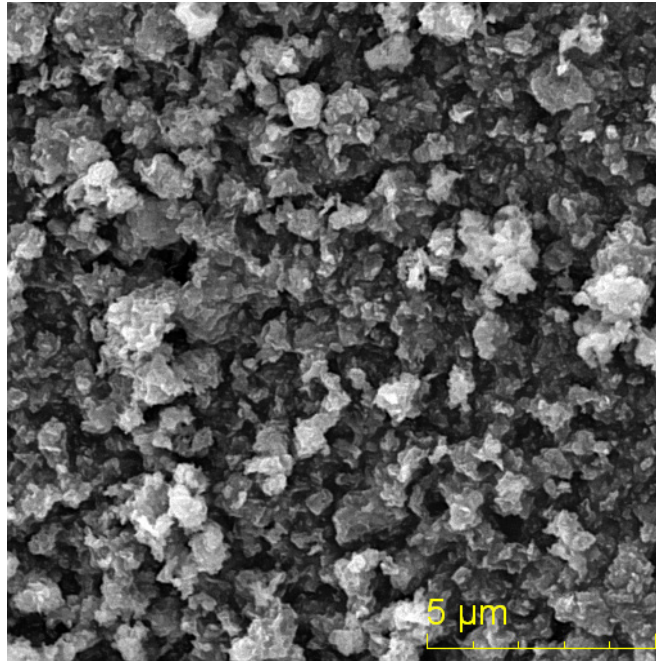
Připravené materiály byly charakterizovány XRD analýzou (RTG difraktometr Philips X-Pert), SEM (TESCAN VEGA II) a PL spektroskopii (Fluorimetr FSL920, Edinburgh Instruments). V Tab. 2 jsou uvedeny metody použité pro charakterizaci jednotlivých vzorků.

Tab. 2 Přehled metod použitých k charakterizaci jednotlivých vzorků

<b>vzorek</b>	S001	S002	S003	S004	S005	S006	S007
<b>meto- da/y</b>	-	-	XRD	XRD	XRD	XRD	SEM
<b>vzorek</b>	S008	S003A	S003B	S006A	S006B	S006C	-
<b>meto- da/y</b>	PL	SEM	SEM	SEM	SEM	SEM	-

### 7.1 Charakterizace prekursorů

Jeden z prekursorů (S007) byl charakterizován SEM, další (S003 až S006) XRD analýzou. Vzhledem k přítomnosti velmi malých částic (viz. Obr. 10, zvětšení 10 000) a omezené rozlišovací schopnosti SEM byly zbylé prekursory (S003 až S006) charakterizovány pomocí XRD analýzy na fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Viz příloha PI až PIV. K výsledkům z rentgenu bohužel nebyly (z důvodu nemožnosti přístupu do specializovaných databází) nalezeny odpovídající spektra. Z tohoto důvodu nebylo možno určit o jakou součeninou se jedná.

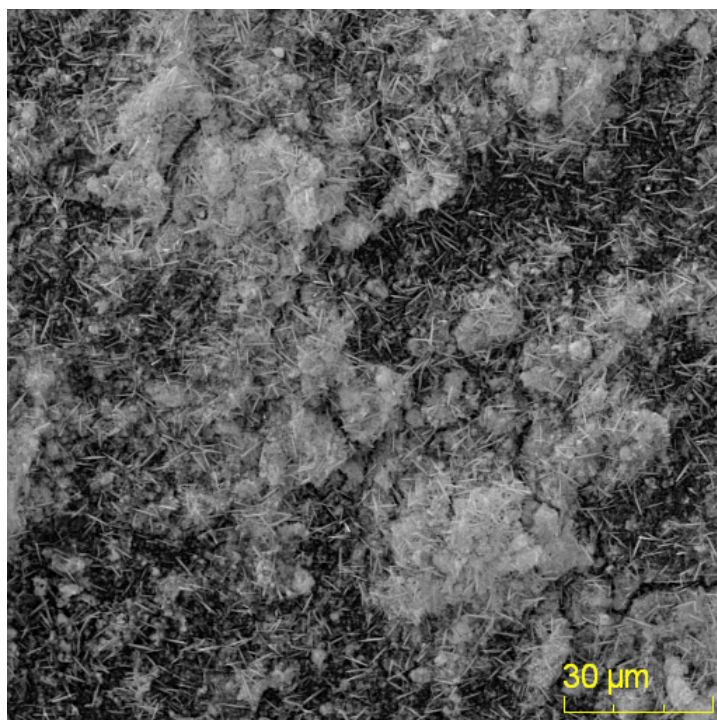


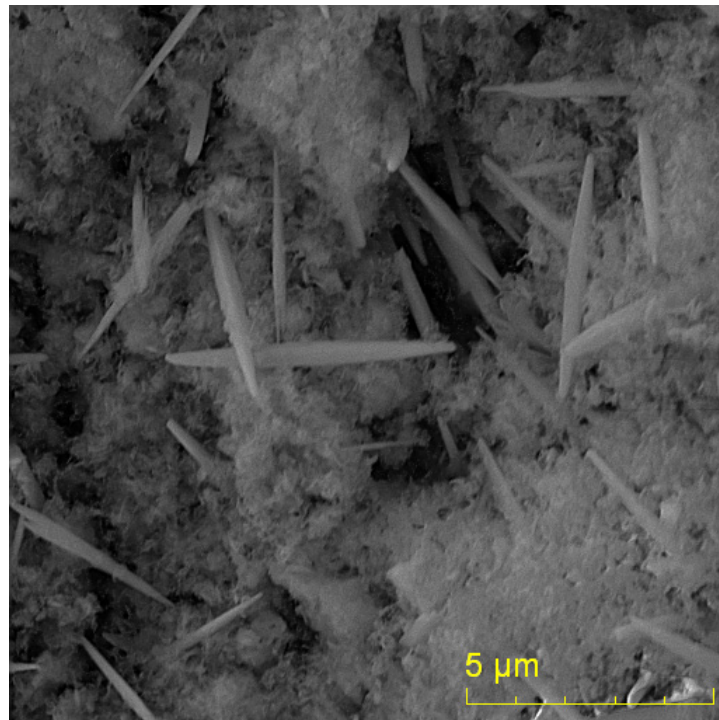
Obr. 10 SEM snímek vzorku S007 (PEG).

## 7.2 Charakterizace výsledných produktů

Výsledné produkty byly charakterizovány pomocí SEM a PL.

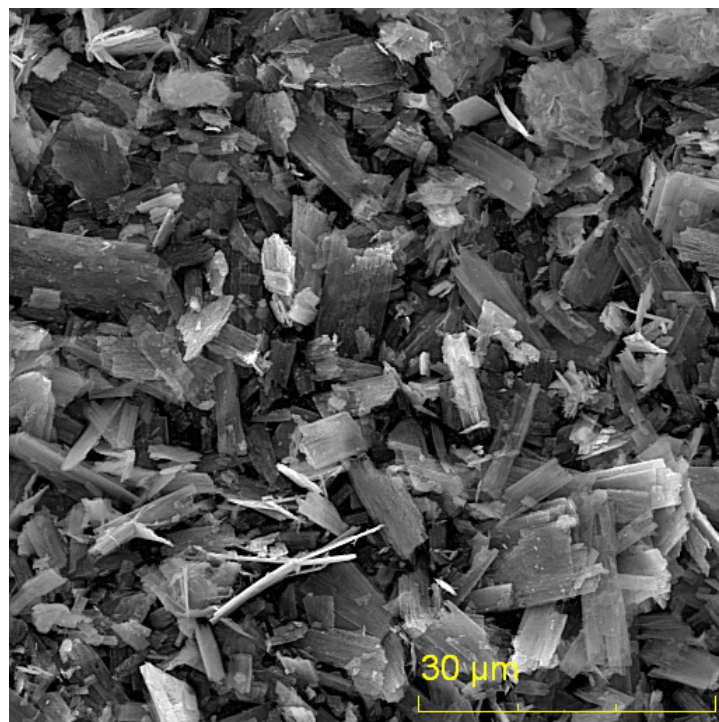
Na Obr. 11 je vidět morfologie částic ZnO vzorku S006A při zvětšení 1 000 a 10 000. Struktura obsahuje tyčinky, které leží „ve sněhovém prachu“.

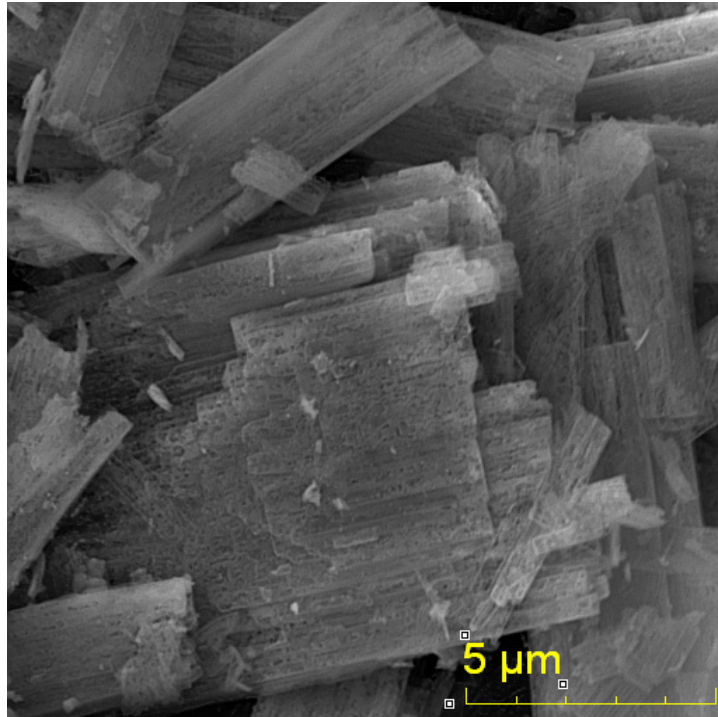




Obr. 11 SEM snímky vzorku S006A (PEG + voda).

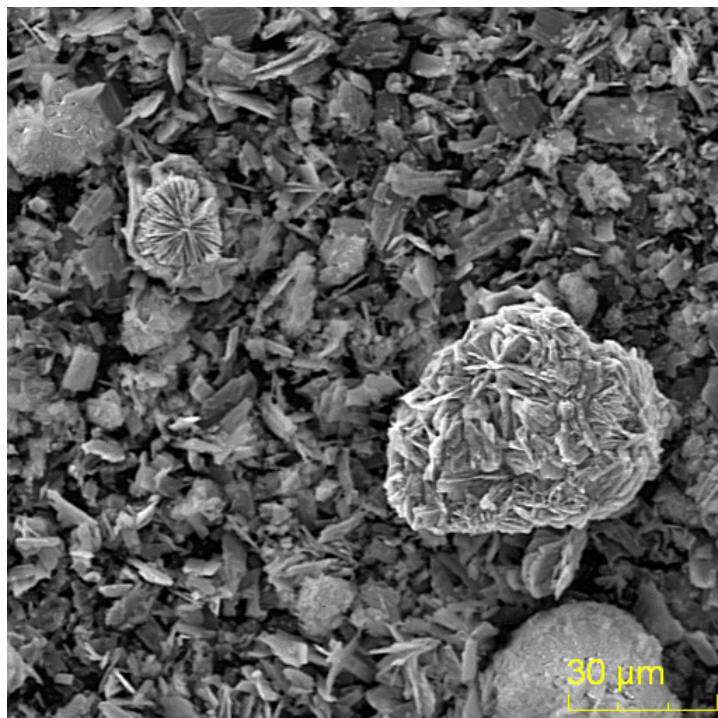
Na Obr. 12 je vidět morfologie částic ZnO vzorku S006B při zvětšení 2 000 a 10 000. Jedná se o destičky.

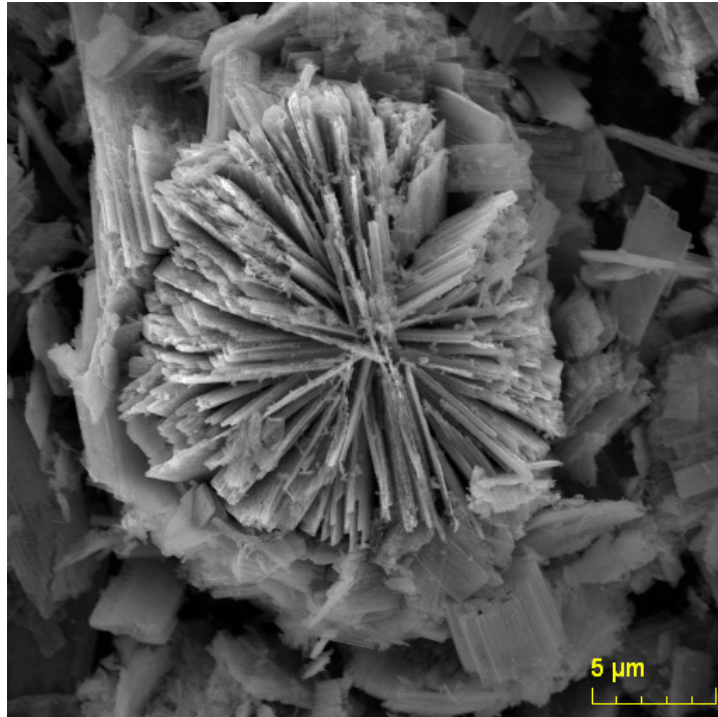




Obr. 12 SEM snímky vzorku S006B (PEG + EG).

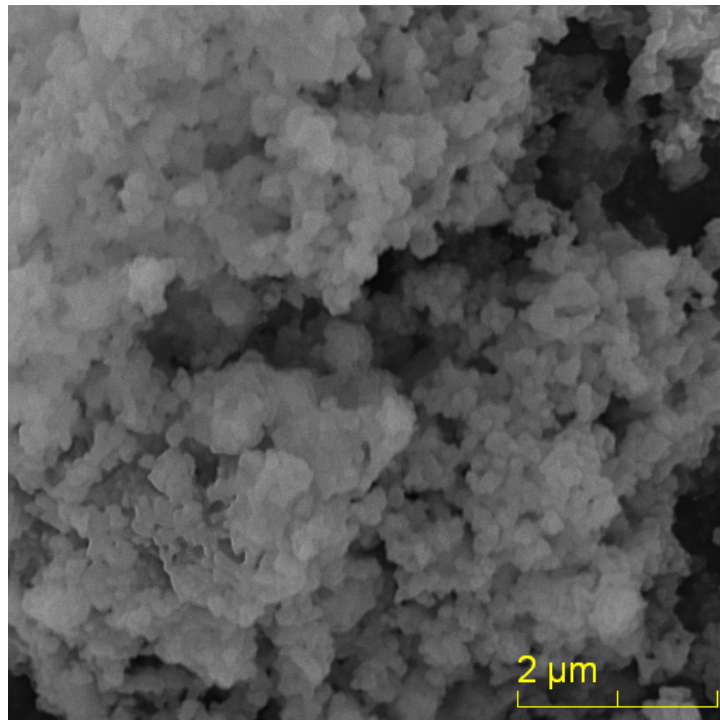
Na Obr. 13 je vidět morfologie částic ZnO vzorku S006C při zvětšení 1000 a 5000. Jedná se o růže a mořské ježky ležící na destičkách.





Obr. 13 SEM snímky vzorku S006C (PEG + EG).

Na Obr. 13 je vidět struktura vzorku S003A tvořená shluky částic ZnO při zvětšení 20 000. Jednotlivé částice mají velikost ve stovkách nanometrů.

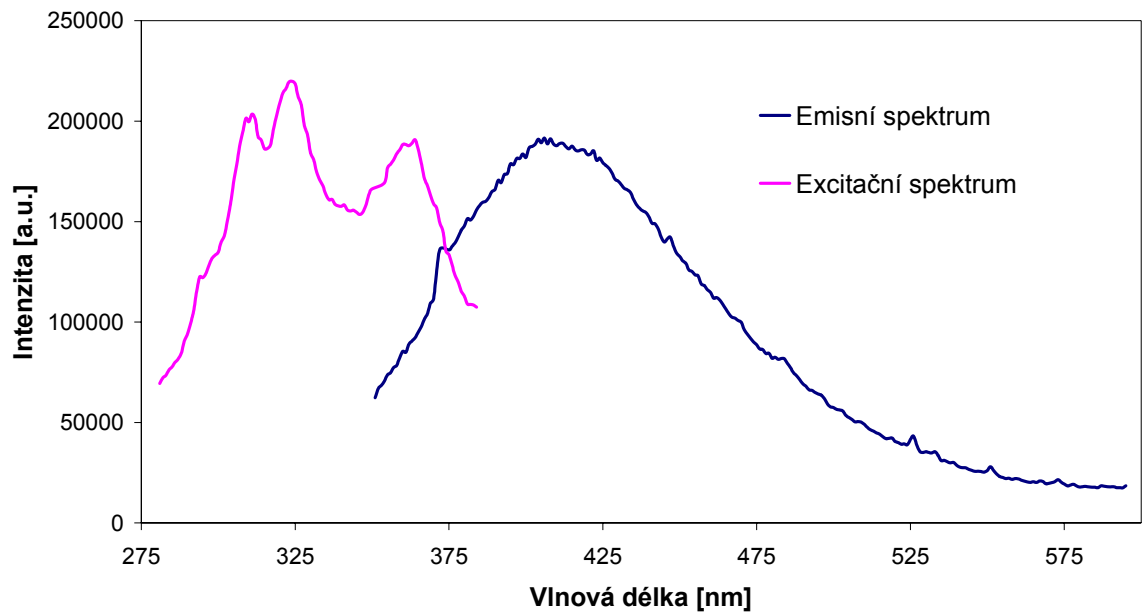


Obr. 14 SEM snímek vzorku S003A (PEG + DEG).

Vzorek S006B se nepodařilo nasnímat z technických důvodů.

### 7.3 Charakterizace polymerních fólií s obsahem ZnO

Připravená fólie byla charakterizována metodou Fotoluminiscence (PL). Byla změřena emisní (peak na 405 nm) a excitační (peaky na 310, 324 a 365 nm) spektra. Emise v modré oblasti přesně odpovídá emisi nanočástic ZnO např. v [13]. Pozoruhodné je pozorování emise i při buzení Xe výbojkou. Obvyklým zdrojem nutným k vybuzení fotoluminiscence ZnO je UV laser.



Obr. 15 PL spektrum vzorku S008, emisní spektrum excitováno při 324 nm, excitační spektrum snímáno při 405 nm.



## ZÁVĚR

Bylo syntetizováno 13 vzorků obsahujících ZnO částice v roztoku polymeru. Velikost částic jednotlivých vzorků se pohybovala v rozmezí od stovek nm do desítek  $\mu\text{m}$ . Byly pozorovány různé druhy morfologie částic, např. tyčinky, destičky, růžice, struktury připomínající mořské ježky aj. Byl připraven i vzorek odlévané fólie z PVA obsahující ZnO částice připravené v jednom syntézním kroku přímo v roztoku polymeru určeném k odlévání. Jednotlivé vzorky byly charakterizovány pomocí rentgenové analýzy, skenovací elektronové mikroskopie a fotoluminiscence. Potvrdilo se, že přítomnost mikrovln, polyethylenglykolu jako povrchově aktivní látky a volba rozpouštědla hraje důležitou roli při formování jednotlivých částic.

Prozatím byla zvládnuta syntéza v gramových množstvích částic, další výzkum bude zaměřen na zvětšení připravovaných množství a na testování připravených materiálů jako plniv v kompozitech pro medicínální aplikace.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MUCK, A.: *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha, Nakladatelství Academia 2006. ISBN 80–200–1326–1
- [2] VOJTĚCH, D.: *Kovové materiály* [online]. 1. vyd. Praha, VŠCHT Praha, 2006 [cit. 15.5.2008]. Dostupné na: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-600-1/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-600-1/pages-img/) ISBN 80–7080–600–1
- [3] KALEDOVÁ, A., KUKAČKOVÁ A.: *Protikorózní ochrana. Částice práškového zinku jako korozně inhibiční pigment*. Chemagazín, XII, 6, 2002, s. 16-18
- [4] MLEZIVA, J., ŠNUPÁREK, J.: *Polymery*. Druhé přepracované vydání. Praha, Sobotáles 2000. ISBN 80–85920–72–7
- [5] DUCHÁČEK, V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití* [online]. 2. vyd. Praha, VŠCHT Praha, 2006 [cit. 2008-05-16]. Dostupné na: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/) ISBN 80–7080–617–6
- [6] PROKOPOVÁ, I.: *Makromolekulární chemie* [online]. Verze 1.0. Praha, VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2008-05-16]. Dostupné na: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/) ISBN 978–80–7080–662–3
- [7] STOKLASA, K.: *Makromolekulární chemie I.* [skriptum] Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005
- [8] STOKLASA, K.: *Makromolekulární chemie II. Polymerní materiály.* [skriptum] Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
- [9] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D.: *Úvod do studia materiálů* [online]. 1. vyd. Praha, VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2008-05-18]. Dostupné na: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-568-4/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-568-4/pages-img/) ISBN 80–7080–568–4
- [10] GREGOROVÁ, E., PABST, W.: *Charakterizace částic a částicových soustav* [online]. Praha, VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2008-05-18]. Dostupné na: [http://www.vscht.cz/sil/keramika/Characterization\\_of\\_particles/CPPS%20\\_Czech%20version\\_.pdf](http://www.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20_Czech%20version_.pdf)

- [11] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. 5. vyd. Praha, VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2008-05-18]. Dostupné na: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-579-X/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/) ISBN 80-7080-579-X
- [12] KVASNICŤKOVÁ, A.: Aplikace nanotechnologie v potravinářství [online]. Článek 68662, Vydáno 11.1.2008 [cit. 2008-05-19]. Dostupné na: [http://www.agronavigator.cz/UserFiles/File/Agronavigator/Kvasnickova\\_2/Nanotechnologie\\_10-01-2008.doc](http://www.agronavigator.cz/UserFiles/File/Agronavigator/Kvasnickova_2/Nanotechnologie_10-01-2008.doc)
- [13] LIU, J., CAO, J., LI, Z., JI, B., ZHENG, M.: *A simple microwave-assisted decomposing route for synthesis of ZnO nanorods in the presence of PEG400*. Materials Letters, 2007. **61** p. 4409-4414
- [14] ASHFOLD, N.R.M., DOHERTY, P.R., NDIFOR-ANGWAFOR, G., RILEY, J.D., SUN, Y.: The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. Thin Solid Films, 2007. **515** p. 8679-8683
- [15] ZHAO, B., CHEN, H.: *Synthesis novel multi-petals ZnO nano-structure by a cyclodextrin assisted solution route*. Materials Letters, 2007. **61** p. 4890-4893
- [16] GE, M.Y., WU, P.A., NIU, L., CHEN, S.Y., SHEN, P.Y., ZENG, Y.W., WANG, Y.W., ZHANG, G.Q., JIANG, J.Z.: *Nanostructured ZnO: From monodisperse nanoparticles to nanorods*. Journal of Crystal Growth, 2007. **305** p. 162-166
- [17] SHANG, T.M., SUN, J.H., ZHOU, Q.F., GUAN, M.Y.: *Controlled synthesis of various morphologies of nanostructured zinc oxide: flower, nanoplate, and urchin*. Cryst. Res. Technol, 2007, **42**(10) p. 1002-1006
- [18] HU, H., HUANG, X., DENG, C., CHEN, X., QIAN, Y.: *Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **106** p. 58-62
- [19] SONG, J., BAEK, S., LEE, J. AND LIM, S.: *Role of OH in the low temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanorods*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008. **83** p. 345-350

- [20] MAENSIRI, S., LAOKUL, P., PROMARAK, V.: *Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone)*. Journal of Crystal Growth, 2006. **289** p. 102-106
- [21] SHAO, H., QIAN, X., HUANG, B.: *Fabrication of single-crystal ZnO nanorods and ZnS nanotubes through a simple ultrasonic chemical solution method*. Materials Letters, 2007. **61** p. 3639-3643
- [22] PARAK, W.J., MANNA, L., SIMMEL, F.CH., GERION, D. AND ALIVISATOS, F.: *Quantum Dots, In Nanoparticles. From Theory to Application*. Chap. 2. (Schmid, G., Ed.) pp. 4-49, Weinheim, Wiley-VCH Verlag 2004. ISBN 3-527-30507-6
- [23] JIRÁSKOVÁ, M., JIRÁSEK, L.: *Rizika opalování a možnosti ochrany kůže před zářením*. Praktické lékařství, 2007, 3 p. 142-145
- [24] JIRÁSKOVÁ, M., JIRÁSEK, L.: *Je opalování pro děti vhodné, nebo jim škodí?* Pediatrie pro praxi, 2007, 3 p. 163-167
- [25] ETTLER, K.: *Účinky UV záření na kůži a fotoprotekce*. Medicína pro praxi, 2007, 6 p. 127-275
- [26] PRNKA, T., ŠPERLINK, K.: Bionanotechnologie, nanobiotechnologie, nanomedicína [online]. 2006, [cit. 2008-22-5]. Dostupné na: <http://www.nanotechnologie.cz/storage/nanotechnologie200610.pdf>
- [27] HÁJEK, M.: Mikrovlny v akci [online]. Ústav chemických procesů AV ČR. [cit. 2008-05-21]. Dostupné na: <http://www.otevrenaveda.cz/ov/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/112.pdf>
- [28] ŠAULIOVÁ, J.: *Užitečné mikrovlny*. Chemagazín, XV, 1, 2005, s. 8-10
- [29] KLÁN, P., CÍRKVA, V.: *Microwave Photochemistry. In Microwaves in Organic Synthesis*. Chap. 14. (Loupy, A., Ed.), pp. 463-486, Weinheim, Wiley-VCH Verlag 2002. ISBN 3-527-30514-9
- [30] 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
- [30] <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Wurtzite-unit-cell-3D-balls.png>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol
PEG	Polyethylenglykol
DEG	Diethylenglykol
EG	Ethylenglykol
GLY	Glycerin
IR	Infračervený/á/é „Infrared“
UV	Ultrafialové záření
UVA	Oblast ultrafialového záření
UVB	Oblast ultrafialového záření
LED	Dioda vyzařující světlo „Light emitting diode“
CVD	Chemické vylučování z plynné fáze „Chemical vapour deposition“
XRD	Rentgenové záření „X-ray Diffraction“
SEM	Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie „Scanning electron microscopy“
PL	Fotoluminiscence „Photoluminiscence“
FDA	Americký úřad pro kontrolu potravin a léků „Food and drug administration“
MW	Mikrovlnný
demi	Demineralizovaný/á/é

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Závislost velikosti plochy fázového rozhraní $A$ na poloměru $r$ a počtu částic $v$ . [11] .....	14
Obr. 2 Wurtzitova struktura ZnO [15] a její jednotkový útvar. [30] .....	16
Obr. 3 Absorpční spektra jemných částic TiO <sub>2</sub> a ZnO. [25].....	18
Obr. 4 Schéma mikrovlnné trouby. [27] .....	20
Obr. 5 Mikrovlnná aparatura s refluxem. A – reakční nádoba, B – prodlužovací nástavec, C – odpěňovací nástavec, D – kuličkový chladič.....	26
Obr. 6 Vibrační mlýn s mlecími tělesy.....	27
Obr. 7 Adjustované vzorky některých prekursorů.....	28
Obr. 8 Mikrovlnná aparatura s refluxním systémem.....	29
Obr. 9 Výsledné produkty na křemíkových substrátech pro měření PL.....	31
Obr. 10 SEM snímek vzorku S007 (PEG).....	35
Obr. 11 SEM snímky vzorku S006A (PEG + voda).....	36
Obr. 12 SEM snímky vzorku S006B (PEG + EG). .....	37
Obr. 13 SEM snímky vzorku S006C (PEG + EG). .....	38
Obr. 14 SEM snímek vzorku S003A (PEG + DEG).....	39
Obr. 15 PL spektrum vzorku S008, emisní spektrum excitováno při 324 nm, excitační spektrum snímáno při 405 nm.....	40

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Přehledová tabulka připravených vzorků .....	32
Tab. 2 Přehled metod použitých k charakterizaci jednotlivých vzorků.....	34

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha PI: XRD analýza vzorku S003

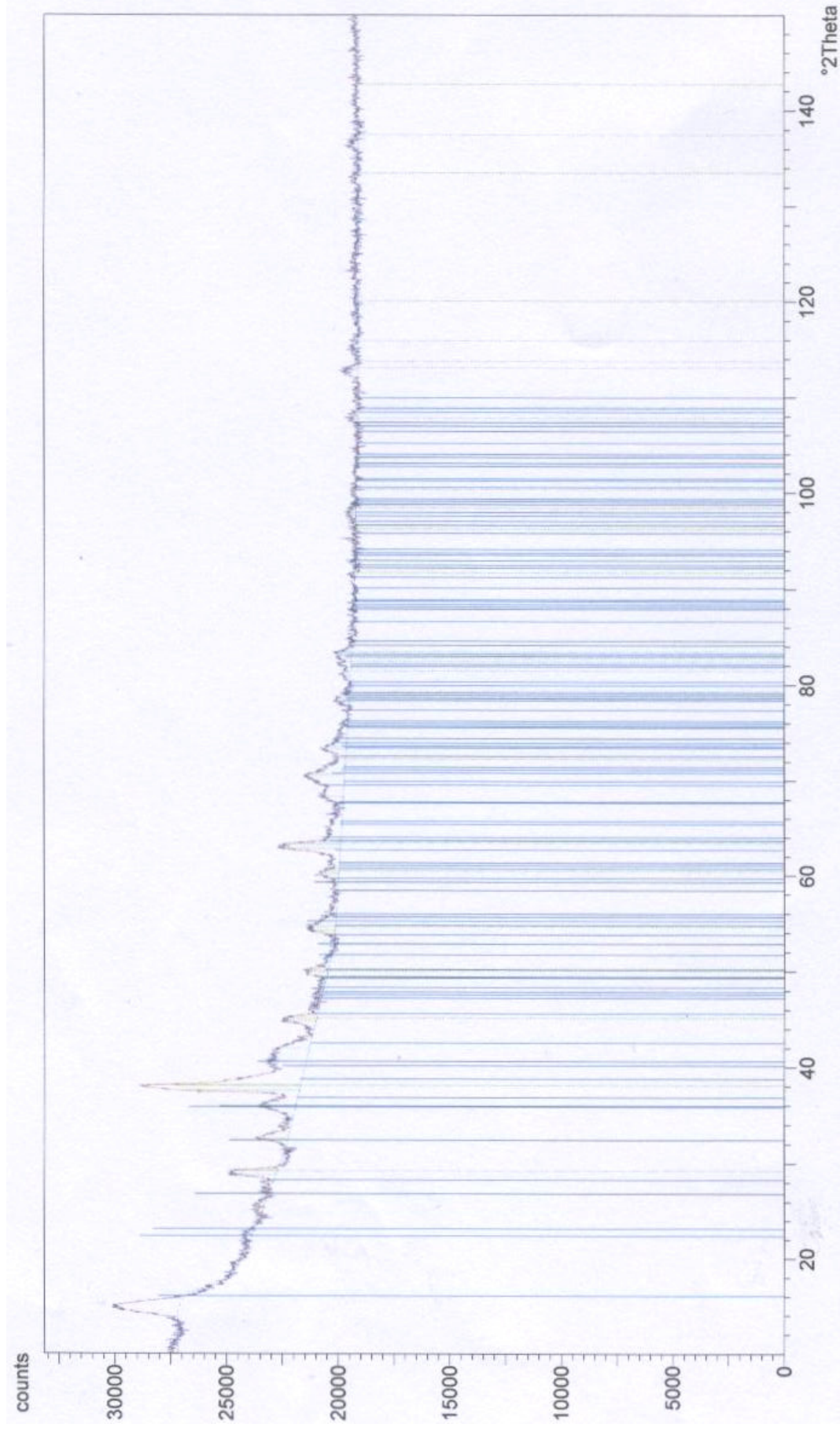
Příloha PII: XRD analýza vzorku S004

Příloha PIII: XRD analýza vzorku S005

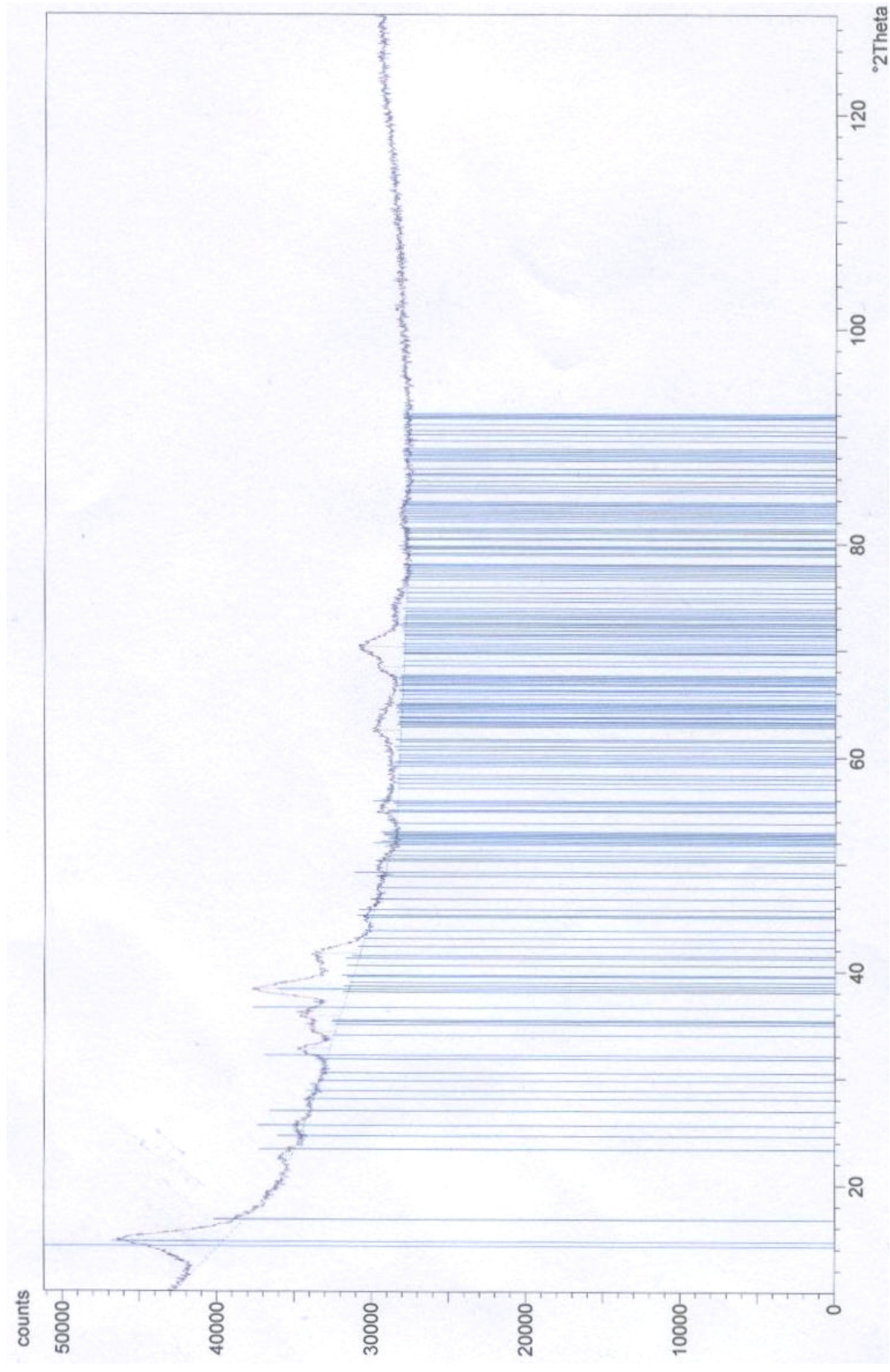
Příloha PIV: XRD analýza vzorku S006



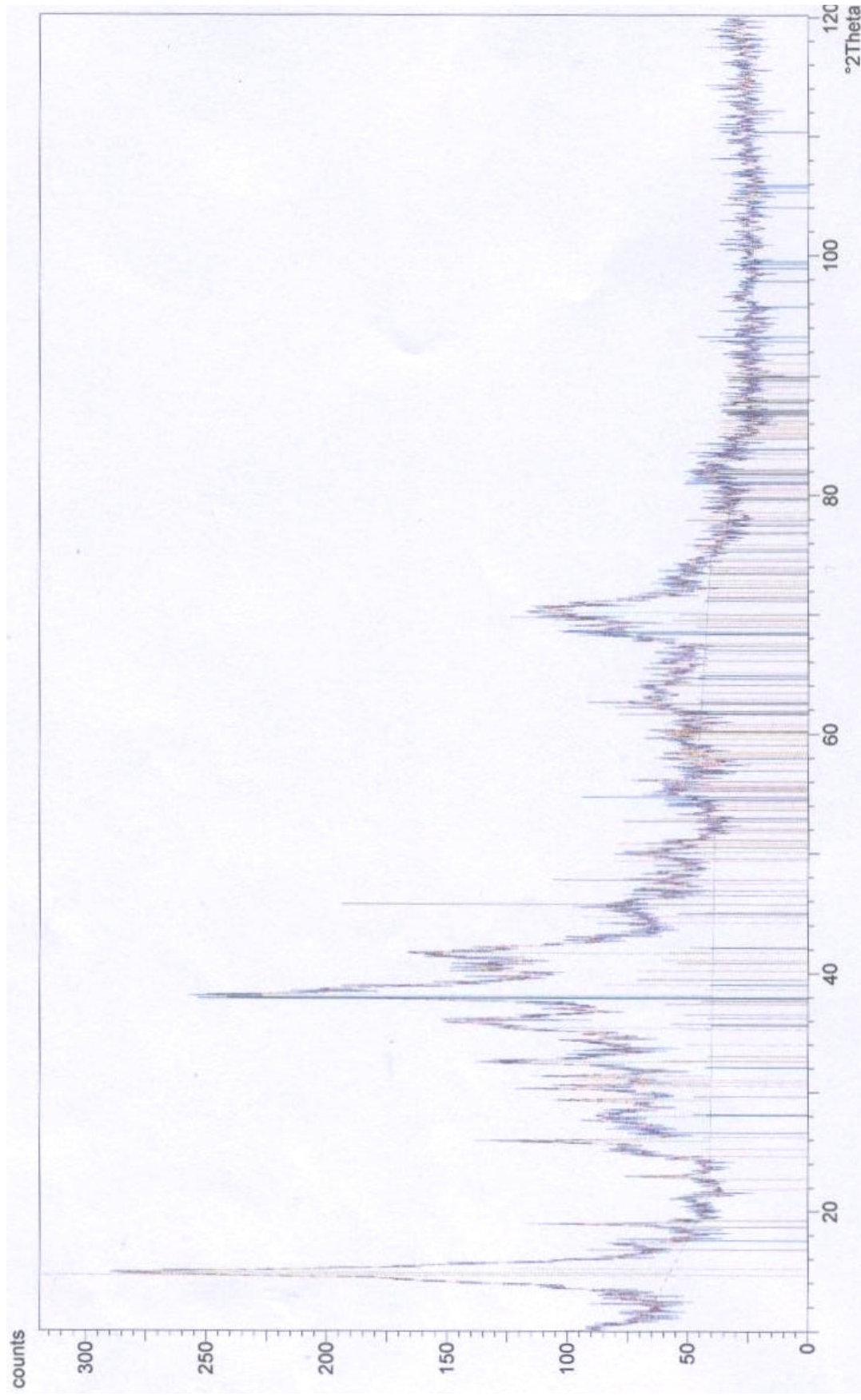
**PŘÍLOHA P I: XRD ANALÝZA VZORKU S003**



**PŘÍLOHA P II: XRD ANALÝZA VZORKU S004**



**PŘÍLOHA P III: XRD ANALÝZA VZORKU S005**



**PŘÍLOHA P IV: XRD ANALÝZA VZORKU S006**

