

Příprava ZnO/MgO plniv pro kompozity

Bc. Marie Rychlíková

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marie RYCHLÍKOVÁ**
Osobní číslo: **T09626**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Příprava ZnO/MgO plniv pro kompozity**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše, příprava a vlastnosti materiálů v dosavadní literatuře.
2. Syntéza materiálů, jejich charakterizace a příprava modelového kompozitu.
3. Charakterizace vlastností připraveného kompozitu pomocí dostupných metod
4. Shrnutí výsledků a formulace závěru.

Rozsah diplomové 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. HONG, R., PAN, T., QIAN, J., et al.: *Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles*. *Chemical Engineering Journal*, 2006. 119 p. 71-81
4. 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

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ 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;

(2) 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.*

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

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

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

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

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

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku 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 přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Předložená práce se zabývá kompozity, konkrétně částicovým plnivem tvořeným směsnými oxidy kovů a zvláštní pozornost je věnována oblasti výzkumu vlastností a přípravy směsných oxidů kovů částic $Zn_xMg_{1-x}O$ koprecipitací.

Laboratorně byly připraveny vzorky s použitím mikrovlnné syntézy i syntézy za běžných laboratorních podmínek. Materiály byly zkoumány skenovací elektronovou mikroskopií SEM a XRD analýzou rentgenovým difraktometrem.

Klíčová slova:

kompozity, plniva, směsné oxidy kovů, koprecipitace, mikrovlnná syntéza, Zn/MgO

ABSTRACT

Submitted work deals with composites focusing on particular fillers from mixed metal oxides with special attention paid to the field of preparation and properties of $Zn_xMg_{1-x}O$ synthesised via co-precipitation method.

New materials were prepared by microwave and conventional co-precipitation synthesis in laboratory scale. The samples were characterised by scanning electron microscopy (SEM) and roentgen diffractometry (XRD).

Keywords:

composite, filler, mixed metal oxides, coprecipitation, microwave synthesis, Zn/MgO

Poděkování:

Děkuji vedoucímu této diplomové práce doc. Ing. et Ing. Ivo Kuřítkovi PhD. et PhD., za odborný přístup, cenné rady, ochotu, pomoc, trpělivost a čas, který mi věnoval při zpracování mé diplomové práce. Děkuji také Ing. Michalovi Machovskému, Ing. Jakubovi Sedláčkovi a Ing. Miroslavu Pastorkovi za pomoc při charakterizaci vzorků a příjemný kolektiv, ve kterém jsem měla možnost pracovat.

Motto:

Nesmyslná bádání jsou příbuzná s netušenými objevy.

Paul Valéry

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

Ve Zlíně 16.5.2011

Podpis diplomanta

OBSAH

OBSAH	8
ÚVOD	10
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1 NANOTECHNOLOGIE A NANOKOMPOZITY	12
1.1 HISTORIE NANOTECHNOLOGIE	12
2 PLNIVA	14
2.1 PLNIVA TVARU ČÁSTIC	14
2.2 NANOČÁSTICE	14
3 VYUŽITÍ NANOČÁSTIC OXIDŮ KOVŮ	16
3.1 MMO	16
3.2 BEZPEČNOST A NANOTECHNOLOGIE	17
4 ZINEK A JEHO SLOUČENINY	18
4.1 VÝSKYT A VÝROBA ZINKU	19
4.2 VLASTNOSTI A POUŽITÍ ZINKU	20
4.3 VÝZNAMNÉ SLOUČENINY ZINKU	20
4.4 OXID ZINEČNATÝ ZNO	20
4.4.1 GUMÁRENSTVÍ	21
4.4.2 PRŮMYSL LAKŮ A NÁTĚROVÝCH HMOT	21
4.4.3 VÝROBA SKLA A KERAMIKY	21
4.5 NANOČÁSTICE ZNO	21
5 HOŘČÍK A JEHO SLOUČENINY	23
5.1 VÝSKYT A VÝROBA HOŘČÍKU	23
5.2 VLASTNOSTI A POUŽITÍ HOŘČÍKU	24
5.3 VÝZNAMNÉ SLOUČENINY HOŘČÍKU	24
5.4 OXID HOŘEČNATÝ MGO	25
5.4.1 ROSTLINNÁ A ŽIVOČIŠNÁ VÝROBA.....	25
5.4.2 SKLÁŘSKÝ A KERAMICKÝ PRŮMYSL	25
5.4.3 FARMACEUTIKA A KOSMETIKA	25
5.5 NANOČÁSTICE $Mg(OH)_2$ A MGO	25
6 SYNTÉZA NANOSTRUKTUR MMO	27
7 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	28
II. PRAKTICKÁ ČÁST	29
8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30

8.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	30
8.2	EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ	33
8.3	METODY CHARAKTERIZACE VZORKŮ	35
8.4	MIKROVLNNÁ SYNTÉZA.....	36
8.5	KOPRECIPITACE ZA BĚŽNÝCH LABORATORNÍCH PODMÍNEK	38
9	VÝSLEDKY	39
9.1	MIKROVLNNÁ SYNTÉZA.....	39
9.2	KOPRECIPITACE ZA BĚŽNÝCH LABORATORNÍCH PODMÍNEK	47
10	DISKUZE	56
10.1	MIKROVLNNÁ SYNTÉZA.....	56
10.2	KOPRECIPITACE ZA BĚŽNÝCH LABORATORNÍCH PODMÍNEK	58
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	61
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	65
	SEZNAM OBRÁZKŮ	66
	SEZNAM TABULEK.....	68
	SEZNAM PŘÍLOH.....	69

ÚVOD

Život nás stále přesvědčuje o tom, že je plný paradoxů a že vše souvisí se vším. A je tomu tak i v chemii.

Není to tak dávno, co chemii obohatily poznatky z oboru makromolekulárních látek a začaly výrazně ovlivňovat technologický rozvoj. Polymerní materiály nás dnes přímo obklopují a není snad oblasti, ve které by nebyly využívány.

Další výzkum však prokázal, že vlastnosti těchto makromolekulárních látek mohou výrazným způsobem ovlivnit částice o velikostech nanometrů, tedy rozměrů, ve kterých se pohybují už jen atomy a jednoduché molekuly a ve kterých více méně přestávají platit naše zkušenosti z makrosvěta, tedy světa našeho měřítka.

Možné aplikace nanotechnologie zahrnují velkou oblast vědních disciplín a v současné době už v mnoha případech opustily laboratoře a staly se předmětem praktického využití. Na základě rozsáhlého výzkumu a vývoje v této oblasti lze očekávat, že za 15-20 let nanotechnologie od základu přemění vědu, technologii a společnost.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 NANOTECHNOLOGIE A NANOKOMPOZITY

Pojem **nanotechnologie** je v posledních letech jedním z nejsklonovanějších termínů řady vědních oborů. Obsahuje jevy, techniky, zařízení nebo struktury, jejichž rozměry odpovídají úrovni nanometrů tj. jedné miliardtině metru, 10^{-9} m.

Studiem jevů a manipulací s materiály v oblasti nanorozměrů byly zjištěny vlastnosti, které se výrazně liší od vlastností ve větších rozměrových škálách.

Nanokompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více různých složek, z nichž alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky, tedy látky se zajímavými magnetickými, elektrickými a jinými vlastnostmi, rovnoměrně rozptýlené v inertní matici. Úlohou inertní matrice je nést a pevně spojovat jednotlivé nanočástice a zároveň bránit jejich přímému kontaktu mezi sebou. Důvodem použití aktivní látky ve formě nanočástic jsou její kvalitativně odlišné fyzikální vlastnosti oproti "objemovému" materiálu. Toto je způsobeno například monodoménovou strukturou nanočástic, vysokým poměrem počtu "povrchových" atomů v nanočásticích, nemožností vzájemných interakcí částic a mnoha dalšími, doposud ne zcela prozkoumanými jevy. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí od složení, velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání. ^[1,2,3]

1.1 Historie nanotechnologie

Přestože se o nanotechnologii jako oboru hovoří teprve v posledních dvou desetiletích, historie využití nanotechnologií lidmi sahá až do dávnověku. Asi nejstarší známý případ technologie, kterou bychom dnes označili za nanotechnologii, je datován do 4. století našeho letopočtu. Z této doby se zachoval tzv. Lykurgův pohár, římský pohár vyrobený ze sodnovápenatého skla, obsahující nanočástice zlata a stříbra, které způsobují jeho velmi estetické zabarvení od zelené po temně červenou barvu, závislé na směru jeho osvětlení (obrázek 1).



Obr. 1 Lykurgův pohár osvětlený zvenčí a zevnitř, zdroj Britské muzeum. © Trustees of the British Museum

Dalším příkladem je lesklá glazovaná keramika z 13. - 16. století, jejíž lesklá vrstva byla zřejmě prvním nanostrukturním filmem.

Také průmyslová výroba sazí, stará více než 100 let, je vlastně produkcí nanočástic amorfního uhlíku o velikosti 10 – 500 nm.

První všeobecně rozšířenou technikou založenou na principu nanotechnologií je fotografie, kde se halidy stříbra po expozici rozkládají na stříbrné nanočástice.

I když v průběhu 19. a 20. století následoval velký rozmach postupů v chemii, fyzice, optice a obecně v technice, přesto je za zakladatele myšlenky využití možnosti nanotechnologií považován americký fyzik a nositel Nobelovy ceny Richard Feynman, který ve své přednášce „There’s Plenty of Room at the Bottom“ v roce 1959 předpověděl možnost vytváření materiálů a mechanismů na úrovni atomů a molekul. ^[2,4]

2 PLNIVA

Plniva je možné rozlišovat z mnoha různých hledisek. Podle druhu matrice, do které jsou určena, podle účelu, který mají splňovat, podle tvaru, velikosti, původu, složení aj.

Snad nejčastěji se setkáváme s dělením na plniva vláknová a částicová. Zatímco vláknová plniva ovlivňují v kompozitu převážně mechanické vlastnosti, částicové kompozity se používají na modifikaci určitých vlastností materiálu.

2.1 Plniva tvaru částic

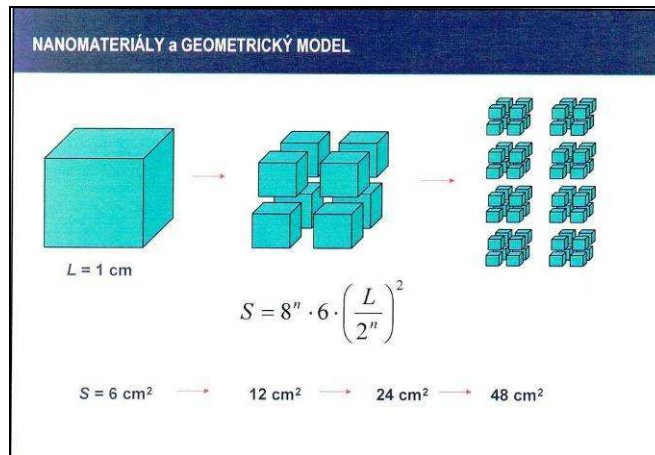
Částice podle svého složení mohou být kovy, látky anorganické nebo látky organické. Jejich objemový podíl v kompozitu se pohybuje v rozmezí procent po několik desítek procent, tedy jejich objemový podíl je menší nežli u vláknových plniv.

Běžně se používají například k:

- zvýšení tuhosti (někdy i za cenu snížení houževnatosti)
- dosažení stabilnějšího chování materiálu za vyšší teploty – tvarová stálost, lepší creepová odolnost
- vyšší odolnosti vůči abrazi, opotřebení
- zlepšení obrobitelnosti
- zvýšení povrchové tvrdosti
- snížení tření
- snížení smrštění kompozitu např. při ochlazování
- úpravu tepelné a elektrické vodivosti^[5]

2.2 Nanočástice

Velmi významným aspektem je také velikost částic, zejména v oblasti nanorozměrů. Za nanočástice považujeme částice, které mají alespoň jeden nebo dva rozměry o velikosti 1 – 100 nm. ^[2] Změnu specifického povrchu znázorňuje obrázek č. 2. ^[6]



Obr. 2 Princip zvyšování specifického povrchu

Při snižování velikosti částic jejich specifický povrch roste a může dosáhnout řádově až $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. U aktivních částic s velkou plochou fázového rozhraní můžeme v systému dosáhnout velmi rozdílných vlastností ve srovnání s částicemi řádově většími. Svou roli potom uplatňuje i morfologie, uspořádání částic a ostatní jevy, které jsou předmětem současného výzkumu v celém odborném světě. ^[7]

Podle morfologie mohou být nanočástice

- jednodimenzionální – 1D – izometrické částice, nanotyčinky
- dvojdimenzionální – 2D – jehličky, nanotrubičky, destičky
- trojdimenzionální – 3D – vrstevnaté destičky, rozmanité útvary
- nulový dimenzionální systém – „Quantum Dot, kvantová tečka“ – pokud je systém tak malý, že je jeho náboj a excitace stísněna do všech tří dimenzí^[8]

3 VYUŽITÍ NANOČÁSTIC OXIDŮ KOVŮ

Mezi anorganické nanočástice patří i oxidy kovů, které jsou již dnes využívány v mnoha oborech. Nanočástice oxidů slouží jako kontrastní látky pro nukleární magnetickou rezonanci NMR, v kosmetice, farmacii, průmyslu nátěrových hmot, při vulkanizaci, v elektrotechnice, ve stavebnictví, v chemickém průmyslu i v dalších odvětvích.

Například nanočástice FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ ovlivnily mnoho oborů pro své elektrické, magnetické a optické vlastnosti. Významné jsou i jejich katalytické vlastnosti, zejména pro schopnost pokrýt z gramu látky relativně velkou plochu a pro chemickou stabilitu oxidů, na rozdíl od nanočástic čistých kovů. Jejich vynikající redukční účinek se využívá při dekontaminacích a detoxikacích. Využívají se také jako pigmenty laků, barev a nátěrových hmot, v kosmetice, v lékařství, jako UV filtry, katalyzátory, absorbery, senzory, ferity, jako abrazivo atd.

Na bázi nanočástic TiO₂ byl vyvinut moderní nanodeodorant, který vykazuje fotokatalytický efekt. Obsažený TiO₂ vyvolává fotokatalytický proces, který rozkládá složité molekuly organických zápachů, působí antibakteriálně a fungicidně. Zároveň absorbuje UV záření, přičemž absorbované fotony se účastní na fotokatalytických procesech a působí i antistaticky. ^[9]

Stejně tak nanočástice ZnO mají dvě velmi důležité funkce pro libovolnou aplikaci. Působí jako UV filtr a zároveň mají antibakteriální účinek. Mezi další vlastnosti patří tepelná a chemická stabilita a specifické optické, elektronické a akustické vlastnosti. Využívají se proto jako plynové senzory, transparentní elektrody, biosenzory, UV fotodiody nebo pH senzory. ^[10,11,12]

3.1 MMO

V průběhu dalšího výzkumu nanočástic oxidů kovů bylo zjištěno, že použijí-li se nanočástice oxidů kovů ve směsi (Mixed Metal Oxides – MMO), je možné dosáhnout zesílení jejich působení nebo dosáhnout nových účinků.

Guzmán a kolektiv ve své práci „Syntéza nanočástic Zn/Mg oxidu a jeho vliv na vulkanizaci“ připravili směs oxidů kovů Zn_{1-x}Mg_xO a použili ji při vulkanizaci NR, NBR a CR jako aktivátor namísto ZnO. Výsledkem bylo rychlejší spotřebování síry k vulkanizaci, tím i rychlejší vulkanizace a dosaženo bylo i lepšího síťování. ^[13]

Dále literatura zmiňuje použití směsi oxidů kovů ve výrobě polovodičových součástek^[14], keramiky a mikroelektroniky, včetně fotoluminiscenčních zařízení.^[15,16]

Předmětem výzkumu je prozatím i samotná příprava MMO. Cílem je připravit směsi oxidů kovů z levných a dostupných surovin, za použití jednoduchých postupů a na energeticky nenáročných zařízeních.

3.2 Bezpečnost a nanotechnologie

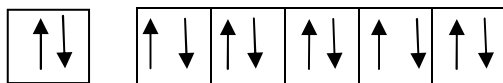
Příroda již od počátku pracuje v nanorozměrech. Je však zapotřebí porozumět, co se stane, když se nanostrukturní kontaminanty z výroby, používání či spalování dostanou do kontaktu s prostředím a lidským organismem. V současnosti existují zdravotní a ekologická rizika od nanočástic v dolech, na stavbách a ve spalovacích motorech. Vyrobené nanostruktury mohou mít zvláštní složení a reaktivitu, což může zvýšit riziko, a to je třeba mít na zřeteli od samého počátku.

Na druhé straně pro odstraňování znečišťujících látek, které v současné době nedokážeme zneškodnit, mohou být použity nové molekulární postupy. Nanosenzory mohou také lépe monitorovat životní prostředí.^[4]

Na základě smlouvy o ES musí nanotechnologie vyhovět velmi náročným požadavkům na veřejné zdraví, bezpečnost, ochranu spotřebitelů a ochranu životního prostředí. Podle této smlouvy by aspekty rizik měly být řešeny jako integrovaná součást koncepce.^[17]

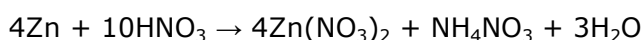
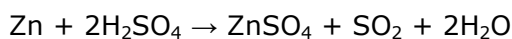
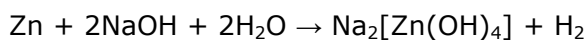
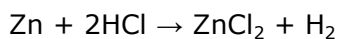
4 ZINEK A JEHO SLOUČENINY

Zinek spolu s kadmíem a rtuť se řadí mezi prvky 12. skupiny a tvoří předěl mezi přechodnými a nepřechodnými prvky. Prvky 12. skupiny mají zcela zaplněny d-orbitaly,



které se neúčastní tvorby vazeb. Jejich elektronovou konfiguraci lze zapsat $ns^2(n-1)d^{10}$. Charakteristickým a jediným oxidačním stupněm zinku je II.

Zinek, kadmium i rtuť se od ostatních d- prvků liší řadou vlastností. Jsou měkčí, tají při podstatně nižších teplotách a mají mnohem nižší elektronegativitu (cca 1,7, oproti 2-2,3 u prvků v 11. skupině). Mají nízké teploty tání a varu. S přechodnými kovy mají společnou schopnost tvořit komplexní sloučeniny. Zinek a kadmium jsou navzájem si podobné neušlechtilé prvky. Rozpouštějí se i ve zředěných silných kyselinách a reagují už za normálních podmínek s kyslíkem. Jediný zinek se však rozpouští také v roztocích silných hydroxidů. Zinek reaguje s většinou kyselin za vzniku vodíku, výjimku tvoří kyselina dusičná a koncentrovaná kyselina sírová, kde dochází k redukci kyseliny za vzniku vody.



Zinek je za běžné teploty křehký, a proto se zpracovává za zvýšené teploty. Na vzduchu se pokrývá tenkou vrstvičkou oxidu zinečnatého. ^[18,19]

Přímo reaguje se sírou, halogeny i dalšími nekovy.

Další údaje jsou v tabulce č. 1.

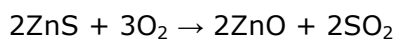
Tabulka 1 Zinek^[19]

Název	Zinek
Latinsky	Zincum
Anglicky	Zinc
francouzsky	Zinc
Německy	Zink
Značka	Zn
Protonové číslo	30
relativní atomová hmotnost	65,39
Paulingova elektronegativita	1,65
hustota (kg/dm ³)	7,14
elektronová konfigurace	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ²
teplota tání	692,68 K, 419,53°C
teplota varu	1180 K, 907°C
Skupina	12 (II.B)
Perioda	4
skupenství (při 20°C)	pevné
oxidační čísla ve sloučeninách	II

4.1 Výskyt a výroba zinku

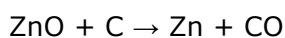
Zinek se v přírodě nachází jen ve sloučeninách. Nejrozšířenější je sfalerit ZnS, zinkit ZnO a smithsonit, jinak nazývaný též kalamín ZnCO₃. Zinek je však i biogenní prvek a vyskytuje se tedy v živých organismech, převážně jako součást různých enzymů. Tělo dospělého člověka obsahuje pouze 2 g tohoto kovu, a proto se o jeho biologickém významu dlouho nevědělo.

Asi 90% zinku se vyrábí ze sulfidických rud. Při výrobě se jeho rudy koncentrují selektivní sedimentací nebo flotací, pražením se zinek převede na oxid. ^[18,19]

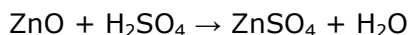


Vedlejší produkt oxid siřičitý se využívá při výrobě kyseliny sírové.

Oxid zinečnatý se potom redukuje koksem při teplotě cca 1150°C



nebo po převedení oxidu na síran se redukuje elektrolyticky.



4.2 Vlastnosti a použití zinku

Zinek je modravě bílý, křehký kov. V rozmezí teplot 100-150°C je tvárný, při vyšší teplotě opět křehne a při teplotě nad 200°C se dá rozetřít na prášek. Je stálý i na vlhkém vzduchu, kde se pokrývá kompaktní vrstvičkou oxidu, která jej chrání před další oxidací. Díky této pasivaci se zinek používá k ochrannému galvanickému pozinkování železných drátů a plechů. Dále slouží na výrobu galvanických článků a na výrobu různých slitin např. mosazi. V chemii je využíván k vytěsnění vodíku z kyselin.^[18,19]

4.3 Významné sloučeniny zinku

Síran zinečnatý ZnSO_4

je nejběžnější zinečnatou solí. Z vodných roztoků krystaluje jako heptahydrát $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (bílá skalice). Slouží v dřevařském průmyslu ke konzervaci dřeva a jako elektrolyt při galvanickém pokovování.

Chlorid zinečnatý ZnCl_2

je bílá, dobře rozpustná látka. Používá se k impregnaci dřeva proti hnilobě a k čištění povrchů kovů před pájením.

Sulfid zinečnatý ZnS

je jediný sulfid bílé barvy. Obsahuje-li stopy těžkých kovů, fosforeskuje při ozáření rentgenovým nebo radioaktivním zářením.

Uhličitan zinečnatý ZnCO_3

bílá látka, která se používá v lékařství k přípravě různých mastí.

4.4 Oxid zinečnatý ZnO

je nejdůležitější z vyráběných sloučenin zinku. Vyrábí se hořením zinku v proudu vzduchu. Je to bílý, ve vodě nerozpustný jemnozrnný materiál s hexagonální strukturou. Kromě toho,

že je výchozí surovinou pro výrobu dalších sloučenin zinku, má významné uplatnění v různých průmyslových oborech. [18,19]

4.4.1 Gumárenství

Oxid zinečnatý se používá jako aktivátor při vulkanizaci sírou. Bez přidání aktivátoru probíhá vulkanizace obtížně a pomalu. Kromě urychlení vulkanizace se oxid zinečnatý využívá i jako vulkanizační činidlo při síťování kaučuků.

4.4.2 Průmysl laků a nátěrových hmot

V průmyslu nátěrových hmot je oxid zinečnatý známý pod pojmem zinková běloba, jako bílá nejedovatá barva. Nátěrové hmoty s částicemi ZnO jsou využívány v korozně agresivním prostředí, protože výrazně ovlivňují antikorozi vlastnosti nátěrů.

4.4.3 Výroba skla a keramiky

ZnO je složkou tzv. křišťálových skel. Používá se k výrobě optických skel, která jsou využívána pro optické aplikace, jako jsou různé čočky a skla brýlí, pro svou vysokou kvalitu a optickou propustnost.

Oxid zinečnatý dopovaný indiem je využíván v keramice jako konstrukční materiál a přidáván je i do sklokeramiky. [20]

4.5 Nanočástice ZnO

Výzkum nanočástic oxidu zinečnatého naznačuje nové možnosti využití v mnoha oborech. Zkoumány byly například nátěry s obsahem nanočástic ZnO, u kterých byl pozorován samočistící efekt. Fotokatalytický účinek byl přitom ovlivňován velikostí, tvarem a měrným povrchem částic. I při velmi malé koncentraci nanočástic ZnO v nátěru byl zcela inhibován růst testovaných bakterií a plísní (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger* a *Penicillium chrysogenum*). [21]

Tyto nátěry mohou mít široké uplatnění v nemocnicích a dalších zdravotních zařízeních, v provozech potravinářského a farmaceutického průmyslu, případně i dalších objektech se zvýšenými požadavky na hygienu prostředí.

Obecně vzato jsou nanočástice ZnO jedním z nejslibnějších materiálů i v chemii a biologii pro svou biokompatibilitu, chemickou a fotochemickou stabilitu, velký specifický povrch, optickou průhlednost, elektrochemickou aktivitu atd. [22]

ZnO je proto v popředí zájmu týmů vědců v mnoha zemích. O tom také svědčí množství výzkumných článků týkajících se ZnO nanočástic, kterých je přibližně 1000 – 3000 za rok. [23]

5 HOŘČÍK A JEHO SLOUČENINY

Hořčík se řadí mezi prvky 2. skupiny zvanou kovy alkalických zemin a ve valenční sféře má jen dva elektrony v orbitalu ns. Proto vystupuje pouze s oxidačním číslem II. Elektronovou konfiguraci lze zapsat jako ns^2 a znázornit jako



Oxidy Be, Mg, Ca a Sr se dříve pro svůj výskyt v přírodě nazývaly zeminy a odtud pochází historicky název celé skupiny. ^[19]

Další údaje jsou v tabulce č. 2

Tabulka 2 Hořčík ^[19]

Název	Hořčík
Latinsky	Magnesium
Anglicky	Magnesium
francouzsky	Magnésium
Německy	Magnesium
Značka	Mg
protonové číslo	12
Relativní atomová hmotnost	24,305
hustota (g/cm^3)	3,58
Paulingova elektronegativita	1,31
elektronová konfigurace	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
teplota tání	923 K, 650°C
teplota varu	1363 K, 1090°C
Skupina	2 (II.A)
Perioda	3
skupenství (při 20°C)	pevné
Oxidační čísla ve sloučeninách	II

5.1 Výskyt a výroba hořčíku

Hořčík je v přírodě vždy vázaný, nejčastěji ve formě uhličitanu. Jeho minerály dolomit $CaMg(CO_3)_2$ a magnezit $MgCO_3$ tvoří celá pohoří. Vyskytuje se také jako podvojný chlorid karnalit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. Kation Mg^{2+} se uplatňuje v různých křemičitanech (olivín, granát, hadec).

Vyrábí se redukcí oxidu hořečnatého uhlíkem nebo elektrolyticky z roztaveného odvodněného karnalitu.

5.2 Vlastnosti a použití hořčíku

Hořčík je stříbrolesklý, kujný a tažný kov. Na vzduchu je stálý, protože se pokrývá vrstvičkou oxidu. S vodou reaguje pouze za varu. Hoří oslnivě bílým plamenem a této vlastnosti se v počátcích fotografie využívalo k osvětlování. Dnes se toho využívá v pyrotechnice. V žáru odebírá hořčík oxidům jiných kovů kyslík a je jím možno tyto kovy redukovat.

Mg je biogenní prvek důležitý pro iontovou rovnováhu v lidském těle, pro aktivitu enzymů, pro správnou srdeční činnost a je součástí pro život nepostradatelného chlorofylu, který absorbuje světelnou energii.

Největší význam má pro výrobu lehkých slitin s hliníkem, používaných v leteckém a automobilovém průmyslu (elektron, magnalium).^[19]

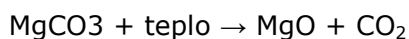
5.3 Významné sloučeniny hořčíku

Síran hořečnatý MgSO₄

je na rozdíl od síranů ostatních kovů 2. skupiny dobře rozpustný ve vodě. Je součástí mořské vody i četných minerálních vod a způsobuje jejich hořkou chuť. Využívá se v lékařství a snižuje se s ním hořlavost materiálu. Heptahydrát síranu hořečnatého se využívá jako projímadlo.

Uhličitan hořečnatý MgCO₃

je nerozpustný horotvorný minerál, který se žháním rozkládá na oxidy hořečnatý a uhličitý



Hydroxid hořečnatý Mg(OH)₂

je bílá látka ve vodě prakticky nerozpustná. S kyselinami reaguje za vzniku hořečnatých solí. Požívá se při zažívacích obtížích.^[19]

5.4 Oxid hořečnatý MgO

někdy také zvaný pálená magnezie, je lehký, bílý, kyprý prášek, zásaditého charakteru. Je žáruvzdorný a slouží k výrobě kelímků, cihel a dalších výrobků odolávajících teplotám do 2800°C.

Uplatnění nachází v mnoha oborech, slouží jako výchozí surovina pro jiné hořečnaté soli, jako např. síranu amonného aj.

5.4.1 Rostlinná a živočišná výroba

MgO se používá jako zdroj hořčíku pro výživu rostlin a do krmných směsí pro kuřata, skot a ostatní zvířata.

5.4.2 Sklářský a keramický průmysl

využívá MgO jako přísadu do speciálních i dekorativních skel, při výrobě skleněných vláken a v keramice využívá jeho žáruvzdorné vlastnosti

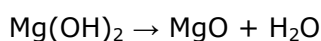
5.4.3 Farmaceutika a kosmetika

používá MgO při výrobě antacid, která neutralizují kyselinu chlorovodíkovou v žaludečních šťávách, při výrobě zubních past, mastí, krémů na opalování aj. ^[24]

5.5 Nanočástice Mg(OH)₂ a MgO

Využití nanočástic hydroxidu hořečnatého je široké zejména pro jeho schopnost retardace hoření, což je hojně využíváno v oblastech kabelové a elektroizolační techniky.

Mg(OH)₂ patří mezi fyzikální inhibitory hoření. Fyzikální inhibice v plynné fázi je založena na působení inertních plynů (H₂O), které zředí hořlavé plyny a snižují jejich koncentraci v zóně hoření. Uvolnění vody je spojeno s výrazným endotermickým účinkem, který je schopen pohlcovat teplo vznikající v procesu hoření. Hydroxid hořečnatý se rozkládá na oxid hořečnatý a vodu. Endotermický rozklad (1450 J/g) začíná při teplotě 300°C a probíhá podle rovnice: ^[25]



V kompozitech s nanoplňivy dochází k výrazné imobilizaci polymerních řetězců v důsledku velkého specifického povrchu plniva a tato má přímý dopad na mechanické vlastnosti kompozitů. [25]

Přípravu nanočástic oxidu hořečnatého popisuje např. Fedorov a kolektiv ve své práci „Příprava nanočástic MgO“ [26] z hydroxidu hořečnatého a HNO_3 precipitací vodným roztokem amoniaku.

Výzkum prokázal, že např. ve směsi nanočástic ZnO/MgO vytvoří oxid hořečnatý skořápkovou vrstvu na nanokrystalech oxidu zinečnatého, která zabraňuje částečkovému hromadění v kompozitu, zlepšuje luminiscenční vlastnosti a fotostabilitu. [27, 28]

6 SYNTÉZA NANOSTRUKTUR MMO

Směsné oxidy kovů můžeme připravit smícháním odděleně připravených oxidů kovů v různém poměru^[29] nebo společnou syntézou koprecipitací z výchozích solí kovů.^[30]

Mezi možné metody syntézy patří např. solvotermální syntéza^[30,31], precipitace a koprecipitace z vodných, případně jiných roztoků redukčními činidly (hydrazin, hydroxylamin, hexymethylenteramin, vodný roztok amoniaku aj.),^[25,32] mechanochemické metody^[33] nebo v poslední době stále častěji využívaná mikrovlnami asistovaná syntéza.^[12,34,35]

7 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Na základě zadání, provedené rešerše odborné literatury a podle instrukcí vedoucího diplomové práce byly stanoveny cíle práce následovně:

- syntetizovat částice ZnO/MgO pomocí dostupných chemikálií a metod
- charakterizovat sérii získaných vzorků pomocí SEM a XRD
- na základě získaných poznatků formulovat doporučení pro další výzkum

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8.1 Použité chemikálie

Diethylenglykol DEG

Systematický název 2-hydroxyethoxyethan-2-ol je organická sloučenina se vzorcem $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$. Jedná se o toxickou bezbarvou viskózní hygroskopickou kapalinu s nasládlou chutí a prakticky bez zápachu. Lze ji mísit s vodou, etanolem, diethyletherem, acetonem a etylenglykolem. Široce se používá jako rozpouštědlo.

Vyrábí se částečnou hydrolyzou etylenoxidu a využívá se jako stavební blok v organické syntéze, přidává se do brzdových kapalin, je rozpouštědlem nitrocelulózy, pryskyřic, barviv, olejů a dalších organických sloučenin. [36]

Tabulka 3 DEG^[42]

Molární hmotnost	106,122 g/mol
Teplota tání	-6,5°C
Teplota varu	244,8°C
Hustota ζ^{20}	1,116 g/cm ³
Rozpustnost ve vodě	neomezená

Ethylenglykol EG

Systematický název ethano-1,2-diol, v průmyslu známý také pod komerčním názvem Friedex, má sumární vzorec $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. V čisté formě jde o viskózní jedovatou kapalinu sladké chuti, bez barvy a zápachu.

Vyrábí se z etylenu přes etylen oxid, který s vodou reaguje za vzniku etylenglykolu. Hlavní použití je v chladicích kapalinách a klimatizačních systémech. V laboratořích se používá k vysrážení bílkovin v roztocích a pro uchování preparátů v laboratořích nebo pitevnách. [37]

Tabulka 4 EG^[42]

Molární hmotnost	62,069 g/mol
Teplota tání	-13°C
Teplota varu	197,3°C
Hustota ζ^{20}	1,113 g/cm ³
Rozpustnost ve vodě	neomezená

Hexamethylentetramin HMTA

Systematický název 1,3,5,7-tetraazatricyklo[3,3,1,1,3⁷]- dekan, nazývaný též urotropin, formin, hexamin nebo tuhý líh, má sumární vzorec C₆H₁₂N₄. Je to krystalická látka bílé barvy s velikostí částic 80-800 μ m. Je mírně rozpustná ve vodě a velmi dobře ve většině organických rozpouštědel.

Připravit se dá reakcí formaldehydu s amoniakem a využívá se jako antibiotikum (hippurova sůl), pevné palivo v tabletách, v potravinářském průmyslu jako antimikrobiální aditivum a jako inhibitor koroze. V laboratořích je používána jako analytické činidlo pro stanovení kovů.^[38]

Tabulka 5 HMTA^[38,43]

Molekulová hmotnost	140,19 g/mol
Teplota tání	> 263°C
Bod vzplanutí	> 250°C
pH 10% roztoku	8,5-9,5
Rozpustnost ve vodě	snadno rozpustný

Octan zinečnatý dihydrát $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Octan zinečnatý se běžně vyskytuje jako dihydrát. Je to bílá krystalická látka rozpustná ve vodě. V potravinářství se pod označením E650 používá jako látka zvýrazňující chuť a vůni. V lékařství slouží jako součást mastí nebo k léčbě nedostatku Zn v těle. Mezi průmyslové aplikace patří např. impregnace dřeva. V chemickém průmyslu slouží k výrobě zinku a zinkových solí, etylenacetátu a polymerů. Je prekurzorem pro sol-gel přípravu ZnO. ^[39]

Tabulka 6 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[39]

Molární hmotnost	219,5 g/mol dihydrát
	183,48 g/mol bezvodý
Teplota tání	237°C
Hustota	1,735 g/cm ³
Rozpustnost	v alkoholu
Rozpustnost ve vodě	43 g/100 ml (20°C dihydrát)

Síran hořečnatý heptahydrát $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Síran hořečnatý je silně hygroskopický a po doplnění krystalové vody má formu heptahydrátu. Známý je také pod názvy hořká nebo epsomská sůl. Je významnou součástí mořské vody a některých minerálních vod.

Využívá se v lékařství jako součást projímadel. ^[40]

Tabulka 7 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[40,42]

Molární hmotnost	246,476 g/mol heptahydrát
	120,369 g/mol bezvodý
Teplota tání	1185°C
Hustota ζ^{15}	2,66 g/cm ³
Rozpustnost	v alkoholu
Rozpustnost ve vodě	37,4 g/100 ml

Amoniak, vodný roztok 25-29%

Amoniak se velmi dobře rozpouští ve vodě, a to 1148 cm³ v 1 cm³ vody při 0°C za vzniku zásaditého roztoku, kterému se říká čpavek. Je to kapalná bezbarvá látka, charakteristického pronikavě štiplavého zápachu. ^[41]

Tabulka 8 Amoniak^[42]

Molární hmotnost	17,03
Teplota varu	-33,35°C
Skupenství	plyn
Hustota ζ_k	0,237 g/cm ³
Rozpustnost ve vodě	dokonale mísitelný

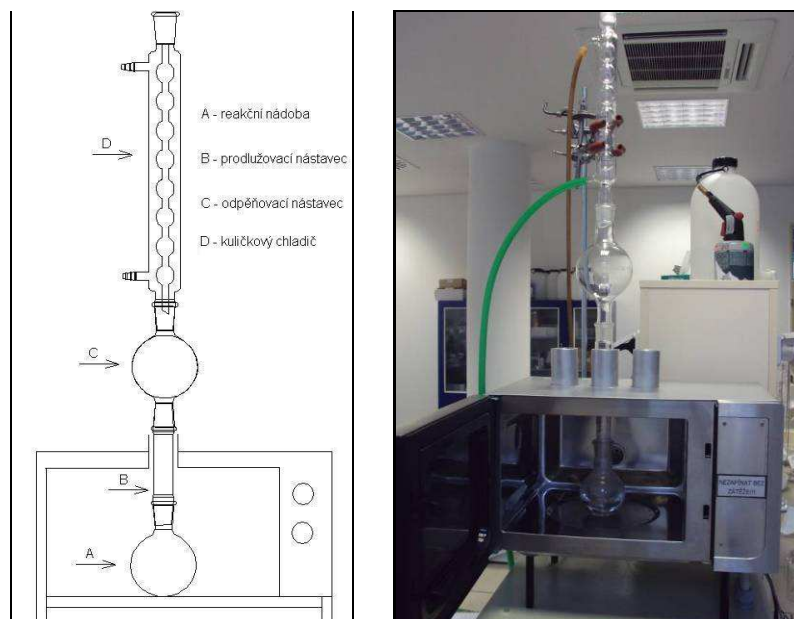
Tabulka 9 Amoniak-vodný roztok^[41,42]

pH (50 g/l vody, 20°C)	11,6
Bod varu	37,7°C
Hustota ζ^{20}	0,907 g/cm ³
Hořlavost	nehořlavý
Rozpustnost ve vodě	dokonale mísitelný

Všechny výše uvedené chemikálie, které byly použity k syntézám, dodala firma Ing. Petr Švec – PENTA Praha – Výroba a prodej čistých farmaceutických a speciálních chemikálií, výrobní divize Chrudim.

8.2 Experimentální zařízení

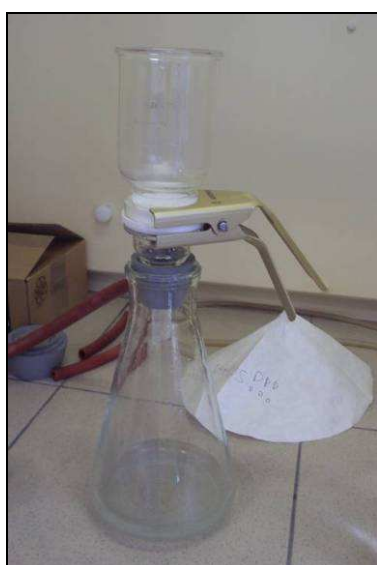
Série vzorků připravená mikrovlnnou syntézou byla připravena s použitím mikrovlnného generátoru typu MWG1K-10 radan. Schéma^[44] a obrázek č. 3.



Obrázek 3 Schéma^[44] a obrázek MW aparatury s refluxem

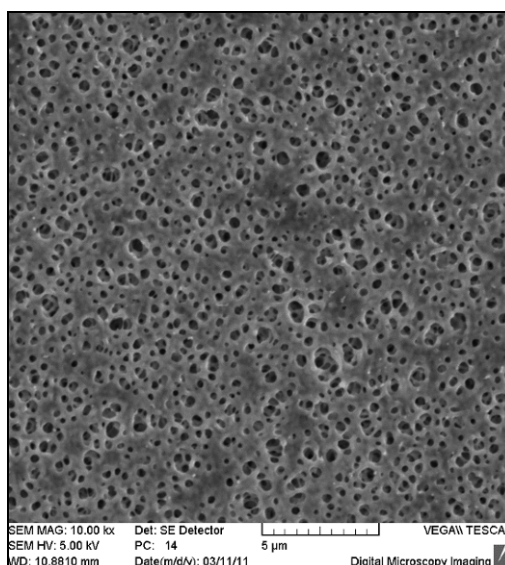
(foto vlastní zdroj)

Sraženiny byly separovány pomocí stolní odstředivky mLWT54 (vzorky R001, R003 a R004) nebo vakuovou filtrací (obrázek 4). Porozita použitých filtrů o průměru 50 mm z nitrocelulózy byla $0,23 \mu\text{m}$ (obrázek 5).



Obrázek 4 Filtrační aparatura

(foto vlastní zdroj)



Obrázek 5 Filtr s porozitou $0,23 \mu\text{m}$

8.3 Metody charakterizace vzorků

Získané produkty byly charakterizovány XRD analýzou (RTG difraktometr Philips X'Pert PRO, PANanalytical) a skenovací elektronovou mikroskopií SEM s EDX detektorem pro určení prvkového složení pozorovaných vzorků (TESCAN VEGA II – obrázky 6 a 7).



Obrázek 6 SEM TESCAN VEGA II

(foto vlastní zdroj)



Obrázek 7 RTG difraktometr Philips

X'Pert PRO PANanalytical

[zdroj VŠCHT Praha]

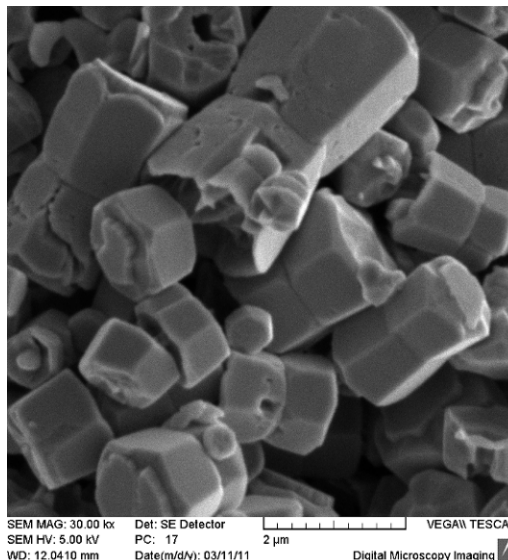
8.4 Mikrovlnná syntéza

Mikrovlnnou syntézou byly připraveny vzorky R001 až R011. Složení reaktantů a podmínky procesu obsahuje tabulka č. 10.

Tabulka 10 Vzorky R001-R011

vzorek	Složení	Podmínky procesu
R001	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 2,1952 g DEG 100 ml	MW syntéza 2,5 min; 0,057 kWh, výtěžek 0,602g odstředění, promytí etanolem
R002	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 10,799 g HMTA 6,932 g H ₂ O 150 ml	MW syntéza 10 min; 0,212 kWh, výtěžek 1,357g filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O
R003	MgSO ₄ · 7 H ₂ O 2.465 g EG 100 ml	MW syntéza 3.5 min; 0.075 kWh, výtěžek 1,18g
R004	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x= 0.8)1.756 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.2) 0.493 g EG 100 ml	MW syntéza 5 min; 0.11 kWh výtěžek 0,74g, odstředění, promytí etanolem
R005	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x= 0.8) 8.78 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.2) 2.4648 g HMTA 7.0095 g H ₂ O 150 ml	MW syntéza 10 min; 0,217 kWh, výtěžek 1,375g filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O
R006	MgSO ₄ · 7 H ₂ O 12.326 g HMTA 7.003 g	MW syntéza 10 min; 0,216 kWh výtěžek 0g,
R007	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x= 0.9) 9.8775 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.1) 1.2324 g HMTA 7.001 g H ₂ O 150 ml	MW syntéza 10 min; 0,214 kWh výtěžek 1,319g, filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O
R008	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x= 0.95) 10.426 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.05) 0.615 g HMTA 7.0013 g H ₂ O 150 ml	MW syntéza 10 min; 0,213 kWh výtěžek 1,14g, filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O
R009	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x= 0.85) 9.328 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.15)1.849 g HMTA 7.010 g H ₂ O 150 ml	MW syntéza 10 min; 0,216 kWh výtěžek 1,411g, filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O
R010	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x= 0.98) 10.756 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.02)0.247 g HMTA 7.011 g H ₂ O 150 ml	MW syntéza 10 min; 0,217 kWh, výtěžek 0,905g filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O
R011	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x= 0.75) 8.233 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.25)3.083 g HMTA 7.014 g H ₂ O 150 ml	MW syntéza 10 min; 0,214 kWh, výtěžek 1,272g filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O

Ověřovací vzorky R001 a R002 vycházely ze syntéz částic ZnO v této laboratoři již úspěšně provedených (Kuřitka, Machovský, Sedlák – dosud nepublikováno). Snímek na obrázku č. 8 - publikováno se svolením M. Machovského.



Obrázek 8 Částice ZnO

U vzorků R003 a R006 byl $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jednou rozpuštěn v EG (v DEG síran tvořil při rozpuštění v roztoku zákal) a podroben MW syntéze. Podruhé byl síran rozpuštěn ve vodě a jako srážedlo bylo použito HMTA. V tomto druhém případě nedošlo při MW syntéze k vytvoření sraženiny.

Další vzorky byly připraveny koprecipitací $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

U vzorku R004 byl rozpouštědlem EG, u vzorků R005 a R007-R011 voda a srážedlem byl HMTA a lišily se procentuelním složením (x) jednotlivých složek, jak uvádí tabulka 10.

8.5 Koprecipitace za běžných laboratorních podmínek

Tímto způsobem byly připraveny vzorky R012 až R019. Složení reaktantů a podmínky procesu znázorňuje tabulka č. 11.

Tabulka 11 Vzorky R012-R019

vzorek	Složení reaktantů	Podmínky procesu
R012	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x=1) 10,976 g H ₂ O 100 ml NH ₄ (OH) 14 ml	precipitace lab. podmínky 40 min filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O výtěžek 3,138 g
R013	MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=1)12,322 g H ₂ O 100 ml NH ₄ (OH) 14 ml	precipitace lab. podmínky 45 min filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O výtěžek 2,039 g
R014	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x=0.5) 5,487 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.5)6,163 g H ₂ O 100 ml NH ₄ (OH) 28 ml	koprecipitace lab. podmínky 60 min filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O výtěžek 2,083 g
R015	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x=0.8) 8,782 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.2)2,465 g H ₂ O 100 ml NH ₄ (OH) 28 ml	koprecipitace lab. podmínky 48 min filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O výtěžek 0,776 g
R016	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x=0.9)9,8774 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.1)1,233 g H ₂ O 100 ml NH ₄ (OH) 28 ml	koprecipitace lab. podmínky 85 min filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O výtěžek 0,568 g
R017	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x=0.85)9,328 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.15)1,849 g H ₂ O 100 ml NH ₄ (OH) 28 ml	koprecipitace lab. podmínky 55 min filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O výtěžek 0,936 g
R018	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x=0.95)10,429 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.05)0,617 g H ₂ O 100 ml NH ₄ (OH) 28 ml	koprecipitace lab. podmínky 60 min filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O výtěžek 0,353 g
R019	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (x=0.75)8,231 g MgSO ₄ · 7 H ₂ O (1-x=0.25)3,082 g H ₂ O 100 ml NH ₄ (OH) 28 ml	koprecipitace lab. podmínky 40 min filtrace filtr 0,230 μm, promytí H ₂ O výtěžek 2,73 g

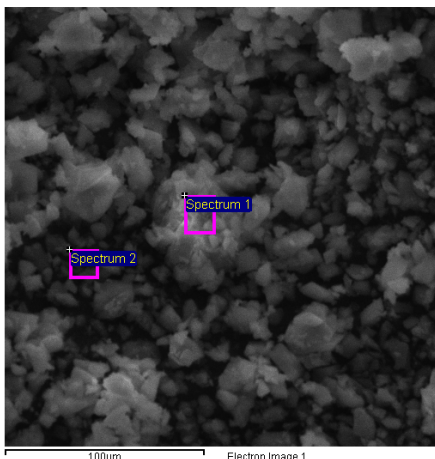
Výchozími chemikáliemi pro tyto syntézy byl opět Zn(CH₃COO)₂·2H₂O a MgSO₄·7H₂O.

Srážedlem byl tentokrát vodný roztok amoniaku o koncentraci 25-29%. Vzorky R012 a R013 byly získány srážením samotného octanu a síranu, u ostatních vzorků se jednalo o koprecipitaci. Doba srážení se pohybovala od 40-85 minut.

9 VÝSLEDKY

9.1 Mikrovlnná syntéza

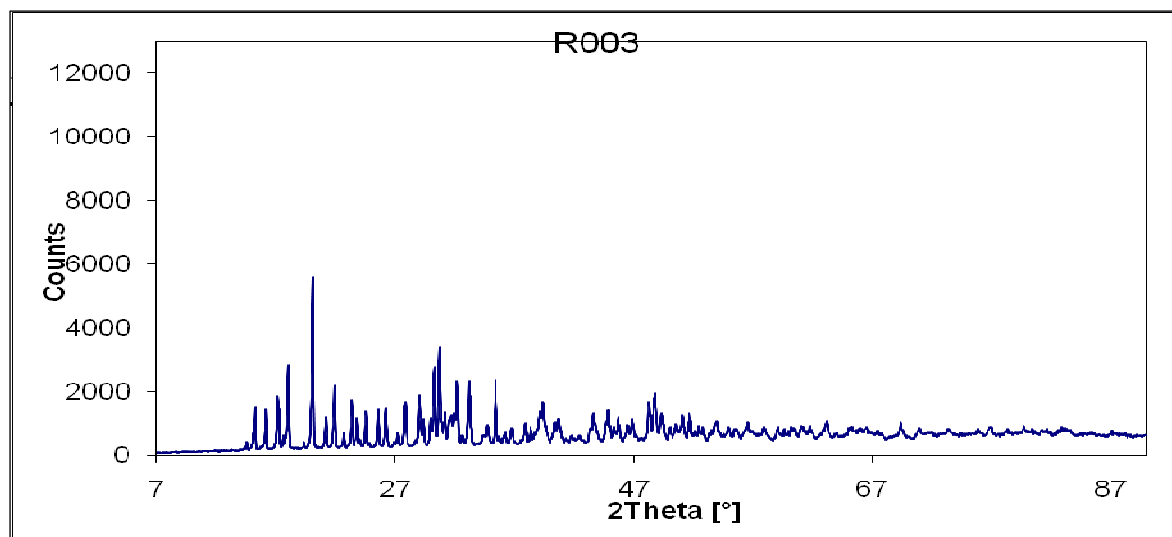
Vzorek R003



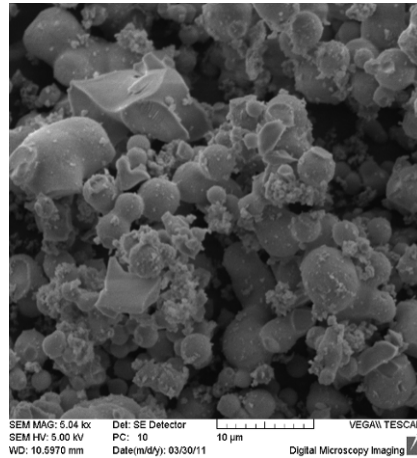
Obrázek 9 SEM R003

Tabulka 12 EDX analýza R003

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
C	12.86	18.53
O	59.92	64.82
Mg	11.40	8.11
S	15.82	8.54
Celkem	100.00	



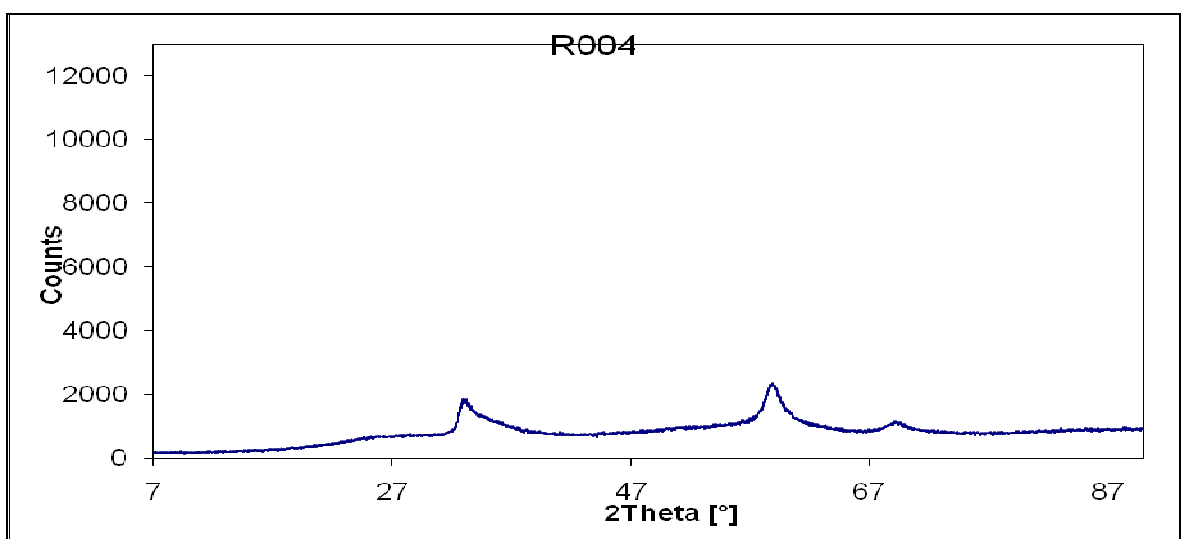
Obrázek 10 XRD vzorku R003



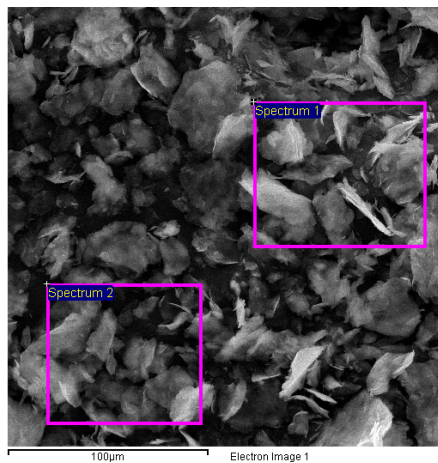
Obrázek 11 SEM R004

Tabulka 13 EDX analýza R004

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
C K	19.16	30.72
O	48.36	58.21
Mg	1.48	1.17
S	2.48	1.49
Zn	28.53	8.41
Celkem	100.00	



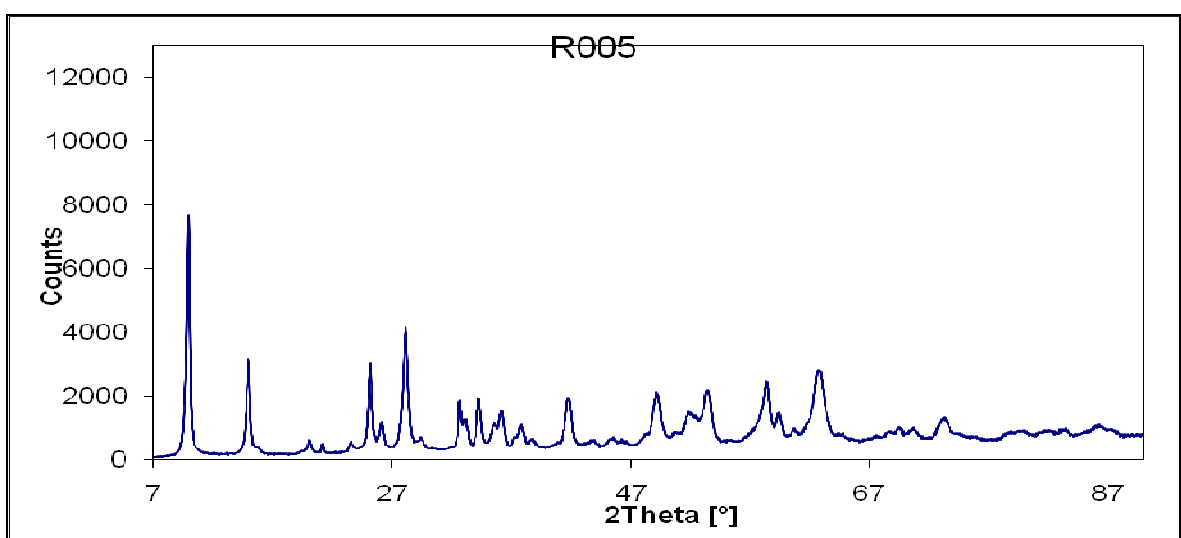
Obrázek 12 XRD vzorku R004

Vzorek R005

Obrázek 13 SEM R005

Tabulka 14 EDX analýza R005

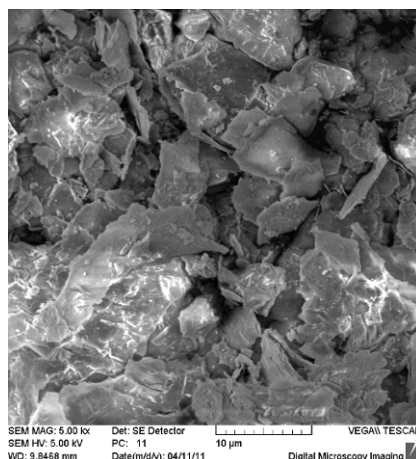
Prvek	Hmotnostní %	Atomová%
C	28.57	42.39
O	44.52	49.60
S	2.39	1.33
Zn	24.52	6.68
Celkem	100.00	



Obrázek 14 XRD vzorku R005

Vzorek R006

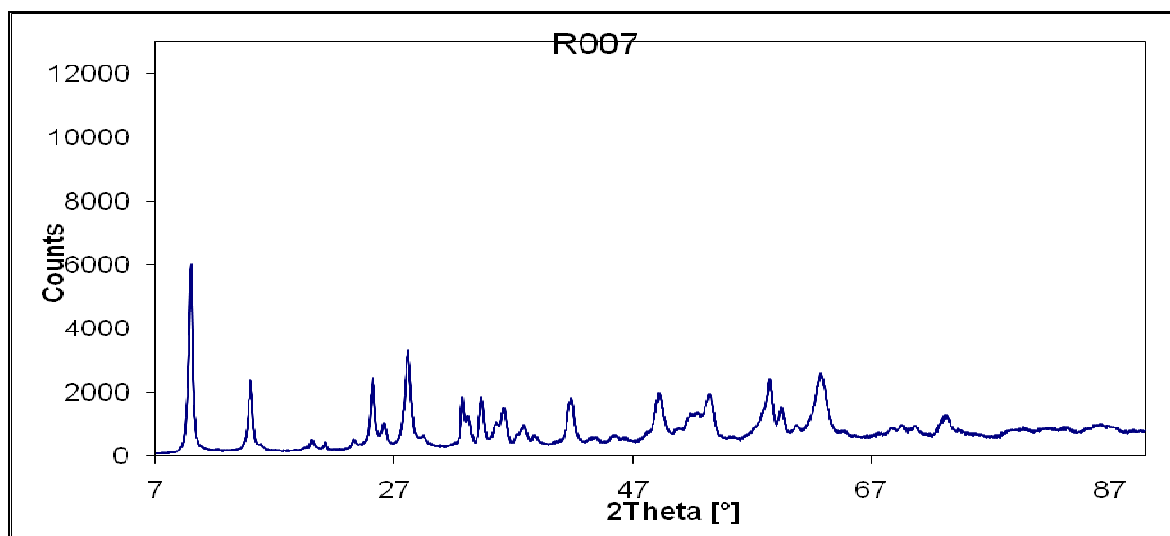
Ani po 10 minutách mikrovlnami asistované syntézy nedošlo k vytvoření sraženiny.

Vzorek R007

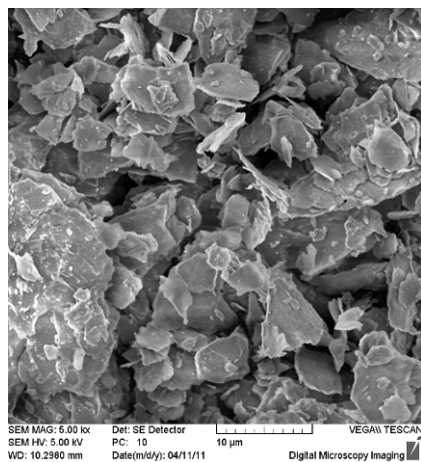
Obrázek 15 SEM R007

Tabulka 15 EDX analýza R007

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
O	40.96	73.92
Zn	59.04	26.08
Celkem	100.00	



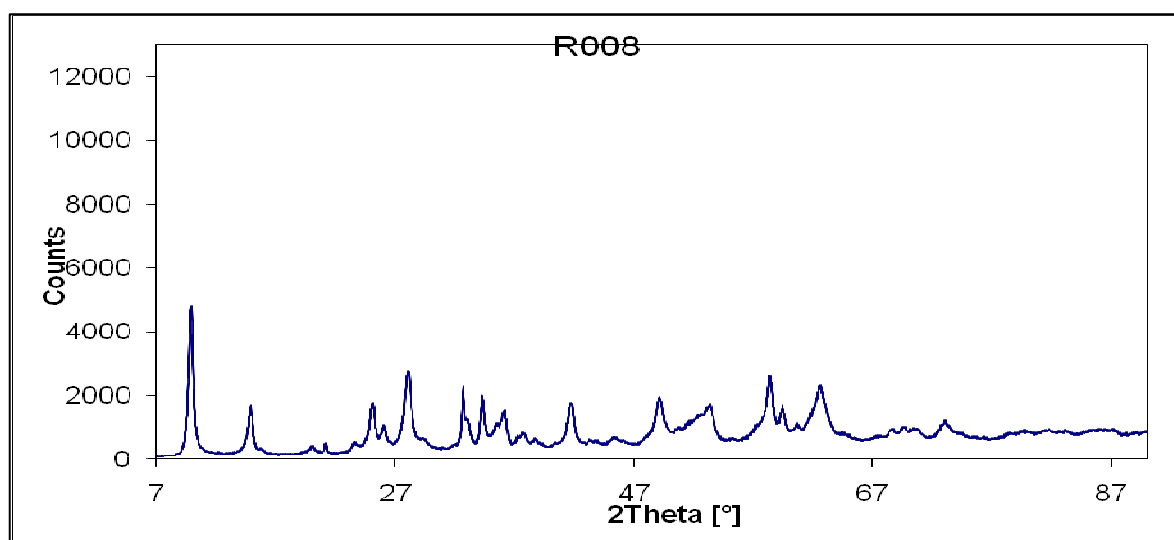
Obrázek 16 XRD vzorku R007

Vzorek R008

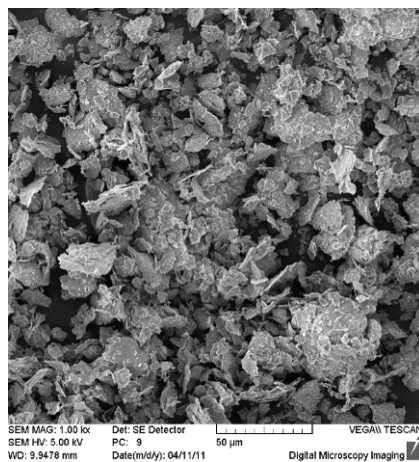
Obrázek 17 SEM R0008

Tabulka 16 EDX analýza R008

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
O	36.41	70.05
Zn	63.59	29.95
Celkem	100.00	



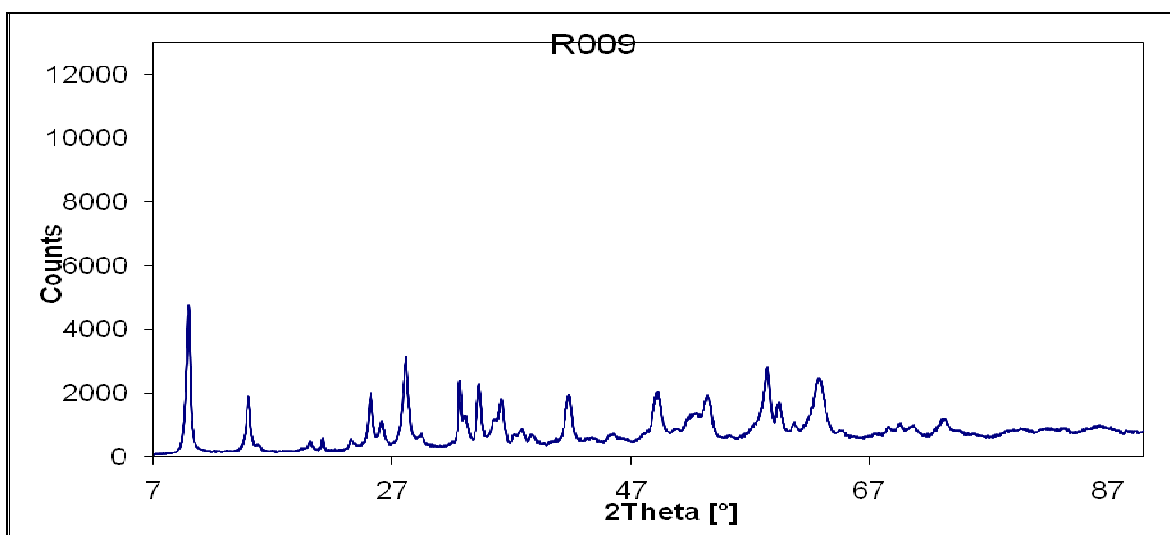
Obrázek 18 XRD vzorku R008

Vzorek R009

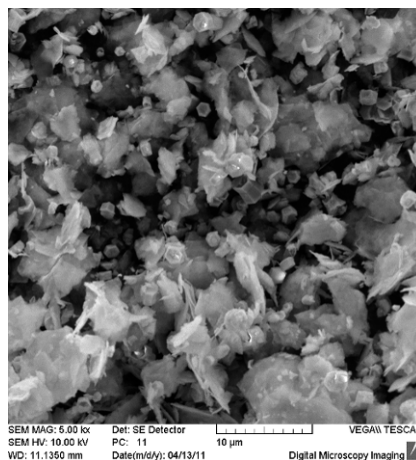
Obrázek 19 SEM R009

Tabulka 17 EDX analýza R009

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
O	36.98	70.56
Zn	63.02	29.44
Celkem	100.00	



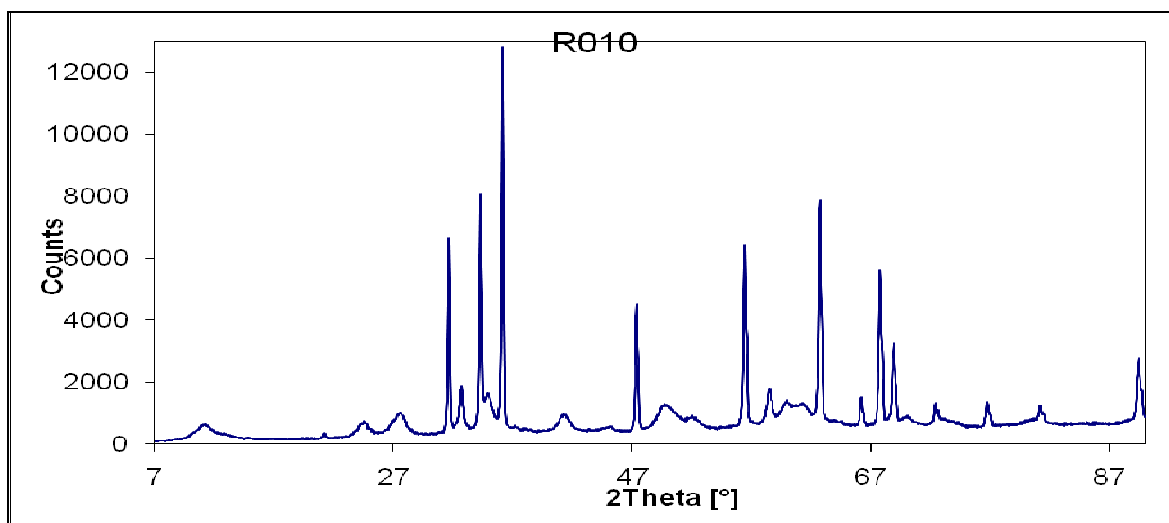
Obrázek 20 XRD vzorku R009

Vzorek R010

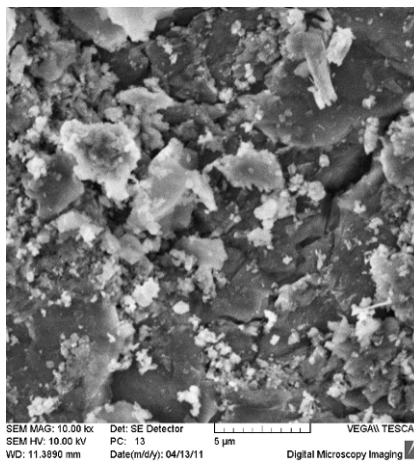
Obrázek 21 SEM R010

Tabulka 18 EDX analýza R010

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
C	30.65	44.99
O	43.23	47.64
S	1.16	0.64
Cu	0.20	0.05
Zn	24.75	6.68
Celkem	100.00	



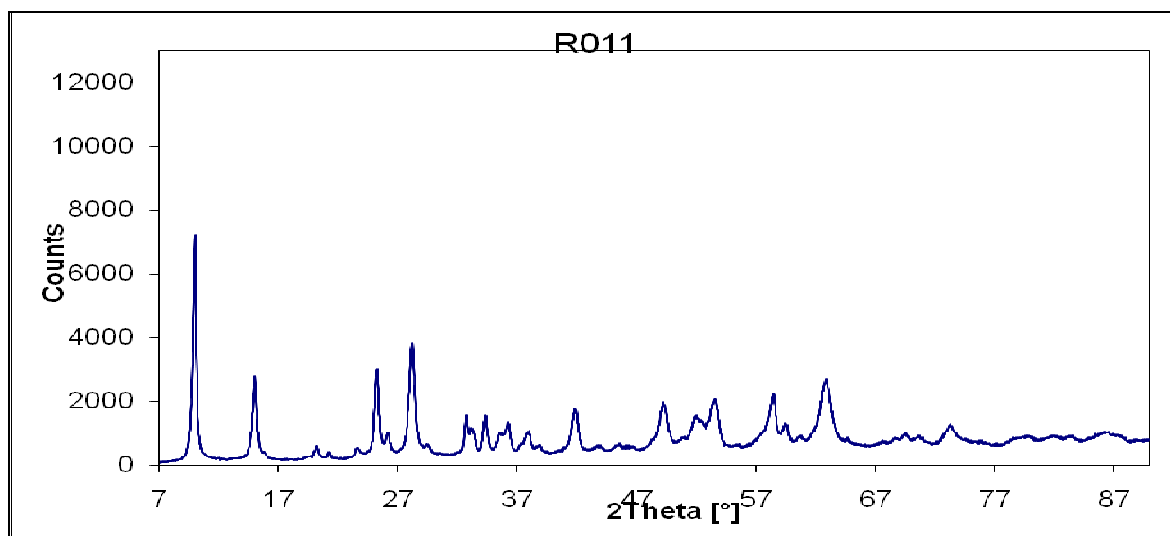
Obrázek 22 XRD vzorku R010

Vzorek R011

Obrázek 23 SEM R011

Tabulka 19 EDX analýza R011

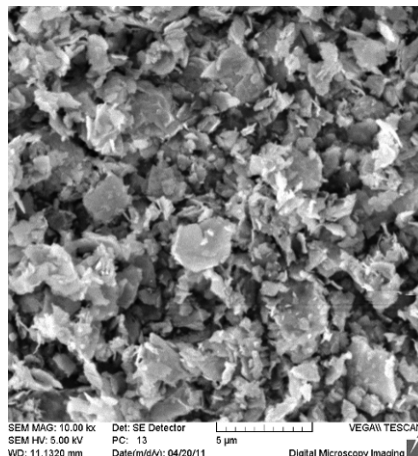
Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
C	4.36	9.30
O	42.13	67.47
S	5.53	4.42
Zn	47.98	18.81
Celkem	100.00	



Obrázek 24 XRD vzorku R011

9.2 Koprecipitace za běžných laboratorních podmínek

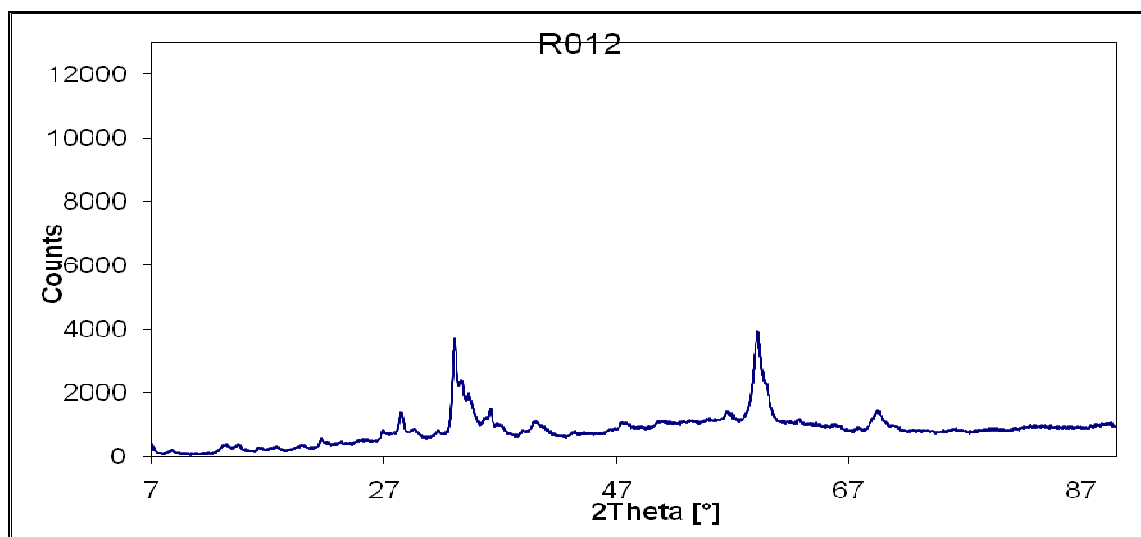
Vzorek R012



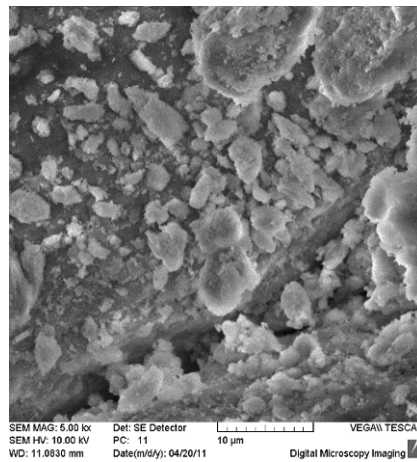
Obrázek 25 SEM R012

Tabulka 20 EDX analýza R012

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
C	24.08	41.98
O	34.09	44.62
Zn	41.83	13.40
Celkem	100.00	



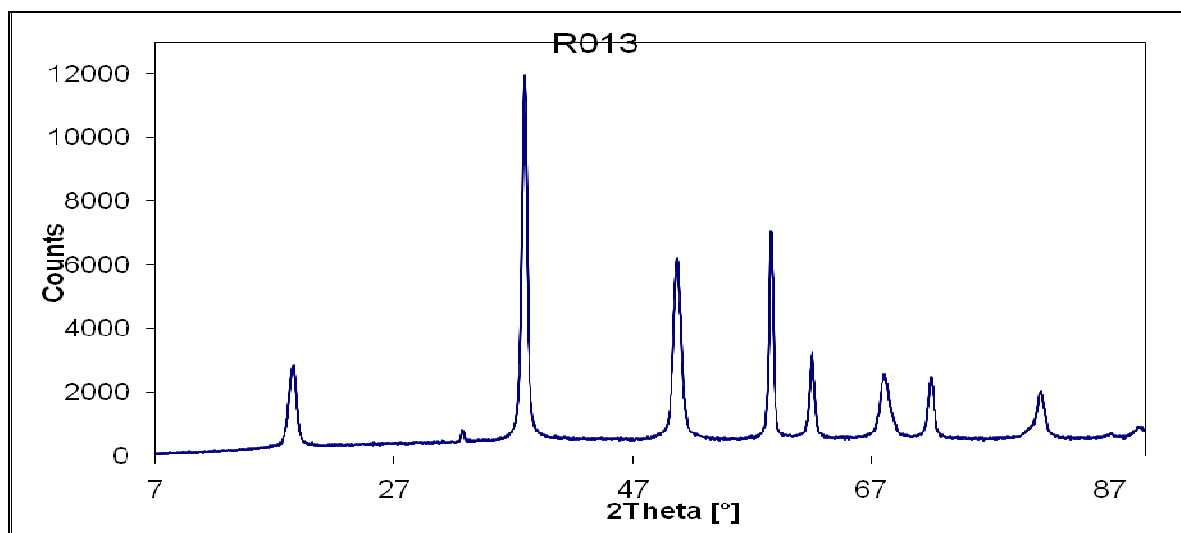
Obrázek 26 XRD vzorku R012

Vzorek R013

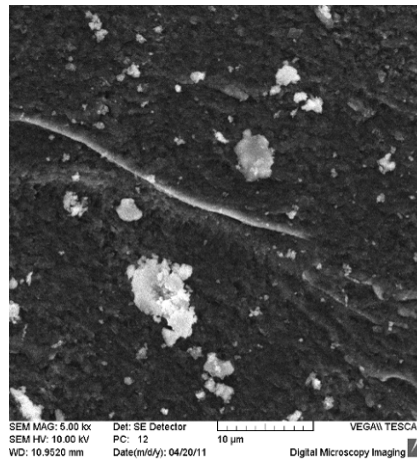
Obrázek 27 SEM R013

Tabulka 21 EDX analýza R013

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
C	12.67	18.07
O	55.65	59.60
Mg	31.69	22.33
Celkem	100.00	



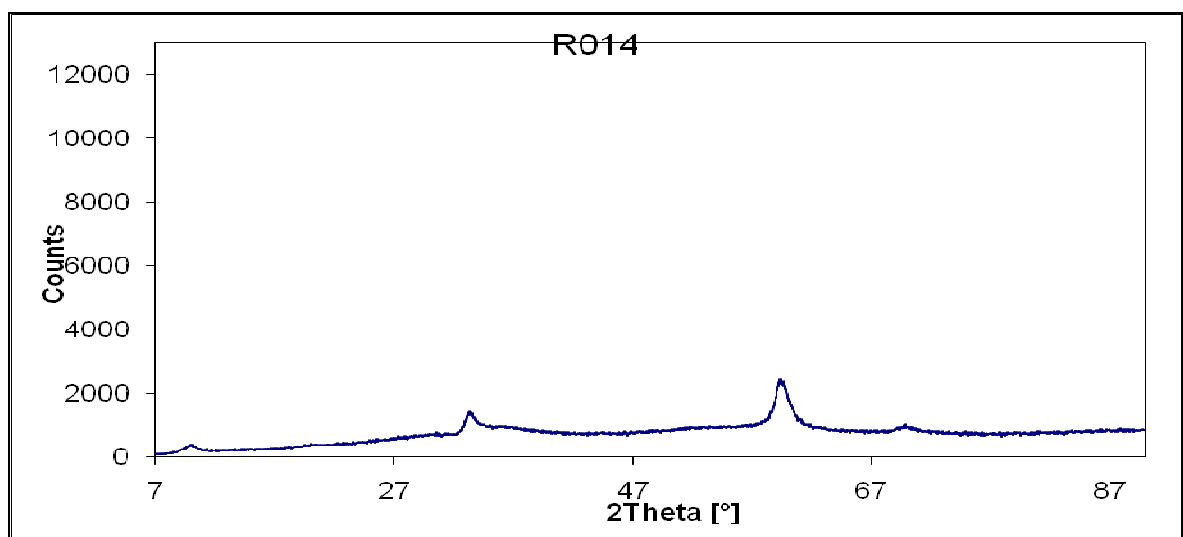
Obrázek 28 XRD vzorku R013

Vzorek R014

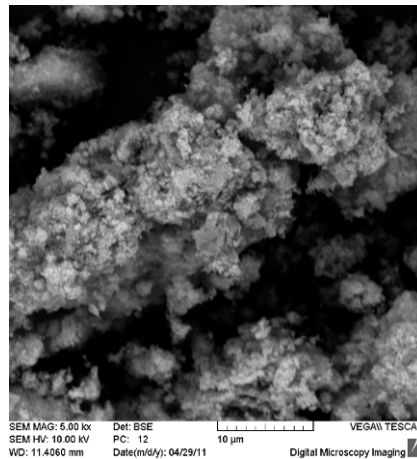
Obrázek 29 SEM R014

Tabulka 22 EDX analýza R014

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
O	57.44	75.14
Mg	20.77	17.88
Zn	21.79	6.98
Celkem	100.00	



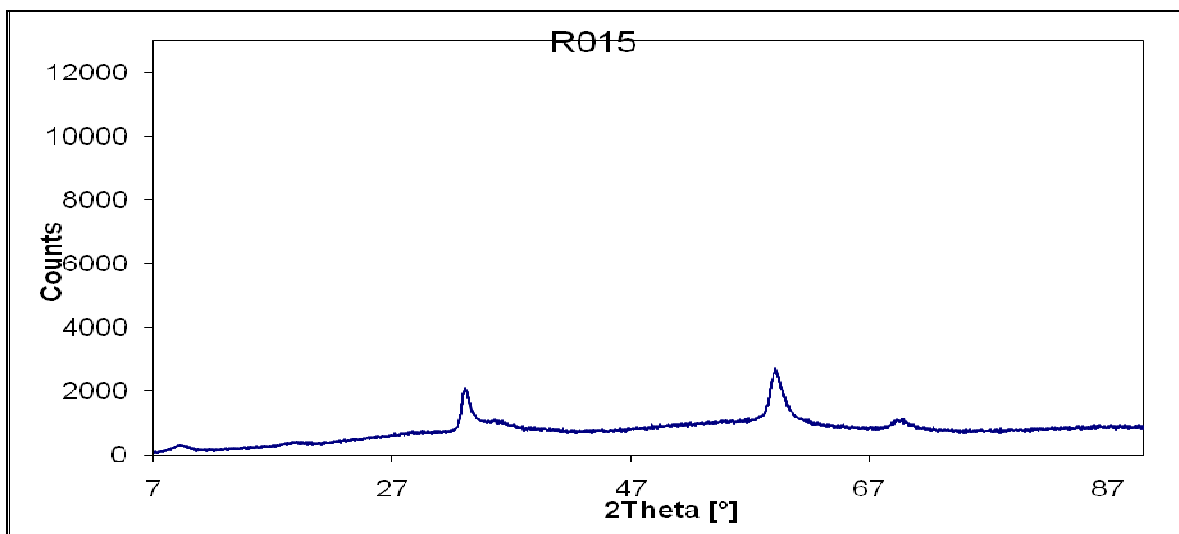
Obrázek 30 XRD vzorku R014

Vzorek R015

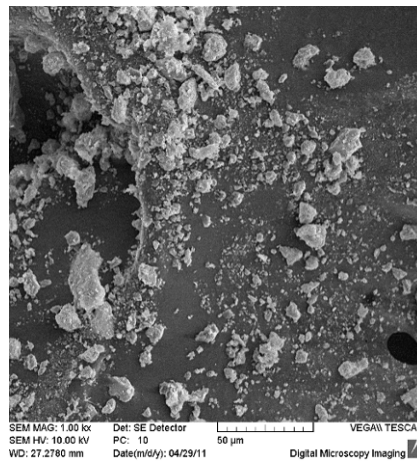
Obrázek 31 SEM R015

Tabulka 23 EDX analýza R015

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
C	27.77	44.42
O	34.72	41.69
Mg	5.78	4.57
Zn	31.73	9.32
Celkem	100.00	



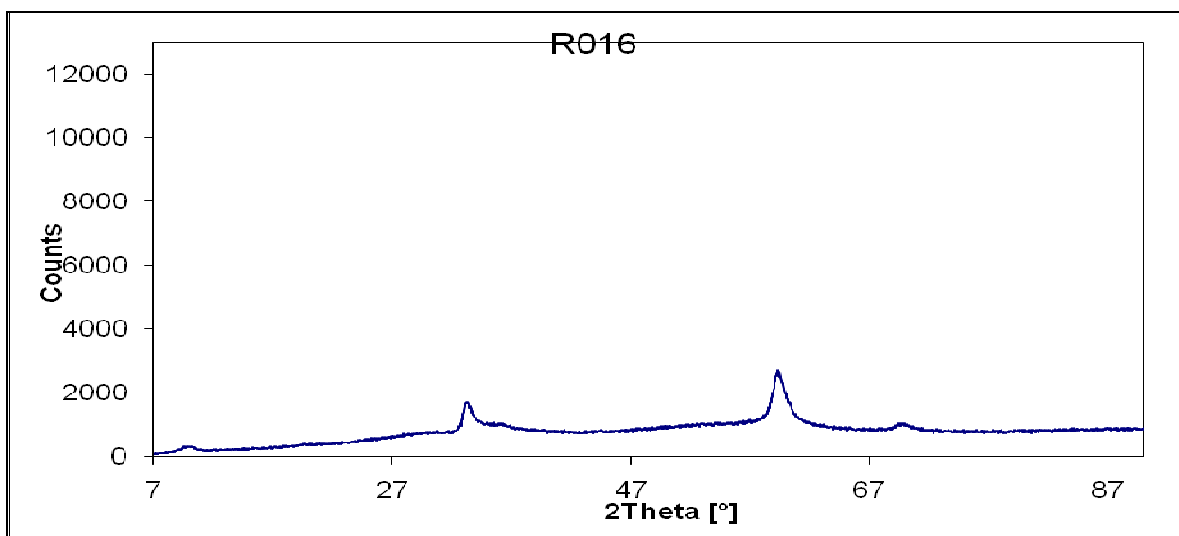
Obrázek 32 XRD vzorku R015

Vzorek R016

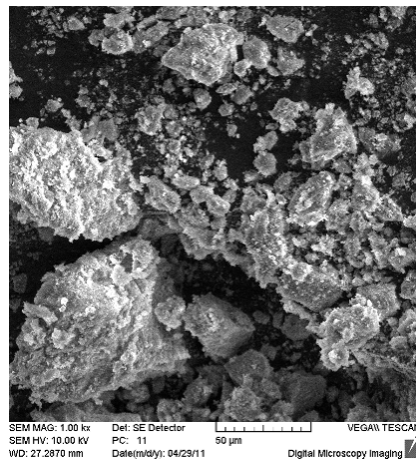
Obrázek 33 SEM R016

Tabulka 24 EDX analýza R016

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
O	44.72	69.30
Mg	15.20	15.50
Zn	40.09	15.20
Celkem	100.00	



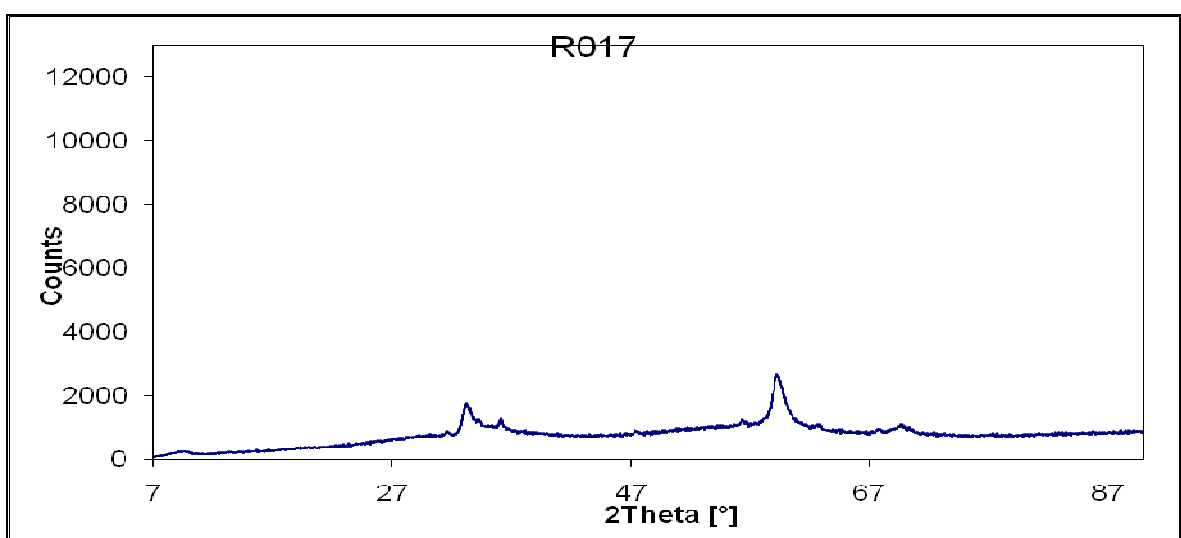
Obrázek 34 XRD vzorku R016

Vzorek R017

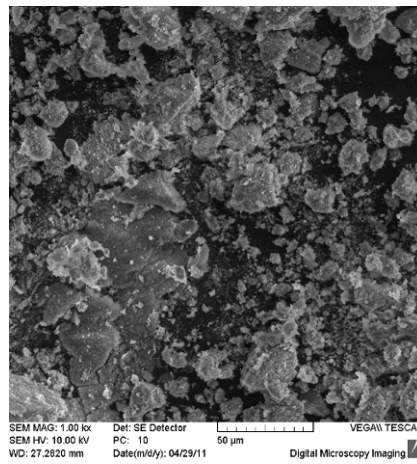
Obrázek 35 SEM R017

Tabulka 25 EDX analýza R017

Prvek	Hmotnostní %	Atomová %
O	43.17	68.50
Mg	14.38	15.02
Zn	42.45	16.48
Celkem	100.00	



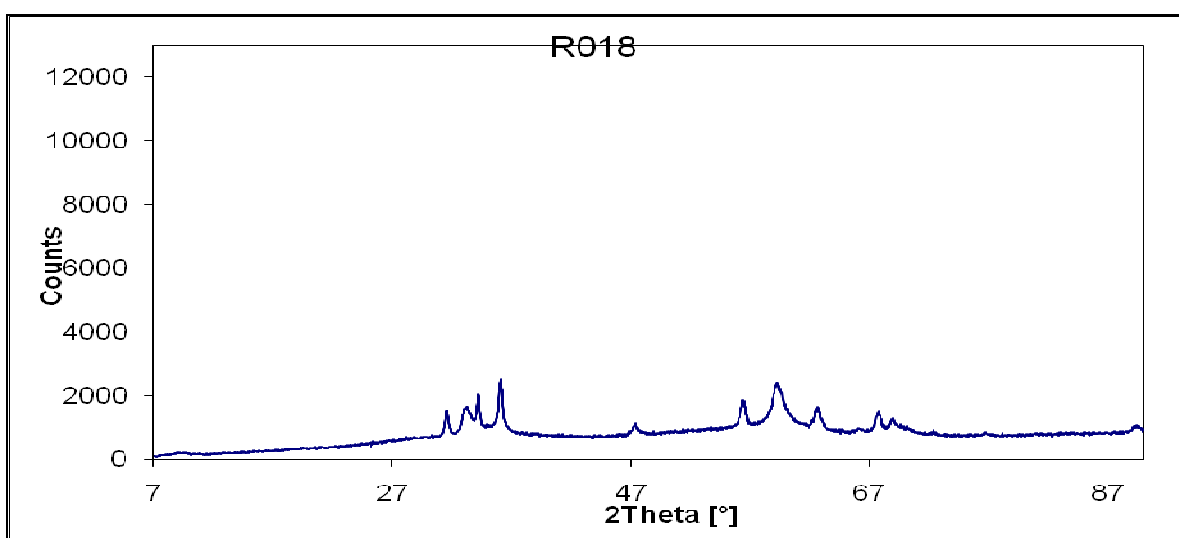
Obrázek 36 XRD vzorku R017

Vzorek R018

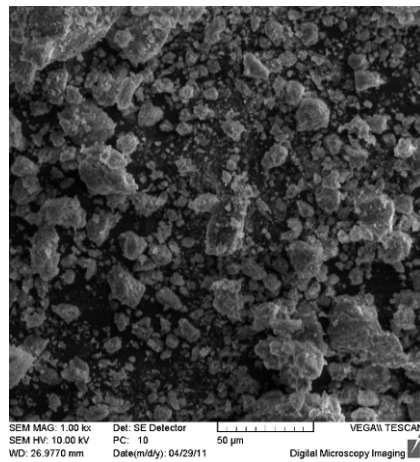
Obrázek 37 SEM R018

Tabulka 26 EDX analýza R018

Prvek	Hmotnostní %%	Atomová %
O	40.41	67.62
Mg	11.54	12.70
Zn	48.05	19.68
Celkem	100.00	



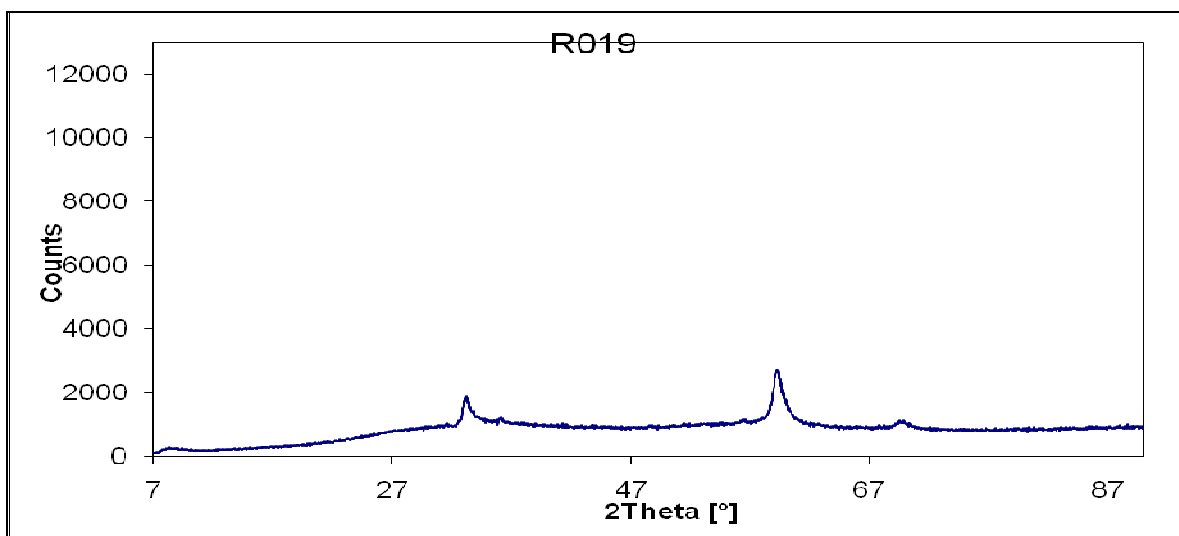
Obrázek 38 XRD vzorku R018

Vzorek R019

Obrázek 39 SEM R019

Tabulka 27 EDX analýza R019

Prvek	Hmotnostní%	Atomová %
O	44.36	68.36
Mg	14.92	15.14
S	2.93	2.25
Zn	37.79	14.25
Celkem	100.00	



Obrázek 40 XRD vzorku R019

Přehled výsledků EDX analýzy vzorků připravených koprecipitací za běžných laboratorních podmínek je uveden v tabulce 28.

Tabulka 28 Výsledky EDX analýzy R012-R019

Vzorek č.	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ x	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1-x	atomová %				doba srážení min
			Zn	Mg	O	ostatní	
12	1	0	13,4	-	44,62	41,98 (C)	40
13	0	1	-	22,33	59,60	18,07 (C)	45
14	0,5	0,5	6,98	17,88	75,14	-	60
15	0,8	0,2	9,32	4,57	41,69	44,42 (C)	48
16	0,9	0,1	15,2	15,5	69,3	-	85
17	0,85	0,15	16,48	15,02	68,50	-	55
18	0,95	0,05	19,68	12,70	67,62	-	60
19	0,75	0,25	14,25	15,14	68,36	2,25 (S)	40

10 DISKUZE

10.1 Mikrovlnná syntéza

Složení, podmínky reakčního systému a výtěžky jsou shrnuty v tabulce 10. Mikrovlnami asistovaná syntéza byla zvolena s ohledem na její předchozí úspěšnost při syntéze ZnO^[35,44]. Jedná se o jednoduchou metodu, která v krátkých časech a relativně vysokých výtěžcích poskytuje produkty, které konvenčními metodami lze připravit jen s obtížemi nebo vůbec^[45]. Na základě literatury uvedené v této práci je možné očekávat, že mikrovlnná syntéza by měla být stejně efektivní i pro přípravu směsných oxidů, konkrétně $Zn_xMg_{1-x}O$.

Tyto materiály mohou být využívány jednak v gumárenství jako aktivátory vulkanizace^[13], dále v oblasti plastů pro medicínu, kde o nich lze uvažovat jako o antibakteriální přísadě^[21] a v neposlední řadě by se mohly uplatnit ve své bázecké formě jako směsi oxidů a hydroxidů jako retardéry hoření^[25].

Literatura uvádí^[45], že v ZnO může být až 18-19 % zinečnatých iontů nahrazeno ionty hořečnatými, při čemž tento materiál tvoří jednu fázi směsného oxidu. Větší zastoupení hořečnicku vede ke vzniku další fáze, a sice samotného oxidu hořečnatého.

Snadnost, s jakou ZnO snáší příměsi MgO, vedla k testování několika způsobů mikrovlnami asistované syntézy s cílem tyto materiály získat.

Jako rozpouštědlo byl zvolen EG pro syntézu R003 a R004. Důvodem je potřeba vysokovroucí polární, avšak (převážně) bezvodé kapaliny, ve které probíhá rozklad octanu zinečnatého na ZnO při mikrovlnném ohřevu. Jako zdroj hořečnatých kationů byl použit síran hořečnatý. Krystalizační voda přítomná v obou výchozích chemikáliích se obvykle osvědčuje jako vhodný zdroj malého množství vody v reakčním systému, která je pro průběh krystalizace potřebná, takže není již nutné přidávat do rozpouštědla vodu a snižovat tak jeho teplotu varu.

Nejprve byl otestován čistý roztok $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ s EG (R003). Jak je patrné z obr. 9 vznikají krystalické částice. Podle prvkového složení (tab. 12) a XRD analýzy (obr. 10) se jedná o $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ve směsi s řadou dalších krystalických forem, jak hydrátů tak i pravděpodobně ethylenglykolátů. Samotný síran hořečnatý se tedy na oxid hořečnatý nerozkládá.

Zajímavější je situace u R004, kdy ze směsi výchozích látek o složení odpovídajícímu $Zn_{x=0,8}Mg_{1-x=0,2}$ vzniká produkt, který je jen málo krystalický a převážně amorfní, což je zřejmé jak z difraktogramu na obr. 12, tak i z tvaru částic na obr. 11, kde můžeme vidět částice kulovitěho tvaru a fragmenty větších částic, jejichž povrch vyhlíží jako by byl vytvarován lasturovým lomem. Prvková analýza ukazuje, že materiál vykazuje asi polovičnický poměr Zn:Mg, než je poměr výchozí směsi. Přítomna je však též síra a uhlík a podle XRD analýzy se na složení podílí octan zinečnatý, oxid hořečnatý a celá řada látek podobných $Zn_4O_3(SO_4)$ nebo $Mg(Ac)_2NH_3$ apod. Je zjevné, že tento výklad difraktogramu a dalších výsledků měření je nutné přijmout pouze jako částečné možné vysvětlení, a že metoda s EG jako rozpouštědlem se příliš neosvědčila.

Z tohoto důvodu byla jako další zkoušena syntéza částic z vodného roztoku s použitím precipitačního činidla (HMTA). Pokus R005 opakoval poměr Zn:Mg 4:1, ale bylo přidáno asi 7g HMTA, což odpovídá poměru asi 4 molů amoniaku na 1 mol zinku s hořčíkem. Vznikly dobře krystalické destičkovité částice, jejichž složení opět vykazuje přítomnost síry a uhlíku, avšak nepodařilo se prokázat přítomnost Mg. Difraktogram na obr. 14 pak lze interpretovat jako měření směsi $Mg(OH)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$ s pravděpodobně dalšími látkami jako jsou $ZnCO_3$, ZnS , $MgCO_3$, MgS , $(NH_4)Mg_2(SO_4)_3$. Vzhledem k tomu že EDX analýza vzorku zachycuje pouze povrchové složení, je možné, že hořčík obsahující fáze se nachází spíše uvnitř připravených částic a nikoliv na jejich povrchu. Také zde se objevuje významné zastoupení síry, respektive síranových anionů, které se zúčastňují vznikajících krystalů, ačkoliv to nebylo původním úmyslem. Proto byly provedeny syntézy R007 a R008, které vedly k velmi podobným výsledkům z hlediska krystalické struktury (obr 14,16,18), avšak povrchově se již částice o síru ani uhlík neobohacovaly (tab. 14,15,16). Silně nadstechiometrické množství kyslíku oproti zinku, které je asi 3:1, ukazuje spíše na přítomnost hydroxidů nebo hydrátů nežli ZnO na povrchu.

Dále byly pokusy rozšířeny o testování poměrů výchozích surovin směrem k oběma extrémům (0,02 $MgSO_4$ a 0,98 $Zn(Ac)_2$ pro R010 a 0,25 $MgSO_4$ a 0,75 $Zn(Ac)_2$ pro R011).

Materiál R010 vykazuje na rentgenovém difraktogramu intenzivní píky přiřaditelné k oxidu zinečnatému, avšak složení povrchu tomu zcela neodpovídá a převažují v něm charakteristiky obdobné vzorkům R005. Na snímku ze SEM (obr. 21) se dá rozpoznat jen velmi málo hexagonálně symetrických útvarů typických pro ZnO. Většinou se opět jedná o útvary

destičkovité s roztřepenými okraji. Vzorek R011 ukazuje charakteristiky obdobné jako vzorek R005.

Z této série experimentů s mikrovlnným způsobem syntézy částic vyplývá, že přidavek síranu hořečnatého vede k naprosté destrukci mechanismů formování ZnO nanostrukturovaných mikročástic (Kuřitka, Machovský, Sedlák, viz. obr. 8, dosud nepublikováno), a to i při velmi malém přídávku 2 molárních % (0,98 R010). Z tohoto hlediska se síran hořečnatý pro další perspektivu využití v tomto směru výzkumu jeví užitečným jedině jako deaktivátor krystalizace nebo pravidelného uspořádávání ZnO mikrostruktur. Výhodou by snad mohlo být, že použití $MgSO_4$ vedlo vždy k destičkovité morfologii produktu. Pro další výzkum by bylo zajímavé zodpovědět otázku, zda tento efekt způsobují síranové aniony nebo hořečnaté kationy, popřípadě jaký má vliv obojí. Lze navrhnout experiment s octanem hořečnatým anebo se síranem zinečnatým. Vzhledem k rozsahu a časovým možnostem této práce nebylo možné tuto linii výzkumu dále sledovat a zůstává proto otevřenou k dalšímu bádání.

10.2 Koprecipitace za běžných laboratorních podmínek

Vzhledem k dramatickému efektu síranu hořečnatého na mikrovlnné syntézy byl další postup zaměřen na konvenční metody prostého srážení z roztoku příslušných solí pomocí amoniaku.

Složení, reakční podmínky a výtěžek jsou uvedeny v tabulce 11.

Vzorky R012 a R013 byly připraveny jako referenční materiály. Srážením octanu zinečnatého vznikl materiál, který obsahuje jak ZnO, tak i zbytkové množství octanu zinečnatého, což dokládá jak rentgenový difraktogram (obr. 26), tak i EDS analýza (tab. 20). Snímek SEM (obr. 25) ukazuje agregáty destičkovitých částic. Za stejných podmínek byl vysrážen materiál R013, jehož krystalický podíl je tvořen čistým $Mg(OH)_2$. Jeho povrch je poměrně významně kontaminován uhlíkem, jehož zdrojem v tomto systému může být pouze uhličitán pocházející z reakce $Mg(OH)_2$ s oxidem uhličitým ze vzduchu, avšak tato reakce se nikterak neprojevila na rentgenovém difraktor (obr. 28), kde všechny píky přísluší $Mg(OH)_2$, takže lze usuzovat jen na velmi malý rozsah reakce.

Vzorky R014-R019, které byly připraveny srážením smíšených roztoků výchozích látek v různém poměru, mají velmi podobné charakteristiky. Jedná se o materiály tvořené částicemi různých (ne dobře definovaných) tvarů, které mají velmi málo krystalický charakter. Rozlišení použitého mikroskopu nedovoluje rozhodnout, zda je to tím, že by agregáty byly tvořeny tak velice malými nanočásticemi, kdy dochází ke specifickému rozšíření difrakčních linií, anebo zda jsou částice sice větší ale amorfni. Přehled složení získaných produktů, jak bylo identifikováno pomocí EDX, je uveden v tab. 28. Výtěžky syntéz (tab. 11) nesledují jasný trend, což je pravděpodobně způsobeno obtížností filtrace a promývání produktu ve formě takto malých částic, kdy bylo nutné použít filtr s velikostí pórů 230 nm.

I v případě konvenční syntézy lze vysledovat, že zvyšování podílu síranu hořečnatého v reakčním systému má za následek potlačení krystalinity produktu, popřípadě jeho schopnosti vytvářet organizovanější mikrostruktury. Nejvíce krystalického podílu má mezi těmito vzorky zjevně R018, kde je $x = 0,95$ a $1-x = 0,05$.

ZÁVĚR

Předložená práce shrnuje výsledky experimentů prováděných za účelem objasnění efektů síranu hořečnatého jako příměsi při přípravě směsných $Zn_xMg_{1-x}O$ materiálů s převažujícím podílem ZnO. Byly vyzkoušeny různé reakční cesty, které se na základě literatury a dřívějších zkušeností týmu, do něhož se autorka zapojila, osvědčily při přípravě nanostrukturovaných mikrokrytalických materiálů ZnO, a od kterých se očekával obdobný výsledek i pro směsné oxidy.

V případě mikrovlnné syntézy ve vysokovroucím dvoufunkčním alkoholu (EG), při které pouhý efekt mikrovlnného ohřevu vede k rychlému rozkladu octanu zinečnatého za vzniku ZnO, se již nejmenší přídavek $MgSO_4$ projevil naprostou změnou v průběhu reakce a výsledného produktu. V případě mikrovlnami asistované koprecipitace s použitím HMTA jako srážecího činidla ve vodném roztoku taktéž použití síranu hořečnatého zabránilo vzniku dobře definovaných mikrostruktur s šesterečnou osovou symetrií.

Dále byly vyzkoušeny koprecipitace ZnO a MgO (příp. $Mg(OH)_2$) ve vodném prostředí za laboratorních podmínek s použitím vodného roztoku amoniaku jako srážedla, při zachování obdobných stechiometrií jako v případě syntéz s HMTA. I v tomto případě přídavek síranu hořečnatého silně potlačoval krystalický charakter vznikajícího produktu.

Pro další výzkum lze na základě těchto skutečností uvažovat o dvou možných směrech:

- a) prověřit možnosti využití $MgSO_4$ jako retardéru růstu krystalů ZnO během různých metod syntézy tohoto materiálu. Na pohled negativní efekt $MgSO_4$ by mohl být využit tam, kde je vhodné nepřekročit určitý rozměr částic, anebo potlačit jejich krystalinitu.
- b) Objasnit, která složka $MgSO_4$ co způsobuje. Jako vhodné výchozí látky lze doporučit octan hořečnatý a síran zinečnatý, pokud by se týkalo syntéz vycházejících z octanu zinečnatého.

S ohledem na praktické využití připravených materiálů lze uvažovat o jejich testování pro aplikaci v gumárenství nebo speciálních kompozitech, ovšem teprve až po komplexním zvládnutí jejich přípravy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Ing. PRNKA, DrSc., Tasilo; , Ing. SHRBENÁ Jiřina; Doc. Ing. ŠPERLING, CSc., Karel. *Nanotechnologie v České republice 2008*. Praha : Česká společnost pro nové materiály a technologie, 2008. 349 s. Dostupné z WWW: <www.nanotechnologie.cz/>. ISBN 978-80-7329-187-7.
- [2] Ing. HOŠEK, PhD., Jan. *Úvod do nanotechnologie*. 1. Praha : ČVUT Praha, 2010. 170 s. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [3] *Informační a vzdělávací centrum kompozitních technologií* [online]. c2008 [cit. 2011-04-30]. Kompozity info. Dostupné z WWW: <<http://www.kompozity.info/index.php?pr=15&uid=&id>>.
- [4] PRNKA, Tasilo; ŠPERLINK, Karel . Nanotechnologie : Nanotechnologie - starý obor?. In *Šestý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje*. 1. Praha : Česká společnost pro nové materiály a technologie, 2004. s. 67 . Dostupné z WWW: <csnmt.fme.vutbr.cz/OKO/2-6/pruv03.pdf>. ISBN 80-7329-070-7.
- [5] RÝGLOVÁ, Šárka. Částicové kompozitní materiály a některé jejich bioaplikace. *Bulletin*. 2006, 1/2006, s. 4-32. Dostupný také z WWW: <<http://seis.irms.cas.cz/?Lang=CZE&Menu=20,52,0,0>>.
- [6] ČEJKA, Jiří. Nanověda a nanotechnologie na molekulární úrovni. In *Letní škola 2008* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2008 [cit. 2011-05-01]. Dostupné z WWW: <http://www.jh-inst.cas.cz/3nastroje/data/dokument/soubor/Cejka_lecture_presentation_LS2008.pdf>.
- [7] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*[online]. 5. vyd. Praha, VŠCHT, 2005 [cit. 2011-05-01]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/> ISBN80-7080-579-X
- [8] PARAK, W.J., MANNA, L., SIMMEL, F.CH., GERION, D. ANDALIVISATOS, F.: *Quantum Dots, In Nanoparticles. From Theory to Application*.Chap. 2. (Schmid, G., Ed.) s. 4-49, Weinheim, Wiley-VCH Verlag 2004. ISBN 3-527-30507-6
- [9] Co je to nano?. In *NanoTrade s.r.o.* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2008 [cit. 2011-05-01]. Dostupné z WWW: <<http://www.nanotrade.cz/>>.
- [10] ING. BRETŠNAJDROVÁ, Edita. Příprava a hodnocení vlastností nanočástic ZnO. In *Nano Brokerage event 2010* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2010 [cit. 2011-05-01]. Dostupné z WWW: <<http://www.nanocon.cz/index.php?load=confer&confer=2&type=readsymp&idrep=425>>.
- [11] TONTO, P., MEKASUWANDUMRONG, O., PHATANASRI, S., et al.: *Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols*. *Ceramics International*, 2008. s. 57-62
- [12] 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. s. 1578-1582
- [13] GUZMÁN, Manuel, et al. Synthesis of Zn/Mg Oxide Nanoparticles and Its Influence on Sulfur Vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, 119, s. 2048-2057.

[14] EMONS, T.T.; LI, J.; NAZAR, L.F. Synthesis and characterization of mesoporous indium tin oxide possessing an electronically conductive framework.. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 124, s. 8516.

[15] BEECROFT, Laura L.; OBER, Christopher K. Nanocomposite Materials for Optical Applications. *Chem. Mater.* 1997, 9, s. 1302-1317.

[16] TADEN, A., et al. Growth Confined by the Nitrogen Source: Synthesis of Pure Metal Nitride Nanoparticles in Mesoporous Graphitic Carbon Nitride. *Chem. Mater.* 2007, 19, s. 264-267.

[17] Na cestě k evropské strategii : Nanotechnologie. In *Sdělení Komise Radě* [online]. Brusel : [s.n.], 12.5.2004 [cit. 2011-05-01]. Dostupné z WWW: <<http://www.nanotechnologie.cz/storage/dokumenty/01.pdf>>.

[18] *WAP. TABULKA.CZ* [online]. 2011 [cit. 2011-05-02]. Periodická tabulka prvků. Dostupné z WWW: <<http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=30>>.

[19] KULVEITOVÁ, Hana. *Chemie II : Chemie prvků* [online]. Ostrava : VŠB TU Ostrava, [2006] [cit. 2011-05-02]. Dostupné z WWW: <<http://www.studopory.vsb.cz/studijnimaterialy/ChemieII/ChemieII.pdf>>. ISBN 978-80-248-1322-6.

[20] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D.: *Úvod do studia materiálů* [online]. 1. vyd. Praha, VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2011-05-2]. Dostupné na: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-568-4/pages-img/ ISBN 80-7080-568-4BP

[21] MASHKOOR, Ahmad; JING, Zhu. ZnO based advanced functional nanostructures: synthesis, properties and. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, 11, [cit. 2011-05-02]. Dostupný z WWW: <<http://xa.yimg.com/kq/groups/19999070/857412313/name/Review+article.pdf>>.

[22] HOCHMANNOVÁ, Libuše; VYTRÁSOVÁ, Jarmila. Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů. *Chem. Listy*. 2010, 104, s. 940-944. Dostupný také z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf>.

[23] NOHAVICA, Dušan . ZnO nanoparticles and their application – New achievement . In *2. ročník mezinárodní konference NANOCON 2010* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2010 [cit. 2011-05-03]. Dostupné z WWW: <<http://www.nanocon.cz/index.php?load=confer&confer=2&type=readsymp&idrep=472>>.

[24] MARIETTA, Martin. *Resources for students* [online]. 2010 [cit. 2011-05-02]. Magnesia Specialties. Dostupné z WWW: <<http://translate.google.cz/translate?hl=cs&langpair=en%7Ccs&u=http://www.magnesiaspecialties.com/students-production.htm>>.

[25] SADÍLEK, Jiří. *HOŘLAVOST A MECHANICKÉ VLASNOSTI NANOKOMPOZITŮ*. Brno, 2006. 5 s. Studentská tvůrčí činnost Student 2006 a doktorská soutěž O cenu děkana 2005 a 2006. FCH VUT Brno. Dostupné z WWW: <http://www.fch.vutbr.cz/stc/download/STC2006/Sadilek_STC_2006.pdf>.

[26] FEDOROV, P.P., et al. Preparation of MgO Nanoparticles. *Neorganisechskie Materialy*. 2007, 5, s. 574-576. Dostupný také z WWW: <<http://www.springerlink.com/content/yj524g7374533344/>>.

[27] LEE, Jong-Jin, et al. Highly stable colloidal ZnO nanocrystals by MgO passivation. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2009, 42, 2, [cit. 2011-05-03]. Dostupný z WWW: <<http://iopscience.iop.org/0022-3727/41/18/182002/fulltext>>.

[28] DEBASIS, Bera; LEI, Qian; PAUL, Holloway. Time-evolution of photoluminescence properties of ZnO/MgO core/shell quantum dots. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2008, 41, 18, [cit. 2011-05-03]. Dostupný z WWW: <<http://iopscience.iop.org/0022-3727/41/18/182002/fulltext>>.

[29] BARANOV, A.N., et al. ZnO/MgO Nanocomposites Generated from Alcoholic Solution. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2008, 53, 9, s. 1464-1469.

[30] ASLANI, Alireza, et al. Solvothermal synthesis, characterization and optical properties of ZnO, ZnO-MgO and ZnO-NiO, mixed oxide nanoparticles. *Applied Surface Science : journal homepage:www.elsevier.com/locate/apsusc*. 2011, 257, s. 4885-4889.

[31] TONTO, P., MEKASUWANDUMRONG, O., PHATANASRI, S., et al.: *Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols*. *Ceramics International*, 2008. s. 57-62

[32] CHEN, CH., LIU, P., LU, CH.: *Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. s. 509-513

[33] AO, W., LI, J., YANG, H., et al.: *Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline*. *Powder Technology*, 2006. s. 148-151

[34] 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. s. 49-54

[35] 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. s. 4409-4411

[36] Diethylenglykol. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, last modified on 7.4.2011 [cit. 2011-05-03]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Diethylenglykol>>.

[37] Ethylenglykol. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, last modified on 7.4.2011 [cit. 2011-05-03]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Ethylenglykol>>.

[38] Urotropin. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, last modified on 25.3.2011 [cit. 2011-05-03]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Urotropin>>.

[39] Zinek. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, , last modified on 28.4.2011 [cit. 2011-05-03]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Zinek>>.

[40] S%³ADran ho%⁵99e%⁴8Dnat%³BD. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, , last modified on 1.5.2011 [cit. 2011-05-03]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/S%³ADran_ho%⁵99e%⁴8Dnat%³BD>.

[41] ES. Bezpečnostní list : Amoniak, vodný roztok 25-29%. In *Nařízení ES č. 1907/2006 REACH*. 2004, 1907, s. 1-5. Dostupný také z WWW: <http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/a/bezplist_1.pdf>.

[42] VOHLÍDAL, Jiří; JULÁK, Alois; TULÍK, Karel. *Chemické a analytické tabulky*. [s.l.] : Grada Publishing, 1999. 647 s. ISBN 80-7169-855-5.

[43] ES. Bezpečnostní list : Hexamethylentetramin. In *Nařízení ES č. 1907/2006 REACH*. 2011, 1907, s. 1-5. Dostupný také z WWW: <http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/h/bezplist_134.pdf>.

[44] SEDLÁK, Jakub. *Mikrovlnná syntéza ZnO částic* [online]. [s.l.], 2008. 48 s. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně.

[45] 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

[46] LU, Guangqiang; LIEBERWIRTH, Ingo; WEGNER, Gerhard. A General Polymer-Based Process To Prepare Mixed Metal Oxides: The case of Zn_{1-x}Mg_xO Nanoparticles. *J.AM.CHEM.SOC.*. 2006, 48, s. 15445-15450.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CR	Polychloroprene rubber – polychloroprenový kaučuk
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
ES	Evropské společenství.
HMTA	Hexamethylentetramin
MMO	Mixed Metal Oxides – směs oxidů kovů.
MW	Mikrovlny
NBR	Acrylonitrile-butadiene rubber – akrylonitril butadienový kaučuk
NMR	Nukleární magnetická rezonance.
NR	Natural rubber - přírodní kaučuk
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
UV	Ultrafialové
XRD	Difrakce rentgenova záření

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Lykurgův pohár osvětlený zvenčí a zevnitř, zdroj Britské muzeum © Trustees of the British Museum.....	13
Obr. 2 Princip zvyšování specifického povrchu	15
Obrázek 3 Schéma a obrázek MW aparatury s refluxem.....	34
Obrázek 4 Filtrační aparatura, Obrázek 5 Filtr s porozitou 0,23 μm	34
Obrázek 6 SEM TESCAN VEGA II.....	35
Obrázek 7 RTG difraktometr Philips.....	35
Obrázek 8 Částice ZnO	37
Obrázek 9 SEM R003	39
Obrázek 10 XRD vzorku R003.....	39
Obrázek 12 XRD vzorku R004.....	40
Obrázek 11 SEM R004	40
Obrázek 14 XRD vzorku R005.....	41
Obrázek 13 SEM R005	41
Obrázek 15 SEM R007	42
Obrázek 16 XRD vzorku R007.....	42
Obrázek 17 SEM R0008	43
Obrázek 18 XRD vzorku R008.....	43
Obrázek 19 SEM R009	44
Obrázek 20 XRD vzorku R009.....	44
Obrázek 21 SEM R010	45
Obrázek 22 XRD vzorku R010.....	45
Obrázek 23 SEM R011	46
Obrázek 24 XRD vzorku R011	46
Obrázek 25 SEM R012	47
Obrázek 26 XRD vzorku R012.....	47
Obrázek 27 SEM R013	48
Obrázek 28 XRD vzorku R013.....	48
Obrázek 29 SEM R014	49
Obrázek 30 XRD vzorku R014.....	49
Obrázek 31 SEM R015	50

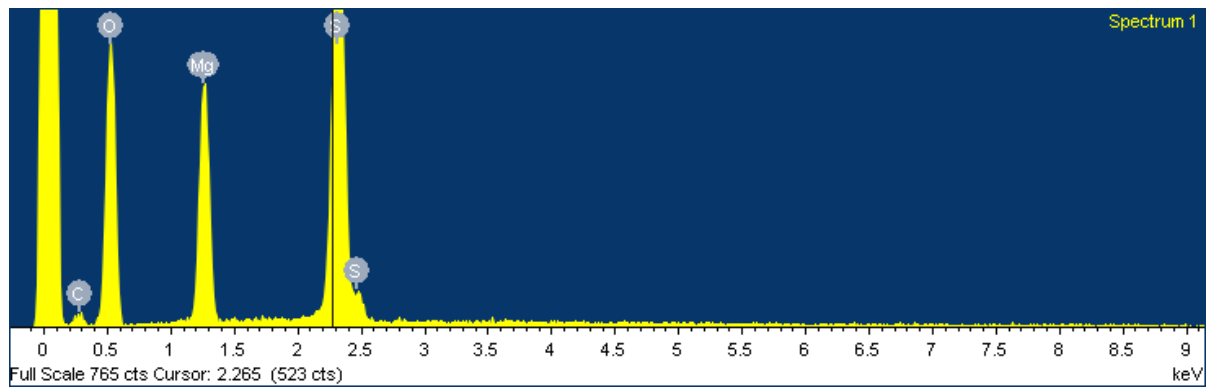
Obrázek 32 XRD vzorku R015.....	50
Obrázek 33 SEM R016	51
Obrázek 34 XRD vzorku R016.....	51
Obrázek 35 SEM R017	52
Obrázek 36 XRD vzorku R017.....	52
Obrázek 37 SEM R018	53
Obrázek 38 XRD vzorku R018.....	53
Obrázek 39 SEM R019	54
Obrázek 40 XRD vzorku R019.....	54

SEZNAM TABULEK

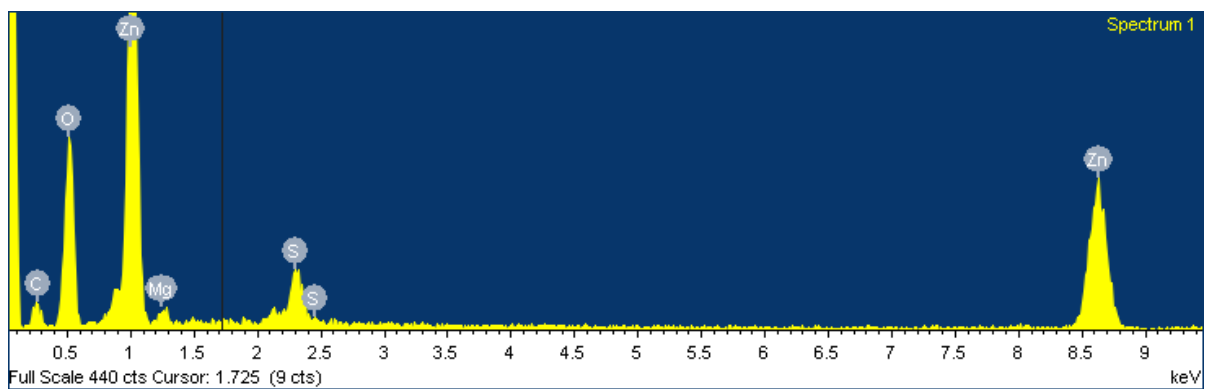
Tabulka 1 Zinek	19
Tabulka 2 Hořčík	23
Tabulka 3 DEG	30
Tabulka 4 EG	31
Tabulka 5 HMTA.....	31
Tabulka 6 $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	32
Tabulka 7 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	32
Tabulka 8 Amoniak	33
Tabulka 9 Amoniak-vodný roztok	33
Tabulka 10 Vzorky R001-R011	36
Tabulka 11 Vzorky R012-R019	38
Tabulka 12 EDX analýza R003	39
Tabulka 13 EDX analýza R004	40
Tabulka 14 EDX analýza R005	41
Tabulka 15 EDX analýza R007	42
Tabulka 16 EDX analýza R008	43
Tabulka 17 EDX analýza R009	44
Tabulka 18 EDX analýza R010	45
Tabulka 19 EDX analýza R011	46
Tabulka 20 EDX analýza R012	47
Tabulka 21 EDX analýza R013	48
Tabulka 22 EDX analýza R014	49
Tabulka 23 EDX analýza R015	50
Tabulka 24 EDX analýza R016	51
Tabulka 25 EDX analýza R017	52
Tabulka 26 EDX analýza R018	53
Tabulka 27 EDX analýza R019	54
Tabulka 28 Výsledky EDX analýzy R012-R019	55

SEZNAM PŘÍLOH

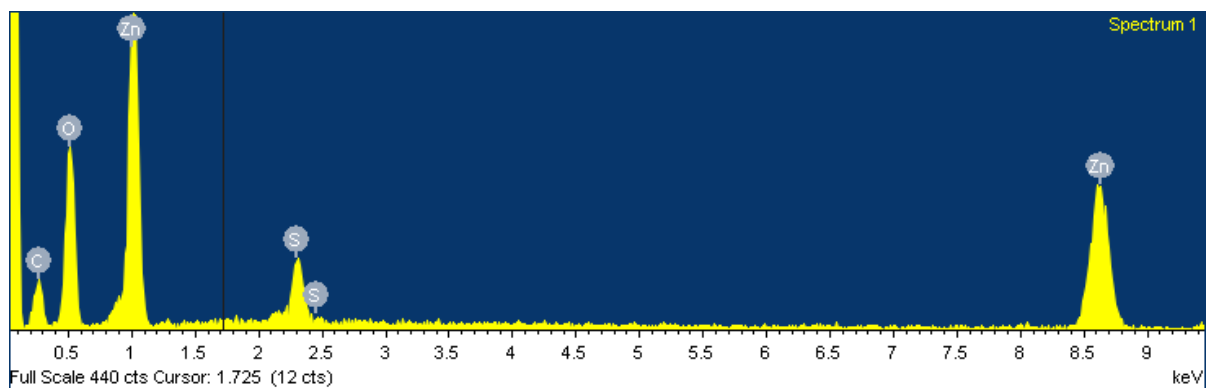
PŘÍLOHA I: EDX SPEKTRA VZORKŮ R003-R019



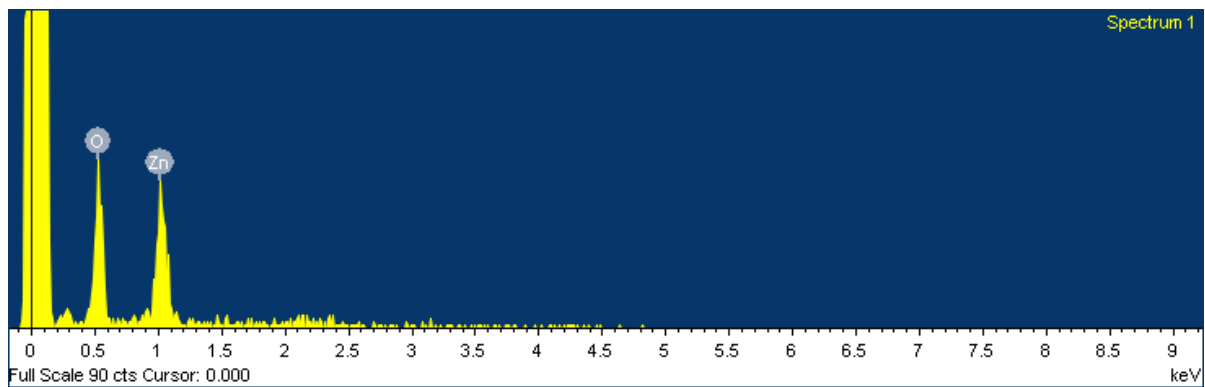
EDX R003



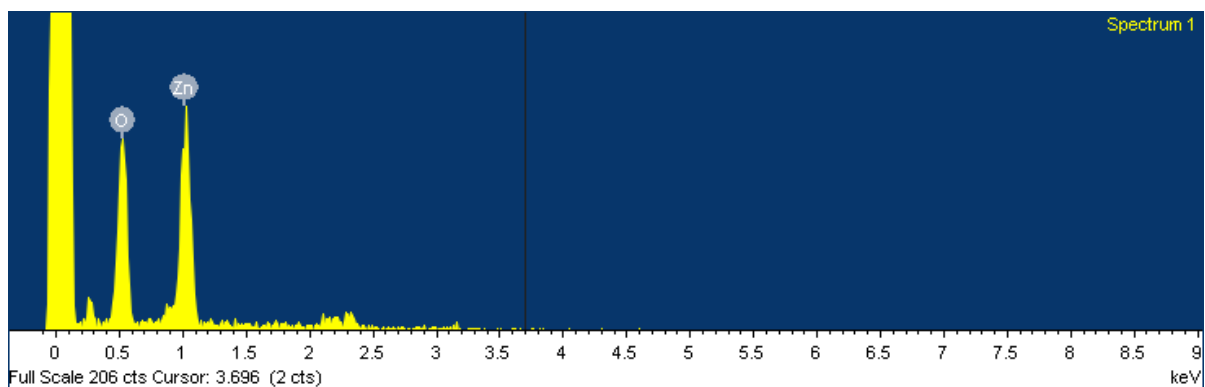
EDX R004



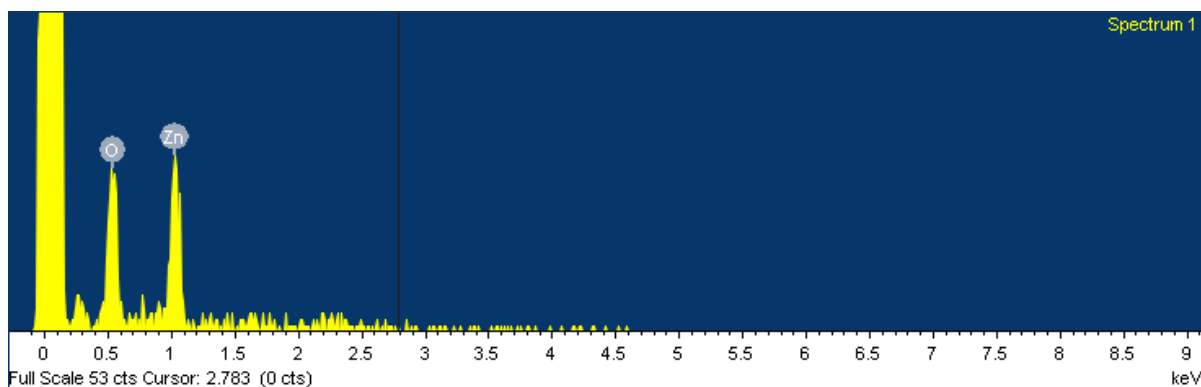
EDX R005



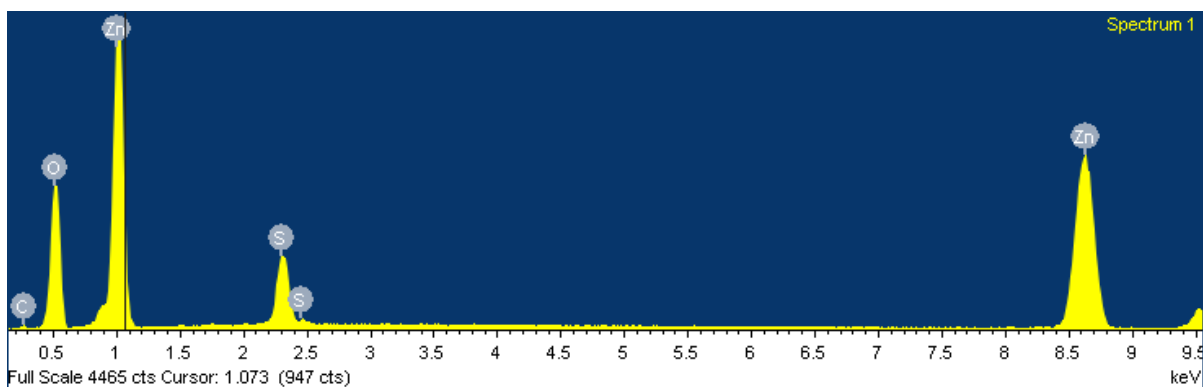
EDX R007



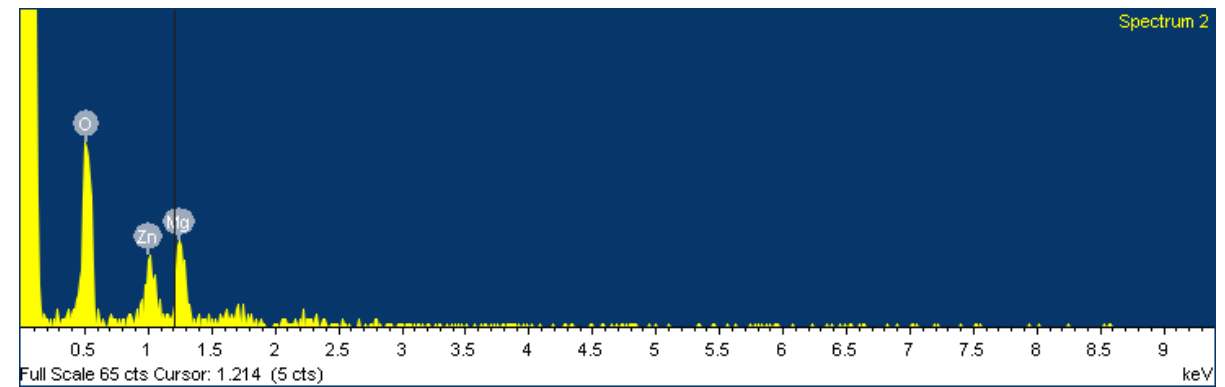
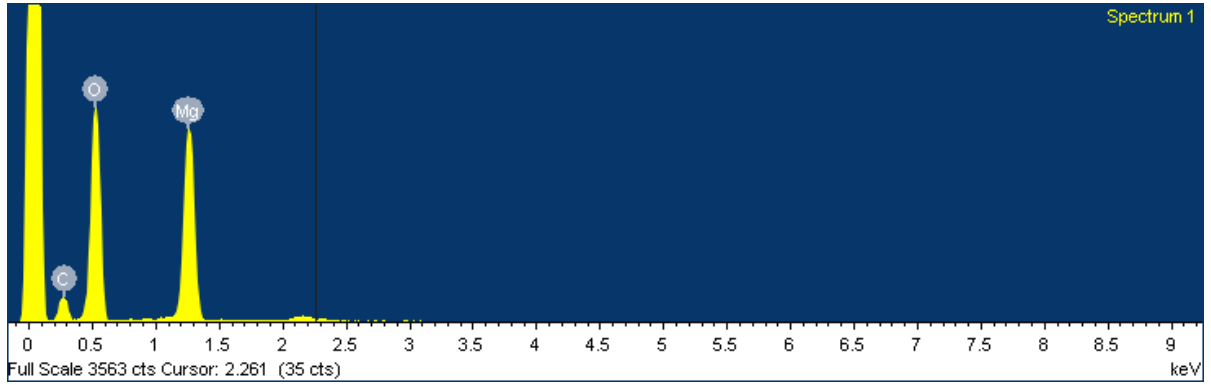
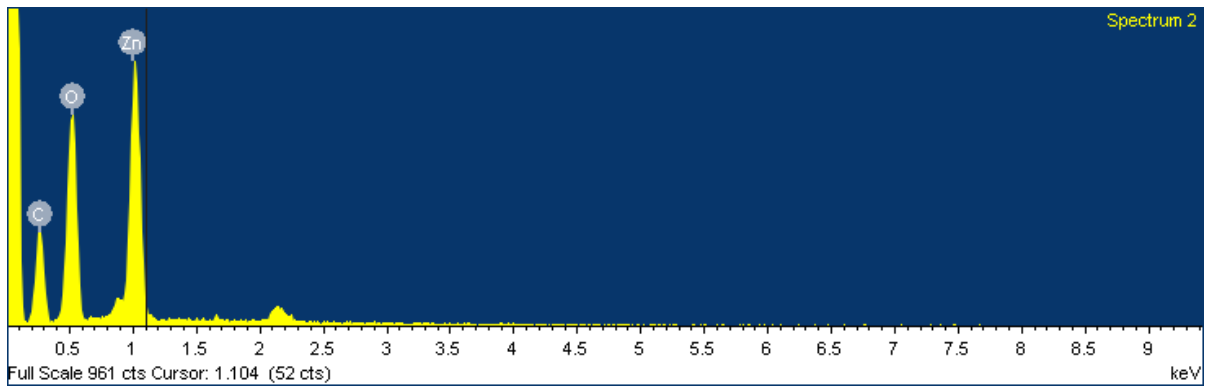
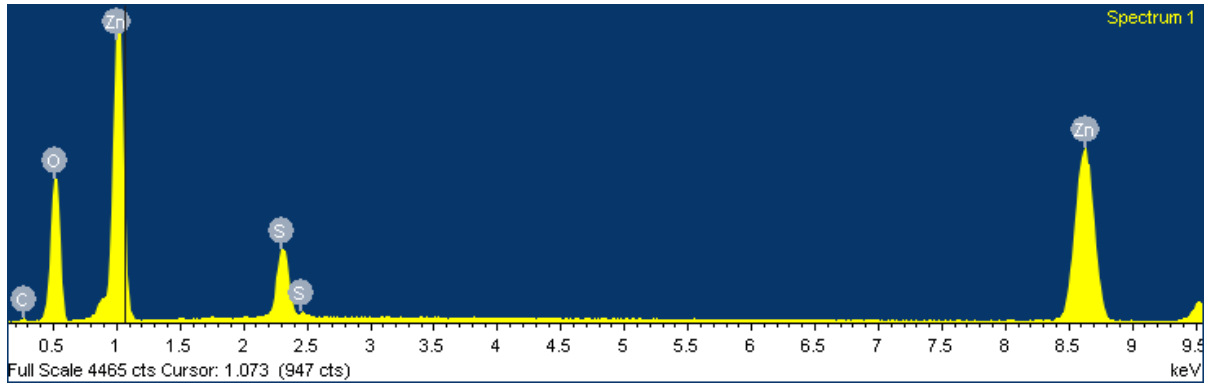
EDX R008

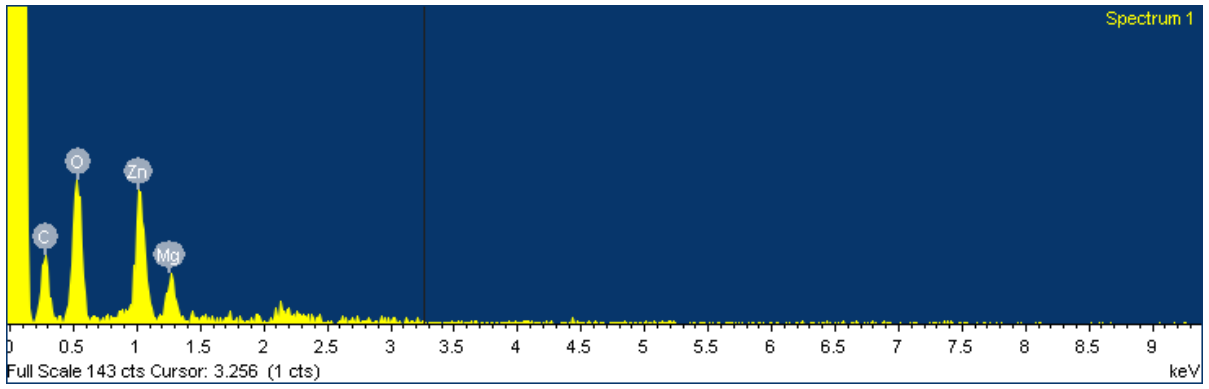


EDX R009

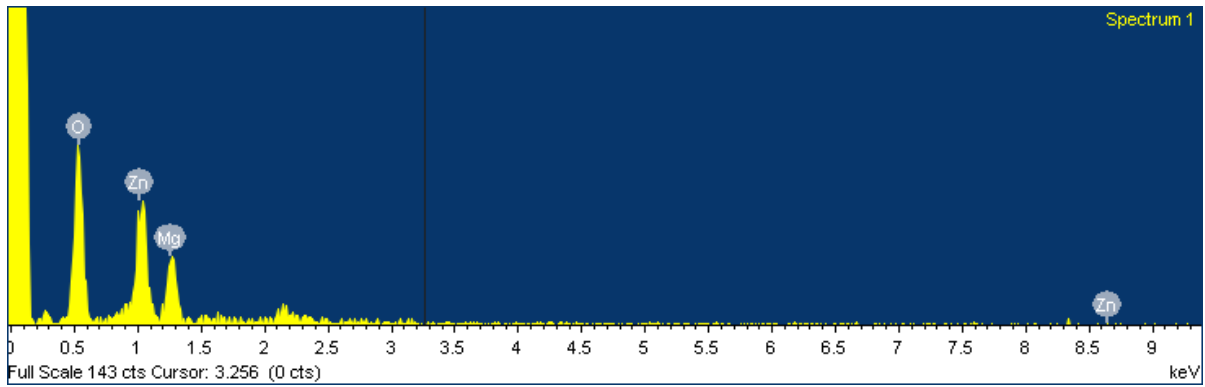


EDX R010

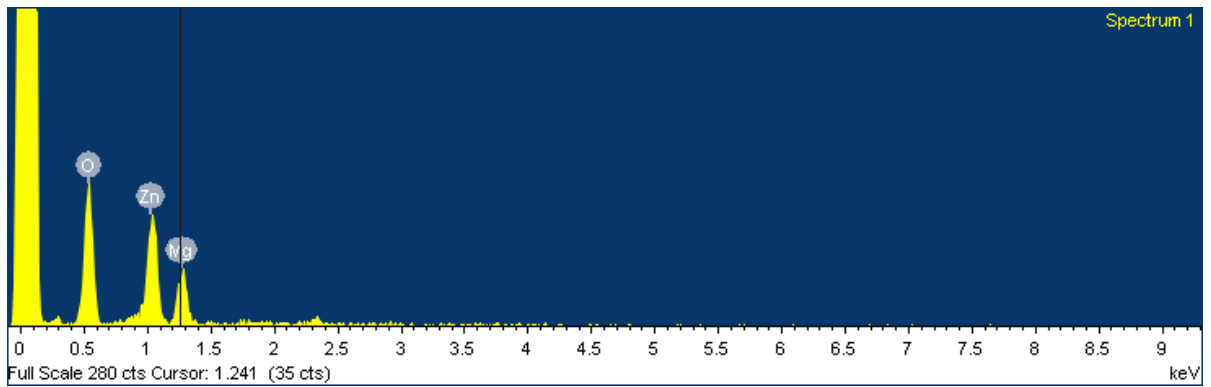




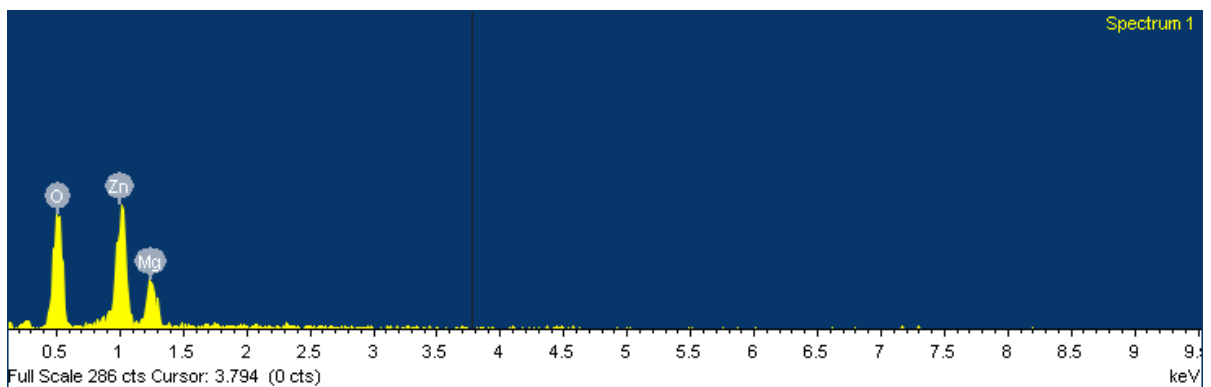
EDX R015



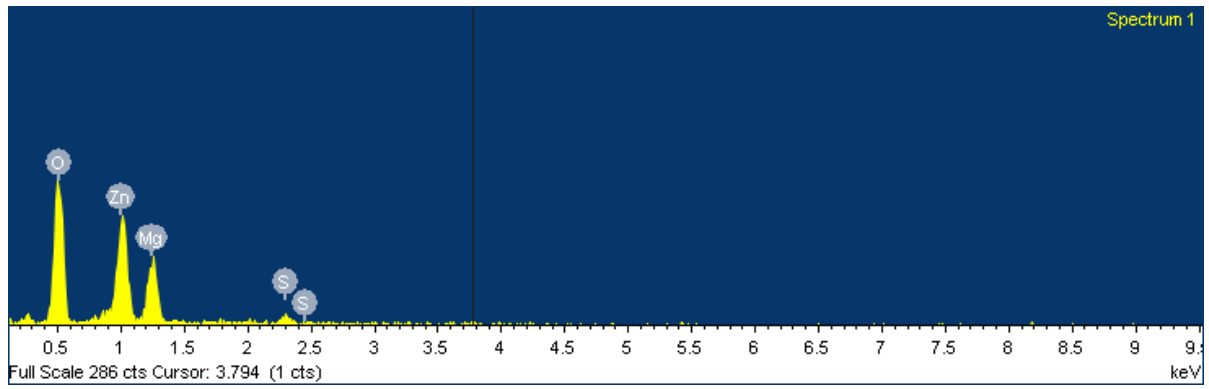
EDX R016



EDX R017



EDX R018



EDX R019